

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



Trabajo Especial de Grado:
BENCILACIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS CON CLORURO DE BENCILO
SOBRE SÓLIDOS MESOPOROSOS CoSBA-15.

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de
Venezuela, por el Br. Oscar
Escobar para optar al título de
Licenciado en Química.

Tutores:

Dra. Egleé Pietri de García

Dr. Gustavo Cabrera.

Caracas, Abril de 2009.

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



Trabajo Especial de Grado:
BENCILACIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS CON CLORURO DE BENCILO
SOBRE SÓLIDOS MESOPOROSOS CoSBA-15.

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de
Venezuela, por el Br. Oscar
Escobar para optar al título de
Licenciado en Química.

Tutores:

Dra. Egleé Pietri de García

Dr. Gustavo Cabrera.

Caracas, Abril de 2009.

Yo Profesora Egleé Pietri de García, Investigadora del Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y el Profesor Gustavo Cabrera, Investigador del Laboratorio de Productos Naturales de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**“BENCILACIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS CON CLORURO DE BENCILO
SOBRE SÓLIDOS MESOPOROSOS CoSBA-15”.**

Que presenta el Br. Oscar Escobar Delgado, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica y en el Laboratorio de Productos Naturales de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante los años 2008 y 2009, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, 5 de mayo de 2009

Prof. Egleé Pietri de García
(Tutor)

Prof. Gustavo Cabrera
(Tutor)

RESUMEN.

En este Trabajo Espacial de Grado se sintetizaron tres sólidos mesoporosos CoSBA-15, dos de ellos mediante la técnica de impregnación por humedad incipiente con 15 y 25% p/p de Co en el soporte y el otro a través de síntesis directa con un 25% en peso del metal. Estos sólidos se caracterizaron mediante técnicas fisicoquímicas tales como Fisisorción de N₂ e Isotermas de Adsorción (área BET), Espectroscopía de Absorción en el Infrarrojo, Difracción de Rayos X, Reducción a Temperatura Programada y Análisis Químico Elemental, obteniéndose valores de propiedades texturales y estructurales típicas para este tipo de sólidos según datos de investigaciones previas.

El área superficial específica del soporte SBA-15 sintetizado exhibió un valor de 594 m²/g, el cual disminuye a medida que aumenta la carga del metal incorporado, una distribución de tamaño de poros estrecha centrada en 44 Å y un volumen de poro de 0,52 cm³/g; características estas que lo hacen un buen material para la adsorción en catálisis, y un espesor de pared de 55 Å que lo hace resistente a tratamientos térmicos e hidrotérmicos fuertes. Los perfiles de Rayos X señalan una estructura morfológicamente ordenada tanto para el soporte como para los sólidos CoSBA-15, observándose la fase α -espinela de Co₃O₄ para los sólidos con Co preparados mediante impregnación.

Las pruebas catalíticas para estos sólidos se llevaron a cabo mediante la alquilación Friedel-Crafts de benceno, tolueno, anisol, nitrobenzeno, naftaleno y 8-hidroxiquinolina, empleando cloruro de bencilo como agente alquilante. Se realizó una reacción patrón con la sílice SBA-15 para determinar su posible actividad determinándose que este sólido no posee actividad catalítica hacía la reacción. Al emplear los sólidos CoSBA-15 se pudo constatar actividad catalítica, lo que indica que

el Co es el responsable de la aparición de productos, es decir, es el sitio activo en la reacción.

En líneas generales, no se observó mucha diferencia entre el desempeño catalítico de los tres sólidos, puesto que los rendimientos de la reacción fueron similares. Sin embargo, en algunos casos el rendimiento aumentó ligeramente mientras mayor era la carga de Co en el catalizador.

Los compuestos aromáticos activados hacia la alquilación (anisol, tolueno) fueron los que presentaron mayores rendimientos de reacción (hasta 57% para la reacción con anisol), mientras que los de mediana activación (benceno, naftaleno) fueron inferiores al 1%, y el sustrato desactivado (nitrobenceno) no reaccionó. El compuesto 8-hidroxiquinolina tampoco presentó rendimiento alguno inclusive después de 18 horas de reacción.

Un resultado muy interesante se puede destacar al utilizar los sólidos CoSBA-15 en algunas de estas reacciones, es en relación a los productos obtenidos, los cuales fueron todos monoalquilados. Este hecho es de gran ventaja ya que como se sabe la polialquilación es una de las grandes limitaciones prácticas que sufren las alquilaciones Friedel-Crafts. Este comportamiento señala a los catalizadores CoSBA-15 como altamente selectivos en determinadas alquilaciones.

Finalmente se llevaron a cabo las seis alquilaciones antes mencionadas sobre el sólido AlCl_3 , el cual es conocido en la literatura como el catalizador por excelencia para estas reacciones. Si bien es cierto que los rendimientos en este caso fueron superiores a los obtenidos con los sólidos CoSBA-15, el trabajo práctico involucrado en las reacciones en fase heterogénea es mucho menos engorroso que para el caso de la catálisis en fase homogénea. Ejemplo de ello lo tenemos en la manipulación, aislamiento de los productos de reacción, re-uso de los catalizadores, desechos de

reacción y cantidad de catalizador utilizado, todo ello hace de la catálisis heterogénea una posibilidad más atractiva.

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: “Bencilación de compuestos aromáticos con cloruro de bencilo sobre sólidos mesoporosos CoSBA-15”, presentado por el Br. Oscar Escobar Delgado, 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. Egleé Pietri de García
(Director)

Dr. Gustavo Cabrera
(Director)

Dra. Virginia Sazo
(Jurado)

Dra. María Ranaudo
(Jurado)

AGRADECIMIENTOS.

En primer lugar agradezco a Dios, porque nunca me abandona y siempre me da el impulso que necesito para superar cualquier prueba y a mis padres, porque siempre han estado superdispuestos a sacarme adelante.

A la gente del laboratorio 152 y 141, en especial a Manuel, Alexia, Juan Álvarez, Maritza, Issarly por toda su ayuda prestada y compartimiento de conocimientos. Del laboratorio de Productos Naturales, agradezco a Pablo, Diana Pachón, Manuel Fermín, Jairo por su apoyo.

A todos mis amigos, que me han soportado y han compartido conmigo durante toda la carrera, Yusbeyka, Clarimar, Luisda, Rodesia, Osmar, Juan Manuel, Héctor, Beldry, Joaquín, Eduardo, Luis Veliz, Nairo, Raimundo, Vanesita, Yorbin, Williams, Daniel, Patricia, Emmely y uff, la lista sigue (disculpen a los que no nombro, pero sólo es una página), por su amistad y apoyo, y todos los demás, ellos saben quienes son. También a mis amigos Dustin, Claudia, José Manuel, Carlos por su amistad y ser buenas personas en la vida.

A mis tutores, la profesora Egleé y el profesor Gustavo, por tenerme tanta paciencia y guiarme a través de su transferencia de conocimientos en esta etapa de la carrera, de verdad les agradezco infinitamente, aprendí muchas cosas.

A todos mil gracias.

ÍNDICE GENERAL.

	Página
INTRODUCCIÓN	1
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	
CAPÍTULO I. REACCIONES DE SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA	3
I.1.1. Efectos Isotópicos.....	5
I.1.2. Aislamiento del intermediario.....	6
I.2. Orientación y reactividad en las reacciones de sustitución electrofílica aromática....	6
I.3. Halógenos como electrófilos. Halogenación.....	11
I.3.1. Bromación y cloración.....	12
I.3.2. Iodación.....	13
I.3.3. Fluoración.....	14
I.4. Azufre como electrófilo. Sulfonación.....	15
I.5. Nitración.....	16
I.6. Acilación Friedel-Crafts.....	17
CAPÍTULO II. REACCIÓN DE ALQUILACIÓN FRIEDEL-CRAFTS	18
II.1. Agentes alquilantes empleados en las reacciones de Friedel-Crafts.....	19
II.2. Solventes empleados.....	19
II.3. Limitaciones de las reacciones de Friedel-Crafts.....	20
II.4. Catalizadores empleados en la reacción de alquilación Friedel-Crafts.....	24
CAPÍTULO III. TAMICES MOLECULARES MESOPOROSOS	26
III.1. Sílice mesoporosa SBA-15.....	29
III.2. Parámetros que influyen en la síntesis del sólido mesoporoso SBA-15.....	30
III.2.1. Influencia de la fuente de silicio.....	30
III.2.2. Influencia del agente direccionador de la estructura (agente templante).....	31
III.2.3. Influencia del pH y de la temperatura.....	36
III.3. Formación de sílices mesoporosas.....	38

CAPÍTULO IV. SÓLIDOS MESOPOROSOS UTILIZADOS COMO SOPORTES	
CATALÍTICOS EN LAS REACCIONES DE FRIEDEL-CRAFTS.....	41
IV.2. Cobalto como sitio activo incorporado sobre el sólido SBA-15.....	47
CAPÍTULO V. OBJETIVOS.....	50
V.1. General.....	50
V.2. Específicos.....	50
CAPÍTULO VI. Metodología experimental.....	51
Reactivos químicos empleados.....	51
VI.1. Preparación de los catalizadores.....	52
VI.1.1. Preparación de la sílice mesoporosa SBA-15.....	52
VI.1.2. Preparación de los sólidos 15% p/p Co/SBA-15 y 25% p/p Co/SBA-15 mediante impregnación.....	52
VI.1.3. Preparación del sólido 25% Co-SBA-15 mediante síntesis directa.....	53
VI.2. Técnicas de caracterización de los catalizadores.....	54
VI.2.1. Determinación de las propiedades texturales.....	54
VI.2.1.1. Área Superficial Específica (BET) E Isotermas de Adsorción.....	54
VI.2.1.2. Difracción de Rayos X (DRX).....	58
VI.2.2. Análisis Termogravimétrico (ATG).....	60
VI.2.3. Análisis de Reducción a Temperatura Programada (RTP).....	61
VI.2.4. Espectroscopía Infrarroja (IR).....	62
VI.2.5. Análisis Químico.....	62
VI.3. Reacción de Bencilación en fase heterogénea.....	64
VI.4. Reacción de bencilación sobre el sólido AlCl_3	67
CAPÍTULO VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	70
VII.1. Caracterización de los catalizadores.....	70
VII.1.1. Análisis Termogravimétrico.....	70
VII.1.2. Análisis Químico.....	71
VII.1.3. Espectroscopía Infrarroja.....	72
VII.1.4. Difracción de Rayos X.....	76

VII.1.5. Isotermas de adsorción y distribución de tamaño de poro.....	83
VII.1.6. Reducción a Temperatura Programada (RTP).....	88
VII.2. Pruebas catalíticas.....	91
VII.2.1. Reacción de bencilación sobre los sólidos CoSBA-15.....	91
VII.2.1.1. Rendimiento de las reacciones.....	91
VII.2.1.2. Reusabilidad de los catalizadores.....	93
VII.2.1.3. Caracterización de productos de reacción.....	95
VII.2.2. Reacción de bencilación con el sólido $AlCl_3$	103
CONCLUSIONES	109
RECOMENDACIONES	111
BIBLIOGRAFÍA	113
ANEXO N°1. Porcentajes de rendimiento (hacia los productos monosustituídos) de las reacciones.....	117
ANEXO N°2. Espectros de RMN y masas.....	119
ANEXO N°3. Procedimiento experimental de la reacción de Wolf-Kishnner.....	133

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla N°	Página.
1. Posibles rutas para la síntesis de materiales mesoporosos.....	28
2. Parámetros estructurales de las muestras del sólido mesoporoso SBA-15 obtenidos por F.P. Fulvio	31
3. Resultados obtenidos al variar la longitud de las cadenas de EO _n manteniendo constante la longitud de las cadenas de PO _m	33
4. Resultados obtenidos al variar la longitud de las cadenas de PO _m manteniendo constante la longitud de las cadenas de EO _n	33
5. Propiedades fisicoquímicas del sólido SBA-15 calcinado y sin calcinar, utilizando una variedad de surfactante Pluronic.....	35
6. Caracterización de los soportes MCM-41, Co/MCM-41, SBA-15 y Co/SBA-15 en el trabajo de Khodakov y col.	47
7. Condiciones de reacción empleadas en la alquilación Friedel-Crafts realizada con los sólidos CoSBA-15 como catalizadores.....	64
8. Condiciones de reacción empleadas en la alquilación Friedel-Crafts realizada con el sólido AlCl ₃ como catalizador.....	67
9. Valores nominales y experimentales del porcentaje en peso de sitio activo incorporado en la sílice SBA-15.....	71
10. Propiedades texturales de los catalizadores sintetizados.....	86
11. Datos espectroscópicos de RMN ¹³ C en CDCl ₃ para el <i>p</i> -metoxidifenilmetano...	96
12. Datos espectroscópicos de RMN ¹ H en CDCl ₃ para el <i>p</i> -metoxidifenilmetano...	97
13. Datos espectroscópicos de RMN ¹³ C en CDCl ₃ para los compuestos <i>orto</i> y <i>para</i> -metildifenilmetano.....	98
14. Datos espectroscópicos de RMN ¹³ C en CDCl ₃ para el difenilmetano.....	100
15. Datos espectroscópicos de RMN ¹³ C en CDCl ₃ de 8-hidroxiquinolina.....	102
16. Datos espectroscópicos de RMN ¹³ C en CDCl ₃ de α-bencilnaftaleno.....	107

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura N°	Página
1. Mecanismo general de las sustituciones electrofílicas aromáticas.....	4
2. Diagrama energético generalizado del transcurso de una reacción de Sustitución Electrofílica Aromática.....	5
3. Aislamiento de un intermediario en una SEA.....	6
4. Ejemplo de una SEA para un anillo aromático con grupo activante.....	8
5. Ejemplo de una SEA para un anillo aromático con grupo desactivante.....	9
6. Reacción de sustitución electrofílica aromática del clorobenceno.....	10
7. Reacción de bromación de <i>m</i> -hidroxibenzaldehído.....	13
8. Iodación de acetanilida con ICl.....	14
9. Reacción de Schiemann.....	15
10. Reacción de taliación.....	15
11. Reacción de sulfonación de <i>m</i> -xileno.....	16
12. Nitración de <i>o</i> -metoxiacetanilida.....	16
13. Síntesis de α -tetralona como ejemplo de acilación Friedel-Crafts.....	17
14. Síntesis correcta e incorrecta del <i>p</i> -nitro- <i>ter</i> -butilbenceno.....	21
15. Formación de isopropilbenceno.....	21
16. A) Formación de <i>sec</i> -butilbenceno. B) Se observa una migración de un átomo de hidrógeno en la reacción para formar un carbocatión más estable.....	22
17. Alquilación de benceno con cloruro de etilo.....	23
18. Haluros no reactivos hacia las alquilaciones Friedel-Crafts.....	23
19. Fotografía de la sílice mesoporosa SBA-15 obtenida por Microscopía Electrónica de Transmisión.....	29
20. Esquema de la sílice mesoporosa SBA-15, en donde se pueden visualizar las interconexiones de los microporos con los mesoporos cilíndricos.....	30

21. Representación esquemática del sólido mesoporoso SBA-15 en donde se observa la interconexión de las cadenas de surfactante a través de los microporos. Al aumentar la temperatura, esta conexión desaparece.....	37
22. Esquema de síntesis del SBA-15.....	40
23. Mecanismo de reacción para la activación del cloruro de bencilo, propuesto por K. Bachari y col.	44
24. Tipos de isothermas de adsorción.....	57
25. Patrón de difracción de rayos X a ángulos bajos para una sílice mesoporosa SBA-15.....	60
26. Montaje experimental para la bencilación con los sólidos CoSBA-15.....	66
27. Montaje experimental para la bencilación con el sólido $AlCl_3$	69
28. Termograma obtenido para el sólido SBA-15 calcinado.....	71
29. Espectros de infrarrojo de los sólidos preparados (A, B, C y D).....	73,74
30. Patrón de difracción de rayos X del SBA-15 calcinado.....	76
31. Espectros de difracción de rayos X de los sólidos.....	77
32. A) Patrones de DRX de los sólidos CoSBA-15 al ser calcinados por segunda vez para un segundo uso.....	80
B) Patrones de DRX de los sólidos CoSBA-15 al ser calcinados por tercera vez para un tercer uso.....	81
33. Isothermas de adsorción y distribución de tamaño de poro (A, B, C y D).....	83,84
34. Perfiles de RTP de los sólidos CoSBA-15.....	90
35. Representación gráfica del porcentaje de rendimiento de bencilación.....	92
36. Gráfico que ilustra la desactivación parcial del catalizador por su uso repetido.....	94
37. Producto de reacción obtenido de la bencilación del anisol.....	96
38. Pruductos de reacción obtenidos mediante la bencilación de tolueno.....	97
39. Producto de reacción entre benceno y cloruro de bencilo.....	99
40. Producto de reacción entre naftaleno y cloruro de bencilo.....	101
41. 8-hidroxiquinolina.....	102
42. Gráfico del porcentaje de rendimiento de alquilación sobre $AlCl_3$	104

43. Producto de bencilación de naftaleno sobre AlCl_3	106
44. Esquema de la reacción de reducción de benzofenona.....	133

ÍNDICE DE SÍMBOLOS.

SEA = Sustitución Electrofílica Aromática.

MCM-41 = Mobil Composition of Matter, muestra N° 41.

SBA-15 = Santa Bárbara, muestra N° 15.

CoSBA-15 = Todos los sólidos SBA-15 con cobalto incorporado, ya sea por síntesis directa o por impregnación.

15% Co/SBA-15 = Sólido SBA-15 con 15% p/p de Co incorporado por impregnación.

25% Co/SBA-15 = Sólido SBA-15 con 25% p/p de Co incorporado por impregnación.

15% Co-SBA-15 = Sólido SBA-15 con 25% p/p de Co incorporado por síntesis directa.

J_{orto} = Constante de acoplamiento orto.

J_{para} = Constante de acoplamiento para.

INTRODUCCIÓN.

La alquilación Friedel-Crafts es una reacción muy importante en química orgánica, ya que permite la formación de enlaces carbono alifático-carbono aromático. Entre estas reacciones, la bencilación del benceno y de otros aromáticos con cloruro de bencilo es clave para la producción industrial de algunos compuestos tales como difenilmetano y difenilmetanos sustituidos los cuales son intermediarios para la síntesis de algunos fármacos y otros productos químicos.

Generalmente, tales reacciones se llevan a cabo en medio homogéneo empleando como catalizadores ácidos Lewis (AlCl_3 , FeCl_3 , BF_3 , TiCl_4 , etc.) y ácidos tipo Brønsted (H_2SO_4 , HF , HNO_3 , etc.). Sin embargo, el uso de estos catalizadores presenta algunos problemas como lo son: alta toxicidad y corrosividad, baja selectividad hacia el producto monoalquilado, alto consumo catalítico (a menudo más que lo dictado por la estequiometría), no son fácilmente removibles del medio de reacción lo que dificulta aislar el producto y además su uso está fuertemente regulado por legislaciones ambientales.

Debido a los considerables inconvenientes que se generan por el uso de catalizadores en medio homogéneo en las alquilaciones Friedel-Crafts, ha sido de gran interés reemplazarlos por otros tipos de sólidos en medio heterogéneo, los cuales pueden ser fácilmente separables de la mezcla de reacción y hasta pueden ser reutilizados.

Recientemente el descubrimiento de una familia de materiales mesoporosos ordenados llamada M41S ha sido de considerable interés debido a su estructura porosa topológicamente ordenada, arreglo regular de poros con diámetro uniforme, alta área superficial y volumen de los poros; características texturales que son una ventaja para

la adsorción en catálisis. Sin embargo, poseen un grosor de pared de poro de menos de 10 Å, lo cual reduce su estabilidad térmica. Por otra lado, científicos de la Universidad de Santa Bárbara crearon un sólido mesoporoso en base a sílice, llamado SBA-15, el cual es sintetizado en medio ácido fuerte empleando copolímeros tribloque como agentes direccionadores de la estructura. En comparación con los sólidos pertenecientes a la familia M41S, el SBA-15 posee mayor estabilidad térmica e hidrotérmica debido a un mayor grosor de pared de poro (31 a 64 Å), diámetro uniforme de los mismos de hasta 300 Å, volumen de poro entre 0,56 y 1,23 cm³/g y una elevada área superficial (600 a 1000 m²/g).

El sólido SBA-15 por sí solo no presenta características de catalizador, ya que sólo consiste de estructuras de sílice pura, lo cual limita muchas aplicaciones catalíticas. Recientemente, se han incorporado a dicho sólido muchas especies ácidas tal es el caso de Al, Ga, Fe, AlCl₃, GaCl₃, InCl₂, entre otros para llevar a cabo reacciones de alquilación Friedel-Crafts. La sílice SBA-15 en estos casos no sólo actúa como soporte del sitio activo, sino que también trabaja como un tamiz molecular presentando propiedades de adsorción selectivas permitiendo el paso y/o la formación de ciertas moléculas en su estructura interna, lo cual permite disminuir o eliminar la polisustitución de un compuesto aromático, que constituye una limitación práctica de la reacción de alquilación Friedel-Crafts.

De acuerdo a lo anteriormente señalado, en este Trabajo Especial de Grado se planteó como objetivo general, el uso de una sílice mesoporosa SBA-15 a la cual se le incorporó Cobalto como sitio activo para ser utilizada como catalizador en la reacción de bencilación de benceno y otros compuestos aromáticos mediante cloruro de bencilo.

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

I. REACCIONES DE SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA

La reacción más importante del benceno y sus derivados es aquella en la que un átomo de hidrógeno, o más específicamente un protón, H^+ , es sustituido por un átomo o grupo de átomos de naturaleza electrofílica, E^+ , donde la nube π actúa como nucleófilo que supe un par de electrones para generar el nuevo enlace sigma durante la formación del intermediario, el cual posteriormente se descompone para generar así el compuesto aromático sustituido. Dicha reacción se conoce como sustitución electrofílica aromática (SEA) [1].

Fundamentalmente, toda sustitución electrofílica aromática (SEA) sigue un mismo mecanismo que comienza con el ataque del anillo al electrófilo para la formación de un intermediario denominado complejo sigma o menos comúnmente llamado ión arenio o intermediario de Wheland. Este paso es altamente endotérmico, se pierde la estabilización por resonancia normal del anillo la cual involucra 6 electrones π . Dicho complejo sigma no es aromático debido a que el átomo de carbono con hibridación sp^3 interrumpe el anillo de orbitales p ; sin embargo, éste complejo se estabiliza mediante híbridos de estructuras de resonancia (catión hexadienilo) [1,2].

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, dando lugar a un producto de sustitución [1,2]. En la figura N° 1 se hace una representación sencilla del mecanismo general de las sustituciones

electrofílicas aromáticas [2], en donde el electrófilo, E^+ , puede ser un ión positivo o un dipolo [3].

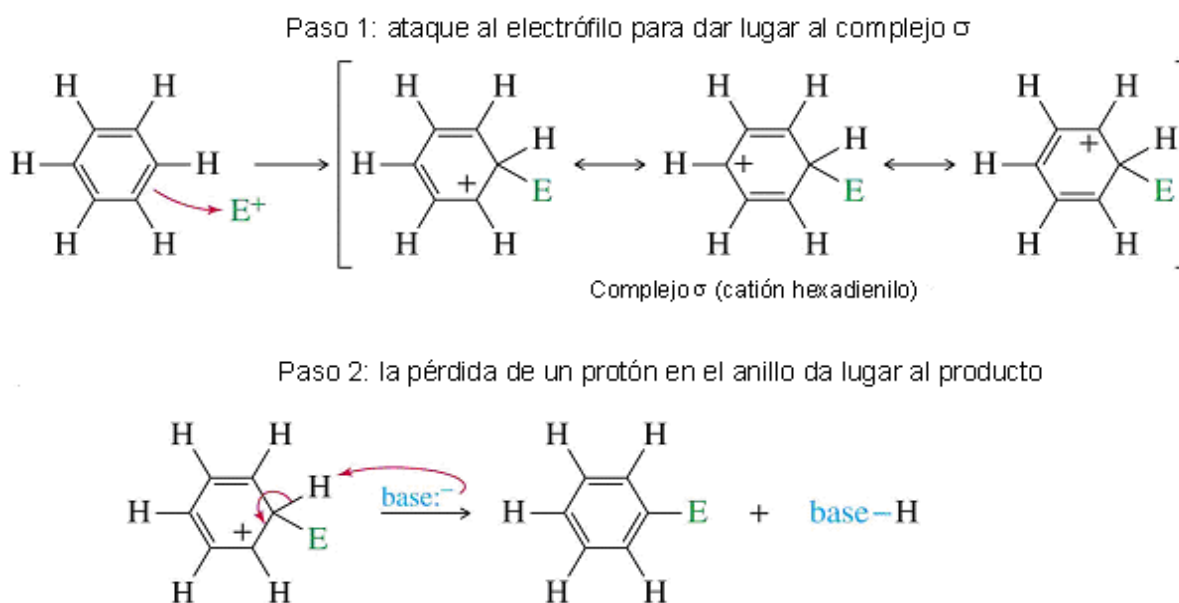


Figura N° 1. Mecanismo general de las sustituciones electrofílicas aromáticas [2].

Mientras el primer paso de las SEA y de las adiciones a alquenos es análogo, en los últimos compuestos el nucleófilo se une al átomo de carbono positivo mientras que en las SEA el nucleófilo y/o el disolvente pueden actuar como base que promueva la salida del protón. El reestablecimiento del sistema aromático con menor contenido energético que el intermediario, favorecerá este último paso [1], el cual en la mayoría de los casos es el paso rápido de la reacción [3].

El complejo σ viene precedido por un complejo π cuya formación y disociación es rápida y en general no afecta a la velocidad de la reacción. La formación del complejo π inicial puede interpretarse como la interacción de una nube electrónica con el electrófilo antes que éste último rompa el sexteto aromático para originar el complejo σ . Así, el

transcurso de la reacción puede generalizarse a través de un diagrama energético 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 [1]. Ver figura N° 2.

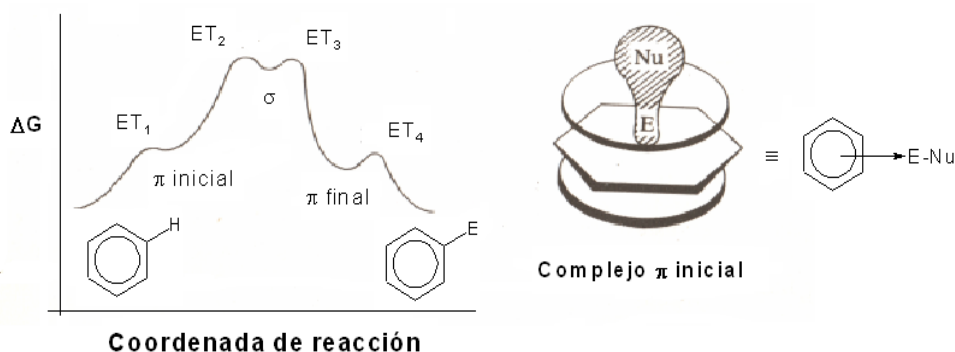


Figura N° 2. Diagrama energético generalizado del transcurso de una reacción de Sustitución Electrofílica Aromática [1].

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

I.1.1. Efectos isotópicos. Si el protón sale antes de la llegada del electrófilo o si la llegada de el electrófilo y la salida del protón son simultáneas, ocurre un efecto isotópico (es decir, sustratos deuterados deberían llevar a cabo sustitución más lentamente que los compuestos no deuterados) porque, en cada caso, el enlace C-H es roto en el paso determinante de la reacción. Sin embargo, en el mecanismo que ocurre a través del complejo sigma, el enlace C-H no es roto en el paso determinante de la reacción, así que no es observado un efecto isotópico. Han sido llevados a cabo muchos estudios, y en la mayoría de los casos, no ocurre efecto isotópico [3], 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 en estos casos [1].

I.1.2. Aislamiento del intermediario. Una evidencia muy fuerte para el mecanismo del complejo sigma es debida al aislamiento de iones arenio en muchos casos. Para dar un ejemplo, fue aislado como un sólido de punto de fusión $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ mediante el tratamiento de mesitileno con fluoruro de etilo empleando como catalizador BF_3 a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cuando fue calentado, el producto de sustitución fue obtenido [3]. Ver figura N° 3.

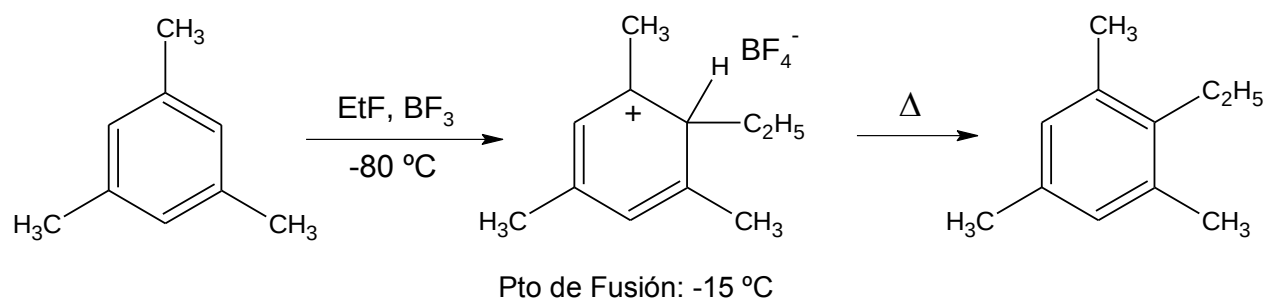


Figura N° 3. Aislamiento de un intermediario en una SEA [3].

I.2. Orientación y reactividad en las reacciones de sustitución electrofílica aromática.

Cuando una sustitución electrofílica aromática se lleva a cabo sobre un anillo aromático monosustituido, el nuevo sustituyente puede ser dirigido hacia las posiciones *orto*, *meta* o *para*. Además, el grupo que ya se encuentre en el anillo determinará la posición del nuevo sustituyente y la velocidad de reacción, la cual será más lenta o más rápida que en el caso del anillo aromático no sustituido. Los grupos que incrementan la velocidad de reacción con respecto al benceno son llamados grupos activantes y los que la disminuyen, desactivantes [1-3].

Los grupos activantes son predominantemente en su mayoría directores en las posiciones *orto-para*, mientras que los desactivantes son mayormente directores en la posición *meta*. Por ejemplo, la nitración de nitrobenceno da 93% de *m*-dinitrobenceno, 6% de *o*-dinitrobenceno y 1% del isómero *para* [3]. Existe una excepción con los halógenos, los cuales siendo grupos desactivantes son orientadores hacia las posiciones *orto* y *para* [2,3].

Los efectos de orientación y reactividad de cada grupo se pueden explicar mediante la base de los efectos de resonancia y/o inductivos sobre la estabilidad del intermediario en la reacción (complejo sigma). Aquellos grupos que sean capaces de atraer densidad electrónica del anillo serán orientadores *meta*. 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 y por lo tanto incrementarán la velocidad de reacción a medida que sea mejor la superposición de sus orbitales. 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; éste caso lo constituyen los halógenos como sustituyentes, que siendo grupos orientadores *orto* y *para* hacen más lentas las reacciones de sustitución electrofílica respecto al benceno. Así, 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 [1].

Para ilustrar lo dicho anteriormente, se pueden representar estructuras de resonancia del intermediario de la reacción. A medida de ejemplo tenemos el caso de un sustituyente *orto-para* director, como el grupo metoxi, en la nitración del anisol [2]:

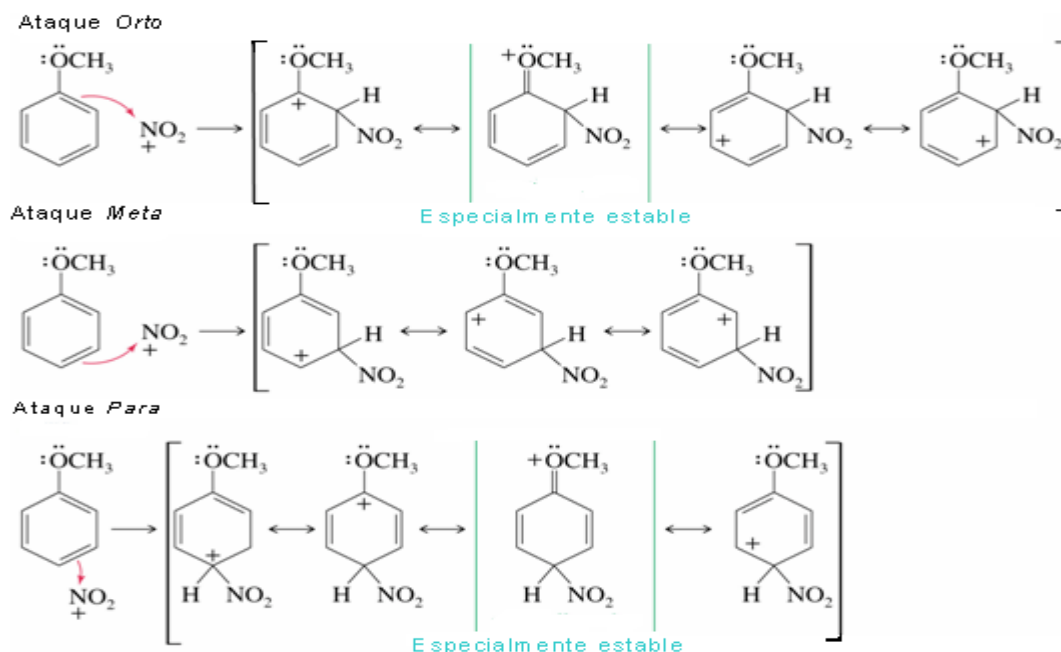


Figura N° 4. Ejemplo de una SEA para un anillo aromático con grupo activante [2].

Evidentemente 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 color verde en la figura N° 4), razón por la cual se observa para esta molécula una reactividad mayor comparada con 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* [1-3].

Otro grupo de sustituyentes directores hacia las posiciones *orto* y *para*, son los grupos alquilo ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, *i*-propil, etc.), los cuales ejercen un efecto inductivo moderado dador de densidad electrónica, estabilizando así la carga positiva del intermediario en la reacción. Dicho 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 [1].

Para la reacción de sustitución electrofílica sobre un sustrato desactivado como el nitrobenceno, observemos el ejemplo de la figura N° 5:

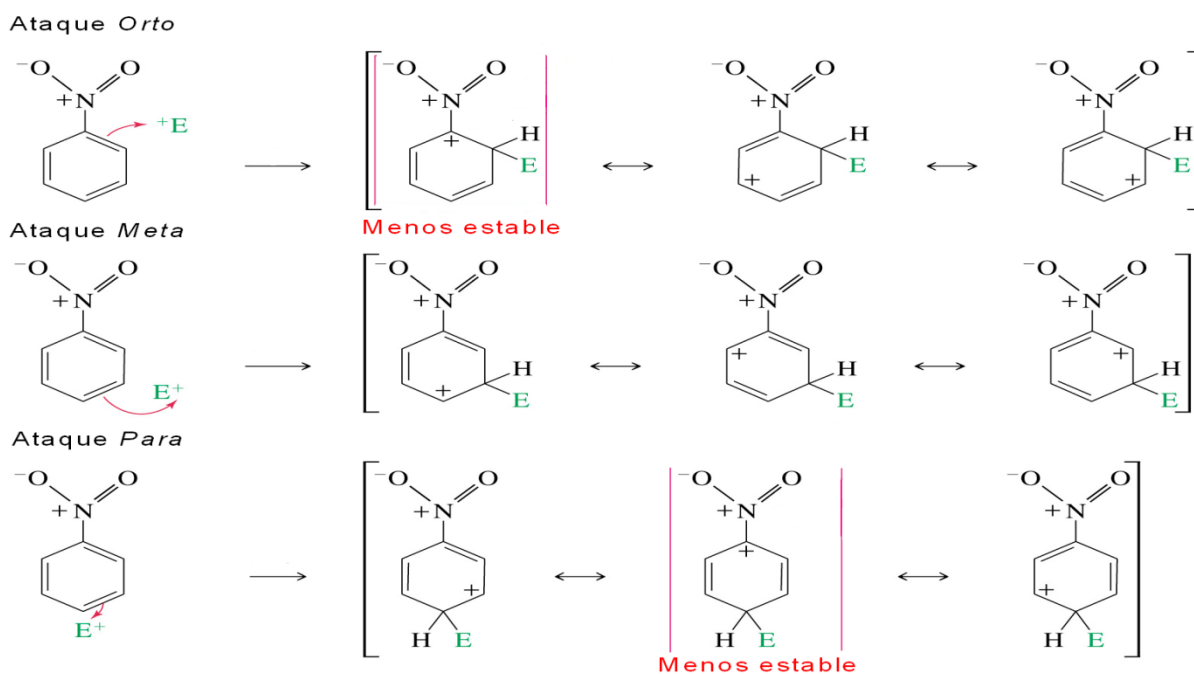


Figura N° 5. Ejemplo de una SEA para un anillo aromático con sustituyente desactivante [2].

En la figura anterior observamos que el grupo nitro como sustituyente tiene efecto de resonancia contrario al que tiene el grupo metoxi, ya que atrae a los electrones del anillo aromático, y además se encuentra que el intermediario no presenta una estructura de resonancia que estabilice la carga positiva cuando el electrófilo entra en

las posiciones *orto* y *para* respecto al nitro, sino que además se tiene una carga positiva en el carbono unido directamente a dicho grupo (el cual es fuerte atractor de electrones). Sin embargo, en el caso en donde el electrófilo sustituye la posición *meta*, no se presenta esta última situación. Además, 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 en la posición *meta* [1-3].

Por último, tenemos el caso en particular de los halógenos como sustituyentes, los cuales debido a su fuerte efecto inductivo atractor de densidad electrónica son desactivantes de estas reacciones y debido a que son dadores de electrones por resonancia orientan la sustitución a las posiciones *orto* y *para* [1-3]. En la figura N° 6, el ion cloronio es la estructura del híbrido de resonancia más estable:

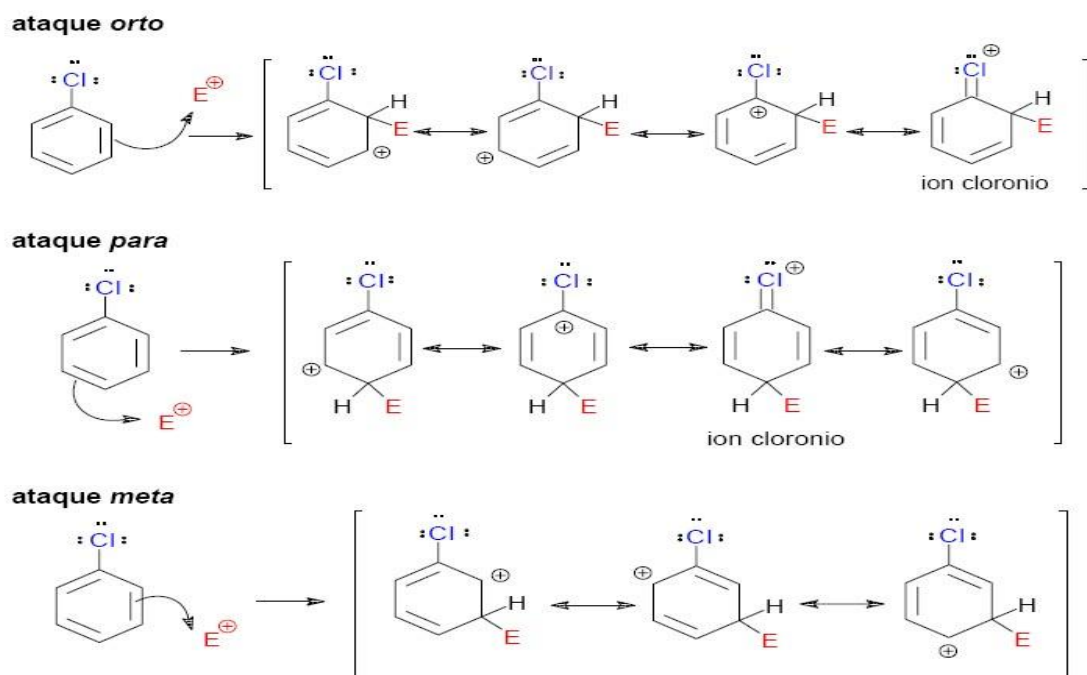


Figura N° 6. Reacción de sustitución electrofílica aromática del clorobenceno [2].

En resumen, podemos decir que existen 4 diferentes tipos de sustituyentes [1-3]:

- Grupos alquilo, -R, tales como $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{Ph}$, -isopropil, etc., los cuales ejercen efecto inductivo moderado, siendo activantes y orientadores *orto* y *para*.
- Grupos que contienen pares de electrones no compartidos sobre el átomo unido directamente al anillo, ejerciendo efecto de resonancia dador de electrones el cual supera a su efecto inductivo atractor, tales como $-\text{O}^-$, $-\text{NR}_2$, $-\text{NHR}$, NH_2 , $-\text{OH}$, $-\text{NHCOR}$, $-\text{OCOR}$, $-\text{SR}$; siendo por tanto activantes directores *orto* y *para*.
- 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: $-\text{NR}_3^+$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CF}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CCl}_3$, $-\text{NH}_3^+$; siendo grupos desactivantes y orientadores *meta*.
- Los halógenos, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, y $-\text{I}$, 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*.

A continuación, se da un breve resumen de las reacciones de sustitución electrofílica aromática más importantes:

1.3. Halógenos como electrófilos. Halogenación.

En las halogenaciones electrofílicas puede esperarse que los iones halogemonios Cl^+ , Br^+ , I^+ , sean las especies atacadas, sin embargo, estos iones no han sido

detectados ni caracterizados en solución, pero por simplificar las ecuaciones químicas son usados a menudo como reactivos.

Las halogenaciones normalmente son llevadas a cabo con:

- Halógenos moleculares solos, como Cl_2 , Br_2 .
- Halógenos moleculares en presencia de ácidos Lewis tales como AlCl_3 , BF_3 , FeCl_3 , entre otros.
- Halógenos en presencia de un metal que puede promover la formación de un ácido Lewis, como por ejemplo $\text{Fe} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{FeBr}_3$.
- 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. La electrofilicidad de un halógeno aumentará con la capacidad de atraer electrones del átomo unido a él.

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 [1].

I.3.1. Bromación y cloración.

Los compuestos aromáticos pueden ser bromados o clorados por tratamiento con bromo o cloro respectivamente. Aunque éstos no son lo suficientemente electrofílicos como para reaccionar con el benceno, la presencia de un ácido Lewis fuerte como el hierro cataliza la reacción. Sin embargo, el hierro no es actúa como catalizador por sí mismo, sino que se coloca 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 bromo. En el proceso global se libera HBr y se regenera el catalizador [2].

Para sustratos activados, tales como aminas, fenoles, naftaleno y polialquilbencenos, no es necesario el uso de un catalizador. En la figura N° 7 podemos observar la bromación de *m*-hidroxibenzaldehído empleando Br_2 y FeBr_3 como agente bromante y catalizador respectivamente [4]:

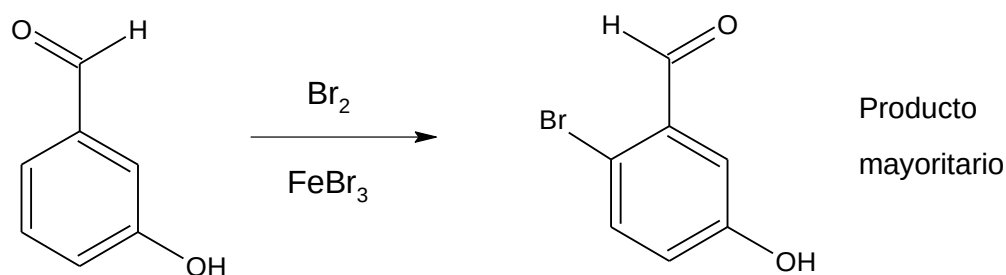


Figura N° 7. Reacción de bromación de *m*-hidroxibenzaldehído [4].

I.3.2. Iodación.

El yodo es el menos reactivo de los halógenos 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 yodo, se produce el ión yodonio, 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 [2,3].

Otros agentes iodantes también han sido empleados, tales como IF₅, dicloriodato de benciltrimetilamonio para fenoles, aminas aromáticas y la combinación de IClN [3], ICl o IBr con un ácido Lewis, lo cual es un buen agente iodante [5]. En la figura N° 8 se puede observar la reacción de iodación de la acetanilida con ICl, en donde el catalizador es triflato de indio, In(OTf)₃:

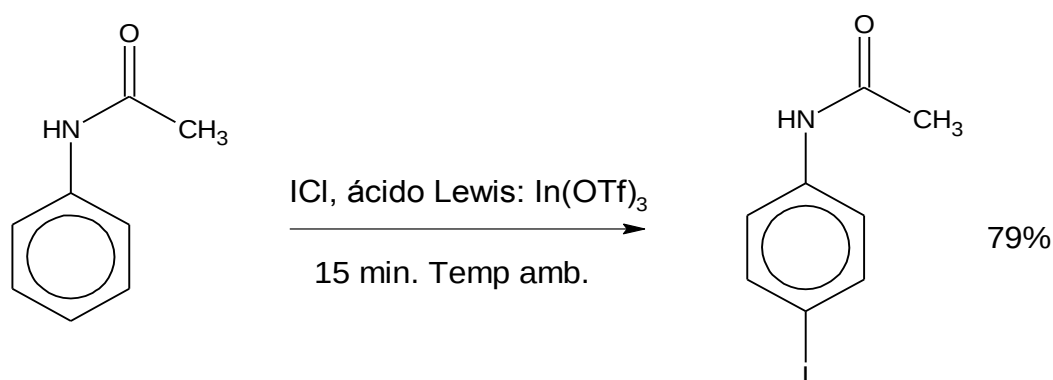


Figura N° 8. Iodación de acetanilida con ICl [5].

I.3.3. Fluoración.

La reacción de fluoración se lleva a cabo a bajas temperaturas (de -70 °C a -20 °C dependiendo del sustrato), debido a su carácter altamente exotérmico, sin embargo, desde el punto de vista sintético es poco útil.

La introducción del flúor en el anillo aromático se hace mediante la reacción de Schiemann, que consiste en la descomposición térmica de tetrafluoroboratos de diazonio, ver figura N° 9.

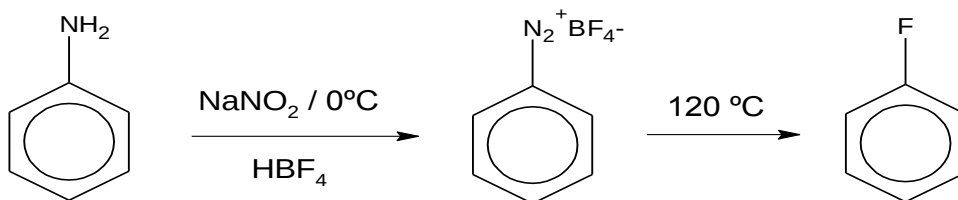


Figura N° 9. Reacción de Schiemann [6].

Otra forma de llevar a cabo la fluoración es mediante un proceso de tálación en dos pasos. El benceno por ejemplo reacciona con tris(trifluoroacetato) de talio, $\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_3$, para formar un intermediario organometálico. La reacción posterior con fluoruro de potasio y trifluoruro de boro da lugar al fluoruro de arilo [2,3,6] , ver figura N° 10.

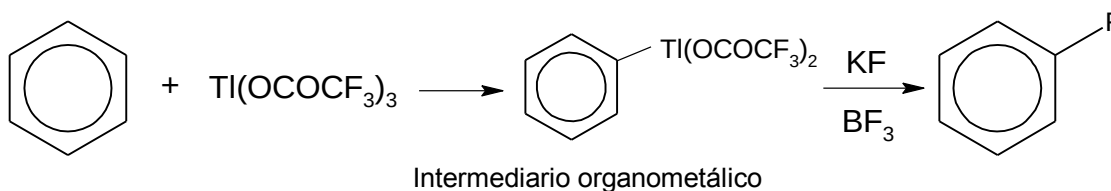


Figura N° 10. Reacción de tálación [2].

I.4. Azufre como electrófilo. Sulfonación.

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 [1,7]. En la figura N° 11 se muestra la reacción de sulfonación de *m*-xileno.

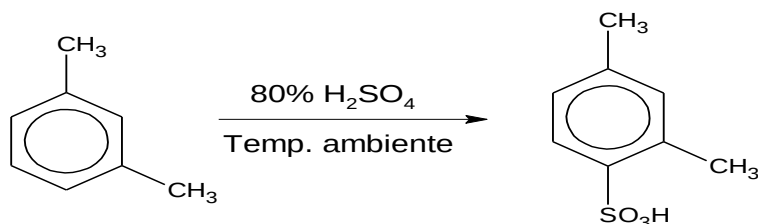


Figura N° 11. Reacción de sulfonación del *m*-xileno [7].

I.5. Nitración.

La mayoría de los compuestos aromáticos, ya sea que tengan baja o alta reactividad, pueden ser nitrados debido a la disponibilidad de una amplia variedad de agentes nitrantes. Para el benceno y simples 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 además 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 [2,3]. La reacción de nitración de *o*-metoxiacetanilida [8] es mostrada en la figura N° 12.

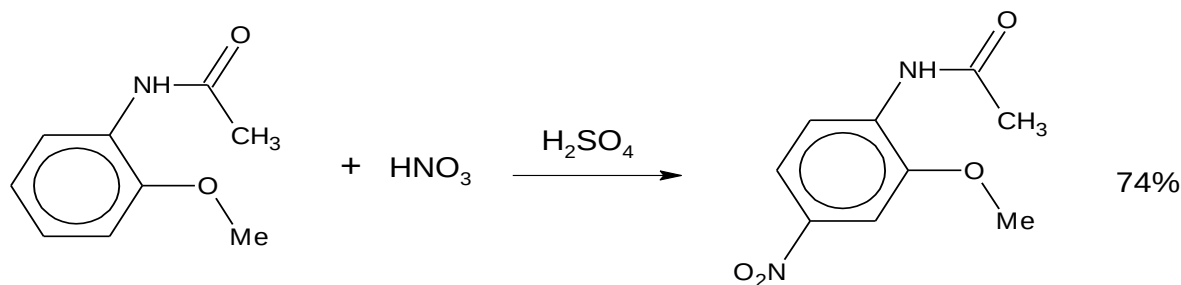


Figura N° 12. Nitración de *o*-metoxiacetanilida [8].

I.6. 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 [3].

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, pero 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 coordina con 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 acilio $\text{R-C}\equiv\text{O}^+$ [3]. En la figura N° 13 se muestra la síntesis de α -tetralona, la cual es una acilación Friedel-Crafts de tipo intramolecular [9]:

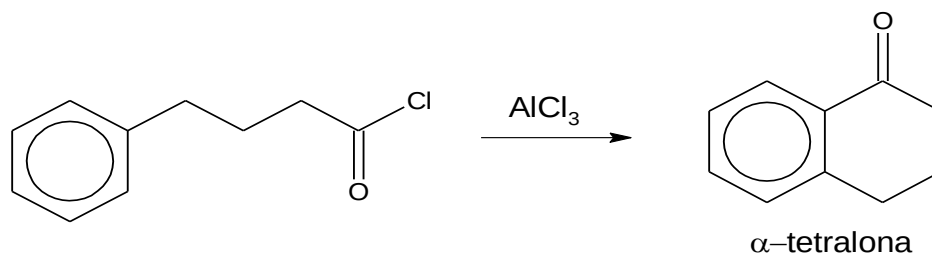


Figura N° 13. Síntesis de α -tetralona como ejemplo de acilación Friedel-Crafts [9].

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

II. 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 [1].

Esta reacción fue descubierta por primera vez en 1877 por el químico y mineralogo francés Charles Friedel y por el químico norteamericano James Crafts, los cuales estudiaban las especies de carbocationes formados en los compuestos aromáticos. En presencia de un ácido Lewis como catalizador, como lo son el tricloruro de aluminio (AlCl_3) o el cloruro férrico (FeCl_3), estos investigadores encontraron que los haluros de alquilo alquilaban al benceno y formaban alquilbencenos [9].

Los importantes procesos industriales para la producción de: etilbenceno, goma y caucho, 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 [9].

II.1. Agentes alquilantes empleados en la reacciones de Friedel-Crafts.

Los agentes alquilantes más importantes son haluros de alquilo, olefinas y alcoholes. Cuando los haluros de alquilo son empleados como agentes alquilantes, el orden de reactividad generalmente es $F > Cl > Br > I$. Por ejemplo, $FCH_2CH_2CH_2Cl$ reacciona con benceno para dar $PhCH_2CH_2CH_2Cl$ cuando se emplea como catalizador BCl_3 [3].

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 [3].

Para todos los haluros de alquilo $R-X$, el orden de reactividad está dado por la estabilidad del carbocatión, por tanto reaccionan generalmente en el siguiente orden: alílico ($-C=C-C-X$) $\approx$ bencílico ($PhCH_2-X$) $>$ terciario (R_3C-X) $>$ secundario (R_2CH-X) $>$ primario (RCH_2-X) [3] (donde R representa una cadena alquílica), para primarios y secundarios son requeridas altas temperaturas [10].

II.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. Así, en las alquilaciones o acilaciones de benceno, éste es usado como solvente. 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 nitrobenceno y nitroalcanos [9].

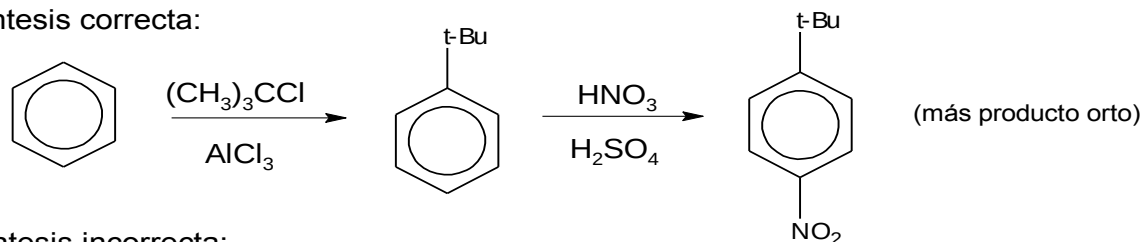
II.3. Limitaciones de las reacciones de Friedel-Crafts.

Las reacciones de Friedel-Crafts tienen algunas limitaciones que deben considerarse al momento de diseñar una síntesis [1-3,9,10,12] :

II.3.1. No se llevan a cabo con sustratos aromáticos desactivados. Estas reacciones sólo se obtienen con sustratos aromáticos activados (como fenol, anilina, tolueno) y medianamente desactivados (benceno, halobencenos) pero no con sustratos muy desactivados o cuyo sustituyente disminuya la reactividad hacia una SEA (nitrobenceno, ácido bencensulfónico, fenilcetonas, cianobenceno).

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

Síntesis correcta:



Síntesis incorrecta:

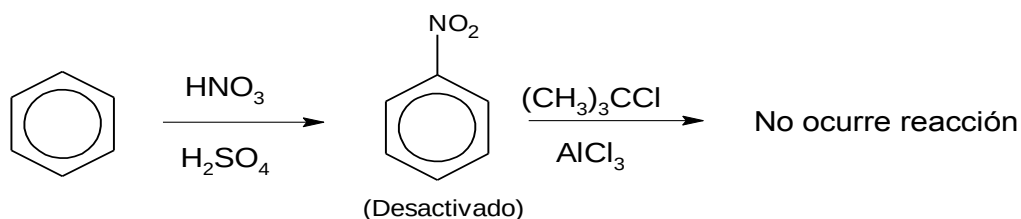


Figura N° 14. Síntesis correcta e incorrecta del *p*-nitro-*ter*-butilbenceno [2].

II.3.2. 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. En la reacción de alquilación de benceno con cloruro de isopropilo no ocurre reordenamiento alguno debido a que el carbocatión formado en la reacción es estable:

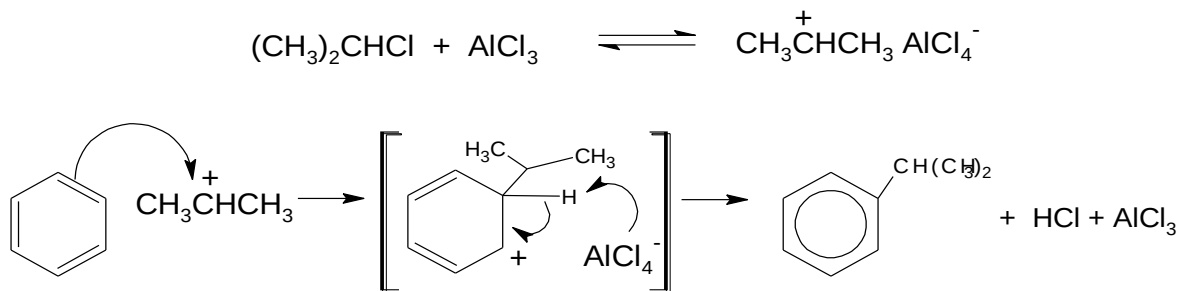


Figura N° 15. Formación de isopropilbenceno [12].

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

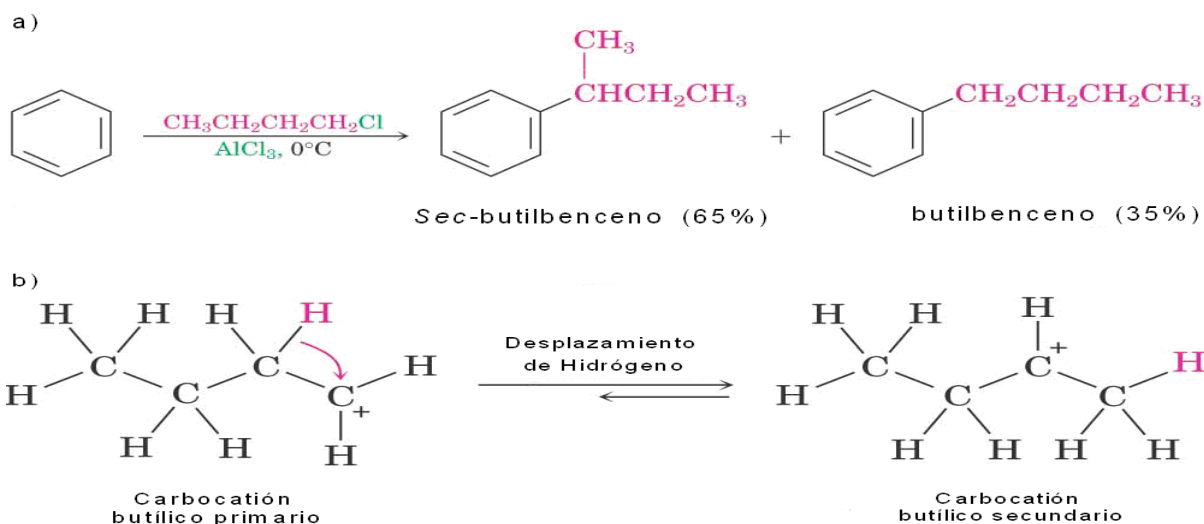


Figura N° 16. a) Formación de sec-butilbenceno. b) Se observa la migración de un átomo de hidrógeno en la reacción para formar un carbocatión más estable [12].

II.3.3. 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. De este modo, 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:

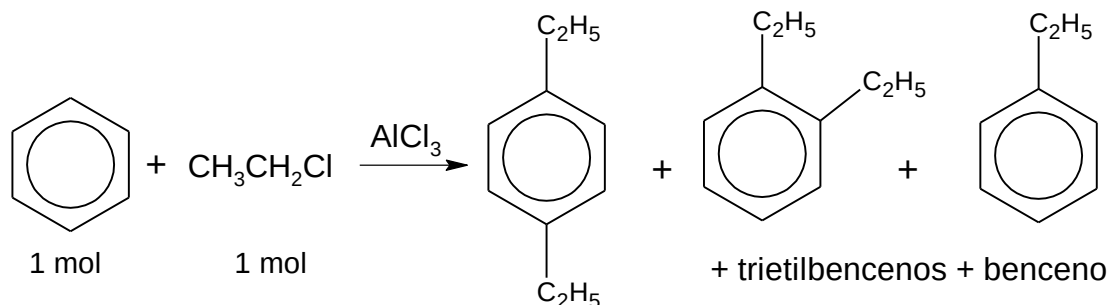


Figura N° 17. Alquilación de benceno con cloruro de etilo [2].

Para este caso 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 removido por destilación, siendo este el procedimiento industrial más frecuente.

II.3.4. Haluros que formen carbocationes inestables, como los de vinilo o arilo, no reaccionan:

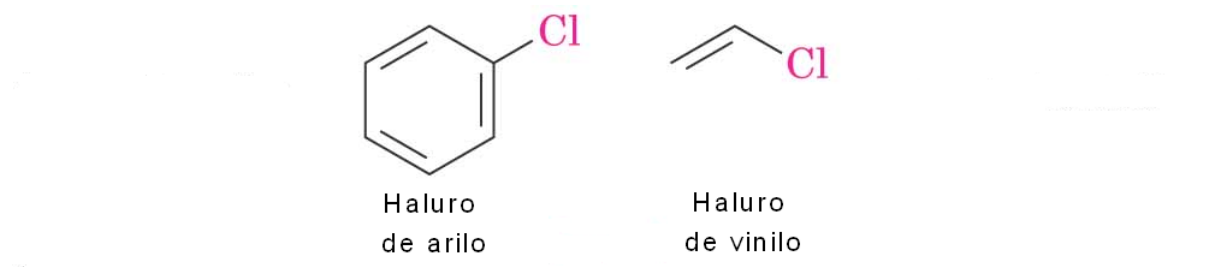


Figura N° 18. Haluros no reactivos hacia las alquilaciones Friedel-Crafts [12].

II.4. Catalizadores empleados en la reacción de alquilación Friedel-Crafts.

Los catalizadores utilizados para las reacciones tipo Friedel-Crafts son todos aceptores de electrones, entrando en la clase general de ácidos como los definidos por G. N. Lewis [9]. Los catalizadores acídicos capaces de llevar a cabo reacciones de tipo Friedel-Crafts pueden ser divididos de acuerdo a su constitución química en los siguientes:

II.4.1. Haluros de metal (ácidos Lewis), como los mostrados a continuación [3,11]:



C. Friedel y J. Crafts, así como la generación de químicos que siguieron sus pasos, trabajaron principalmente con haluros de metal como catalizadores. Estos ácidos Lewis, de los cuales cloruro y bromuro de aluminio son los más frecuentemente usados, son conocidos como catalizadores Friedel-Crafts. 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 por parte de agentes básicos. Dichos átomos metálicos están distribuidos por toda la tabla periódica formando comúnmente cloruros y bromuros [9].

II.4.2. Catalizadores de protón ácido, ácidos Brønsted, tales como HF, H₂SO₄, H₃PO₄ [3,9,11].

El sólido AlCl_3 puede ser empleado con cualquier agente alquilante o acilante, aunque la tendencia es a usarlo con haluros de alquilo y olefinas; el BF_3 o HF con olefinas y alcoholes, HF con ésteres y H_2SO_4 con olefinas y alcoholes. Para haluros de alquilo muy reactivos, un catalizador menos reactivo como el ZnCl_2 es suficiente. El

orden de reactividad de los catalizadores dependerá en cada caso del sustrato, agente alquilante y condiciones de reacción [3].

Los catalizadores mencionados anteriormente han sido usados en las reacciones de Friedel-Crafts a pesar de presentar muchas desventajas como lo son: la baja selectividad, empleo de altas cantidades, alta corrosividad y toxicidad y las legislaciones ambientales reguladoras de su uso son exigentes debido a su elevado nivel de contaminación [13]. Aparte de estos inconvenientes, no son fácilmente removibles del medio de reacción lo que hace difícil aislar los productos [14,15].

Ha sido de considerable e inevitable interés el reemplazo de estos catalizadores 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 [16,17]. Los sólidos ácidos que se han investigado para tal fin han sido algunas zeolitas [13,14] y algunos sólidos mesoporosos [13, 29-34].

En este Trabajo Especial de Grado se trabajó con sólidos mesoporosos tipo CoSBA-15 en la reacción de bencilación de varios compuestos aromáticos para tratar de determinar si dichos sólidos mesoporosos ayudaban a minimizar o eliminar algunas de las limitaciones de las alquilaciones Friedel-Crafts como lo era la polisustitución y el hecho de que sólo se lleven a cabo en sustratos activados o moderadamente desactivados (como por ejemplo: los halobencenos).

III. TAMICES MOLECULARES MESOPOROSOS.

Los tamices moleculares son materiales sólidos porosos con propiedades de adsorción selectivas que los hace capaces de separar los componentes de una mezcla utilizando la diferencia de tamaño y forma de las moléculas que la conforman, en otras palabras, son capaces de seleccionar el paso de ciertas moléculas en su estructura interna permitiendo que ocurra la adsorción o reacción [18], y pueden ser clasificados de acuerdo al tamaño de su poro según la IUPAC en tres clases [19]:

- Sólidos microporosos: presentan diámetro de poro es menor a 20 Å.
- Sólidos mesoporosos: su tamaño de poro está comprendido entre 20 - 500 Å.
- Sólidos macroporosos: diámetro del poro mayor a 500 Å.

A. Taguchi y F. Schüth [19], hablan de otra clasificación que es dependiente de la composición química del material poroso, tal es el caso de las arcillas pilareadas, la alúmina anódica, los nanotubos de carbón, entre otros.

Entre la familia de los materiales microporosos, se encuentran las zeolitas, las cuales presentan 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, debido al hecho de que las limitaciones de transferencia de masa son muy severas para los sólidos microporosos [19].

La familia de sólidos M41S, a la cual pertenece el MCM-41, son sólidos mesoporosos. Desde su descubrimiento, ha surgido un gran interés en los mismos

debido al mayor tamaño de poro y a la accesibilidad que tienen. Por otro lado, los materiales mesoporosos templados (o moldeados) por estructuras poliméricas como agentes directores, poseen diámetro de poro grandes (10 - 500 Å), paredes de poro gruesas (10-60 Å) y áreas superficiales elevadas ($> 800 \text{ m}^2/\text{g}$). Los diámetros de poro grandes son útiles para aplicaciones catalíticas en las que las moléculas de mayor tamaño involucradas deben entrar y reaccionar en la superficie interna del poro. Además, 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 en sílice, 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) de la mesoestructura o después de la misma (impregnación o post-síntesis) [18].

La primera síntesis de los materiales mesoporosos ordenados fue descrita por una patente en la literatura en el año 1969. Sin embargo, debido a la falta de análisis fisicoquímico, las principales características de estos productos no fueron 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 campo amplio de investigación. Uno de los sólidos más estudiados es el denominado MCM-41 (las siglas MCM-41 provienen de la abreviatura Mobil Composition of Matter Nº 41). Estos sólidos mostraron un arreglo hexagonal ordenado de poros unidimensionales con una distribución estrecha del tamaño de los mismos [19].

El descubrimiento del sólido mesoporoso del tipo MCM-41 ha sido de gran impacto en la ingeniería de materiales y ha originado el desarrollo de una importante variedad de sólidos mesoporosos similares tal como el SBA-15, basados en el

mecanismo de moldeado o templatado relacionado a la síntesis del MCM-41. Desde el punto de vista de las condiciones de síntesis que envuelve la interacción de especies inorgánicas (I) y las moléculas de agente templatado orgánico, S o N, donde S es el surfactante o N aminas primarias, los materiales mesoporosos fueron clasificados por **A. Taguchi y F. Schüth**, como se muestra en la tabla N° 1 [19].

Tabla N° 1. Posibles rutas para la síntesis de materiales mesoporosos [19].

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

El sólido que se empleó en este trabajo fue el sólido mesoporoso SBA-15, el cual se preparó por primera vez en la Universidad de Santa Bárbara (muestra N° 15) y de ello derivan sus siglas. 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 [19]. Se pasará a continuación a hablar en detalle sobre dicho material mesoporoso:

III.1. Sílice mesoporosa SBA-15.

De los materiales mesoporosos, el SBA-15 ha sido uno de los más estudiados. Es un material constituido por un conjunto de poros cilíndricos individuales de diámetro comprendido entre 40 y 80 Å. Los cilindros están arreglados en seis elementos paralelos de forma hexagonal (como en forma de panal) [20]. En la figura N° 19 se puede apreciar una imagen obtenida por microscopía electrónica.

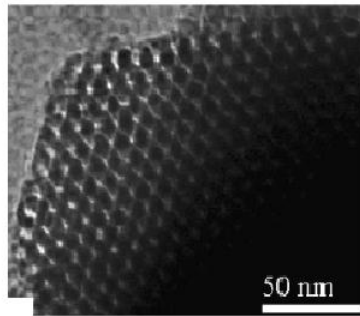


Figura N° 19. Fotografía de la sílice mesoporosa SBA-15 obtenida por Microscopía Electrónica de Transmisión [20].

Las características más resaltantes de la sílice mesoporosa SBA-15 son:

- Posee un gran tamaño de poro (hasta 300 Å de diámetro) y un grosor de pared de poro entre 31 y 64 Å [19,21].
- Presenta una alta estabilidad térmica en comparación con otros materiales mesoporosos como la familia M41S [19,21].
- El polímero empleado durante su síntesis posee buen ordenamiento estructural, es biodegradable, económico y tiene disponibilidad comercial [21,23].
- Dentro de la estructura interna existen microporos interconectados hexagonalmente en los mesoporos ordenados, lo cual la hace más adecuada para la catálisis debido a que éstas conexiones facilitan la difusión completa dentro de la estructura del poro [19,21,22], ver figura N° 20.

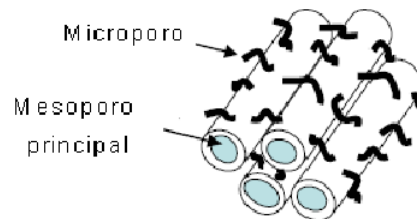


Figura N° 20. Esquema de la sílice mesoporosa SBA-15, en donde se puede visualizar las interconexiones de los microporos con los mesoporos cilíndricos [22].

III.2. Parámetros que influyen en la síntesis del sólido mesoporoso SBA-15.

III.2.1. Influencia de la fuente de silicio.

Para la síntesis del material SBA-15 (y en general de otros sólidos mesoporosos) existen varias fuentes 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 este último una alternativa bastante económica [23]. En la tabla N° 2 se encuentra un resumen de algunos resultados obtenidos por **P.F. Fulvio y colaboradores** [22] cuando sintetizaron SBA-15 empleando tanto TEOS como metasilicato de sodio como fuentes de silicio:

Tabla N° 2. Parámetros estructurales de las muestras del sólido mesoporoso SBA-15 obtenidos por **F. P. Fulvio** [22].

Fuente de silicio	Área Superficial Específica (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	Volumen de microporo (cm^3/g)	Diámetro de poro (Å)	Espesor de pared de poro (Å)
$\text{NaSiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	820	1,06	0,12	98	20
TEOS	912	1,26	0,13	106	19

Se puede observar en la tabla anterior que al utilizar TEOS se obtiene un área superficial mayor, mayor volumen de poro y un diámetro de poro mayor. Sin embargo, los otros parámetros como el volumen del microporo y el espesor de la pared del poro no presentan diferencias significativas.

III.2.2. Influencia del agente direccionador de la estructura (agente templante):

En la formación de sílices mesoporosas ordenadas 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 [19,23,24].

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 polioxido de polipropileno (PPO) rodeado de dos bloques hidrofílicos de polioxido de etileno (PEO), y puede escribirse esquemáticamente como $(EO)_n(PO)_m(EO)_n$ o PEO-PPO-PEO, denotados también como TCP. Existe una gran disponibilidad de Pluronic con diferentes pesos moleculares y variaciones de la relación EO-PO [19,23,24].

K. Floström y colaboradores [24], estudiaron la influencia de la longitud de las cadenas de los bloques poliméricos del surfactante Pluronic, sobre el arreglo estructural obtenido, sobre el ancho de diámetro de poro 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 se varia la longitud de la parte hidrofílica (n) en el bloque EO_n , se observa que esto tiene influencia 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 son 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), pero si observaron un aumento en el espesor o grosor de las paredes (51, 58 y 62 Å). Estos resultados los podemos apreciar en la tabla N° 3

Tabla N° 3: Resultados obtenidos al variar la longitud de las cadenas de EO_n manteniendo constante la longitud de las cadenas de PO_m [24].

Plurionics 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	-	-

- 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. 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.

Tabla N° 4: Resultados obtenidos al variar la longitud de las cadenas de PO_m manteniendo constante la longitud de las cadenas de EO_n [24].

Plurionic 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

- 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 $\text{EO}_{27}\text{PO}_{61}\text{EO}_{27}$ a las temperaturas de 35, 45 y 55 °C; observando un aumento en el diámetro (de 35 Å a 45 Å) y una disminución del espesor de las paredes de poro (de 62 Å a 59 Å) a medida que se aumentaba la temperatura. Comportamientos similares fueron observados para los agentes direccionadores $\text{EO}_{19}\text{PO}_{43}\text{EO}_{19}$, $\text{EO}_{17}\text{PO}_{59}\text{EO}_{17}$ y $\text{EO}_{37}\text{PO}_{56}\text{EO}_{37}$.

D. Zhao y colaboradores [23], estudiaron la síntesis del SBA-15 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 grosor 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 empleando 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. Cabe destacar que los valores de distribución de tamaño de poro, el volumen de poro y el área superficial específica BET fueron determinadas mediante análisis de adsorción-desorción de N_2 .

Tabla N° 5. Propiedades fisicoquímicas del sólido SBA-15 calcinado y sin calcinar, utilizando una variedad de surfactantes Pluronic [23].

Agente director	Temperatura de reacción (°C)	$d(100)$ (Å)	Área superficial (m ² /g)	Tamaño de poro (Å)	Volumen de 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

A partir de estos valores, se puede notar 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 EO₂₀PO₇₀EO₂₀ en una síntesis a 35°C se obtuvo el mejor grosor de pared, lo que hace que el copolímero de tres bloques EO₂₀PO₇₀EO₂₀ 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 EO₂₀PO₇₀EO₂₀ se favorece el reordenamiento hexagonal, mientras que si es al contrario, como en el copolímero EO₈₀PO₃₀EO₈₀, se produce reordenamiento cúbico.

III.2.3. Influencia del pH y de la temperatura.

La sílice mesoporosa SBA-15, de ordenamiento hexagonal se forma en medio fuertemente ácido ($\text{pH} < 1$). Cuando el pH se ubica entre el rango de 2 a 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 emplear HCl, HBr, HI, HNO_3 , H_2SO_4 o H_3PO_4 [23].

A. Galarneau y colaboradores [25], 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 y 60 °C, el diámetro del poro fue de 55 Å; al aumentar la temperatura a 130 °C, el diámetro del poro aumentó a 92 Å como consecuencia del aumento del tamaño de la micela 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 micela. Un decrecimiento en la relación superficie/volumen de la micela provoca un incremento del número de agregaciones y el volumen de cada micela, incrementando así el diámetro del poro.

Además estos autores reportaron que al aumentar la temperatura también aumenta el volumen total del poro, disminuye el volumen del microporo y disminuye el espesor de la pared del poro. Cuando la temperatura fue llevada a 130 °C no observaron formación de microporos en el sólido. Ellos señalan que los microporos representan conexiones entre los mesoporos como consecuencia de una interacción entre las micelas del surfactante Pluronic a través de las cabezas del grupo óxido de etileno EO. Cuando la temperatura de síntesis es aumentada, las interacciones entre

las micelas de la parte hidrofílica de EO_n se vuelven más hidrofóbicas siendo entonces más afines a la parte hidrofóbica (PO_m) de la misma micela reduciendo así la microporosidad. En la figura N° 21, 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 ($\sim 130^\circ\text{C}$) las conexiones desaparecen.

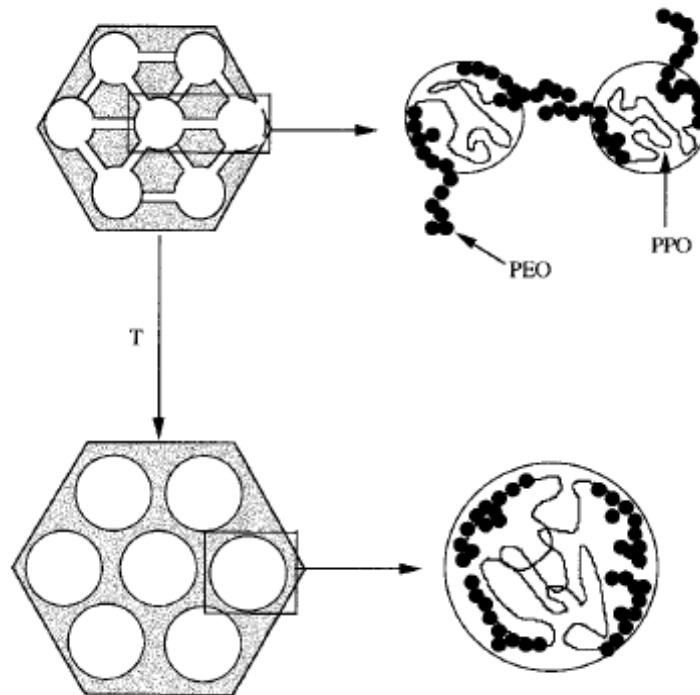


Figura N° 21. Representación esquemática del sólido mesoporoso SBA-15 en donde se observa la interconexión de las cadenas del surfactante a través de microporos. Al aumentar la temperatura, esta conexión desaparece [25].

K. Miyazawa y colaboradores [26], realizaron experimentos variando la temperatura de síntesis de la sílice mesoporosa SBA-15 y la relación fuente de silicio/surfactante, para controlar la microporosidad dentro de las paredes del mesoporo. Ellos encontraron que cuando se lleva a cabo la temperatura de síntesis a 100°C y la relación molar $\text{TEOS}/\text{EO}_{17}\text{PO}_{58}\text{EO}_{17}$ es igual a 60, no se observa la aparición de

microporos. Al disminuir la temperatura a 80 °C el volumen del microporo aumenta a 0,07 cm³/g; además si al mismo tiempo se aumenta la relación molar TEOS/EO₁₇PO₅₈EO₁₇ a 120, el volumen del microporo aumenta a 0,15 cm³/g.

Por otra parte, **Zhao y colaboradores** [23], 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.

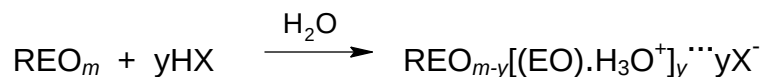
III.3. Formación de sílices mesoporosas.

D. Zhao y colaboradores [27], postulan que el ensamble 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 son hidrolizadas:



a lo cual 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^- , $H_ySO_4^{-2+y}$, $H_yPO_4^{-3+y}$

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 $REO_{m-y}[(EO).H_3O^+]_y \cdots yX^- \cdots I^+$, las cuales pueden ser designadas de la forma $(S^0 H^+)(X^- I^+)$.

La expansión de la esfera de coordinación alrededor del átomo de silicio por la coordinación del anión (por ejemplo Cl^-) de la forma $X^- \cdot Si-OH_2^+$ 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 [27].

La figura N° 22 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 micela; luego el arreglo de muchas de estas micelas 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.

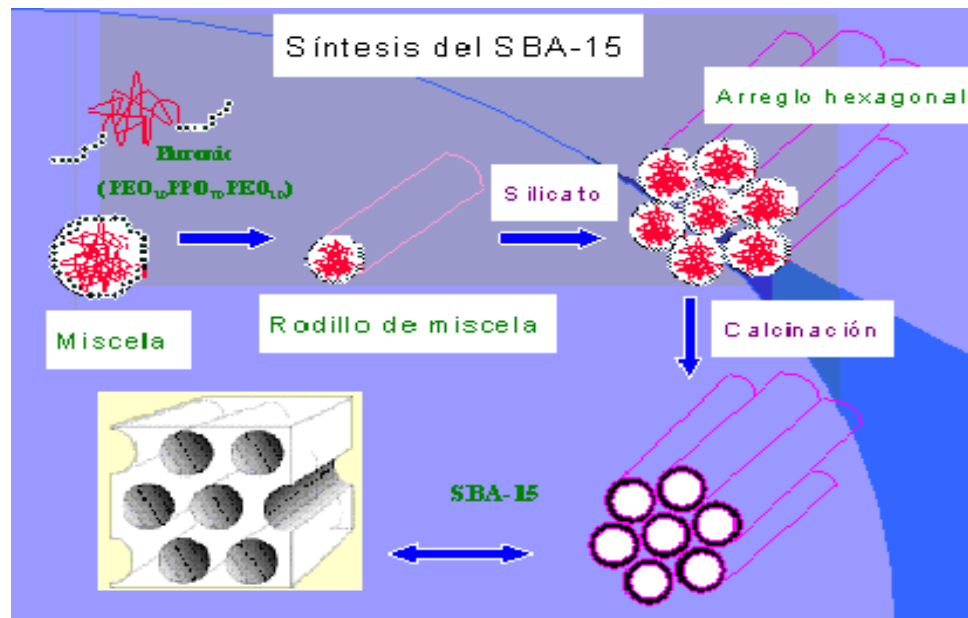


Figura N° 22. Esquema de síntesis del SBA-15 [28].

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

Como ya fue mencionado, en este Trabajo Espacial de Grado se hizo uso del sólido mesoporoso SBA-15 para catalizar reacciones de alquilación Friedel-Crafts (bencilación de benceno y de otros aromáticos). Para tal fin, a dicho material se le incorporó Cobalto como sitio activo. Aunque no se han reportado en la literatura trabajos en los que hayan empleado SBA-15 cargado con Cobalto como sitio activo para catalizar las reacciones de Friedel-Crafts, si se han reportado varios trabajos en los cuales hacen uso de otras especies soportadas en dicho sólido, a lo cual hacemos referencia a continuación:

Y. Sun y colaboradores [29], incorporaron especies de óxidos de Fe (con cargas entre 3% y 25% p/p del metal) sobre una sílice mesoporosa SBA-15 por la técnica de humedad incipiente. Al caracterizar los sólidos obtenidos mediante las técnicas fisicoquímicas correspondientes, encontraron que el óxido de hierro estaba presente como nanoclusters altamente dispersos en los canales mesoporosos del SBA-15 y que el material soportado aun mantenía su estructura mesoporosa similar al SBA-15 sin impregnar, elevada área superficial, volumen de poro grande y tamaño uniforme de éste. Como prueba catalítica de estos sólidos llevaron a cabo la bencilación del benceno con cloruro de bencilo.

Los autores encontraron que existía un incremento en la actividad catalítica de los sólidos a medida que la carga de Fe sobre el soporte era mayor, por ejemplo, la conversión aumentaba desde 4% a 82% cuando se pasaba de un 3% a un 6% de carga de Fe. Los autores piensan que este comportamiento es producto de la formación de nanoclusters de Fe más reactivos que especies de Fe aisladas cuando el metal está en

baja proporción formando “grafting” sobre las paredes del poro mediante grupos Si-OH terminales.

Aparte de este estudio observaron que a mayores temperaturas de reacción la velocidad de la reacción aumentaba, lográndose mejores conversiones en menor tiempo. Para el caso de este experimento, con un sólido SBA-15 con carga de hierro de 10%, llevaron a cabo la reacción de alquilación a 323 K y la conversión fue completa al cabo de 240 min, pero al bajar la temperatura a 313 K apenas la conversión fue de 60% a 420 min. Finalmente estos autores encontraron que la actividad catalítica de los sólidos se mantenía en el tiempo permitiendo reusar dichos sólidos una y otra vez obteniendo aproximadamente la misma conversión. Esta característica le confiere a estos sólidos una alta potencialidad dentro del campo industrial.

Z. El Berrichi y colaboradores [30,31], incorporaron galio sobre una sílice mesoporosa SBA-15 tanto por post-síntesis como por síntesis directa. Prepararon sólidos con relaciones Si/Ga de 10, 30 y 60 y todos fueron caracterizados fisicoquímicamente. Se observaron propiedades ácidas en los sólidos con 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 siempre una buena selectividad de alrededor de 98% hacia el isómero *para* sustituido y conversiones cercanas al 100% a medida que empleaban sólidos con mayor contenido de galio. 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 la acilación de anisol una conversión del 88% y buena selectividad hacía el isómero *para* del 95% para el sólido con mayor contenido de Ga. Los autores explican este comportamiento argumentando que los sólidos con alto contenido de Ga poseen una localidad diferente de los átomos de Ga en la matriz del SBA-15.

Para la reacción de alquilación de benceno, observaron que la sílice SBA-15 pura no exhibe actividad catalítica. Emplearon los sólidos con relación Si/Ga de 10 y 60, Observando una velocidad de reacción idéntica y conversión completa luego de 3 horas de reacción con selectividades hacia difenilmetano del 78%.

K. Bachari y colaboradores [32], 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 sitios activos 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 dicha actividad se vio drásticamente incrementada por 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 (ver figura N° 23).

- Estos investigadores evaluaron el efecto de la temperatura de reacción y observaron un incremento de la actividad catalítica con el aumento de la temperatura pero con disminución en la selectividad. Evaluaron también la proporción benceno/cloruro de bencilo, y observaron que la relación ideal para una mejor selectividad era igual a 15.
- Al evaluar el efecto del solvente (con diclorometano y *n*-heptano) 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.
- Estos autores también emplearon estos catalizadores con éxito en la alquilación de compuestos tales como naftaleno, metilnaftaleno y metoxinaftaleno, mostrando siempre buena actividad y selectividad para estas moléculas grandes, por tanto, estos autores argumentan que los grandes poros del soporte permiten la conversión de estas moléculas.

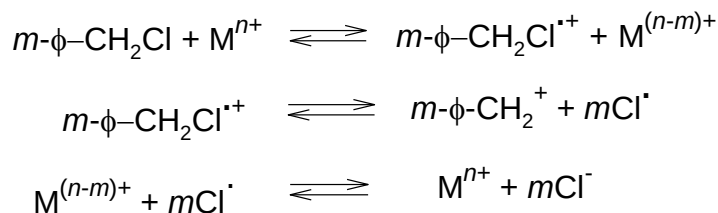


Figura N° 23. Mecanismo de reacción para la activación del cloruro de bencilo, propuesto por **K. Bachari y col.**, en donde M = Ga, In, Fe, Zn, Cu, Ni; n = 3 (para Ga, In y Fe) o 2 (para Zn, Cu y Ni) y m = 2 (para In y Ga) y 1 (para Fe, Zn, Cu y Ni) [32].

A. Vinu y colaboradores [33], incorporaron aluminio en el sólido SBA-15 con relación, es Si/Al de 7, 23 y 45. Los catalizadores obtenidos fueron caracterizados mediante los métodos fisicoquímicos correspondientes. Estos análisis demostraron que

la estructura ordenada del SBA-15 estaba intacta luego de la incorporación de Al y confirmaron la incorporación de Al dentro de dicha estructura, además, determinaron la densidad de sitios ácidos de los sólidos preparados, obteniendo que decrecen cuanto mayor es la cantidad de aluminio incorporado.

La actividad catalítica fue evaluada en la bencilación de benceno. Se obtuvo una conversión de hasta 98% y una selectividad hacia difenilmetano de 81% para el sólido con menor contenido de aluminio.

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, pero sin embargo la selectividad hacia difenilmetano disminuye y aumenta la selectividad hacia los isómeros dibencilados. Así, para una reacción de 3 horas, la conversión a 80° C fue de 55% con selectividad hacia difenilmetano de 90%, pero un leve aumento de la temperatura a 90°C, llevó la conversión a 100% pero disminuyó la selectividad hacia difenilmetano a 77%. Se evaluó la influencia de la relación molar benceno/cloruro de bencilo y observaron que la conversión y la selectividad aumentan cuando esta relación es igual a 15. Los autores lo atribuyen a la adsorción incrementada de benceno sobre la superficie del catalizador y una mayor dilución de cloruro de bencilo.

S. Wu y colaboradores [34], también incorporaron aluminio a la sílice mesoporosa SBA-15 en distintas relaciones Si/Al, y mediante las caracterizaciones correspondientes observaron que la mesoestructura hexagonal de la sílice SBA-15 se mantuvo intacta con la incorporación de Al, con canales de poro uniformes, además de que los sólidos AISBA-15 tenía sitios ácidos, los cuales decrecían cuanto menor era la cantidad de aluminio incorporado.

La actividad catalítica se probó en la reacción de *ter*-butilación del fenol con *ter*-butanol. Observaron una conversión de hasta 75% para el sólido con mayor cantidad de Al incorporado, lo cual los autores atribuyen a que dicho sólido posee una mayor cantidad de sitios ácidos lo cual favorece la alquilación.

IV.2. Cobalto como sitio activo incorporado sobre el sólido SBA-15.

A continuación se presentan algunos trabajos anteriores en los cuales han incorporado Co a la sílice mesoporosa SBA-15:

A. Khodakov y colaboradores [35], incorporaron cobalto por impregnación a los sólidos mesoporosos SBA-15 y MCM-41 con el fin de estudiar posibles modificaciones en la estructura ordenada y porosidad de los mismos. Luego de dicha incorporación, emplearon como técnicas de análisis la dispersión de rayos X (DRX) a bajos ángulos de dispersión y experimentos de adsorción-desorción de N₂. El cobalto fue incorporado de tal forma de obtener 5, 10 y 20%. Los investigadores obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla N° 6. Caracterización de los soportes MCM-41, Co/MCM-41, SBA-15 y Co/SBA-15 en el trabajo de Khodakov y col. [35].

Muestra	Área superficial (BET) (m ² /g)	Volumen total de poro (VTP) (cm ³ /g)
MCM-41	873	0,568
5%Co/MCM-41	418	0,237
10%Co/MCM-41	310	0,171
20%Co/MCM-41	267	0,162
SBA-15	703	0,871
5%Co/SBA-15	676	0,832
10%Co/SBA-15	643	0,639
20%Co/SBA-15	528	0,640

Como se puede observar en la tabla anterior, el área superficial BET y el volumen total de poro disminuyen significativamente en las muestras Co/MCM-41 con respecto a

MCM-41 incluso a relativamente bajas cantidades de cobalto. En el análisis de DRX se observó además para estos sólidos una disminución dramática en la intensidad de los picos característicos del ordenamiento hexagonal de largo alcance, lo cual sugiere una degradación considerable de la estructura porosa y orden hexagonal del MCM-41 con la impregnación acuosa de cobalto. Estos autores también observaron un incremento en la cantidad de nitrógeno adsorbido en la muestra 10%Co/MCM-41 (impregnado y seco), lo cual según ellos sugiere que el nitrato de cobalto introducido vía impregnación acuosa está localizado dentro de la estructura porosa del sólido MCM-41.

Por otra parte también se puede apreciar en la tabla anterior, que la impregnación acuosa con nitrato de cobalto en el material SBA-15 aparentemente no conduce a la destrucción de la estructura mesoporosa ordenada y la misma se mantiene casi intacta, ya que se nota sólo una pequeña disminución en el área superficial BET y volumen de poro después de dicha impregnación. Esto quedó en evidencia por la presencia de patrones bien resueltos en DRX a ángulos de baja dispersión, lo cual es típico de estructuras hexagonales. Esto indica una mayor estabilidad hidrotérmica para el sólido SBA-15 lo que se atribuye a sus paredes de poro más gruesas que las del sólido MCM-41.

Y. Wang y colaboradores [36], prepararon SBA-15 con tamaño de poro entre 36-120 Å bajo diferentes condiciones de reacción, incorporándoles cobalto entre 10 y 20% p/p mediante el método de impregnación, empleando varias fuentes de cobalto (nitrato de cobalto, acetato de cobalto, y acetilacetato de cobalto) en varios solventes (acetona, agua, etanol). Los precursores catalíticos se caracterizaron por adsorción de nitrógeno y difracción de rayos X (DRX). Los sólidos preparados se utilizaron en la reacción de Fischer-Tropsch.

Estos autores prepararon el SBA-15 según el método de Zhao y colaboradores [23] y con el fin de aumentar el tamaño de poro, realizaron tanto una adición de trimetilbenceno (agente hinchante) como un calentamiento post-síntesis para tener dos muestras de SBA-15. Los resultados de sus experimentos se resumen a continuación:

- El calentamiento después de la reacción de una mezcla homogénea ácida de TCP y TEOS funciona más eficientemente para incrementar el diámetro de poro del SBA-15 que la adición de trimetilbenceno a la mezcla ácida.
- El uso de una solución de nitrato de cobalto en acetona, etanol o agua durante la impregnación de un SBA-15 de diámetro de poro 36 Å da como resultado cristales de Co_3O_4 más grandes que el tamaño de poro del SBA-15, e independientemente del tipo de solvente utilizado, el Co_3O_4 se mantiene sobre la superficie externa del soporte.
- Cuando una solución etanólica de acetato de cobalto o de acetilacetato de cobalto en acetona se usa en lugar de nitrato de cobalto como fuente de cobalto, los picos de DRX de Co_3O_4 no son detectables inclusive con una carga de cobalto del 20%p/p. Además de esto, se encontró que la adición de cobalto reduce notablemente el volumen de poro del SBA-15, independientemente del diámetro del poro, esto es una evidencia de que el sitio activo se presenta como clusters dentro de los mesoporos.
- La comparación de los perfiles de dispersión de rayos X a ángulo bajo antes y después de la adición de cobalto revela que la estructura hexagonal del soporte SBA-15 con diámetro de poro de 55 Å se mantiene casi intacta con la presencia de hasta un 20% p/p de cobalto.

V. OBJETIVOS.

V.1. General.

Emplear Cobalto incorporado sobre una sílice mesoporosa SBA-15 como catalizador en la reacción de bencilación de benceno y otros compuestos aromáticos mediante cloruro de bencilo.

V.2. Específicos.

- Sintetizar el sólido mesoporoso SBA-15.
- Sintetizar los sólidos Co/SBA-15 con %p/p en Co de 15 y 25 empleando la técnica de humedad incipiente y el sólido Co-SBA-15 con 25% p/p en Co mediante síntesis directa.
- Caracterizar los sólidos preparados mediante las técnicas de adsorción-desorción de nitrógeno, espectroscopía IR, análisis químico elemental, difracción de rayos X y reducción a temperatura programada.
- Evaluar el desempeño catalítico de los sólidos sintetizados frente a la reacción de alquilación Friedel-Crafts de benceno y otros compuestos aromáticos empleando como agente alquilante cloruro de bencilo.
- Comparar los resultados en cuanto al rendimiento de reacción con los resultados obtenidos al emplear como catalizador el sólido AlCl_3 .
- Identificar los productos obtenidos mediante la técnica espectroscópica de RMN.

VI. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

Reactivos químicos empleados.

- TCP Pluronic P123 de Aldrich, poli(glicol etileno)-poli(glicol propileno)-poli(glicol etileno) ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) de peso molecular aproximado 5800 g/mol.
- Tetraetil-ortosilicato (TEOS) de Aldrich, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Pureza: 98%.
- Ácido clorhídrico concentrado de G. J. Chemical, grado reactivo 37,4% p/p, densidad 1,19 Kg/L.
- Nitrato de cobalto (II) hexahidratado, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de Aldrich, 98% de pureza.
- Tricloruro de aluminio anhidro, AlCl_3 de Riedel-De Haën, 98% de pureza.
- Benceno, C_6H_6 de Aldrich, densidad 0,879 g/mL, 99% de pureza.
- Tolueno, C_7H_8 de Riedel-de Haën, densidad 0,86 g/mL, 99,7% de pureza.
- 8-Hidroxiquinolina, $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ de Analar, 99,5% de pureza.
- Disulfuro de carbono, CS_2 de Merck, densidad 1,26 g/mL, 99,9% de pureza.
- Nitrobenceno, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ de Analar, densidad 1,202 g/mL, 99% de pureza.
- Hidróxido de sodio, NaOH de Fluka-Garantie, PM = 90 g/mol, 98% de pureza.
- Sulfato de magnesio, MgSO_4 de Riedel-de Haën, 99,5% de pureza.
- Anisol, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ de Riedel-de Haën, densidad 0,99 g/mL, 99,5% de pureza.
- Naftaleno, C_{10}H_8 de Aldrich, PM = 128,2 g/mol, 99% de pureza.
- Bicarbonato de sodio, NaHCO_3 de Aldrich, 99,5 de pureza.
- Benzofenona, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$ de Aldrich, 99% de pureza.
- Diclorometano como solvente, grado técnico, destilado.
- Hexano como solvente, grado técnico, destilado.
- Gel de sílice.

VI.1. Preparación de los catalizadores.

VI.1.1. Preparación de la sílice mesoporosa SBA-15.

La sílice mesoporosa SBA-15 se preparó mediante el procedimiento descrito en la referencia [23] por Zhao y colaboradores, el cual consiste en lo siguiente:

- Se prepara una mezcla homogénea de 6 g de copolímero de tres bloques (TCP), 30 mL de ácido clorhídrico concentrado (aproximadamente 12M) y 175 mL de agua destilada, manteniéndola con agitación continua a 40 °C por 12 horas.
- Luego se añade gota a gota la fuente de silicio, en este caso 12,95 g de tetraetilortosilicato (TEOS) a la mezcla anterior. El gel resultante se mantiene a 40 °C bajo agitación constante por 48 horas.
- Pasadas las 48 horas, el sólido obtenido se filtra y lava varias veces con agua destilada hasta pH neutro.
- A continuación se seca toda la noche en la estufa entre 50-70 °C. Finalmente se calcina a una rampa de calentamiento de 1 °C/min hasta 520 °C por 5 horas bajo un flujo de aire de 30 mL/min.

VI.1.2. Preparación de los sólidos 15% p/p Co/SBA-15 y 25%p/p Co/SBA-15 mediante impregnación.

La incorporación de Co en la sílice mesoporosa SBA-15 por impregnación se realizó por la técnica de humedad incipiente bajo el procedimiento descrito en las referencias [35,36]. Esta técnica consiste en lo siguiente:

- Se determina la cantidad de etanol necesaria para formar una capa de éste sobre 1 g de SBA-15, con el fin de determinar la cantidad necesaria del mismo en la que se

deberá disolver la fuente de cobalto necesaria para impregnar el metal sobre una cantidad deseada de SBA-15.

- Se prepara una solución de nitrato de cobalto (II) en etanol a un pH aproximado de 4 por adición de HNO_3 , calculándose la concentración con el fin de obtener 15 y 25% del metal en el catalizador final.
- Se añade lentamente la solución etanólica de cobalto sobre una cantidad determinada de SBA-15, se espera a que se adsorba y se deja evaporar el solvente. Posteriormente se seca en la estufa a 90 °C toda la noche.
- Con el fin de descomponer los nitratos las muestras se calcinan a una rampa de calentamiento de 1 °C/min hasta 520 °C por 5 horas bajo un flujo de aire de 30 mL/min.

VI.1.3. Preparación del sólido 25% Co-SBA-15 mediante síntesis directa.

Se llevó a cabo siguiendo el mismo procedimiento de la preparación de la sílice mesoporosa SBA-15, sólo que la fuente de Cobalto fue añadida en la síntesis junto con la fuente de silicio, de una manera similar al procedimiento descrito en la referencia [31] para la incorporación de Galio en SBA-15. En tal sentido:

- Se prepara una mezcla homogénea de 6 g de copolímero tribloque, 30 mL de ácido clorhídrico concentrado y 175 mL de agua destilada, manteniéndola con agitación continua a 40 °C por 12 horas.
- Luego se añade gota a gota la fuente de silicio, 12,95 g de TEOS a la mezcla anterior y se adiciona la fuente de cobalto a fin de obtener 25% en peso del metal en la sílice. El gel resultante se mantiene a 40 °C bajo agitación constante por 48 horas.
- Finalizadas las 48 horas, el sólido obtenido se filtra y se deja secar toda la noche en la estufa a 50-70 °C. Posteriormente se calcina a una rampa de 1 °C/min hasta 520 °C por 5 horas en un flujo de aire de 30 mL/min.

VI.2. Técnicas de caracterización de los catalizadores.

Tanto el soporte SBA-15 como los catalizadores se caracterizaron empleando técnicas de análisis textural, estructural y de composición química, las cuales son parámetros de mucha importancia para ayudar a interpretar su comportamiento catalítico.

VI.2.1. Determinación de las propiedades texturales.

Con el objeto de evaluar la calidad de la síntesis de los catalizadores preparados fue necesario comprobar que presentaran propiedades texturales propias de los materiales mesoporosos con distribución estrecha de poros y alta área superficial. Mediante la adsorción de gas nitrógeno se puede medir el área superficial, estudiar la distribución y el tamaño de poros de los sólidos preparados.

VI.2.1.1. Área Superficial Específica (BET) e Isotermas de Adsorción.

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. 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, siendo el método más empleado para medir las áreas superficiales 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.

P^0 : 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 $(C-1)/(V_m \cdot C)$ con intercepción en el eje de ordenadas $1/(V_m \cdot C)$. Luego de graficar esta ecuación, a partir de la pendiente y el punto de corte se determinan los valores de V_m y C y así 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 ($A_m(N_2) = 16,2 \text{ \AA}^2$).

N: Numero de Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol).

S: Área superficial específica, (m^2).

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

Cuando el adsorbato 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 se divide entre el peso del sólido usado obteniendo el área superficial específica en unidades (m^2/g). La relación entre las moléculas de N_2 adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede representar mediante isothermas de adsorción.

Una isoterma de adsorción o desorción es una medida de la cantidad molar de gas adsorbido o desorbido a una temperatura constante por una superficie sólida inicialmente limpia, como una función de la presión del gas. Normalmente la prueba se realiza a la temperatura de condensación del nitrógeno (77 K a presión atmosférica). Las representaciones gráficas de volumen de adsorción V_{ads} en función de la presión parcial (P/P_0) que dibujan las isothermas de adsorción aportan mucha información sobre la estructura del material adsorbente simplemente al observar su forma.

Las isothermas de adsorción se clasifican según su forma en (ver figura N° 24):

- Isotherma de tipo I: característica de adsorbentes que poseen poros extremadamente pequeños o microporos.
- Isothermas de tipo II y IV: son indicativas de adsorbentes no porosos o adsorbentes que presentan poros relativamente grandes. Como se observa en la figura N° 24, las isothermas tipo IV presentan un aumento rápido del volumen de gas adsorbido (V_{ads}) 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; un ciclo de histéresis se conoce por la condensación capilar producida en los mesoporos, así como los límites de cantidad adsorbida a elevada presión.

- Isotermas tipo III y V: aparecen bajo condiciones en donde las moléculas de N_2 adsorbidas tienen mayor afinidad entre ellas mismas que las que tiene por el sólido adsorbente.
- Isotermas tipo VI: se presentan en sólidos no porosos con una superficie uniforme casi por completo, lo cual puede ser muy raro de encontrar.

Las isotermas tipo IV son típicas de materiales mesoporosos (diámetro de poro mayor a 20 Å) y macroporosos (diámetro de poro mayor a 500 Å). Los poros de estos materiales representan un amplio rango de tamaños y formas y también pueden estar interconectados entre sí. En estas isotermas, el radio del 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 [37-39]

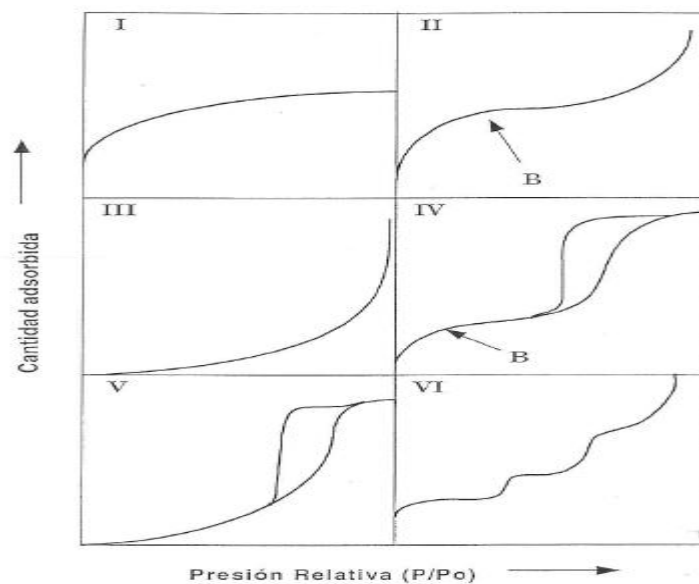


Figura N° 24. Tipos de isotermas de adsorción. El punto B señala el momento en que la monocapa está completa y comienza la adsorción en multicapa [39].

El área superficial de los sólidos preparados se obtuvo por medidas de adsorción de N_2 a 77 K empleando el método BET. Las muestras se analizaron en un equipo

marca Micromeritics modelo Tristar 3000, ubicado en el Laboratorio de Procesos Químicos, Escuela de Química-UCV, empleando como adsorbato una mezcla 30% v/v N₂/Helio. Previamente a dicho análisis, las muestras fueron pretratadas a 250 °C por 12 horas bajo la misma mezcla gaseosa utilizada en el análisis. Cabe destacar que el equipo también nos proporcionó otros parámetros texturales tales como diámetro de poro, volumen poro y de microporo.

VI.2.1.2. Difracción de Rayos X (DRX).

La técnica de difracción de rayos X es una de las técnicas de importancia primordial en la elucidación de estructuras, así como en la identificación cualitativa y cuantitativa de compuestos cristalinos y de los parámetros de celda unitaria. Se basa en las medidas de los ángulos de rayos X al pasar por los planos cristalinos y es utilizada para sólidos mesoporosos de arreglo hexagonal aplicando ciertas ecuaciones. Se empleó para estudiar el ordenamiento de la estructura porosa de los sólidos preparados mediante síntesis directa e impregnación y para inferir la estabilidad de la estructura luego de someterla a tratamientos térmicos e hidrotérmicos. La distancia interplanar asociada al primer pico $d(1,0,0)$ nos permitió conocer el parámetro de celda (a_0), el cual a su vez sirvió para determinar el grosor de pared (E_p) por medio de las ecuaciones 4 y 5.

$$a_o = \frac{2d_{(100)}}{\sqrt{3}} \quad (4)$$

$$E_p = d_p - a_0 \quad (5)$$

En donde d_p es el diámetro de poro obtenido mediante los análisis de fisisorción de nitrógeno.

La identificación de los sólidos sintetizados puede realizarse por comparación de los patrones de DRX, con los sólidos tomados como patrón o con los reportados en la bibliografía. Para la comparación de los patrones de DRX se conocen dos vías: por comparación de los ángulos 2θ de las líneas de difracción observadas o por comparación de las distancias interplanares d .

La técnica de difracción de rayos X también puede utilizarse para la determinación del tamaño promedio de las partículas del sitio activo incorporado al soporte catalítico, en nuestro caso partículas cristalinas de cobalto, mediante la ecuación de Scherrer (6) para el pico de difracción más intenso:

$$D = \frac{K\lambda .180}{\beta \cos \theta .\pi} \quad (6)$$

En donde D es el diámetro promedio de las partículas cristalinas, K es la constante de Scherrer (0,89), λ la longitud de onda empleada, en este caso para la radiación de Cu ($1,54056 \text{ \AA}$), y β es el ancho del pico de difracción a la altura media [39].

Los patrones de difracción se obtuvieron a temperatura ambiente en un difractómetro Bruker modelo V8 Discover, mediante la técnica del polvo, en el Instituto de Ciencias de la Tierra ICT-UCV, empleando radiación Cu-K α y un filtro de níquel. Para el SBA-15 el barrido se realizó entre $1 \leq 2\theta \leq 3$ para detectar el patrón típico de la estructura hexagonal, mientras que para los catalizadores CoSBA-15 el barrido fue hecho entre $20 \leq 2\theta \leq 80$ para detectar las fases de cobalto presentes y también entre $1 \leq 2\theta \leq 3$ con propósitos comparativos con el patrón del SBA-15 y así ver si la estructura sufrió o no modificaciones luego de incorporar el metal. Los patrones de difracción obtenidos se compararon con los ya reportados en la literatura. La figura N° 25 muestra un patrón de difracción típico de una sílice SBA-15 a ángulos bajos [36]:

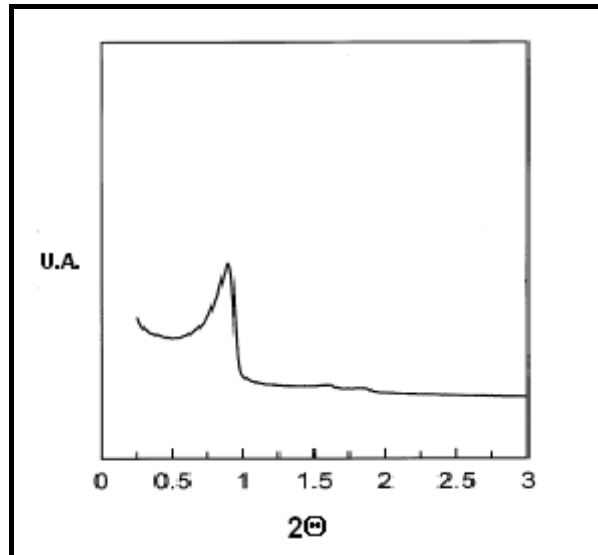


Figura N° 25. Patrón de difracción de rayos X a ángulos bajos para una sílice mesoporosa SBA-15 [36].

VI.2.2. Análisis Termogravimétrico (ATG).

Es una técnica donde se mide de forma continua la pérdida de masa que experimenta un material por influencia de la temperatura o de la atmósfera que lo rodea, la cual puede constar de gases reactivos o no al material (ejemplo: O_2 , H_2 , H_2S , NH_3 , N_2 , Ar, He, etc.). En un análisis termogravimétrico se registra la masa de un material de forma continua 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, como por ejemplo, un punto de inflexión indicaría ganancia o pérdida de masa [39,40].

Esta técnica se le aplicó al sólido mesoporoso SBA-15 ya calcinado con el objeto de ver si el surfactante liberó los poros después de la calcinación para permitir la incorporación del metal. En el análisis, el sólido (muestra de 5,10 mg) 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 un ordenador. Se utilizó un equipo marca TGA-DTA V1.1B TA Instruments modelo 2100, perteneciente al Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica-UCV.

VI.2.3. Análisis de Reducción a Temperatura Programada (RTP).

Esta técnica en principio no era necesaria, ya que se desea tener al metal oxidado, pero de todos modos se empleó para estudiar el comportamiento de la reducción de los catalizadores preparados, lo cual proporciona información sobre los cambios en el estado de oxidación del cobalto contenido en el sólido mesoporoso SBA-15, además para obtener información acerca del grado de interacción de la fase activa con el soporte.

Los perfiles de RTP se obtuvieron en un equipo TermoQuest de CE Instruments modelo TPDRO 1100, perteneciente al Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica-UCV. Para ello, 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. El reactor contaba con un termopar para medir continuamente la temperatura de la muestra, y el consumo de hidrógeno a cada temperatura fue monitoreado con un detector de conductividad térmica y registrado automáticamente al computador.

VI.2.4. Espectroscopía 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 dipolar de una molécula como consecuencia de su movimiento de vibración o rotación [41].

Este análisis se empleó para observar las bandas características de vibración de grupos silanoles Si-OH y vibraciones de enlace Si-O-Si presentes en la estructura de los mesoporos del soporte SBA-15 y de los catalizadores CoSBA-15, así como también posibles bandas características que presentan los enlaces metal-soporte en éstos últimos.

Las muestras se analizaron en un Espectrómetro Infrarrojo con Transformadas de Fourier (FTIR) marca Thermo-Nicolet, modelo 380, perteneciente a la escuela de Química-UCV. Previo al análisis, los sólidos se secaron toda la noche en la estufa a 120 °C para eliminar el agua y otros componentes atmosféricos adsorbidos. Posteriormente se mezclaron con KBr en una proporción aproximada 1:50 (sólido/KBr) para ser analizadas en el equipo.

VI.2.5. Análisis químico.

Se empleó con el fin de determinar el porcentaje en peso experimental del Co incorporado en el sólido SBA-15, mediante la técnica de espectroscopía de absorción atómica (EAA), la cual es un método instrumental analítico que determina una gran variedad de elementos al estado fundamental como analitos. Se basa en el principio de que los átomos libres en estado fundamental pueden absorber la luz a una cierta longitud de onda. La absorción es específica, por lo que cada elemento absorbe a

longitudes de onda únicas. Es aplicable al análisis de trazas de elementos metálicos en minerales, muestras biológicas, metalúrgicas, farmacéuticas, aguas, alimentos y de medio ambiente [41].

Las determinaciones se realizaron en el Centro de Química Analítica (CQA-UCV), en un espectrofotómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer modelo 2100.

VI.3. Reacción de Bencilación en fase heterogénea.

En la siguiente tabla se resumen las condiciones de reacción empleadas para la reacción de bencilación de los compuestos aromáticos estudiados, sobre los catalizadores mesoporosos CoSBA-15:

Tabla N° 7. Condiciones de reacción empleadas en la alquilación Friedel-Crafts realizada con los sólidos CoSBA-15 como catalizadores.

Compuesto aromático	Cantidad	Temperatura de reacción empleada (°C)	Solvente empleado	Tiempo de reacción (horas)
Benceno	35 mL	80	-	3
Tolueno	42 mL	80	-	3
Anisol	43 mL	80	-	3
Nitrobenceno	41 mL	120	-	5
Naftaleno	1 g	46	CS ₂	18
8-Hidroxiquinolina	2 g	46	CS ₂	18

La cantidad de catalizador empleada en todas las reacciones fue de 200 mg junto con 3 mL del agente alquilante, excepto 1,5 mL para la reacción con naftaleno. Para nitrobenceno se empleó una temperatura de reacción más alta debido a que éste es un compuesto aromático desactivado para la alquilación Friedel-Crafts.

Los compuestos aromáticos en estado líquido (benceno, tolueno, anisol, nitrobenceno), se emplearon en exceso para que a su vez tomaran el rol de solvente en la reacción y tuviesen una relación molar cercana a 15:1 respecto al agente alquilante. Los aromáticos en estado sólido (naftaleno, 8-hidroxiquinolina) se emplearon junto con

disulfuro de carbono como solvente. Las condiciones de reacción empleadas en este trabajo se tomaron de las referencias [9,29,32,33] utilizando el siguiente procedimiento experimental:

- El catalizador se activa toda la noche previa al experimento a una temperatura de 120 °C en la estufa.
- Se ajusta un balón de 3 bocas de 100 mL a un condensador para reflujo, un termómetro y un embudo de adición. El condensador se conecta en el extremo a una salida que transporta el HCl(g), el cual se genera en el transcurso de la reacción hacia una solución diluida de NaOH. El balón contiene el compuesto aromático a bencilar junto con el catalizador y un agitador magnético, mientras que el embudo de adición contiene el cloruro de bencilo. Para regular la temperatura se hace uso de un baño de arena. Ver figura N° 26.
- Se comienza a agitar el sistema y al llegar a la temperatura de reacción se procede a gotear el agente alquilante poco a poco mientras se mantiene el sistema bajo agitación continua.
- Finalizado el tiempo destinado a la reacción se desmonta el sistema, y se filtra la solución para separar el catalizador de la fase líquida resultante.
- Con la finalidad de purificar los productos de reacción, se hizo uso de la técnica de cromatografía en columna en conjunto con la cromatografía en capa fina comúnmente llamada TLC, empleando los solventes y/o mezclas de los mismos adecuadas para una buena separación en lo posible.

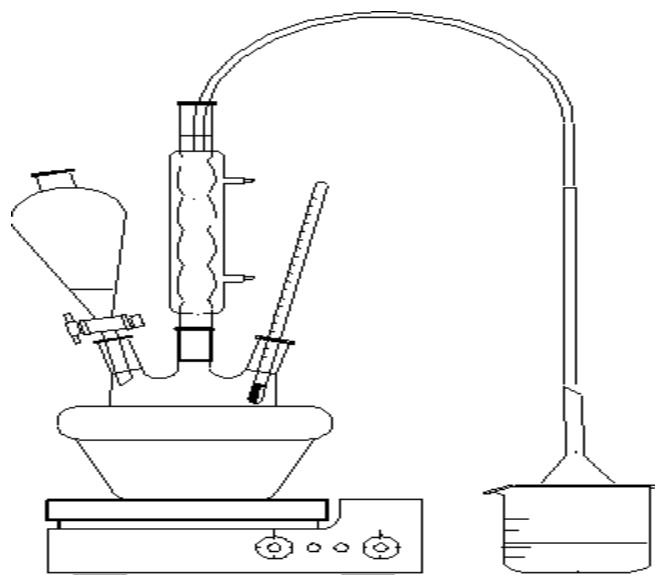


Figura N° 26. Montaje experimental para la bencilación con los sólidos CoSBA-15.

VI.4. Reacción de bencilación sobre el sólido AlCl_3 .

En la siguiente tabla se resumen las condiciones de reacción empleadas en la realización de la reacción de bencilación de los compuestos aromáticos estudiados, sobre el sólido AlCl_3 :

Tabla N° 8. Condiciones de reacción empleadas en la alquilación Friedel-Crafts realizada con el sólido AlCl_3 como catalizador.

Compuesto aromático y cantidad	Cantidad de agente alquilante (mL)	Cantidad de AlCl_3 (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	40	1
Nitrobenceno (10 mL)	3,0	2,0	120	3
Naftaleno* (2g)	3,0	2,0	80	1
8-Hidroxiquinolina* (2g)	1,6	1,7	80	2

*Solvente CS_2 , 25 mL.

Los procedimientos que se llevaron a cabo se tomaron de las referencias [44,45] y/o ligeros cambios que se fueron aplicando a medida que se realizaban todas las

reacciones dependiendo de los inconvenientes o eventualidades observadas. Se describe a continuación el procedimiento general:

- Se coloca el agente alquilante junto con el compuesto aromático (y el solvente según sea el caso) en un balón fondo redondo y se enfría la mezcla en un baño de hielo. Se añade una cierta cantidad de AlCl_3 , se agita bien la mezcla y se mantiene fría. En este paso se espera una reacción vigorosa con producción de HCl (g).
- Al disminuir la producción de HCl (g) se adiciona otra cantidad de AlCl_3 y se continúa agitando por espacio de 10 minutos dentro del baño de hielo esperando la aparición de una sustancia coloreada (producto de adición de AlCl_3).
- Se remueve el balón del baño de hielo y se deja reposar a temperatura ambiente por media hora para luego dejar enfriar de nuevo agregando en el medio de reacción hielo picado, seguido de agua fría con el fin de descomponer el complejo de adición.
- La mezcla se agita bien y se transfiere a un embudo de separación para drenar la capa acuosa. Se lava la capa orgánica con HCl diluido (menos en el caso de la 8-hidroxiquinolina) y luego con agua fría, posteriormente se seca con la ayuda de sulfato de magnesio anhidro hasta clarificar la solución. Finalmente se filtra.
- En el caso del anisol el procedimiento es prácticamente el mismo con la diferencia, en que se añade éste junto con el catalizador al mismo tiempo en el balón y el disulfuro de carbono como solvente, seguido de la adición lenta del agente alquilante y un posterior reflujo suave por 45 min. Pasado este tiempo se deja enfriar y se agrega la mezcla sobre agua fría.
- Posterior a la separación de la fase líquida del catalizador AlCl_3 , los productos de reacción se purificaron al igual que en la reacción heterogénea, empleando la técnica de cromatografía en columna.

En la figura N° 27 se muestra un montaje sencillo el cual fue empleado para llevar a cabo la bencilación con el sólido AlCl_3 .

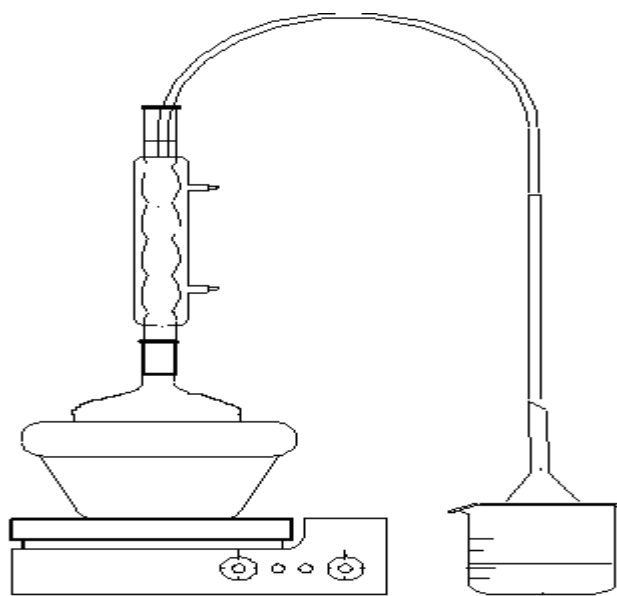


Figura N° 27. Montaje experimental para la bencilación con el sólido AlCl_3 .

VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

VII.1. Caracterización de los catalizadores.

VII.1.1. Análisis termogravimétrico.

En la figura N° 28 se representa el termograma obtenido para el sólido SBA-15 calcinado en donde la línea color verde representa la pérdida de masa en % p/p que sufre la muestra en función de la temperatura y la línea color azul representa la derivada correspondiente. Es posible apreciar que entre 57 y 115 °C aproximadamente ocurre una pérdida de peso de un 2%, y se asigna al agua adsorbida en el sólido, lo cual es corroborado por la línea de la derivada que presenta un máximo entre ese rango de temperatura. Posteriormente, se observa entre 208 y 400 °C una segunda pérdida de peso de un 2%, la cual se asocia a la liberación del copolímero tribloque (surfactante) que quedó remanente después de la primera calcinación del sólido. Con base en estas observaciones se concluyó que los poros del SBA-15 estaban prácticamente libres del surfactante luego de la calcinación y que se podía proceder a la incorporación del sitio activo.

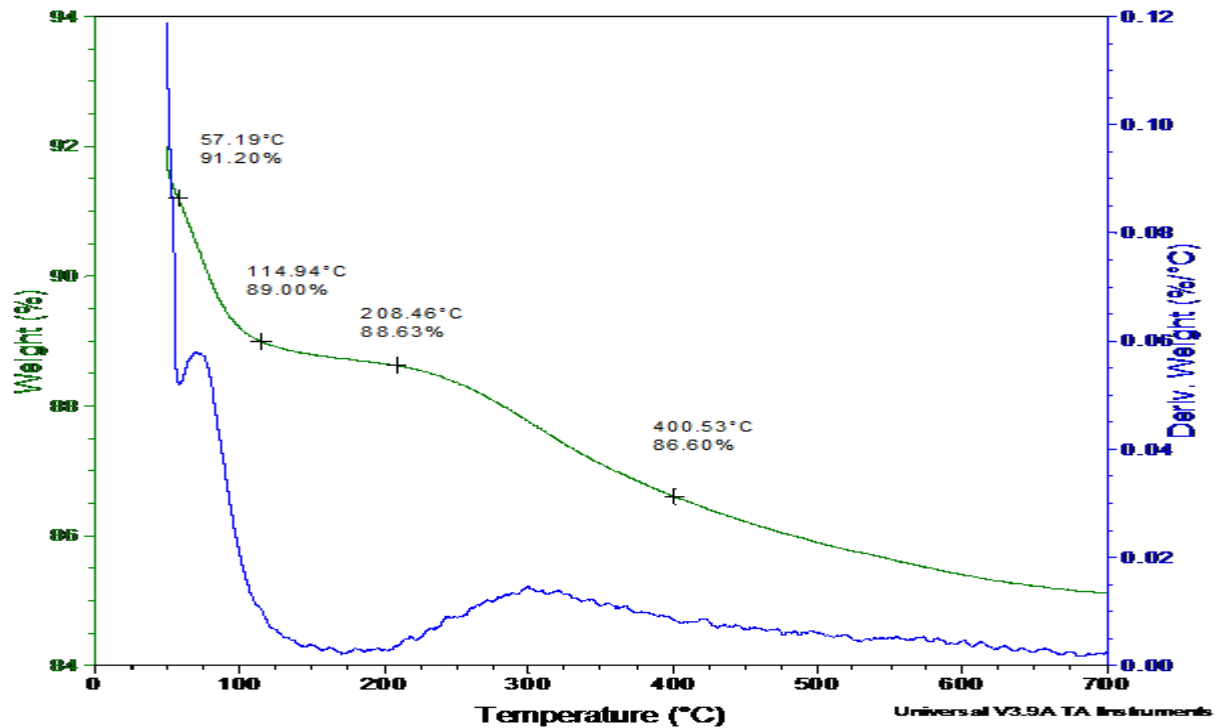


Figura N° 28. Termograma obtenido para el sólido SBA-15 calcinado.

VII.1.2 Análisis químico.

En la tabla N°9 se representan los datos obtenidos mediante el análisis químico de las muestras con cobalto:

Tabla N°9. Valores nominales y experimentales del porcentaje en peso de sitio activo incorporado en la sílice SBA-15.

Sólido	% p/p Co/SiO ₂ (nominal)	% p/p Co/SiO ₂ (experimental)
Co/SBA-15 (impregnación)	15	12,4 ± 0,4
Co/SBA-15 (impregnación)	25	18 ± 1
Co-SBA-15 (síntesis directa)	25	15,9 ± 0,6

Observando los datos de la tabla anterior se puede pensar que para los sólidos preparados mediante impregnación del sitio activo no se logró una incorporación efectiva del mismo (valores experimentales son menores a valores nominales), pero si revisamos el procedimiento experimental que se llevó a cabo para tal fin, [35,36] (página 52 del presente manuscrito) es de notar que en ningún momento se lava el sólido ni se filtra o decanta del solvente al finalizar la síntesis, sino que se deja secar. Es así que la diferencia observada no puede ocurrir por pérdidas por dilución ya sea del cobalto o de la sílice; por lo tanto estos resultados pueden interpretarse como posibles errores experimentales al momento de pesar la masa necesaria de la sal precursora de cobalto o que no se tomó en cuenta la masa que ganan de forma natural los sólidos por adsorción de agua para el momento de realizar el análisis por espectroscopía de absorción atómica.

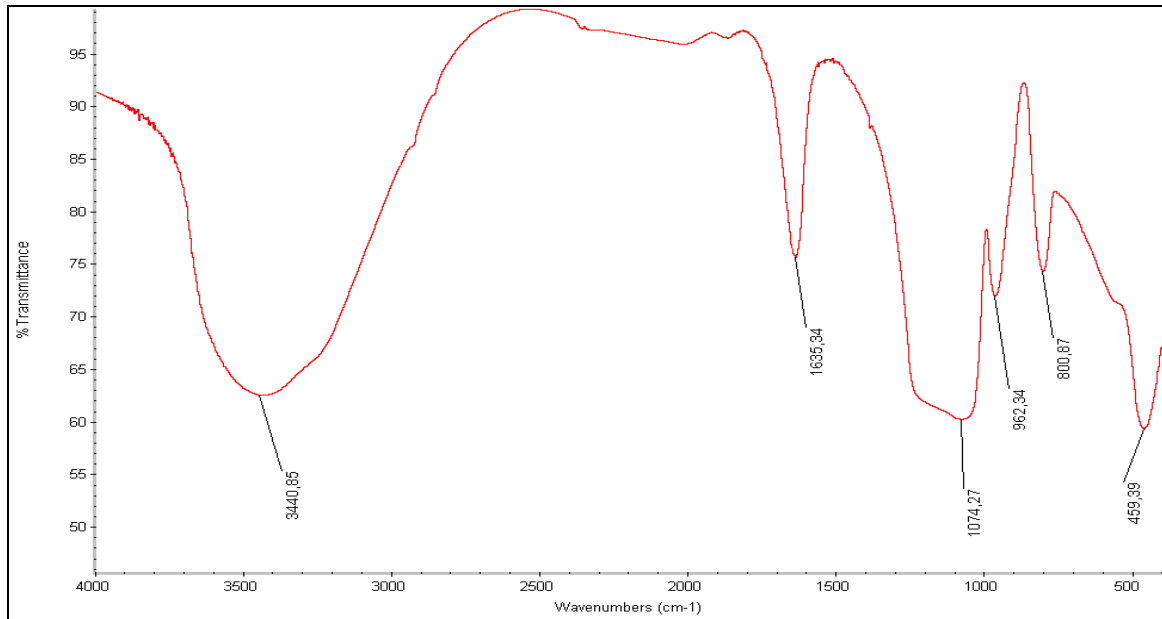
Por otra parte, la diferencia observada para el sólido preparado por síntesis directa, permite también la posibilidad de que parte del metal haya quedado diluido en la fase líquida debido a que en este caso si se realizó una filtración del sólido luego del tiempo envejecimiento del mismo al finalizar el procedimiento de síntesis (ver página 53 del presente manuscrito), y es por ello que se observa un valor experimental de porcentaje de incorporación de cobalto menor al nominal.

VII.1.3. Espectroscopía Infrarroja.

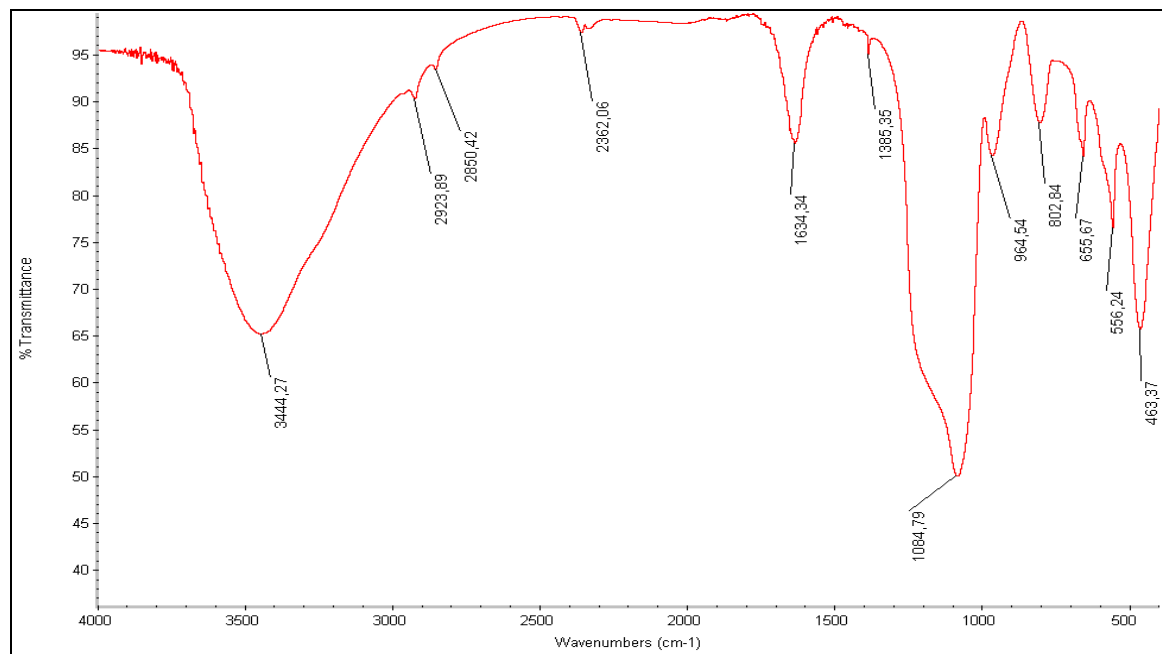
Uno de los métodos empleados para caracterizar muestras de una forma cualitativa es el análisis mediante espectroscopía infrarroja. Se le aplicó al sólido SBA-15 calcinado para observar las bandas de absorción características de este sólido así como también a los sólidos CoSBA-15 para corroborar que se mantuviesen dichas bandas y/o apareciesen otras posibles asociadas a enlaces formados con el metal. Los espectros se muestran a continuación:

Figura N° 29. Espectros de infrarrojo de los sólidos preparados.

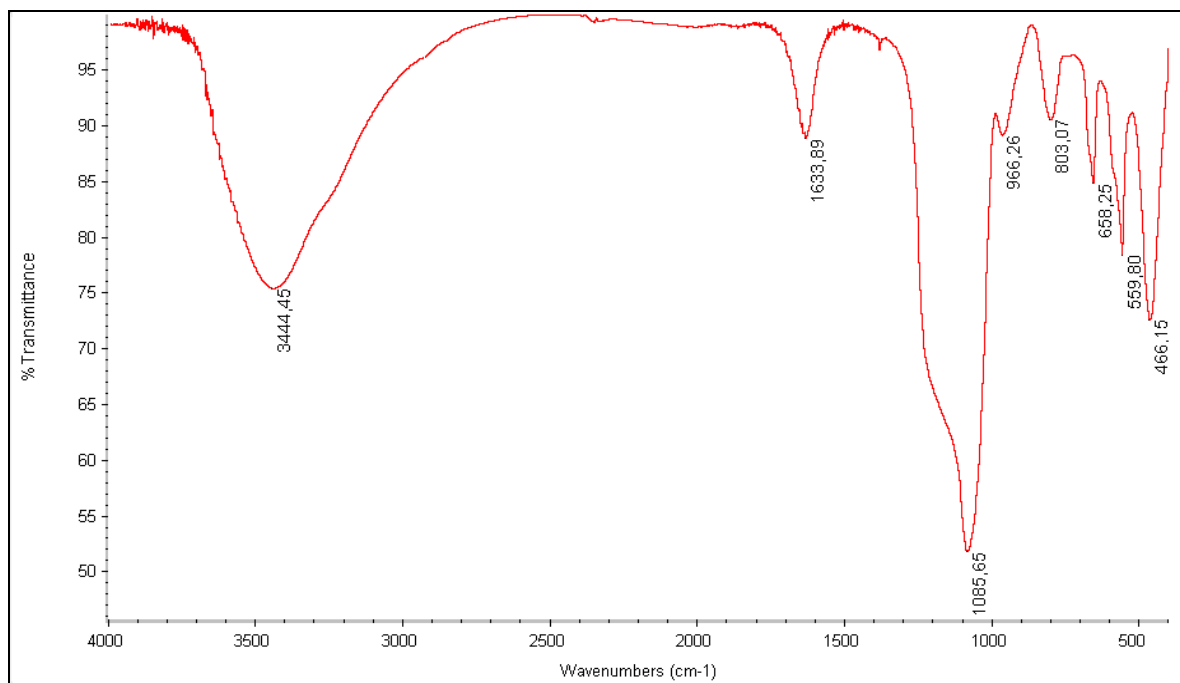
A) Sílice mesoporosa SBA-15 calcinada.



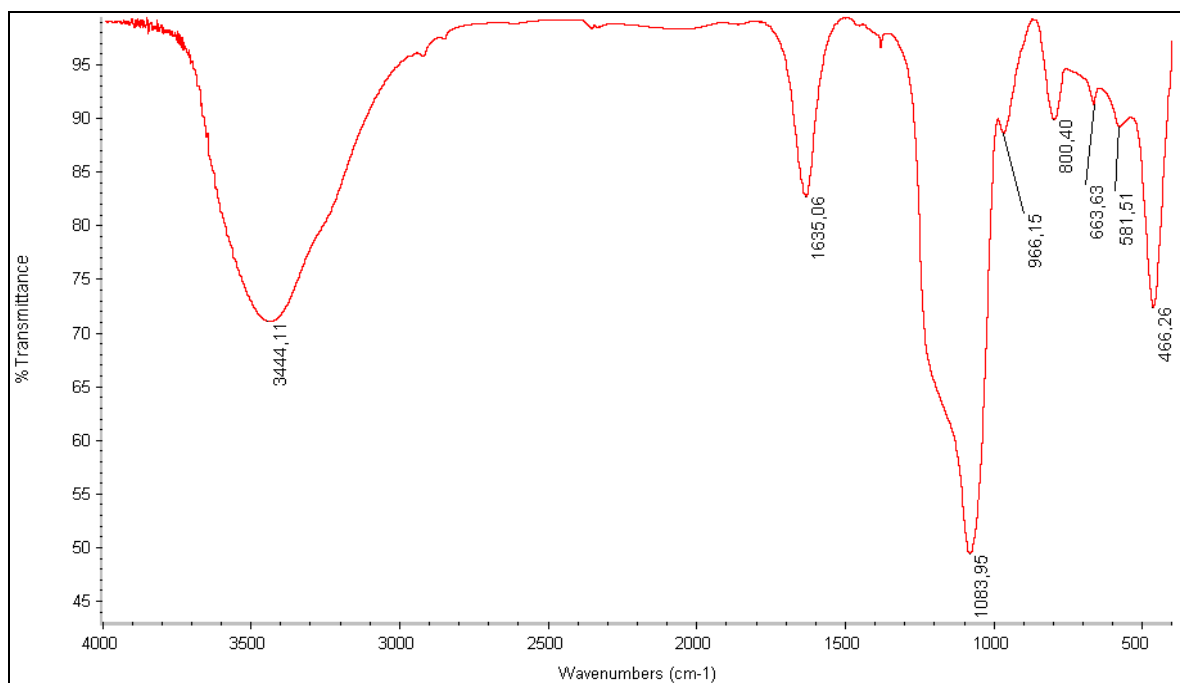
B) Sólido 15% Co/SBA-15.



C) Sólido 25% Co/SBA-15.



D) Sólido 25%Co-SBA-15.



En la figura N° 29-A se muestra el espectro de infrarrojo del sólido mesoporoso SBA-15, y, en las figuras 29-B, C y D son representados los espectros de los sólidos preparados mediante impregnación al 15% Co/SBA-15, 25% Co/SBA-15 y el sólido 25% Co-SBA-15 preparado por síntesis directa respectivamente. En las mismas se pueden apreciar las bandas características correspondientes a vibraciones de enlace en la estructura. El pico de absorción ubicado cerca de los 3400 cm^{-1} se atribuye a la vibración de enlace de grupos silanoles libres (Si-OH), los ubicados cerca de 1080 cm^{-1} y 965 cm^{-1} se deben a los estiramientos simétricos y asimétricos de los grupos Si-O-Si, mientras que los picos a aproximadamente 800 cm^{-1} y 460 cm^{-1} son asociados a los estados de torsión y balanceo de los mismos. El pico alrededor de 1635 cm^{-1} se debe a la absorción por agua [40,42,43,46,47].

Al intercambiar con Co, dos bandas adicionales cercanas a 680 cm^{-1} y 560 cm^{-1} aparecen en el espectro las cuales se asignan a las vibraciones del enlace Co-O en la red del óxido de Co [48]. La asignación de la banda cercana a 960 cm^{-1} es controversial ya que podría asignarse tanto a la vibración de alargamiento del enlace Si-OH como al enlace Si-O.

Un ligero decrecimiento en intensidad se observa en la banda a 960 cm^{-1} una vez intercambiado el sólido SBA-15 con Co. Algunos autores lo asignan a la existencia de una fuerte interacción entre el soporte de Si y las especies de óxido de Co introducido [49].

VII.1.4. Difracción de Rayos X.

Para los sólidos SBA-15 y CoSBA-15 sintetizados se observaron patrones de difracción de rayos X típicos de una simetría hexagonal de poros cilíndricos, como se muestra a continuación:

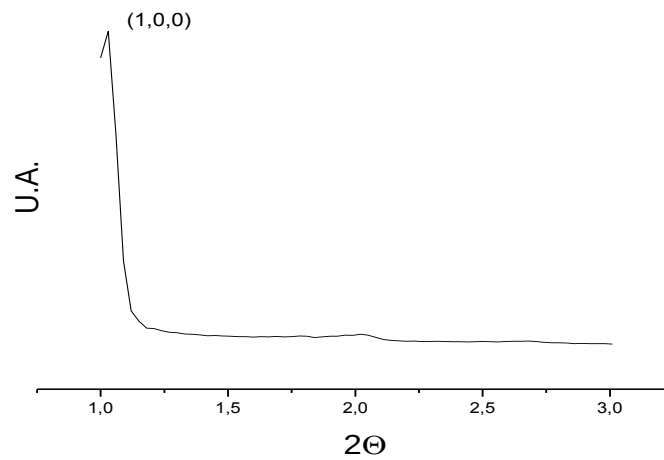


Figura N° 30. Patrón de difracción de rayos X del SBA-15 calcinado.

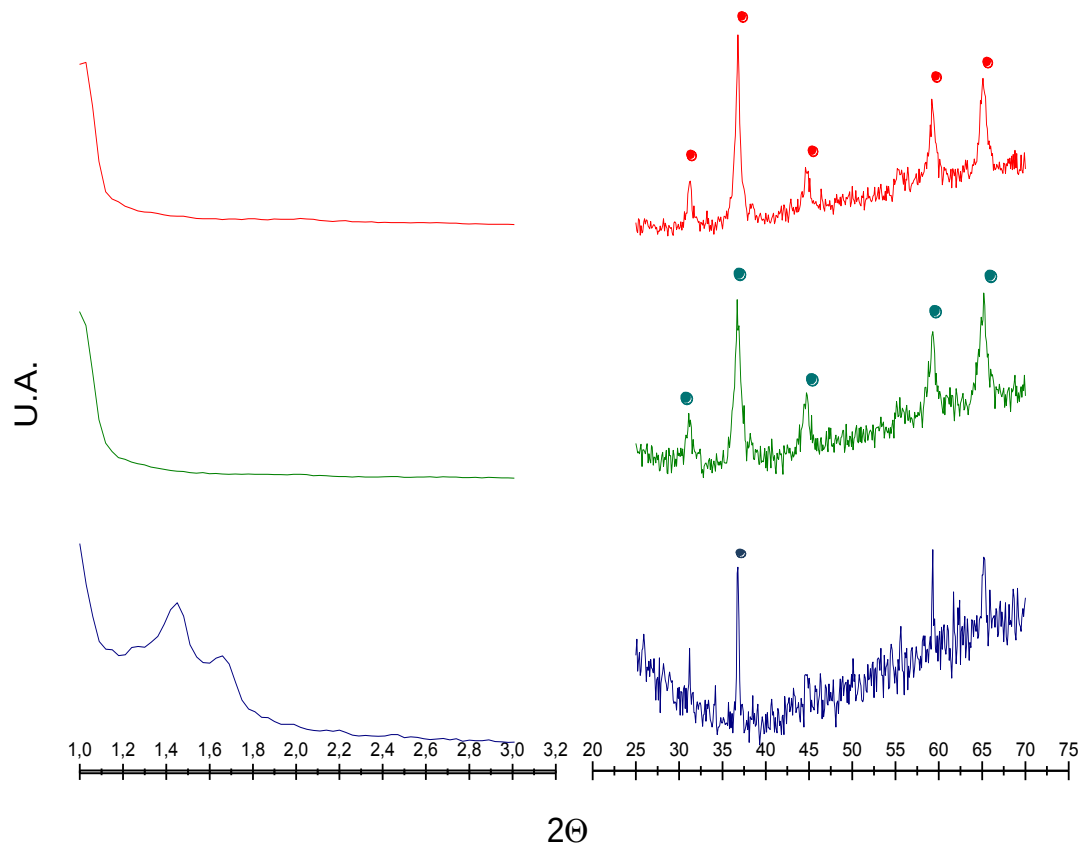


Figura N° 31. Espectros de difracción de rayos X de los sólidos: **15% Co/SBA-15 (impregnación)**, **25% Co/SBA-15 (impregnación)** y **25% Co-SBA-15 (síntesis directa)**. En los dos primeros patrones se señalan los picos de difracción a $2\theta = 31,1$; $36,8$; $44,6$; $59,2$ y $65,0$.

En la figura 30 se puede apreciar el patrón de difracción de rayos X a ángulos bajos para el sólido SBA-15 sintetizado, el cual es comparable al de la figura N° 25, página 60, referencia [36]. Se puede observar para ambas figuras el mismo patrón de difracción, típico de las estructuras hexagonales, en donde el primer pico, intenso, aparece cercano a $2\theta = 1$, y representa la distancia interplanar $d(1,0,0)$; posteriormente si se realizara una ampliación entre $1,3 \leq 2\theta \leq 2$ se podrían observar los picos

correspondientes a las distancias interplanares $d(1,1,0)$ y $d(2,0,0)$, lo que indica un sólido con buen ordenamiento. Cabe destacar que el SBA-15 no es un sólido cristalino sino más bien amorfo, pero la periodicidad asociada a su buen ordenamiento espacial de poros cilíndricos es la que arroja el patrón de difracción a ángulos bajos [23].

En la figura N° 31 se representan los patrones de difracción de los sólidos Co/SBA-15 incorporados con cobalto mediante impregnación, podemos notar a ángulos bajos el patrón característico de la sílice SBA-15, lo que indica que la estructura porosa ordenada no se destruyó durante el proceso de incorporación del sitio activo Co. Sin embargo, se puede observar un ligero decrecimiento en la intensidad del pico (1,0,0). Esto se podría deber a una menor diferencia entre la densidad de la pared del poro y el volumen del mismo, lo cual probablemente lo provoca la deposición de óxidos de Co dentro del poro. Entre $20 \leq 2\theta \leq 70$ se aprecia el patrón de difracción correspondiente a la fase cristalina de α -espinela de Co_3O_4 , con picos característicos a aproximadamente $2\theta = 31,1; 36,8; 44,6; 59,2$ y $65,0$ [35,36,50].

En la figura N° 31 también se representa el patrón de DRX para el sólido preparado mediante síntesis directa. Dicho patrón a ángulos bajos no es similar al reportado para los tamices moleculares mesoporosos tipo SBA-15 (figura N° 25). Una posible explicación a esto es que a través del método de síntesis directa se obtuvo el sólido morfológicamente menos ordenado (en comparación con los catalizadores sintetizados mediante impregnación) o a la existencia de material proveniente de la síntesis que no hayan sido eliminados totalmente durante la calcinación y que permanecen en el sólido, ocupando cierto volumen, lo que a su vez desmejora la intensidad o armonía de la señal del difractograma, por efecto de elementos dispersantes de la radiación de Cu-K α . Observando el patrón de difracción entre $20 \leq 2\theta \leq 70$, se nota sólo el pico principal que se asoma entre el ruido instrumental en aproximadamente $36,7$, lo cual se podría atribuir a que la gran mayoría de las partículas

de cobalto se incorporaron dentro de las paredes internas del SBA-15 y no de manera superficial o a la existencia de nanopartículas de Co finamente dispersas, lo cual genera bajas o ninguna señal de la fase de espinela de Co_3O_4 .

En la tabla N° 10 (página 86), junto con las propiedades texturales de los sólidos, se muestra el valor promedio del diámetro de las partículas de la fase α -espinela de Co_3O_4 calculado a partir de la ecuación de Scherrer (6) [39]. Cabe destacar que esta ecuación no determina de forma exacta el tamaño de dichas partículas soportadas en los catalizadores pero ofrece un valor estimado permitiendo hacer comparaciones y otros análisis.

Debido a que las reacciones de Friedel-Crafts que se llevaron a cabo se realizaron por triplicado, se hizo necesario reutilizar los catalizadores al menos dos veces: Es por ello que los mismos se calcinaron nuevamente a 520 °C por 5 horas con el fin de volverlos a activar y de eliminar cualquier impureza atrapada durante las reacciones previas. Para confirmar que su estructura porosa ordenada característica se mantenía tras las calcinaciones sucesivas, se le tomaron nuevamente patrones de DRX, los cuales se muestran a continuación en las figuras N° 32-A y 32-B.

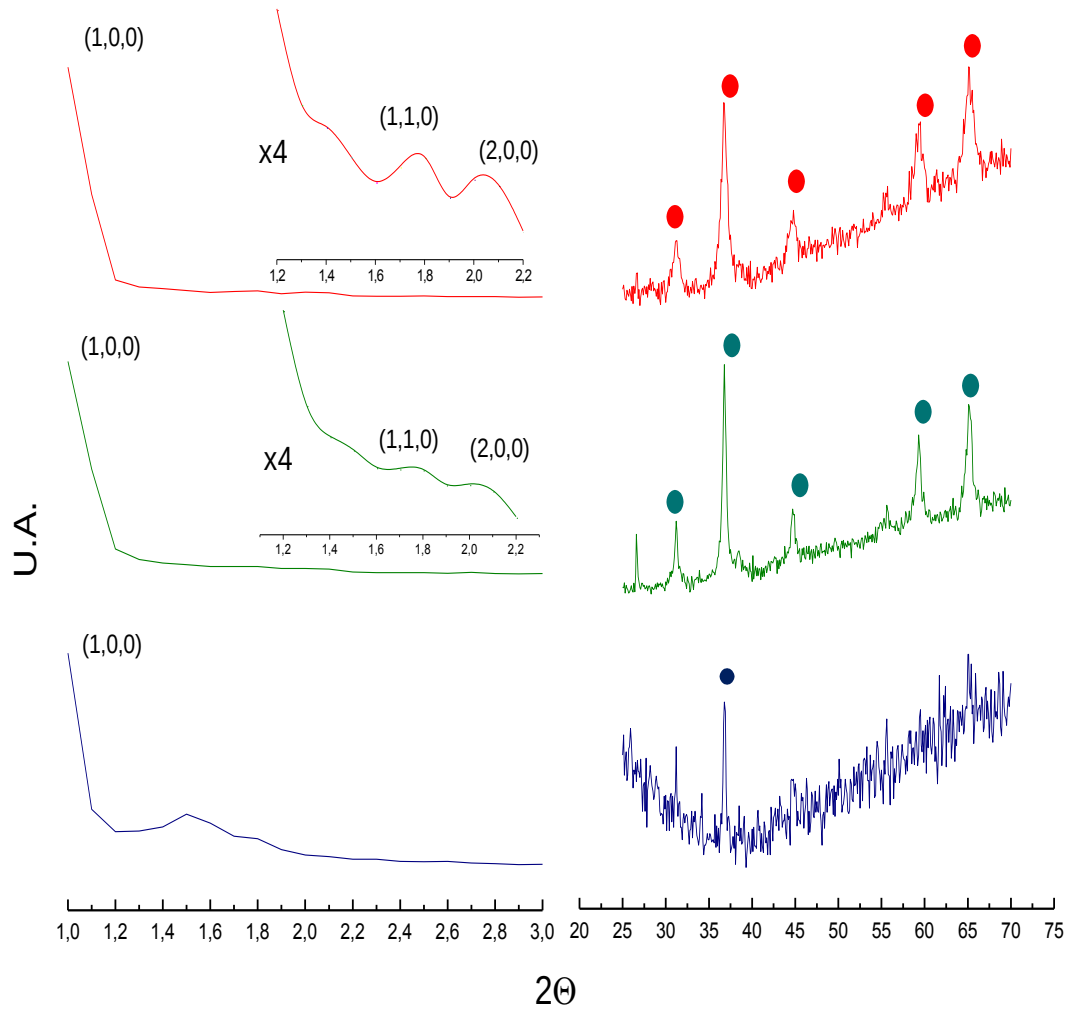


Figura N° 32-A. Patrones de DRX de los sólidos CoSBA-15 al ser calcinados por segunda vez para un segundo uso: 15% Co/SBA-15 (impregnación), 25% Co/SBA-15 (impregnación) y 25% Co-SBA-15 (síntesis directa).

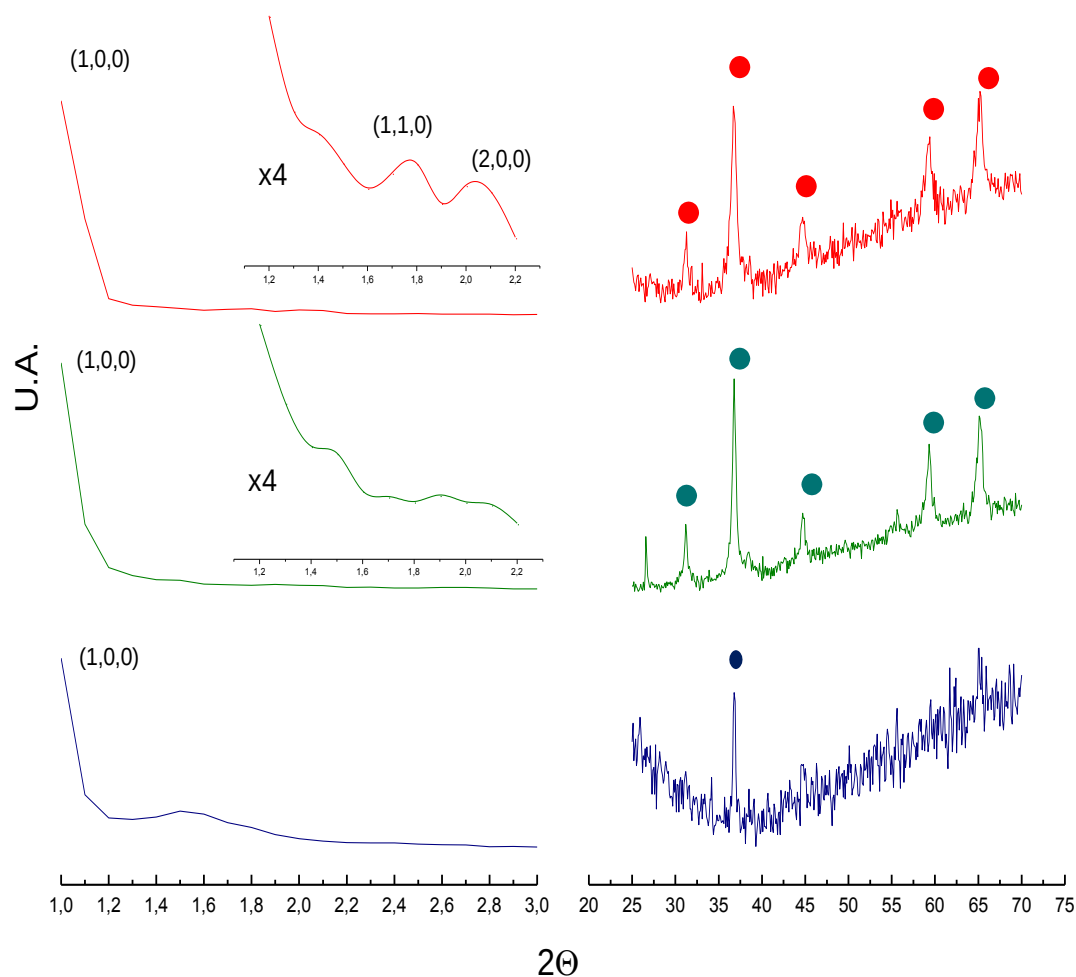


Figura N° 32-B. Patrones de DRX de los sólidos CoSBA-15 calcinados por tercera vez para un tercer uso: 15% Co/SBA-15 (impregnación), 25% Co/SBA-15 (impregnación) y 25% Co-SBA-15 (síntesis directa).

Como se puede observar en las figuras N° 32-A y 32-B, los patrones de DRX para todos los sólidos no muestran grandes diferencias inclusive con un tercer tratamiento térmico, evidenciándose con ello que el soporte SBA-15 es estable a altas temperaturas y como catalizador resulta rentable ya que puede ser reutilizado, debido a que la estructura morfológicamente ordenada no se ve fuertemente afectada. Sin embargo,

podemos notar a ángulos bajos que los sólidos calcinados por segunda vez mejoran la línea del patrón de difracción. Mediante una ampliación de la línea entre $1,3 \leq 2\theta \leq 2$ se puede observar, la aparición de los dos pequeños picos pertenecientes a las distancias interplanares $d(1,1,0)$ y $d(2,0,0)$ típicas del sólido SBA-15 [23], los cuales no se pudieron apreciar en los patrones de difracción de la figura N° 31. Esto podría indicar, que aun después de la primera calcinación todavía existían pequeñas cantidades del copolímero remanente dentro de la estructura, lo cual podría hacer que la radiación se dispersara y dichos picos no se apreciaran bien en el patrón. Una excepción es el patrón del sólido 25% Co/SBA-15 a ángulos bajos, ya que luego de la segunda calcinación se observan los picos antes mencionados pero muy levemente, pero luego de la tercera calcinación no se pueden apreciar, es decir, que para este sólido en particular la tercera calcinación fue factor de una modificación parcial de la estructura porosa ordenada.

En cuanto al sólido 25% Co-SBA-15, preparado mediante síntesis directa, se puede apreciar una mejoría del patrón de DRX a ángulos bajos, lo cual se podría atribuir a la desincorporación de materiales que se encontraban dentro de la estructura, luego de las calcinaciones.

Finalmente, los patrones de DRX entre $25 \leq 2\theta \leq 70$ para todos los sólidos se mantiene prácticamente invariables, al compararlos con los de la figura N° 31, lo que indica la presencia de la fase activa, en este caso la α -espinela de Co_3O_4 en los casos correspondientes.

VII.1.5. Isotermas de adsorción y distribución de tamaño de poro.

En la figura N° 33 se representan las isotermas de adsorción junto con el gráfico de distribución de tamaño de poro obtenidos para todos los sólidos sintetizados:

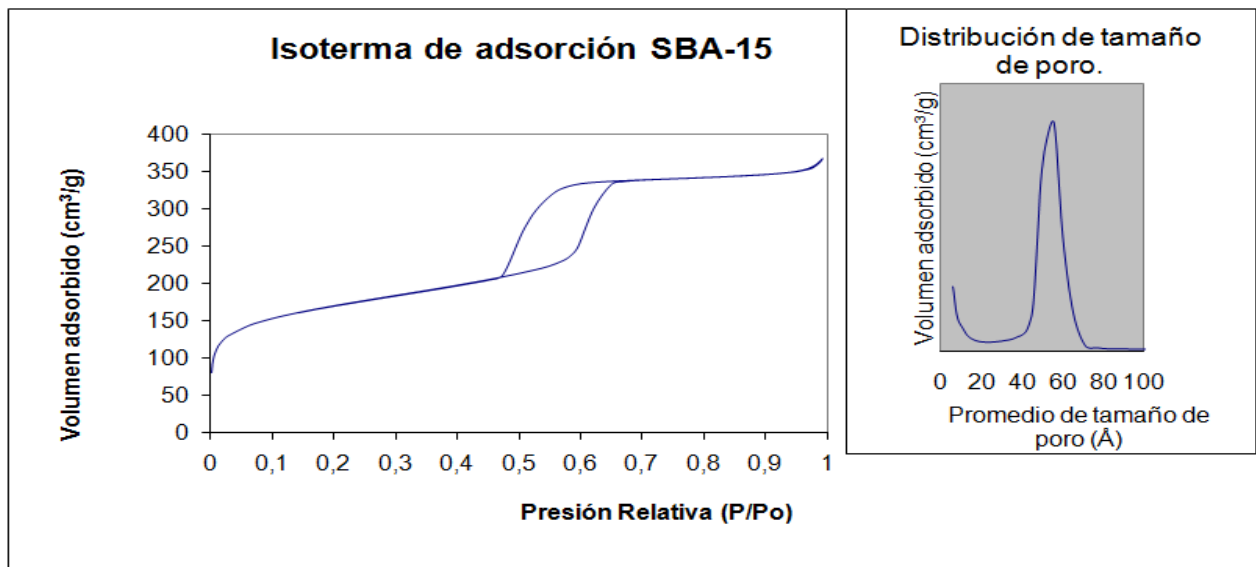


Figura N° 33-A

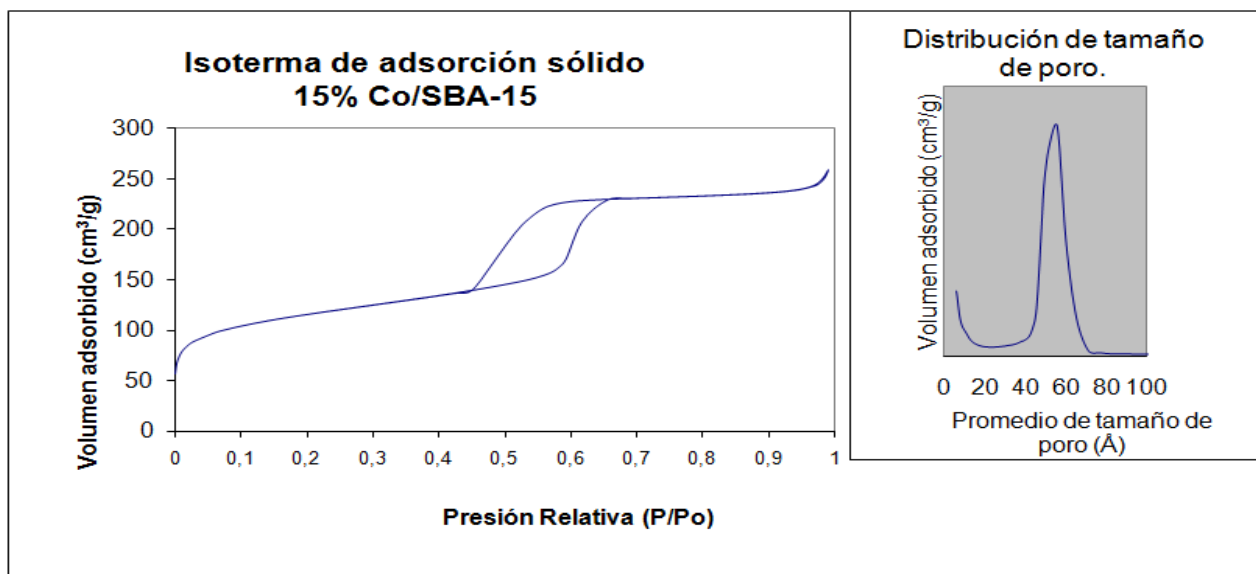


Figura N° 33-B

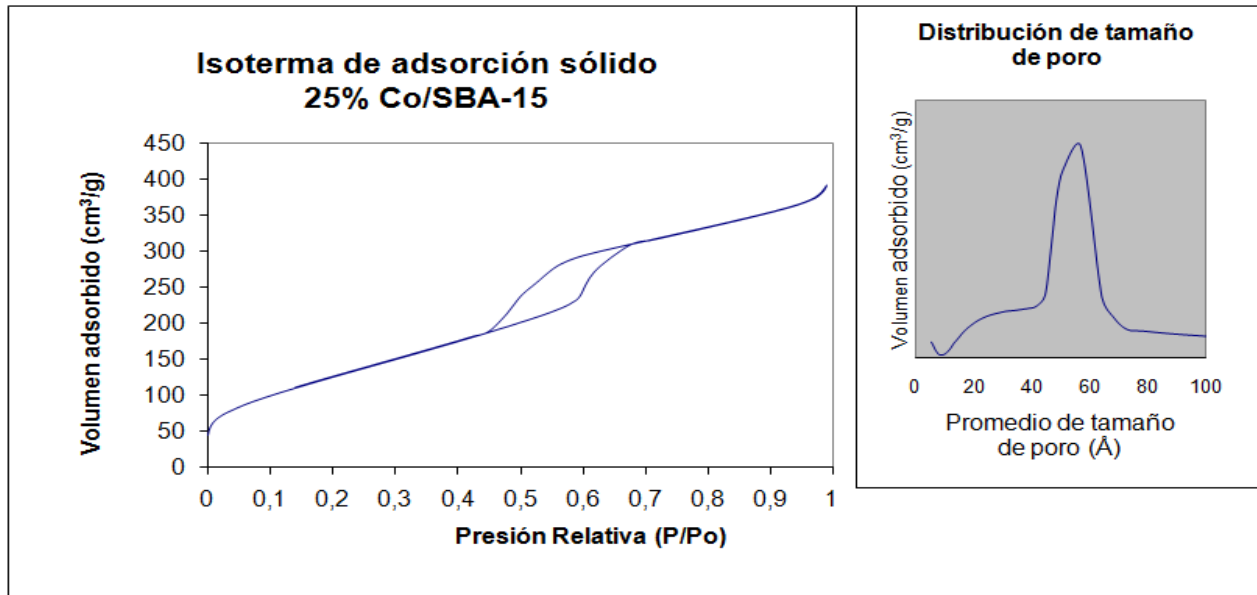


Figura N° 33-C

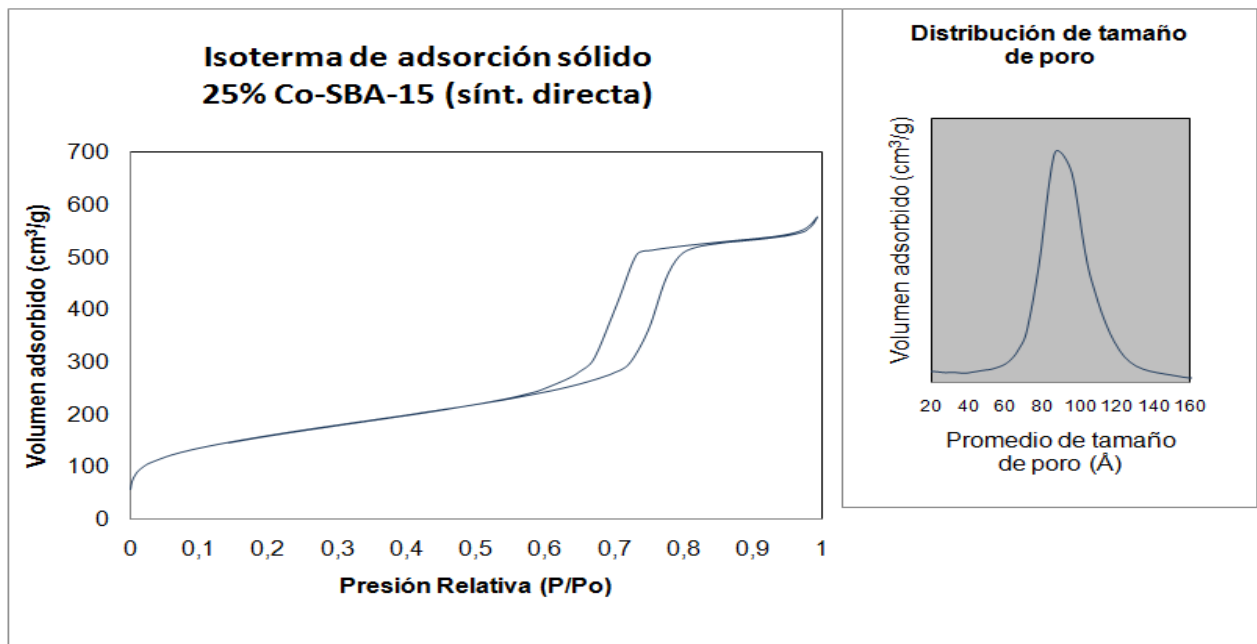


Figura N° 33-D.

Figura N°33. Isotermas de adsorción (izquierda) y distribución de tamaño del poro (derecha) para todos los sólidos sintetizados: A: SBA-15, B: 15%Co/SBA-15 (impregnación), C: 25%Co/SBA-15 (impregnación) y D: 25%Co-SBA-15 (síntesis directa).

Se observa para el sólido SBA-15 una isoterma de adsorción tipo IV, según la clasificación IUPAC, con presencia de histéresis, característica de los sólidos mesoporosos [39], a presiones relativas bajas, $P/P_0 < 0,2$ se observa además un apreciable volumen adsorbido, lo que indica el llenado de microporos y a presiones relativamente elevadas, $P/P_0 > 0,7$ se observa en la forma de la isoterma que el volumen adsorbido es constante, lo que indica ausencia de macroporos como comparado a la isoterma tipo II. Observamos también una distribución de tamaño de poros estrecha, alrededor de 50 Å, confirmando un buen arreglo poroso.

Con la incorporación de 15% de Co vía post-síntesis (figura N° 33-B), la isoterma se mantiene prácticamente invariable al igual que la estrechez de tamaño de poros, lo que indica que la estructura morfológicamente ordenada del SBA-15 se mantiene, pero es de notar que con la incorporación de un 25% del metal, la isoterma correspondiente se deforma (figura N° 33-C) y si observamos el gráfico de distribución de tamaño de poros vemos que hay una señal pequeña antes del máximo principal, lo cual indica que hay poros de menor tamaño. Esto probablemente se deba a que la carga de metal ya es lo suficientemente alta como para realizar un bloqueo parcial de los poros por deposición de las partículas de Co dentro de los mismos y por eso cuando el adsorbato (gas nitrógeno) pasa por los poros durante el llenado ocupa un espacio menor.

Para el sólido con un 25% de cobalto incorporado mediante síntesis directa también se observa una isoterma de adsorción característica tipo IV y una distribución de tamaños de poros un poco más amplia alrededor de 86 Å (Figura N° 33-D). Aunque estos datos de morfología ordenada pueden contradecir los datos observados por el patrón de difracción de rayos X correspondiente (en donde no se observó un patrón bien definido para morfologías mesoporosas ordenadas a ángulos bajos), lo mismo se puede deber a que el proceso de calcinación no fue suficiente para expulsar todo el

surfactante empleado durante la síntesis, y éste afectaría la difracción al momento de realizar el análisis. Comparando la isoterma de adsorción de este sólido con las de los sólidos preparados mediante impregnación, se observa que la inflexión de la curva correspondiente a la condensación capilar (rango entre 0,5-0,8) dentro de los poros uniformes se desplaza a presiones relativas (P/P_0) más altas, hecho que es atribuible a que el diámetro de poro es mayor [31], lo cual se puede corroborar en los datos plasmados en la tabla N° 10.

En la tabla N° 10 se muestran los datos de las propiedades texturales obtenidas a partir de los análisis de difracción de rayos X y la adsorción física de nitrógeno:

Tabla N° 10. Propiedades texturales de los catalizadores sintetizados.

Sólido	Área BET (m^2/g)	Diámetro de poro (Å)	Volumen de poro (cm^3/g)	Volumen de microporo (cm^3/g)	Espesor de la pared de poro (Å)	Diámetro promedio de Co_3O_4 (Å)
SBA-15	594,39	43,8396	0,522277	0,123029	55,12	----
15% Co/SBA-15 (impregnación)	476,95	42,0024	0,371042	0,083260	56,95	154
25% Co/SBA-15 (impregnación)	410,21	41,7703	0,331586	0,038117	---	127
25% Co-SBA-15 (síntesis directa)	558,74	62,3285	0,919166	0,072755	---	----

Es posible notar en la tabla anterior que los valores de diámetro y volumen de poro presentados corresponden o están en los rangos ya reportados en la literatura [23]. El valor de área BET para el sólido SBA-15 si está por debajo de los valores reportados por el método de síntesis empleado, lo mismo se debe a agentes externos que disminuyan el área superficial, como por ejemplo restos de surfactante. Sin embargo el área superficial exhibida por el SBA-15 es un valor relativamente alto, el cual favorece una mayor dispersión de los sitios activos. El diámetro de poro es acorde con los valores que se obtienen con las condiciones del método de preparación empleado (temperatura 40 °C) y un buen espesor de pared, que hace que el sólido sea capaz de soportar tratamientos hidrotérmicos fuertes. Cabe destacar que no se colocan los valores del espesor de pared para todos los sólidos debido a que como dependen del valor de la distancia interplanar del primer pico de difracción de rayos X el cual aparece cercano a $2\theta = 1$ y que el rango de medida del equipo barre desde ese número, la mayoría de los sólidos presentaron valores por debajo del límite, impidiendo el cálculo correspondiente.

También se aprecia que a medida que el porcentaje de incorporación del metal es mayor, decrecen los valores de área superficial, diámetro y volumen de poro, lo cual es lógico ya que las partículas de cobalto ocuparan un determinado espacio dentro de los poros y hasta llegan a producir un bloqueo parcial de los mismos trayendo como consecuencia una disminución del valor de las propiedades ya descritas. En los sólidos impregnados post-síntesis, dichas partículas de cobalto se encuentran presentes como óxido Co_3O_4 depositadas sobre la superficie porosa (lo cual fue corroborado con el patrón de difracción de rayos X) y mayoritariamente sobre la superficie externa e interna de los poros durante la síntesis.

En cuanto al sólido preparado por síntesis directa, notamos también un valor de área superficial más cercano al del SBA-15, aunque los valores de diámetro y volumen

de poro son mayores que para los demás sólidos ya descritos, lo mismo puede deberse al método de síntesis, es decir, podría deberse a las interacciones físicas a nivel del contacto de micelas del surfactante con la sílica, en donde la formación de especies de Co influya de tal modo que altere de alguna manera la formación de los poros cilíndricos.

Finalmente, en la tabla anterior se colocaron los valores del tamaño medio de partículas de óxido de cobalto para los sólidos preparados por impregnación, debido a que los mismos presentaron patrones de difracción de rayos X bien definidos señalando la presencia de dicho óxido. Se observa que en ambos casos el tamaño medio de las partículas es superior al tamaño de los poros, lo que indica que gran parte del cobalto se encontrará mayoritariamente sobre la superficie externa del soporte [50].

VII.1.6. Reducción a Temperatura Programada (RTP).

La figura N° 34 muestra los perfiles de RTP obtenidos para los tres sólidos SBA-15 con cobalto incorporado. Para los sólidos 15 y 25% Co/SBA-15, preparados mediante impregnación de Co, se pueden observar picos de reducción similares y relativamente bien resueltos entre 170 - 800 °C. El primer pico pequeño que aparece a baja temperatura (cerca de 170 °C) puede deberse a la reducción de especies de cobalto depositadas sobre la superficie externa de los sólidos, las cuales están más expuestas al gas reductor y que tienen muy poca interacción con el soporte. Seguidamente se aprecia otro pico de reducción entre 250-350 °C atribuido a la reducción en dos pasos del Co_3O_4 a cobalto metálico vía CoO como intermediario ($\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$). Un tercer pico más intenso y a temperatura más alta, entre 600 y 800 °C sugiere la reducción de especies de cobalto interaccionando más fuertemente con el soporte, probablemente las de menor tamaño confinadas en el interior de los canales. La anchura de este pico (mayor consumo de H_2) sugiere que estas especies

de cobalto presentan diferentes grados de interacción con el soporte SBA-15, lo que requiere un mayor consumo del gas reductor, probablemente especies de silicatos de cobalto, CoSiO_4 , reducibles sólo por encima de 600 °C. Resultados similares fueron obtenidos en las referencias [50,51].

El perfil de reducción del sólido preparado por síntesis directa difiere un poco de los anteriores ya que esta vez se pueden apreciar sólo dos picos de reducción. Debido a que con el método de preparación empleado el sitio activo se incorpora mayoritariamente dentro de la pared de los canales de manera relativamente homogénea y no en la superficie externa [19,31] no observamos un pico a temperatura baja (< 200 °C) asociado a la reducción de especies de Co expuestas en la superficie del sólido como en el caso de los sólidos preparados mediante impregnación. El primer pico que aparece entre 400-450 °C se debe a la reducción sucesiva de especies de Co desde el estado de oxidación 3+ pasando por 2+ hasta 0 ($\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$) [50,51]. El segundo pico entre 600 y 650 °C sugiere la reducción de las especies de Co cuya interacción con el soporte es muy fuerte. Ambos picos aparecen desplazados a mayores temperaturas si se comparan con los obtenidos para los sólidos impregnados, indicando que la mayoría de las especies de Co mantienen una fuerte interacción con el soporte SBA-15. Esto es un resultado lógico dado que en este sólido el Co se introdujo al SBA-15 durante la síntesis del mismo.

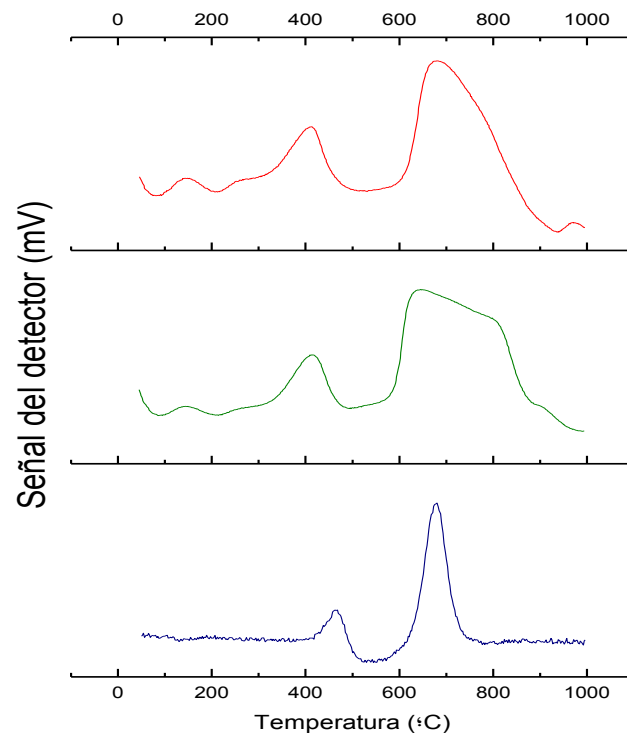


Figura N° 34. Perfiles de RTP de los sólidos CoSBA-15: 15%Co/SBA-15 (impregnación), 25%Co/SBA-15 (impregnación) y 25%Co-SBA-15 (síntesis directa).

VII.2. Pruebas Catalíticas.

VII.2.1. Reacción de bencilación sobre los sólidos CoSBA-15.

Con la finalidad de evaluar el desempeño catalítico de los sólidos CoSBA-15, se llevaron a cabo reacciones de alquilación Friedel-Crafts de seis compuestos aromáticos (benceno, tolueno, anisol, nitrobenceno, naftaleno y 8-hidroxiquinolina), a través del procedimiento experimental ya descrito en el punto VI.3. Antes de las pruebas catalíticas, se realizó una reacción de alquilación empleando como catalizador la sílice SBA-15 sin metal incorporado con la finalidad de observar si existía alguna actividad del soporte como tal. En esta prueba se pudo constatar la no actividad del SBA-15. Una vez realizada esta prueba, se procedió a llevar a cabo la reacción de alquilación con los sólidos CoSBA-15, las cuales se describen a continuación.

VII.2.1.1. Rendimiento de las reacciones.

En el anexo N°1 se muestran los datos de rendimiento hacia los productos de reacción obtenidos al llevar a cabo las reacciones de alquilación de los seis sustratos aromáticos con los tres sólidos CoSBA-15. A continuación se muestra un gráfico representativo del rendimiento de las reacciones de bencilación para cada uno de los sustratos aromáticos estudiados:

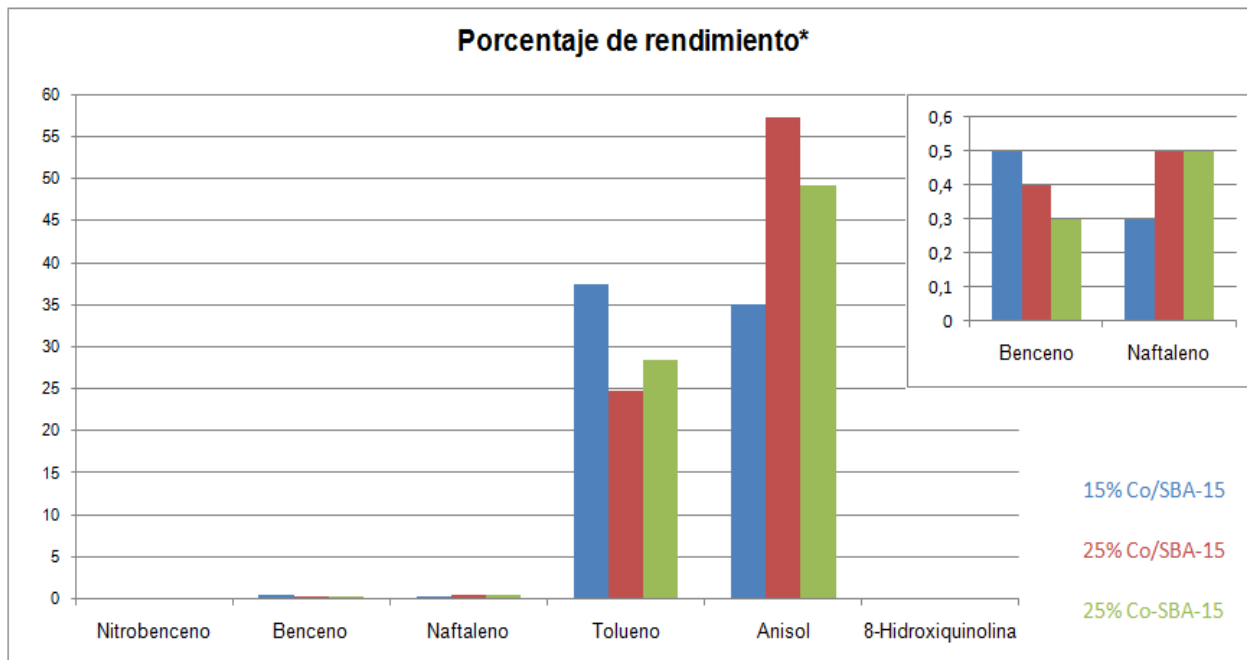


Figura N° 35. Representación gráfica del porcentaje de rendimiento de la bencilación de los seis sustratos aromáticos empleados sobre los sólidos CoSBA-15. *Datos graficados mediante la primera réplica realizada.

Como se puede observar en la figura N° 35, para todos los catalizadores CoSBA-15 existe una tendencia general a un mayor rendimiento hacia los productos de sustitución electrofílica aromática con los sustratos aromáticos activados anisol y tolueno (los productos de muestran más adelante). Es de apreciar que para los sustratos como el naftaleno, medianamente activado y el benceno, el porcentaje de rendimiento disminuye dramáticamente mientras que el nitrobenceno no reacciona. Esta tendencia es la esperada para dichos compuestos frente a la sustitución electrofílica aromática (SEA) [1-4]. Para la 8-hidroxiquinolina, tampoco se obtuvo producto de reacción a pesar que uno de los anillos de la molécula está activado.

Ahora bien, aunque la tendencia general de orden de reacción nombrada anteriormente se cumple; es posible observar en el gráfico anterior pequeñas variantes

en el orden de reacción, como es en el caso de las reacciones que se llevan a cabo con el sólido 15% Co/SBA-15, en donde se obtuvo un rendimiento ligeramente mayor con el tolueno que con el anisol, lo cual podría atribuirse a un error experimental o a que la reacción con el anisol demanda la presencia de un mayor número de sitios activos o una distancia específica de éstos para poder realizar una mejor conversión.

VII.2.1.1. Reusabilidad de los catalizadores.

En la figura N° 36 se muestran las gráficas de porcentaje de rendimiento vs. número de réplica para los catalizadores sintetizados con Co. Estas gráficas permiten visualizar la posibilidad de uso del catalizador varias veces en la reacción y nos permiten además ver la estabilidad de éstos con el tiempo. En la gráfica se ilustran dichos parámetros para los tres sólidos CoSBA-15 hasta un tercer uso. Los mismos se realizaron en base a las dos reacciones con mayor rendimiento.

Como se puede observar en la figura N° 36, ocurre una desactivación parcial leve de los catalizadores en la mayoría de los casos a medida que se van empleando en las reacciones de alquilación. Lo mismo puede atribuirse a una “dilución” o desprendimiento del sitio activo del soporte hacia la fase líquida, lo cual es conocido como “leaching” [52]. Sin embargo, como podemos observar, esta desactivación no es tan drástica lo que indica que los catalizadores son relativamente estables bajo las condiciones de reacción empleadas. Esto le otorga a los catalizadores sintetizados una gran utilidad práctica y económica si se comparan con los catalizadores en medio homogéneo, los cuales deben ser desechados al finalizar una reacción.

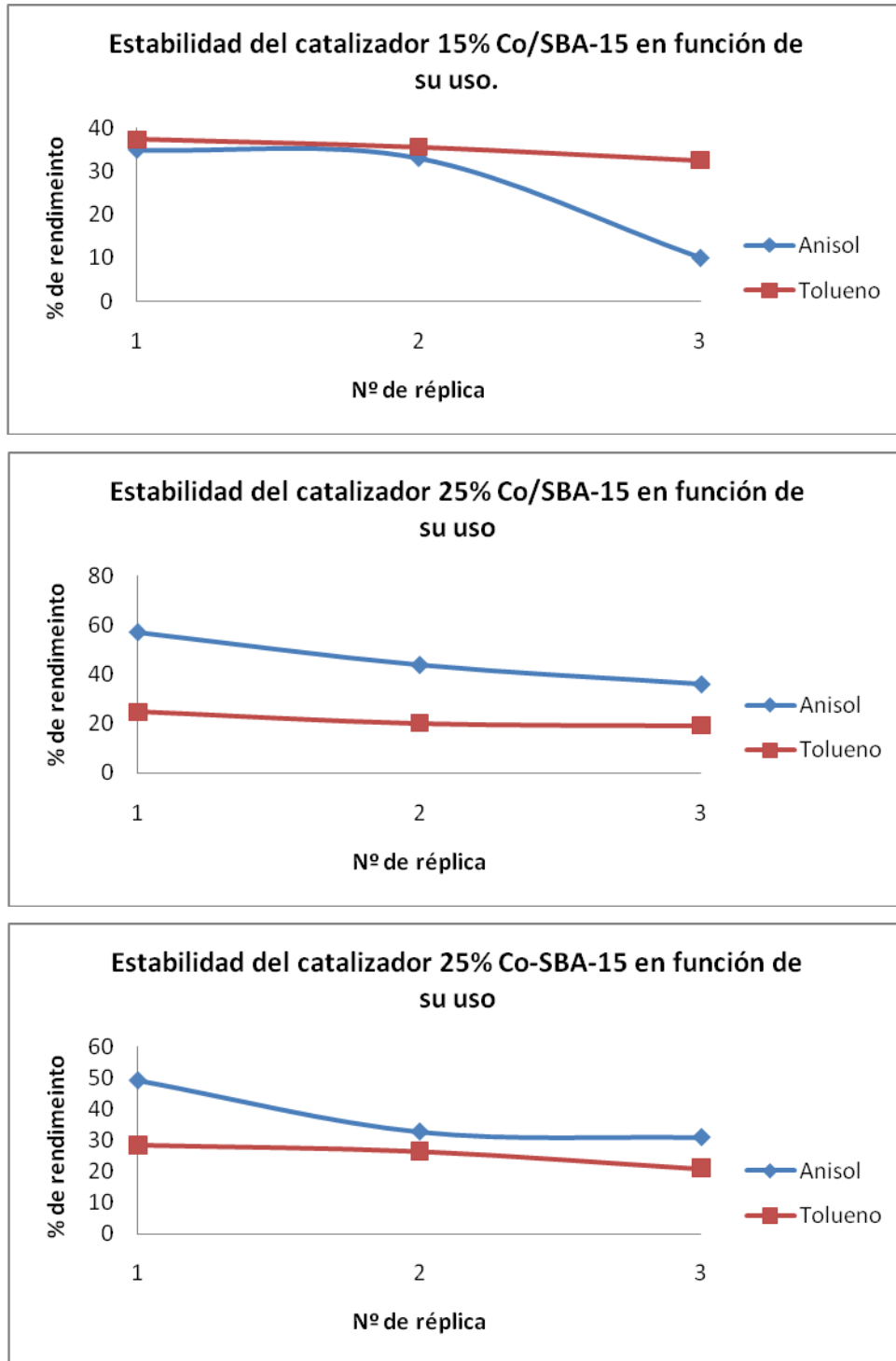


Figura Nº 36. Gráfico que ilustra la desactivación parcial del catalizador por su uso repetido.

VII.2.1.3. Caracterización de productos de reacción.

En el anexo N° 2 se muestran los espectros de RMN ^{13}C y/o de masas, según sea el caso, obtenidos para los sustratos aromáticos cuya reacción de bencilación se llevó a cabo. A través de los mismos, se pudo elucidar la estructura de los productos de reacción obtenidos.

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) es una de las técnicas más potentes de las que dispone el químico y el bioquímico para la elucidación de estructuras de especies químicas. Se basa en la medida de la absorción de la radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias de aproximadamente 4 a 900 MHz, proceso de absorción en el cual están implicados los núcleos de los átomos en vez de los electrones superiores. Además, es necesario colocar el analito en un intenso campo magnético con el fin de que aparezcan los estados de energía de los núcleos que hagan posible la absorción [41]. Los espectros se tomaron en el Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C y ^1H de la escuela de Química-UCV, en un equipo marca JEOL modelo Eclipse 270. La frecuencia empleada fue de 270 MHz y las muestras se solubilizaron previamente en cloroformo deuterado (CDCl_3) para su análisis.

Para la reacción con anisol, el producto de reacción se purificó en una columna cromatográfica a través de gel de sílice como fase estacionaria, empleando como eluyente una mezcla de solventes hexano-diclorometano en una relación 60:40 v/v. El producto purificado resultó ser un líquido aceitoso incoloro (figura N° 37) que mostró en el espectro de RMN ^{13}C en CDCl_3 (espectro N°1) una serie de señales que fueron asignadas de la siguiente manera:

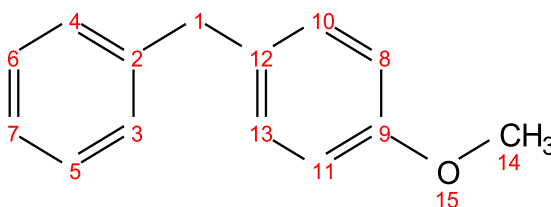


Figura N° 37. Producto de reacción obtenido de la bencilación de anisol.

En donde las bandas más características son las del carbono metilénico C-1, el cual es la prueba de que ocurrió la alquilación, el carbono cuaternario C-9 que soporta al grupo metoxi, el carbono metílico C-14 y los carbonos cuaternarios C-2 y C-12.

Tabla N° 11. Datos espectroscópicos de RMN ^{13}C en CDCl_3 para el *p*-metoxidifenilmetano.

Desplazamiento (ppm)	Asignación
158,1112	C-9
141,7328	C-2
133,3822	C-12
130,0067	C-10, C-13
129,1129	C-3, C-4
128,9601	C-5, C-6
126,1260	C-7
114,0179	C-8, C-11
55,3643	C-14
41,1860	C-1

El espectro de ^1H brinda información adicional para la elucidación de la estructura anterior, para ello se tomó el espectro en CDCl_3 (espectro N° 2), cuyas señales fueron asignadas de la siguiente forma:

Tabla N° 12. Datos espectroscópicos de RMN ^1H en CDCl_3 para el *p*-metoxidifenilmetano.

Desplazamiento (ppm)	Multiplicidad	Asignación
7,3379	Multiplete	Protones sobre C-3, C-4, C-5 y C-6
7,2500	Multiplete	Protón sobre C-7
7,1584	Doblete de dobletes ($J_{\text{orto}} \approx 8,6 \text{ Hz}$) ($J_{\text{meta}} \approx 4,4 \text{ Hz}$)	Protones sobre C-10 y C-13
6,8826	Doblete de dobletes ($J_{\text{orto}} \approx 8,6 \text{ Hz}$) ($J_{\text{meta}} \approx 4,2 \text{ Hz}$)	Protones sobre C-8 y C-11
3,9831	singlete	2 protones metilénicos sobre C-1
3,8026	singlete	3 protones metílicos sobre C-14

En este espectro, las señales más relevantes son las de los dos protones metilénicos a 3,98 ppm los cuales son homólogos y se ven como un singlete, los tres pertenecientes al grupo metilo que arrojan una señal a 3,80 ppm como un singlete y la de los protones sostenidos sobre los carbonos C-8 y C-11 que aparecen juntos a 6,88 ppm como doblete de dobletes al igual que los homólogos sostenidos sobre C-10 y C-13 en 7,15 ppm, desplazamientos que indican que el grupo metoxi está ubicado en la posición *para* al grupo bencilo.

Los productos obtenidos mediante la reacción de bencilación de tolueno se muestran en la figura N° 38:

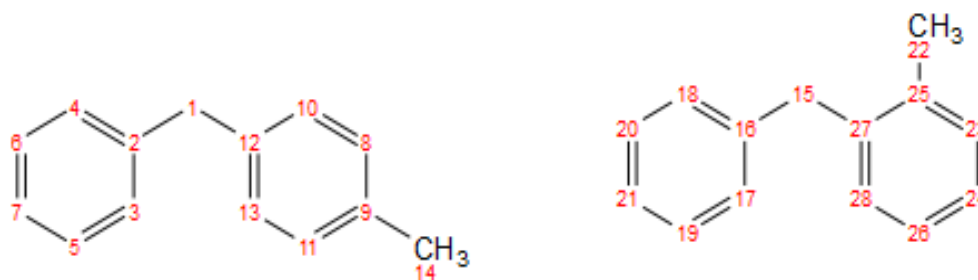


Figura N° 38. Productos de reacción obtenidos mediante la bencilación de tolueno.

Como podemos observar, los productos son monosustituídos y se purificaron en una columna cromatográfica de gel de sílice empleando hexano como eluyente; cabe destacar que los dos compuestos, *orto* y *para* sustituidos eluyeron juntos por la columna y mostraron igual factor de respuesta al ser corridos por cromatografía de capa fina. Se obtuvieron como un líquido aceitoso incoloro y juntos mostraron señales características en el espectro de RMN ^{13}C en CDCl_3 (espectro N° 3), las cuales se presentan a continuación:

Tabla N° 13. Datos espectroscópicos de RMN ^{13}C en CDCl_3 para los compuestos *orto* y *para*-metildifenilmetano.

Desplazamiento (ppm)	Asignación
141,5342	C-2
140,5106	C-16
139,0632	C-27
138,1959	C-12
136,7521	C-9
135,6444	C-25
130,3963	C-28
130,0678	C-23
129,2657	C-8, C-11
128,9907	C-17, C-18
128,9296	C-3, C-4
128,8608	C-10, C-13
128,5476	C-5, C-6
128,5028	C-19, C-20
126,5691	C-26
126,0954	C-7, C-21
126,0343	C-24
41, 6443	C-1
39,5818	C-15
21,1408	C-14
19,8039	C-22

Tal y como se puede apreciar en el espectro N° 3, todas las señales aparecen por duplicado, lo que corrobora la presencia de ambos isómeros, siendo las más importantes las de los carbonos metilénicos C-1 y C-15 a 41,64 y 38,58 ppm respectivamente, indicando la presencia de un enlace sigma entre el carbono bencílico y un anillo aromático, formado durante la alquilación; las señales correspondientes a los carbonos metílicos C-14 y C-22 y los seis carbonos cuaternarios C-2, C-9, C-12, C-16, C-25 y C-27. Por último cabe destacar que las señales características de ambos productos presentan intensidades similares, por lo que la mezcla de isómeros obtenida está en relación 1:1 *orto/para*.

El producto difenilmetano (figura N° 39), proveniente de la reacción de bencilación de benceno, se purificó al igual que los compuestos anteriores a través de una columna cromatográfica de gel de sílice, empleando esta vez una relación de solventes hexano-diclorometano de 90:10 v/v como eluyente. En este caso se obtuvo un sólido amarillo que se funde rápidamente a temperatura ambiente (25 °C). Dicho compuesto se sembró en una placa para cromatografía de capa fina junto con difenilmetano preparado mediante reducción de benzofenona (reacción de reducción de Wolf-Kishnner con 30% de rendimiento, ver apéndice N° 3) y se corrieron con varios solventes y/o mezclas de solventes presentando el mismo factor de respuesta (Rf), lo que indica que se trataba del mismo compuesto. El espectro correspondiente de RMN ^{13}C (espectro N°4) presentó las señales características siguientes:

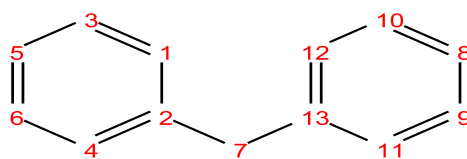


Figura N° 39. Producto de reacción entre benceno y cloruro de bencilo.

Tabla N° 14. Datos espectroscópicos de RMN ^{13}C en CDCl_3 para el difenilmetano.

Desplazamiento (ppm)	Asignación
141,1904	C-2, C-13
129,0060	C-1, C-4, C-11, C-12
128,5323	C-3, C-6, C-9, C-10
126,1413	C-5, C-8
42,0263	C-7

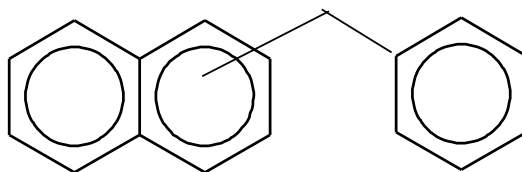
El espectro para este compuesto es bastante sencillo. Debido a que la molécula es simétrica, varias señales se superponen y aparecen sólo cinco bandas características en donde la más relevante es la del carbono metilénico que se ubica a 42,02 ppm indicando que la alquilación se llevó a cabo.

En cuanto a la reacción de bencilación sobre naftaleno, el producto obtenido fue purificado con una mezcla de hexano-diclorometano en relación 80:20 v/v eluyéndolo a través de una columna de gel de sílice, obteniéndose muy poca cantidad, por lo que dicho producto se analizó mediante la técnica de espectrometría de masas que posee un mejor límite de detección. (Espectro N° 5).

La espectrometría de masas es una técnica experimental que permite la medición de iones derivados de moléculas. El espectrómetro de masas es un instrumento que permite analizar con gran precisión la composición de diferentes elementos químicos e isótopos atómicos, separando los núcleos atómicos en función de su relación masa/carga (m/z). Puede utilizarse para identificar los diferentes elementos químicos que forman un compuesto, o para determinar el contenido isotópico de diferentes elementos en un mismo compuesto. Ofrece numerosas ventajas frente a los métodos espectrométricos ópticos atómicos, entre las cuales se encuentran: límites de detección de órdenes de magnitud superior que en los métodos ópticos, espectros notablemente

sencillos que generalmente son únicos y con frecuencia fácilmente interpretables y la capacidad de medir relaciones isotópicas atómicas [41]. Los espectros fueron tomados en el Laboratorio de Espectrometría de Masas del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) en un equipo marca Finningan modelo LXQ, en donde se empleó la técnica de ionización química a presión atmosférica (APCI), en la cual se producen iones a partir de reacciones químicas entre iones de disolvente y los analitos de interés en fase gas. La combinación de colisiones y reacciones de transferencia de carga entre los iones de disolvente y los analitos de interés en fase gas resulta mayoritariamente en la transferencia de protones para generar iones $[M+H]^+$ o $[M-H]^-$, según el modo de funcionamiento [41].

Figura N° 40. Producto de reacción entre naftaleno y cloruro de bencilo.



Cabe destacar que mediante esta técnica no es posible determinar en qué posición fue sustituido el grupo bencilo durante la alquilación (posición α o β en el grupo naftaleno), lo cual sería posible a través de un espectro de RMN 1H , pero como ya se explicó anteriormente no fue posible, se podría presumir que es el compuesto alpha-bencilado, ya que teóricamente la posición más activada del naftaleno para un ataque electrofílico es la posición α [1,2]; aunque, sin embargo, lo más importante es que se pudo comprobar que la reacción de alquilación sí se llevó a cabo sobre el sustrato aromático y que no ocurrió polisustitución sobre el producto final. En el espectro N° 5 es posible observar el pico del ión molecular (más intenso) a $m/z = 219$, lo cual indica el peso molecular del compuesto de la figura N° 40 (218 g/mol) más la suma de la masa de un protón H^+ .

En la reacción de bencilación del compuesto 8-hidroxiquinolina no se obtuvo producto alguno incluso después de 18 horas de reacción, lo cual se constató mediante un análisis de cromatografía de capa fina donde no se observaron compuestos con factor de respuesta distintos al reactivo de inicio. Sin embargo para tener certeza de este resultado, se tomó una pequeña cantidad de la mezcla de reacción y se realizó su espectro de RMN ^{13}C (espectro N° 6), el cual presentó todas las señales características del reactivo de partida 8-hidroxiquinolina (Figura N° 41), como lo señala la siguiente tabla:

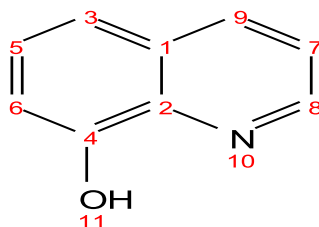


Figura N° 41. 8-hidroxiquinolina.

Tabla N° 15. Datos espectroscópicos de RMN ^{13}C en CDCl_3 de 8-hidroxiquinolina.

Desplazamiento (ppm)	Asignación
152,2302	C-4
147,8302	C-8
138,2311	C-2
136,4399	C-9
128,6504	C-1
127,9247	C-5
121,9172	C-7
117,9857	C-3
110,2972	C-6

Por último, la reacción de alquilación en el nitrobeneno no se llevó a cabo, lo cual era de esperarse ya que dicho compuesto aromático está desactivado hacia las reacciones de sustitución electrofílica aromática [1-4]. Lo mismo puede ser corroborado en el espectro de masas tomado a un compuesto obtenido luego de separarlo de los reactivos en exceso (espectro N° 7), en el cual no se observa pico del ión molecular correspondientes al producto teórico, por lo tanto, se trataba de sólo impurezas presentes en el medio.

VII.2.2. Reacción de bencilación con el sólido AlCl_3

Esta reacción se llevó a cabo con fines comparativos con la reacción en fase heterogénea mediante el rendimiento de la reacción.

En cuanto al procedimiento experimental utilizado en ambas metodologías, es de destacar que difieren notablemente. Resulta incómodo y de cuidado trabajar con AlCl_3 ya que tiende a hidrolizarse rápidamente al estar expuesto a la atmósfera liberando cloruro de hidrógeno, por lo que se debe manipular de manera rápida. Las reacciones en donde éste reactivo está involucrado como catalizador tienden a ser exotérmicas y violentas. Además, para retirarlo del medio de reacción se requiere el empleo de técnicas adicionales como extracción, lavados, etc., en donde se pierde muestra de interés y tiempo, además de que no se puede desechar fácilmente. En contraposición, al trabajar con los catalizadores CoSBA-15 en medio heterogéneo, el procedimiento experimental se simplifica considerablemente, ya que de manera sencilla los reactivos y productos se remueven del medio de reacción mediante una simple filtración; además se usa muy poca cantidad en comparación con AlCl_3 y en nuestro caso los catalizadores pudieron ser re-utilizados hasta dos veces más.

En el anexo N° 1, tabla N° 20 se muestran los porcentajes de rendimiento obtenidos de las reacciones de alquilación realizadas sobre el sólido AlCl_3 . Las reacciones sobre nitrobenzono y 8-hidroxiquinolina no tuvieron rendimiento alguno, lo cual fue corroborado en el momento en que se dieron por finalizadas dichas reacciones, analizando la mezcla de reacción por cromatografía de capa fina, no observándose manchas de compuestos con factor de respuesta distinto al de los reactivos de partida.

Dichos porcentajes pueden ser representados en el siguiente gráfico:

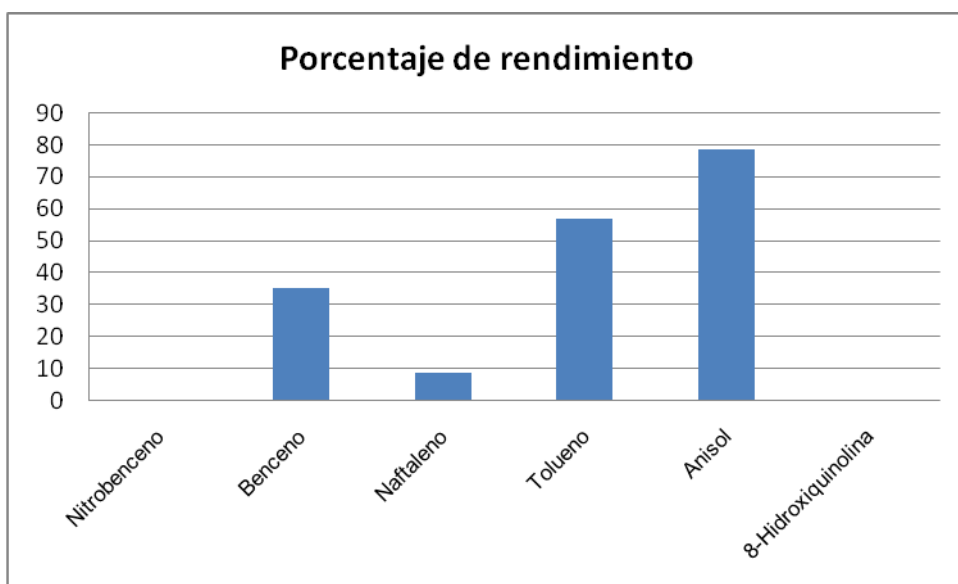


Figura N° 42. Gráfico representativo del porcentaje de rendimiento de las reacciones de alquilación sobre el sólido AlCl_3 .

Como se puede observar, los porcentajes de rendimiento de reacción para todos los casos en los cuales la reacción se llevó a cabo son superiores a los obtenidos cuando las reacciones se realizaron sobre los sólidos CoSBA-15, como comparados con el gráfico de la figura N° 35. Esto se debe a que el catalizador AlCl_3 es un potente ácido Lewis, el cual es capaz de labilizar fácilmente el enlace halógeno-carbono del cloruro de bencilo lo que genera una densidad de carga positiva sobre el átomo de

carbono de dicho enlace, haciéndolo un electrófilo susceptible al ataque por parte de la nube π aromática [1-4,9,11]. Con los catalizadores CoSBA-15 debe ocurrir en teoría el mismo mecanismo, pero el cobalto no tiene las mismas propiedades ácidas o al menos no del mismo nivel que las del sólido AlCl_3 y es por ello que el rendimiento es mucho menor.

Los espectros correspondientes a los productos de reacción de alquilación con benceno, tolueno, anisol y naftaleno se numeran como 8, 9, 10 y 11 respectivamente y se encuentran en el anexo N° 2.

Para el producto de la reacción con benceno, se pueden observar en el espectro las bandas correspondientes al difenilmetano, antes descritas en la tabla N° 14, en donde la más relevante es la del carbono metilénico en 42,098 ppm, la cual indica la presencia del enlace carbono alifático-carbono aromático formado durante la alquilación.

La reacción con tolueno presentó al igual que con los catalizadores CoSBA-15 dos isómeros estructurales monosustituídos como producto, isómeros *orto* y *para* sustituídos, pero esta vez en relación aproximada 2:1 *para*/*orto*. Estos se puede apreciar observando la intensidad de las bandas más características, como la de los carbonos metílicos en 21,63 y 21,24 ppm para *para* y *orto* respectivamente, en donde la primera tiene el doble de intensidad que la segunda; y la señal de los carbonos metilénicos en 42,12 ppm (*para*) y 41,74 ppm (*orto*) en donde de manera similar al caso anterior la primera tiene el doble de intensidad de la segunda banda.

Para la reacción de alquilación con anisol, el espectro RMN ^{13}C de los productos presenta señales características del reactivo de partida remanente (anisol) entre otras impurezas. Se pueden observar las señales correspondientes a los isómeros

monosustituídos *orto* y *para* en relación aproximada 2:1 *para/orto*, lo cual es dado, como en el caso anterior, por la intensidad de las señales más características de cada uno de dichos isómeros; así, la señal de los carbonos metilénicos se ubica en 41,20 ppm para el isómero *para* y en 36,11 ppm para el *orto* siendo la primera casi el doble en intensidad que la segunda y las señales de los carbonos metílicos se ubica una en 55,47 ppm (isómero *para*) que es el doble en intensidad de la señal en 55,38 ppm (isómero *orto*).

Finalmente, al llevar la reacción de bencilación sobre naftaleno, se obtuvo un producto sólido amarillento (figura N°43), el cual presentó las siguientes señales en el espectro de RMN ^{13}C en CDCl_3 :

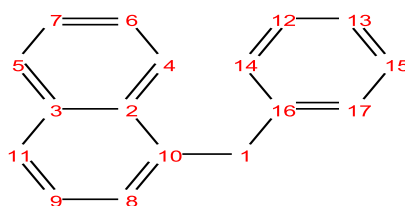


Figura N° 43. Producto de bencilación de naftaleno sobre AlCl_3 .

Tabla N° 16. Datos espectroscópicos de RMN ^{13}C en CDCl_3 de α -bencilnaftaleno.

Desplazamiento (ppm)	Asignación
141,2073	C-16
137,2842	C-10
134,5926	C-3
132,8026	C-2
129,6516	C-5
129,3669	C-14, C-17
129,0546	C-12, C-15
128,7055	C-8
127,9399	C-9
127,7777	C-11
126,6571	C-13
126,1610	C-7
125,9590	C-4
124,9118	C-6
39,5945	C-1

Las señal más relevante es la asignada al carbono metilénico (C-1) a 39,59 ppm, la cual comprueba que ocurrió la reacción de alquilación, además indica que la sustitución fue en la posición α , ya que al realizar los debidos cálculos de desplazamiento teórico empleando las tablas y datos aportados por las referencias [53,54] se tiene que para el caso de la sustitución en β el desplazamiento del carbono C-1 aparece a campos más bajos (mayores a 42 ppm). Otras señales importantes son las asignadas a los carbonos cuaternarios C-10 y C-16 a 137,28 y 141,20 ppm respectivamente.

Cabe destacar que el espectro contiene también señales características del reactivo de partida remanente, naftaleno, actuando como impureza, las cuales presentan los siguientes desplazamientos: 134,0975; 128,5196 y 126,4186 ppm.

CONCLUSIONES.

- Se sintetizó un sólido mesoporoso del tipo SBA-15, el cual presentó propiedades texturales acordes a lo ya reportado en la literatura para este tipo de estructuras, entre las cuales se pueden señalar: una elevada área superficial de 594 m²/g, diámetro de poro de 44 Å y volumen de poro de 0,52 cm³/g.
- Se logró incorporar Co como sitio activo sobre la sílice SBA-15, a través de dos métodos: impregnación por humedad incipiente y síntesis directa. Dicha incorporación se corroboró mediante técnicas fisicoquímicas como Difracción de Rayos X (DRX), Reducción a Temperatura Programada (RTP) y análisis químico elemental.
- El soporte catalítico SBA-15 por sí solo no presentó actividad catalítica hacia la reacción de alquilación estudiada. Sin embargo, se pudo constatar actividad de alquilación al incorporar cobalto como sitio activo.
- Los tres catalizadores CoSBA-15 preparados presentaron actividad catalítica moderada y muy similar para la alquilación de cuatro compuestos aromáticos: benceno, tolueno, anisol y naftaleno, obteniéndose en algunos casos rendimientos superiores al 50% hacia el producto principal esperado.
- En general, el rendimiento de la reacción fue mayor hacia el producto principal, para aquellos sustratos aromáticos activados hacia las reacciones de sustitución electrofílica aromática, en este caso tolueno y el anisol, para los medianamente activados como benceno y naftaleno el rendimiento obtenido fue muy pobre (menor de 1%), y para un sustrato desactivado como nitrobenceno, no se observó reacción.

- A pesar que los rendimientos de reacción de alquilación obtenidos al emplear el sólido AlCl_3 son superiores que al emplear los sólidos CoSBA-15, es necesario resaltar lo siguiente:
 - A nivel práctico el uso de los sólidos CoSBA-15 es más ventajoso, debido a que se necesita poca cantidad de ellos; al finalizar una reacción es fácil separar la fase líquida de estos sólidos sin necesidad de recurrir a técnicas de separación y lavado adicionales, económicamente son más rentables dada su reusabilidad ya que se observó poco decaimiento de la conversión, lo cual no es posible con el empleo de los catalizadores en medio heterogéneo.
 - Los productos de reacción obtenidos mediante catálisis heterogénea son todos monoalquilados, lo cual hace a los materiales CoSBA-15 catalizadores más selectivos hacia las reacciones estudiadas, eliminando el problema de la polisustitución como limitación de las alquilaciones Friedel-Crafts.

RECOMENDACIONES.

- Es recomendable probar las mismas reacciones de alquilación pero variando algunas condiciones de reacción, como por ejemplo temperatura, tiempo de reacción, cantidad de catalizador en la reacción, otros agentes alquilantes u otros sustratos aromáticos.
- Pueden incorporarse al soporte SBA-15 otras especies como sitio activo, de preferencia aquellas que puedan exhibir propiedades acídicas tipo Lewis, como Al, Fe, Ga, combinaciones de los mismos o con otros metales, con el fin de hacer comparaciones en cuanto al rendimiento de la reacción.
- También se recomiendan otros métodos para la incorporación del sitio activo sobre el soporte, aparte de los realizados en este trabajo, se puede cambiar la fuente del metal, el solvente usado en la impregnación, etc., con el fin de estudiar si esto influye de alguna manera en la actividad catalítica del sólido.
- Se recomienda el empleo de un cromatógrafo de gases acoplado al sistema de reacción, con el fin de analizar las conversiones y/o selectividades al cabo de cierto tiempo y que también así de alguna manera el trabajo se puede ver simplificado o puede realizarse un mayor número de experimentos o pruebas de una manera más cuantitativa.
- Para la caracterización de los sólidos, es recomendable el empleo de técnicas como microscopía electrónica y reflectancia difusa, para tener información acerca del ambiente alrededor del sitio activo dentro del soporte, como por ejemplo el tipo de sustitución isomórfica. También la técnica de desorción a temperatura programada de amonio o piridina sería útil para evaluar el grado de acidez de los sólidos.

- Utilizar la técnica de espectroscopía de IR junto con la adsorción de CO a temperatura ambiente para tratar de caracterizar las diferentes especies de Co presentes en el SBA-15.

BIBLIOGRAFÍA.

- [1]. D. Marcano, L. Cortés, "*Química Orgánica*", 2da Edición, Vol. 1, Ediciones Vicerrectorado Académico, Universidad de los Andes, 2004.
- [2]. L. G. Wade, "*Química Orgánica*", 5ta Edición, Editorial Pearson Prentice Hall, Madrid, año 2004.
- [3]. J. March, "*ADVANCED ORGANIC CHEMISTRY, Reactions, Mechanics and Structure*", 4ta Edición, A wiley-Interscience Publication.
- [4]. R. T. Morrison, R. N. Boyd, "*Química Orgánica*", 3ra Edición, Fondo Educativo Interamericano, S.A, 1976, EEUU.
- [5]. R. Jonson, A. Meijer, U. Ellervik; *Tetrahedron*, **61** (2005) 11657-11663.
- [6]. C. G. Swain, R. J. Rogers; *J. Am. Chem. Soc.* 1975, **97**, 799-800.
- [7]. E. Royals, "*Advanced Organic Chemistry*", 1ra Edición, Edit: Prentice Hall, 1954.
- [8]. C. Ingold, "*Structure and Mechanism in Organic Chemistry*", 2da Edición, Cornell University Press, New York, 1969.
- [9]. R. E. Kirk, D. F. Othmer, "*Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*", Vol. 10, 4ta Edición, A Wiley Interscience Publication, New York, 1993.
- [10]. A. Streitwieser Jr, C. Heathcock; "*Introduction to Organic Chemistry*", 1ra Edición, Collier MacMillan Internacional Editions, 1976.
- [11]. I. Finar, "*Organic Chemistry*", Vol. 1, 6ta Edición, Longman Scientific & Technical, 1973.
- [12]. J. McMurry, "*Organic Chemistry*", 6ta Edición, Thomson Paraninfo S.A, México, 2005.
- [13]. K. Tanabe, W. F. Hölderich; *Appl. Catal. A* **181** (1999) 399.
- [14]. J. C. Jansen, E. J. Creyghton, S. L. Njo, H. Van Koningsveld; *Catal. Today*, **38** 8 (1998) 205.
- [15]. M T. Croft, E. J. Murphy, R. J. Wells; *Anal. Chem.* **66** (1994) 4459.

- [16]. 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.
- [17]. C. Anand, P. Srinivasu, S. Alam, V. V. Balasubramanian, D. P. Sawant, M. Palanichami, V. Murugesan, A. Vinu; *Microporous and Mesoporous Materials* (2007).
Disponible en: www.elsevier.com/locate/micromeso, Consultado en 2007.
- [18]. N. Arellano, Tesis Especial de Grado, UCV, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas-Venezuela, 2005.
- [19]. A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous and Mesoporous Materials*, **77** (2005) 1-45
- [20]. 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.
- [21]. P. F. Fulvio, S. Pikus, M. Jaroniec, *Journal of Colloid and Interface Science*, **287** (2005) 717-720.
- [22]. 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 2007.
- [23]. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. Fredrickson, B. Chmelka, G. Stucky, *Science*, **279** (1998) 548.
- [24]. K. Flodström, V. Alfredsson, *Microp. and Mesop. Materials*, **59** (2003) 167-176.
- [25]. A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, F. Fajula, *Langmuir*, **17** (2001) 8328-8335.
- [26]. 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 2008.
- [27]. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. Chmelka, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998) 6024-6036.
- [28]. 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 Noviembre de 2008

- [29]. Y. Sun, S. Walspurger, J. Philippe Tessonnier, B. Louis, J. Sommer; *Applied Catalysis*, **300** (2006) 1-7.
- [30]. Z. El Berrichi, L. Cherif, O. Orsen, J. Fraissard, J. Phillipe Tessonnier, E. Vanhaccke, B. Louis, M. Jacques Ledoux, C. Pham-Huu; *Applied Catalysis*, **298** (2006) 194-202.
- [31]. Z. El Berrichi, B. Louis, J. Phillipe Tessonnier, O. Orsen, L. Cherif, M. Jacques Ledoux, C. Pham-Huu; *Applied Catalysis*, **316** (2007) 219-225.
- [32]. K. Bachari, O. Cherifi, *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, **260** (2006) 19-23
- [33]. A Vinu, D. P. Sawant, K. Ariga, M. Hartmann, S. B. Halligudi, *Microporous and Mesoporous Materials*, **80** (2005) 195-203.
- [34]. S. Wu, J. Huang, T. Wu, K. Song, H. Wang, L. Xing, H. Xu, L. xu, J. Guan, Q. Kan, *Chinese Journal Of Catalysis*, **27**(1) (2006) 9-14
- [35]. A. Khodakov, V. Zholobenko, R. Bechara, D. Durand, *Microporous and Mesoporous Materials*, **79** (2005) 29-39.
- [36]. Y. Wang, M. Noguchi, Y. Takahashi, Y. Ohtsuka, *Catal. Today*, **68** (2001) 3-9.
- [37]. S. Gómez, G. Fuentes, "Curso: *Taller de caracterización básica de materiales catalíticos y adsorbentes*", 2da Edición, Agosto 2000.
- [38]. P. Webb, C. Orr, "*Analytical Methods in fine Particle Technology*", (1997) 54-58.
- [39]. S. Abelló i Cross, Tesis Doctoral, Universidad de Montpellier II, Francia, 2005.
- [40]. I. Rivas, Tesis Especial de Grado, UCV, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas-Venezuela, 2007.
- [41]. D. Skoog, F. Holler, T. Nieman, "Principios de Análisis Instrumental", 5ta Edición, McGraw Hill, España 2001.
- [42]. G. Eimer, S. G. Casuscelli, G. E. Ghione, M. E. Crivello, E. R. Herrero, *Applied Catálisis A: Gen.* **298** (2006) 232.
- [43]. Q. Wei, H. Q. Chen, Z. R. Nie, Y. L. Hao, Y. L. Wang, Q. Y. Li, J. X. Zou, *Material Letters*, **61** (2007) 1469-1473.

- [44]. Fieser, L., "*Experiments in Organic Chemistry*", 3ra Edición, anon 1957, D.C. Heath and Company.
- [45]. A. Vogel, "*Elementary Practical Organic Chemistry*", 1era edición, año 1958, Ediciones Longmans.
- [46]. S. S. Bhoware, A. P. Singh, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 266 (2007) 118-130.
- [47]. T. Jiang, W. Shen, Q. Zhao, M. Li, J. Chu, H. Yin, *Journal of Solid State Chemistry*, disponible en:
http://www.elsevier.com/wps/find/journaldescription.cws_home/622898/description#description, consultado en Julio de 2008.
- [48]. F.F. Bently, L.D. Smithson, A.L. Rozek, "*Infrared Spectra and Characteristic Frequencies 700-300 cm⁻¹*". Wiley, New York año 1968.
- [49]. M.A. Camblor, A. Corma, J.P. Pariente. *J.Chem.Soc.Chem.Commun*, (1993) 557.
- [50]. A. Martínez, C. López, *Revista mexicana de ingeniería química*, año/volumen 5, **3** (2006) 167-177. Disponible en <http://redalyc.uaemex.mx>, consultado en 2008.
- [51]. P. Arnoldy, J. Moulijn, *Journal of Catalysis*, **93**, (1985) 38-54.
- [52]. L.J. Davies, P. McMorn, D. Bethell, F. King, P. Page, F. Hancock, G. Hutchings, *J. Mol. Catalysis. A: Chem.* **165** (2001) 243.
- [53]. R. Silverstein, G. Clayton, T. Morrill, "*Identificación espectrométrica de compuestos orgánicos*", 1era edición, 1980, Editorial Diana.
- [54]. E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, "*Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*", 1era Edición en español, 1980, Editorial Alhambra, S.A.

ANEXO N° 1. Porcentajes de rendimiento (hacia los productos monosustituídos) de las reacciones.

Tabla N° 17. Rendimiento de las reacciones con el sólido 15% Co/SBA-15.

<i>Compuesto aromático bencilado</i>	<i>Masa teórica de producto (g)</i>	<i>Masa obtenida del producto principal (3 réplicas) (± 0,00001 g)</i>			<i>Porcentaje de rendimiento (p/p)</i>		
Nitrobenceno	5,55	No hubo reacción					
Benceno	4,37	0,02035	0,01748	0,01632	0,5	0,4	0,4
Naftaleno	1,70	5,26 x 10 ⁻³	-	-	0,3	-	-
Tolueno	4,73	1,76723	1,68546	1,54272	37,4	35,6	32,6
Anisol	5,16	1,80514	1,71011	0,51694	35,0	33,1	10,0
8-Hidroxiquinolina	3,24	No hubo reacción					

Tabla N°18. Rendimiento de reacción sobre el sólido 25% Co/SBA-15.

<i>Compuesto aromático bencilado</i>	<i>Masa teórica de producto (g)</i>	<i>Masa obtenida del producto principal (3 réplicas) (± 0,00001 g)</i>			<i>Porcentaje de rendimiento (p/p)</i>		
Nitrobenceno	5,55	No hubo reacción.					
Benceno	4,37	0,01806	0,01375	0,01252	0,4	0,3	0,3
Naftaleno	1,70	8,89 x 10 ⁻³	-	-	0,5	-	-
Tolueno	4,73	1,17345	0,95698	0,91347	24,8	20,2	19,3
Anisol	5,16	2,95585	2,26511	1,85771	57,3	43,9	36,0
8-Hidroxiquinolina	3,24	No hubo reacción.					

Tabla N° 19. Rendimiento de reacción sobre el sólido 25% Co-SBA-15.

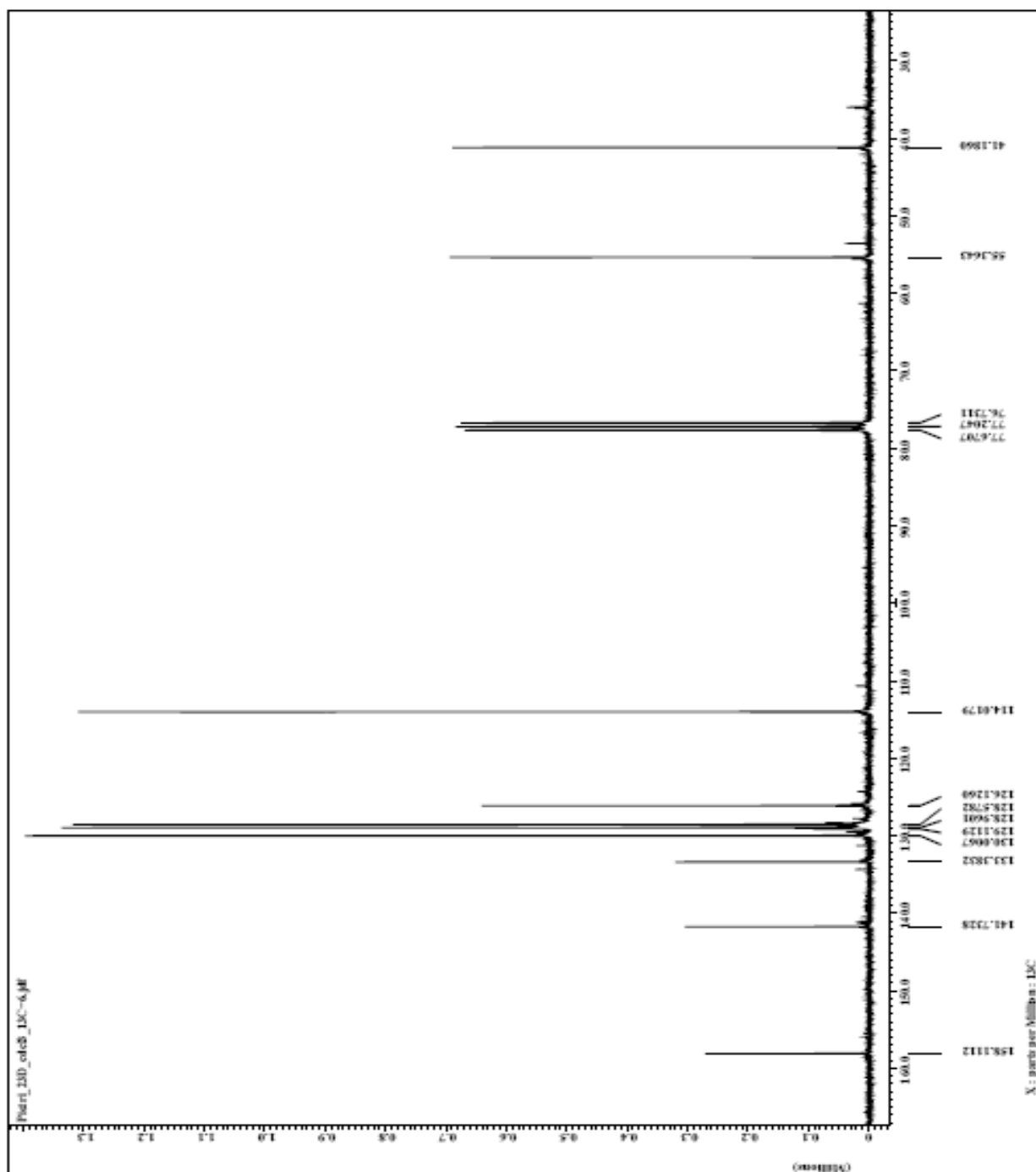
<i>Compuesto aromático bencilado</i>	<i>Masa teórica de producto (g)</i>	<i>Masa obtenida del producto principal (3 réplicas) (± 0,00001 g)</i>			<i>Porcentaje de rendimiento (p/p)</i>		
Nitrobenceno	5,55	No hubo reacción.					
Benceno	4,37	0,01155	0,01023	0,00978	0,3	0,2	0,2
Naftaleno	1,7	8,74 x 10 ⁻³	-	-	0,5	-	-
Tolueno	4,73	1,34542	1,24981	0,98662	28,4	26,4	20,9
Anisol	5,16	2,54146	1,68939	1,59349	49,2	32,7	30,9
8-Hidroxiquinolina	3,24	No hubo reacción					

Tabla N° 20. Rendimiento de reacción sobre el sólido AlCl₃.

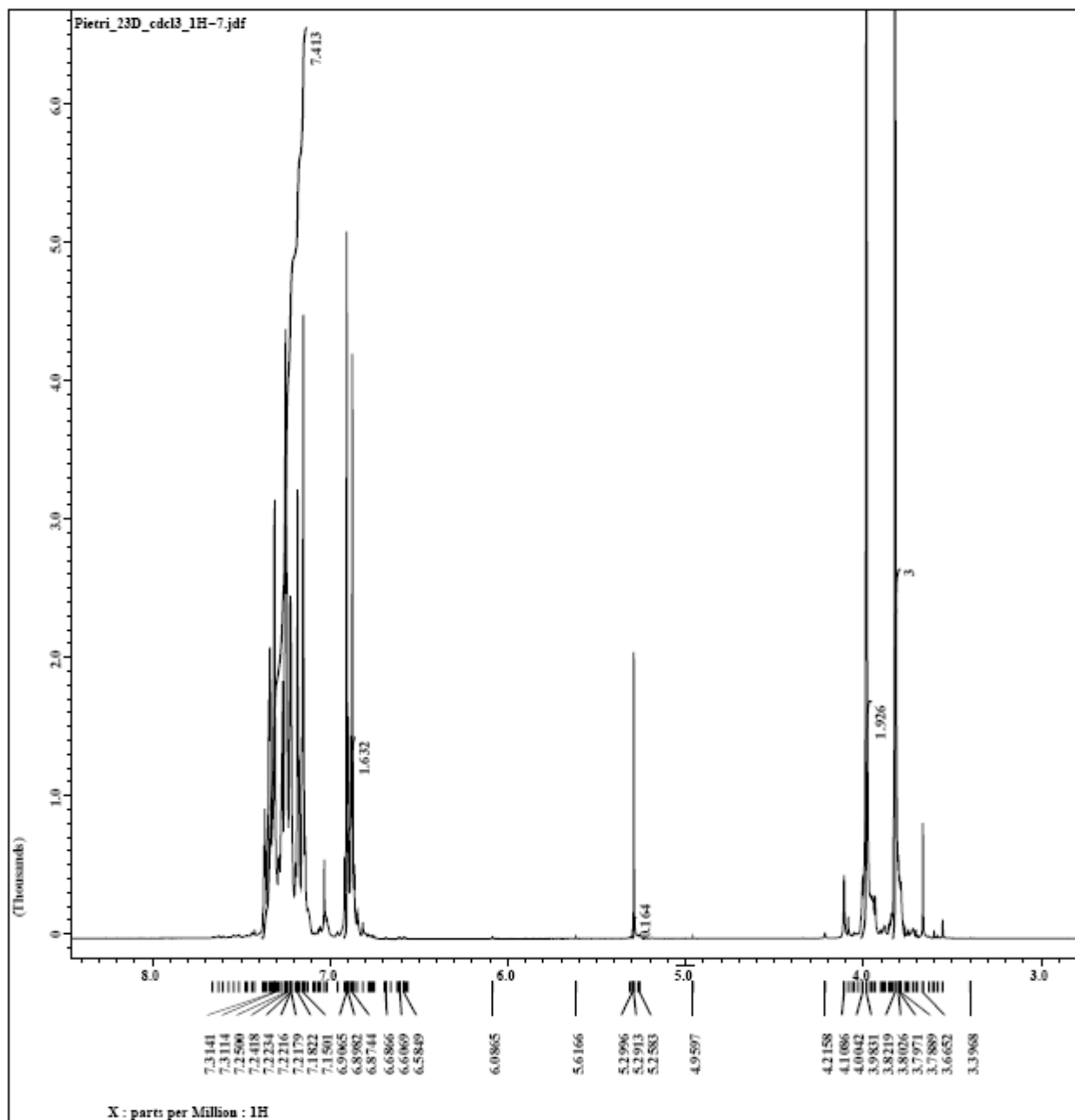
Compuesto aromático bencilado	Masa teórica de producto (g)	Masa obtenida del producto principal (± 0,00001 g)	Porcentaje de rendimiento (p/p)
Nitrobenceno	5,55 g	No hubo reacción	
Benceno	6,70 g	2,36724	35,3
Naftaleno	3,40 g	0,29877	8,9
Tolueno	7,26 g	4,11952	56,7
Anisol	5,14 g	4,04004	78,6
8-Hidroxiquinolina	3,24 g	No hubo reacción	

ANEXO N° 2. Espectros de RMN y masas.

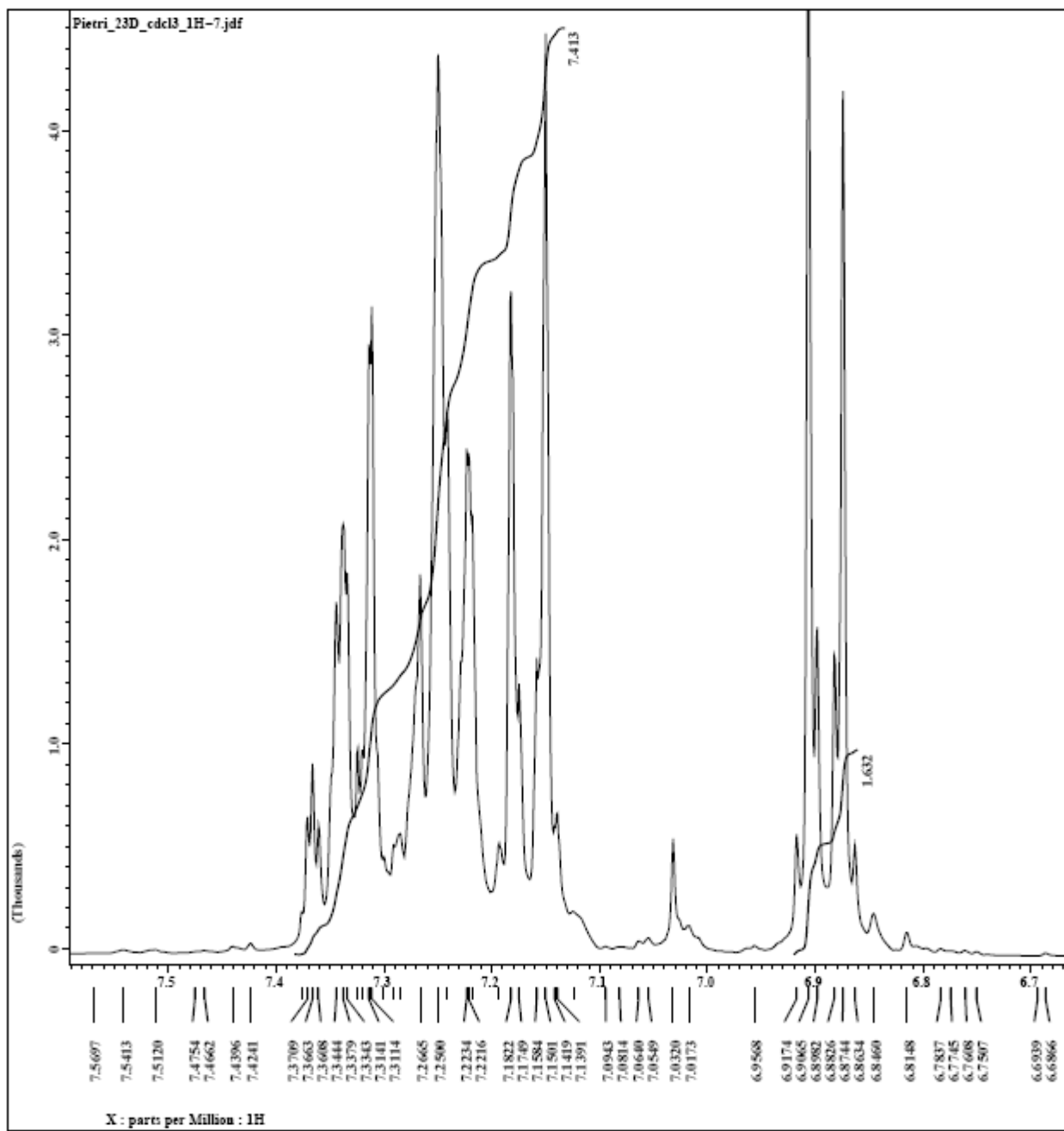
Espectro N° 1. RMN ^{13}C en CDCl_3 de *p*-metoxidifenilmetano.



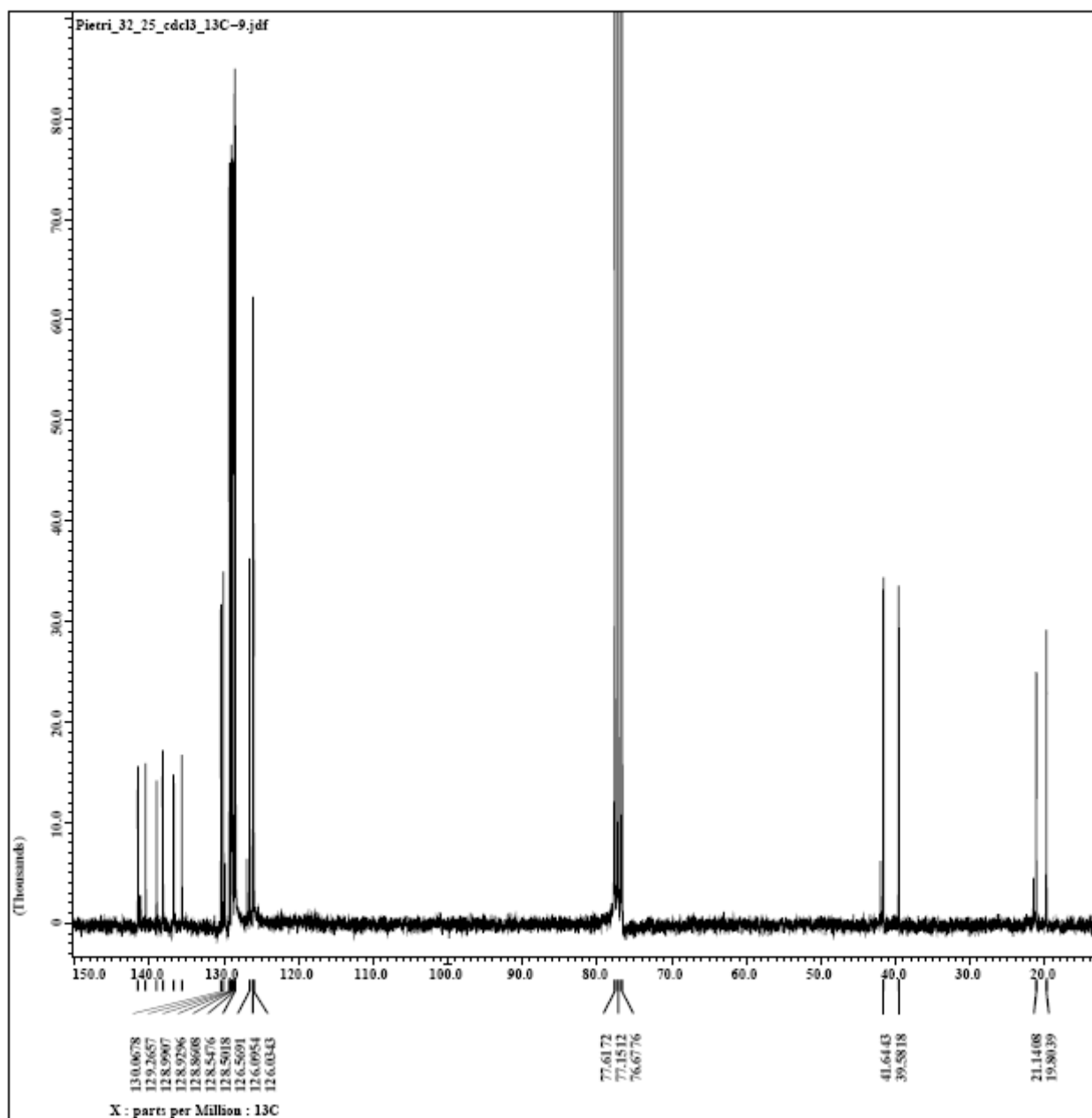
Espectro N°2. RMN ^1H en CDCl_3 de *p*-metoxidifenilmetano.



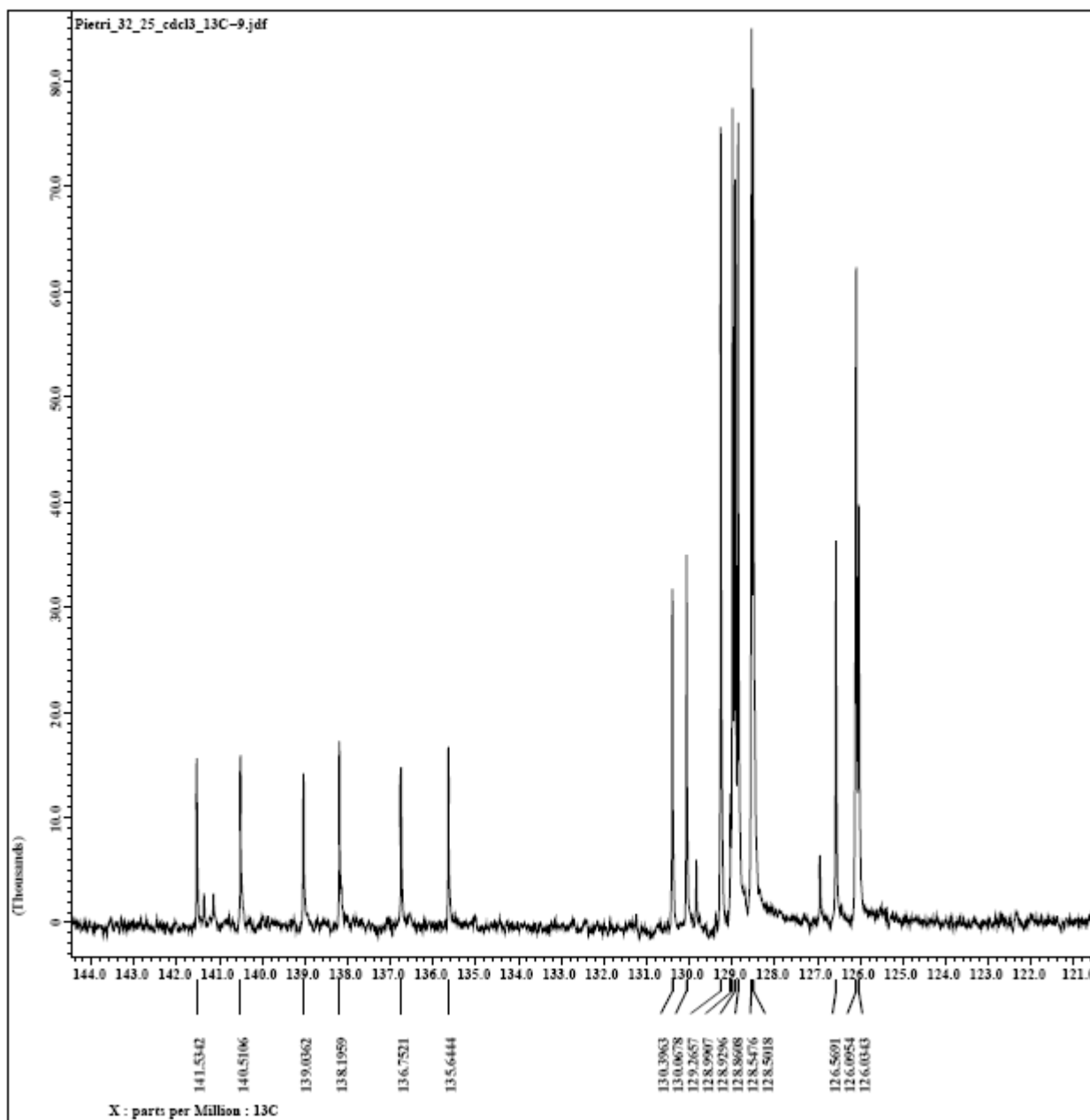
Ampliación del espectro N° 2 entre 7,5 y 6,7 ppm.



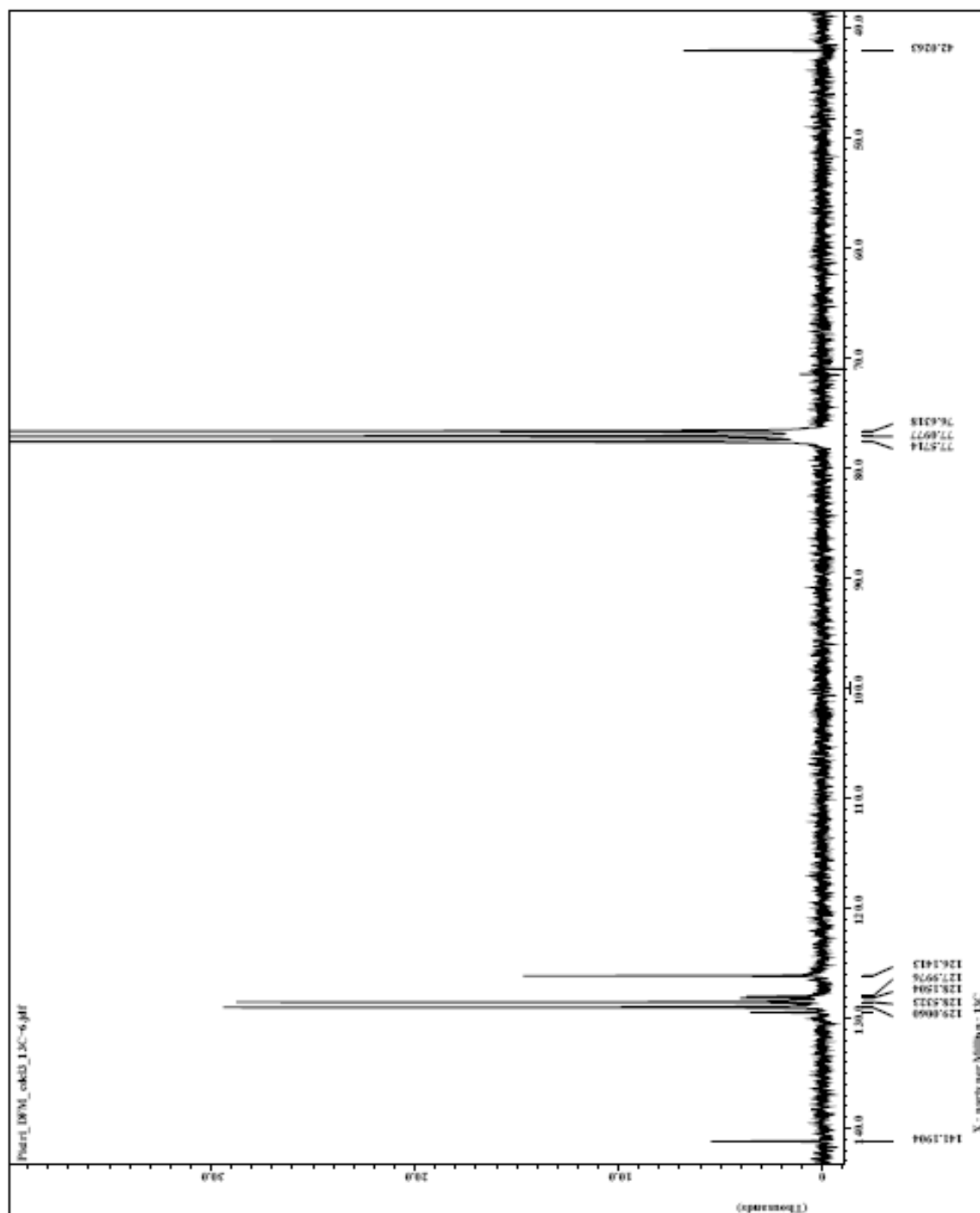
Espectro N° 3. RMN ^{13}C en CDCl_3 de los isómeros *o,p*-metildifenilmetano.

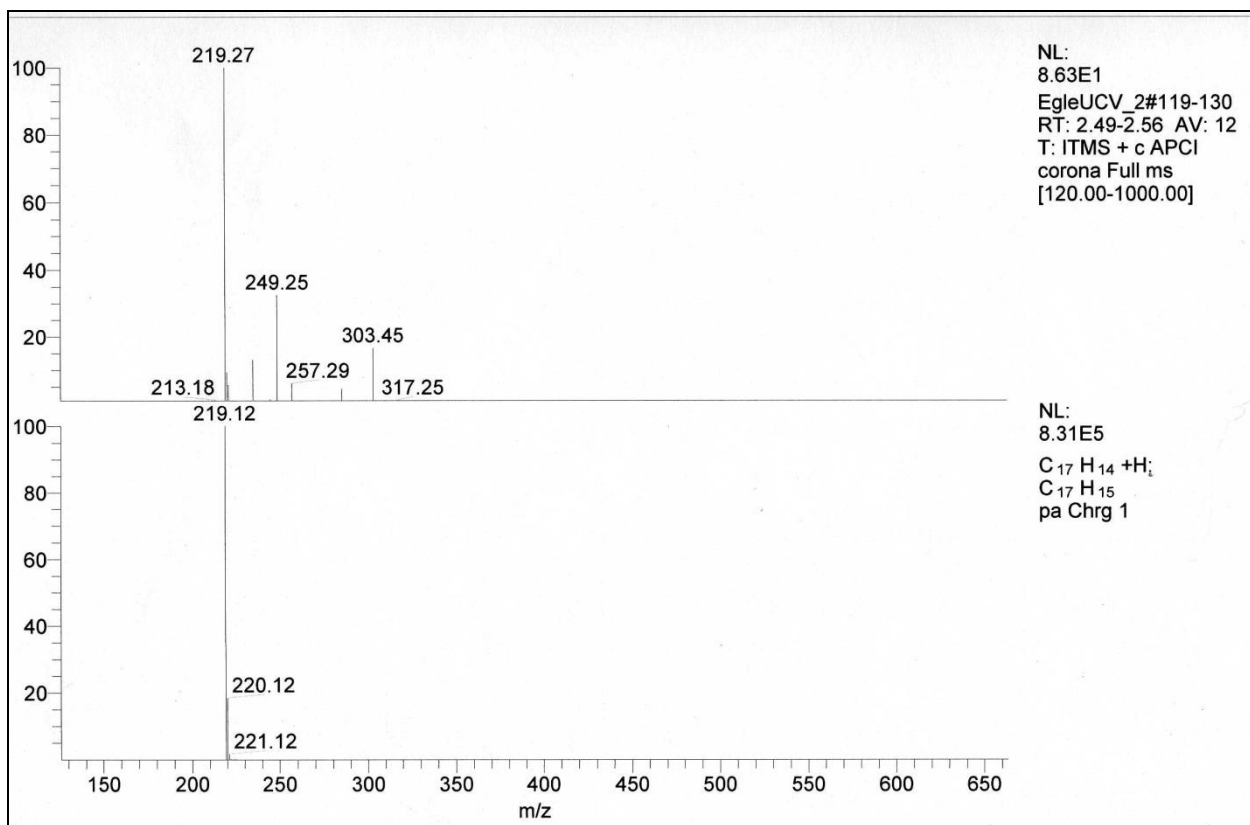


Ampliación del espectro N° 3 entre 144 y 121 ppm.

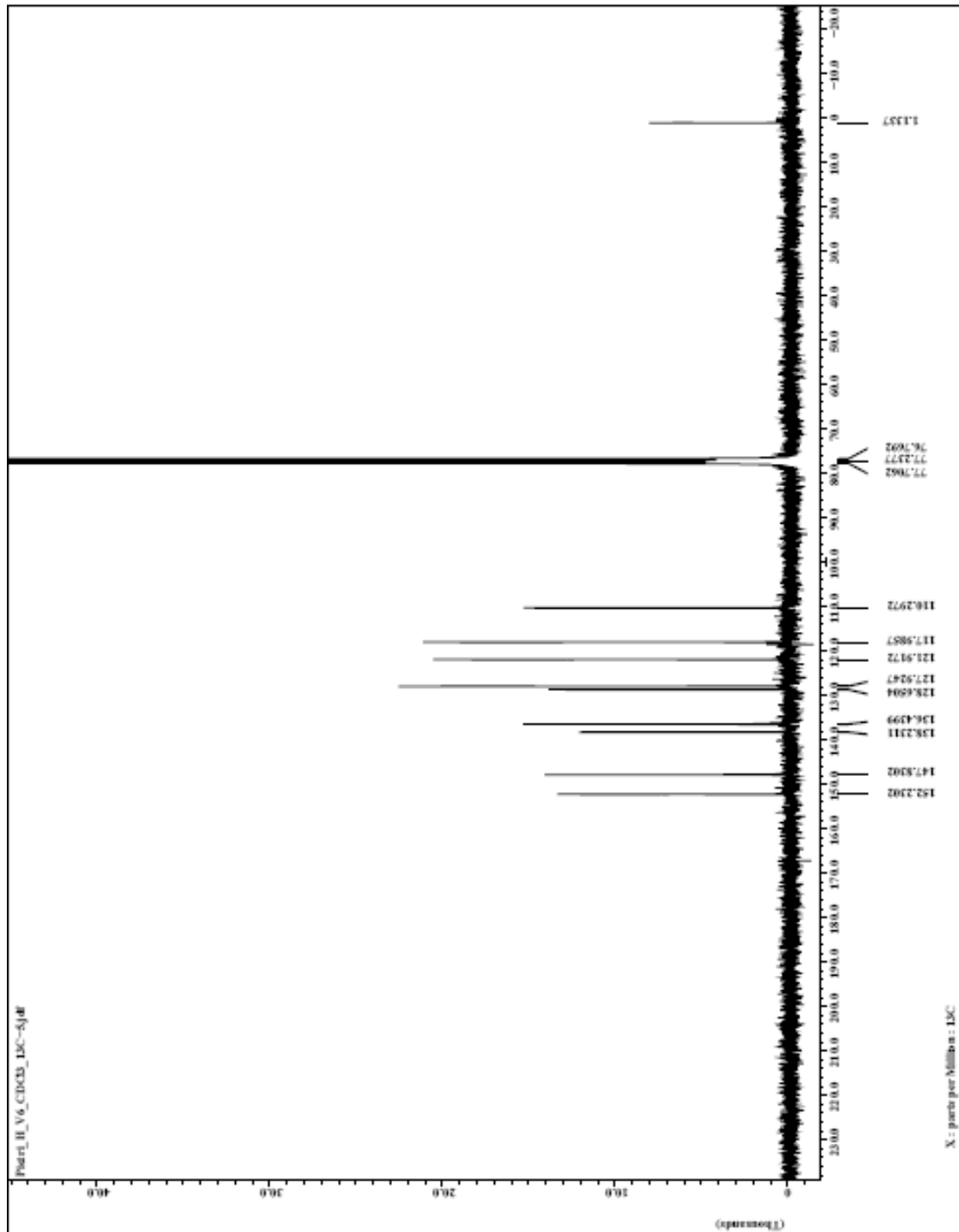


Espectro N° 4. RMN ^{13}C en CDCl_3 de difenilmetano.

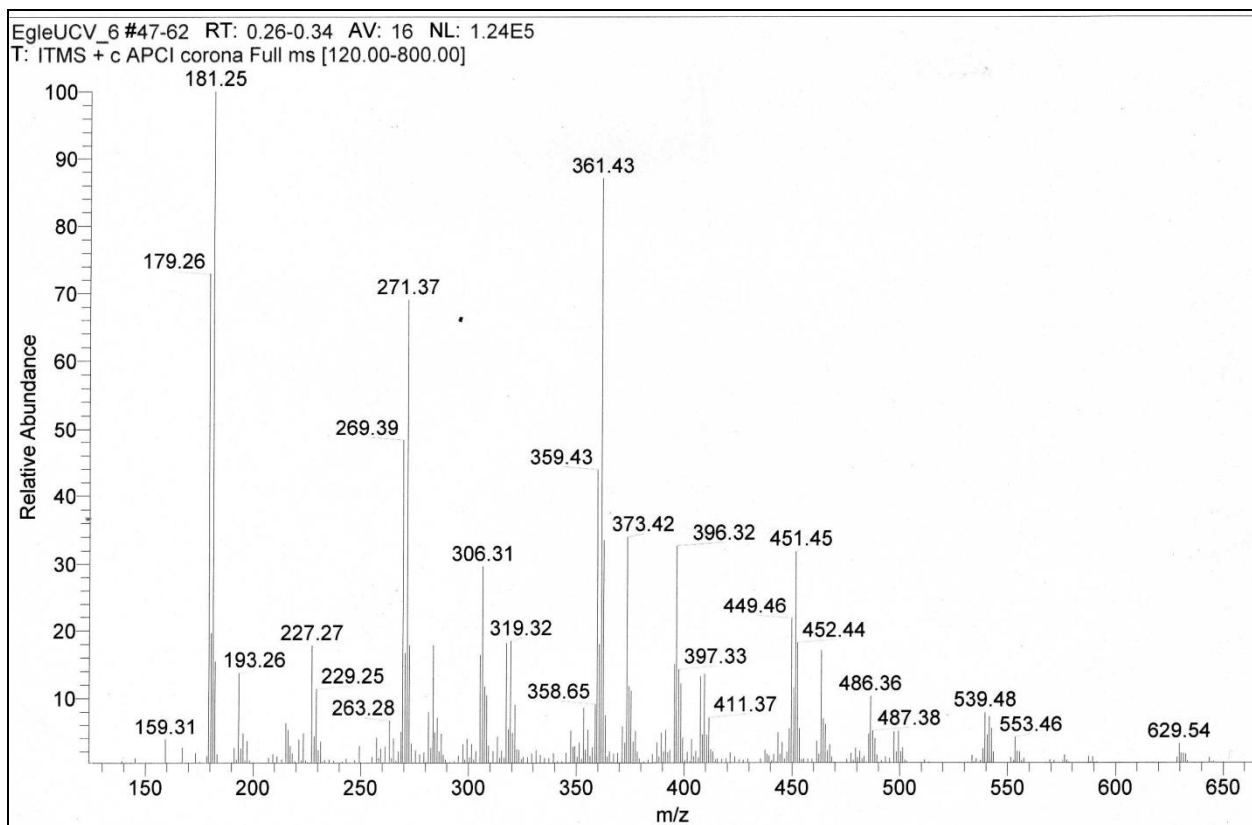


Espectro N° 5. Masas del producto de bencilación de naftaleno.

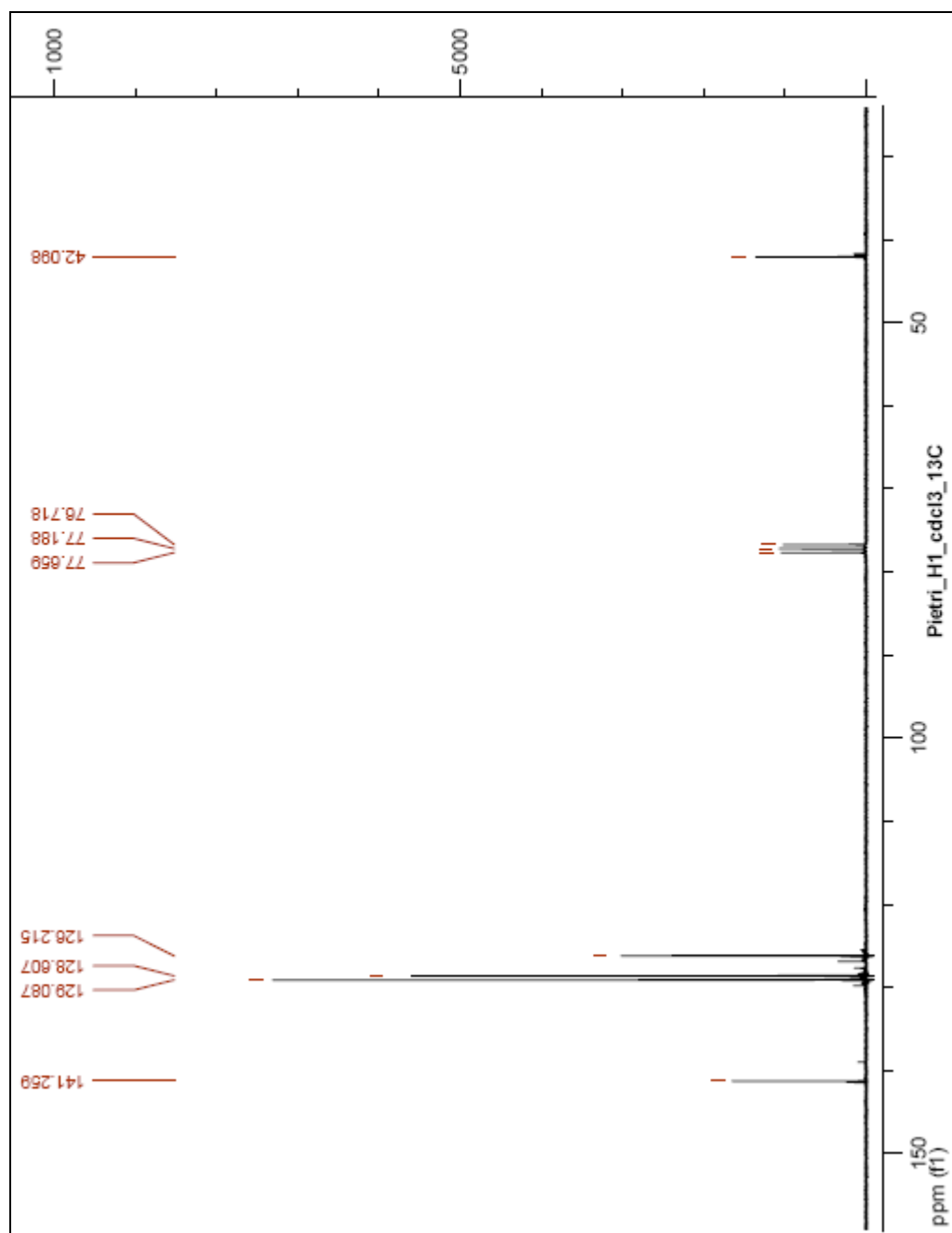
Espectro N° 6. RMN ^{13}C en CDCl_3 de 8-hidroxiquinolina.



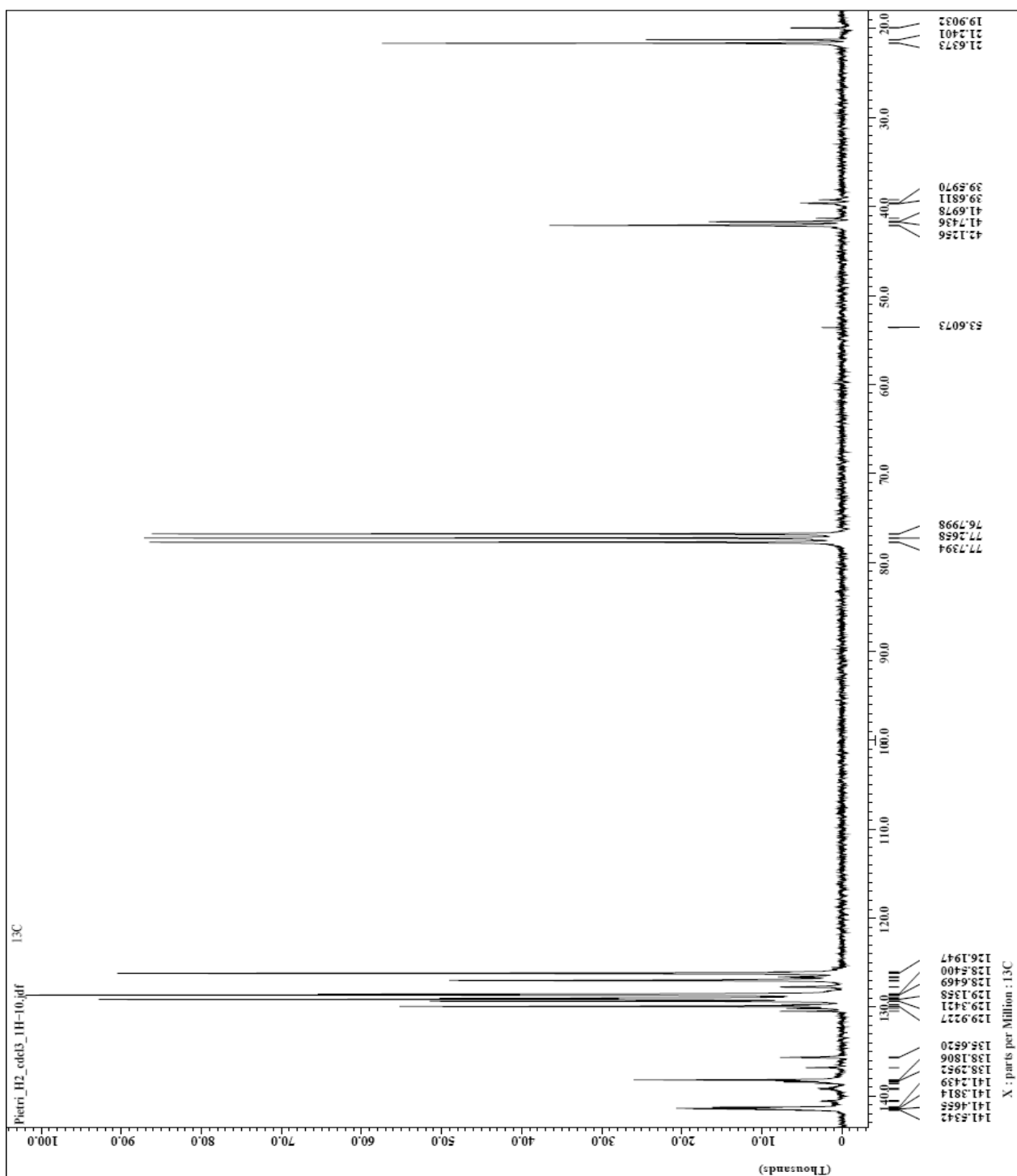
Espectro N° 7. Masas de un compuesto aislado posterior a la reacción de bencilación de nitrobeneno.



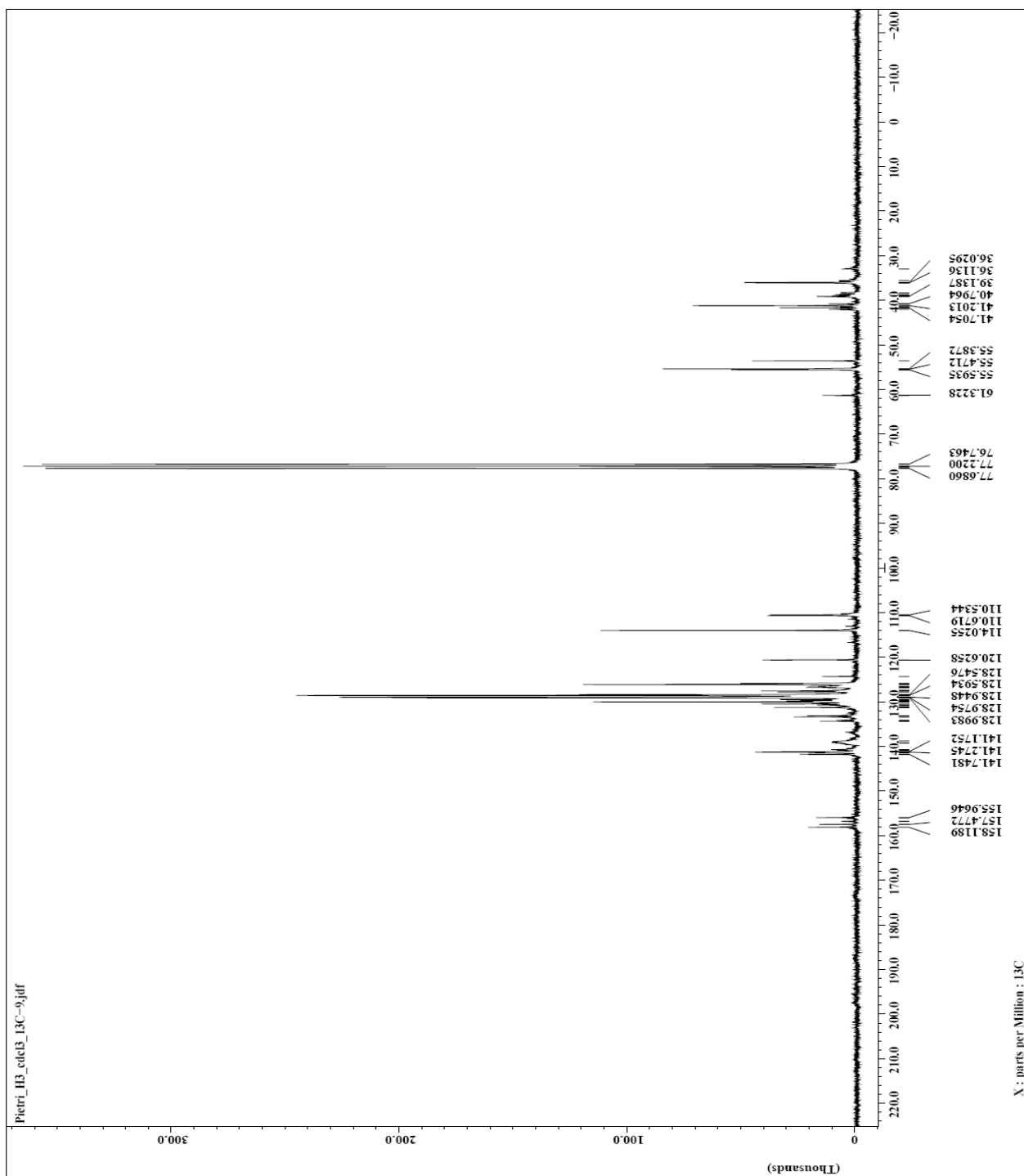
Espectro N° 8. RMN ^{13}C en CDCl_3 de difenilmetano obtenido mediante la reacción de bencilación sobre el sólido AlCl_3 .



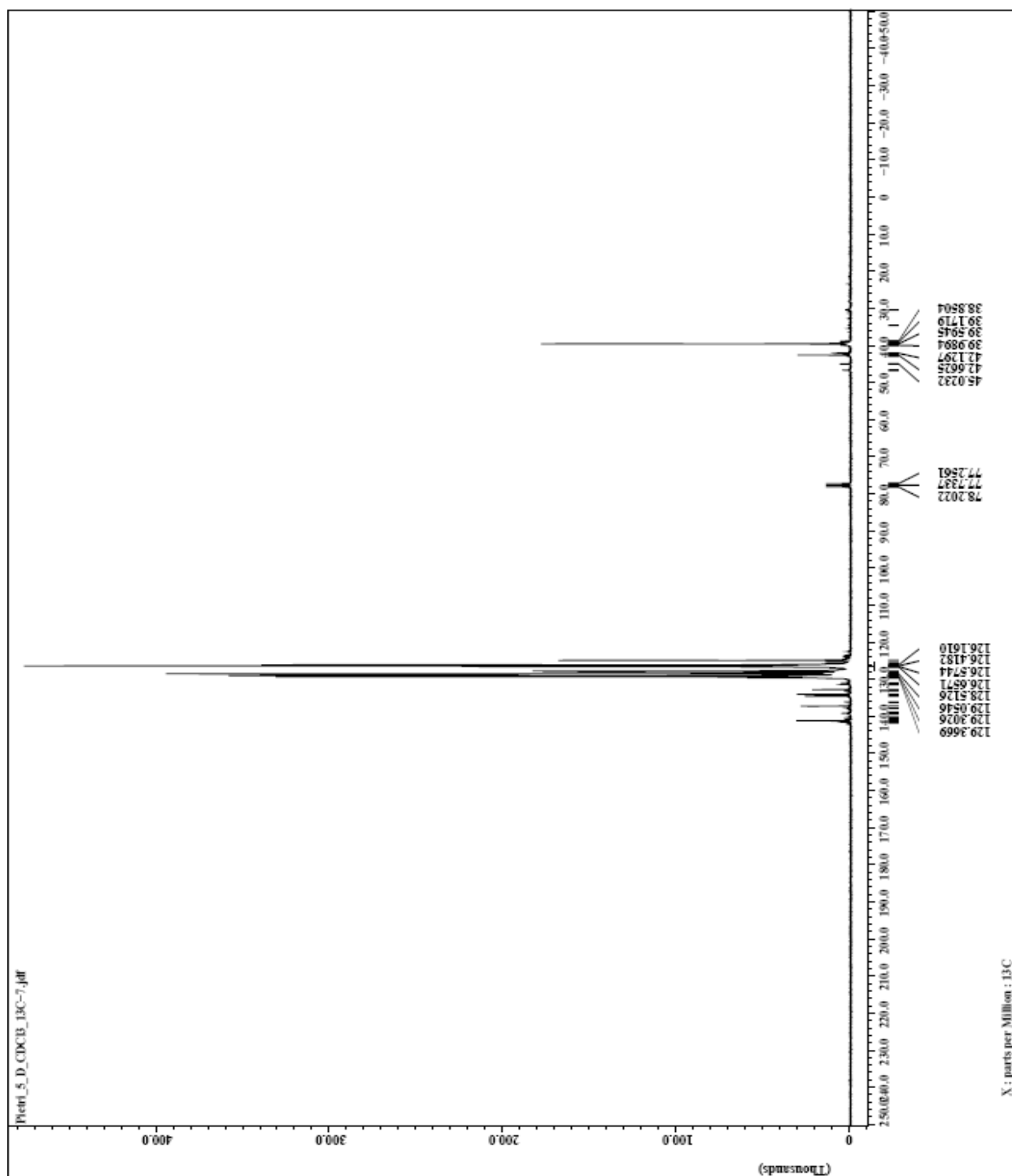
Espectro N° 9. RMN ^{13}C en CDCl_3 de los isómeros *o,p*-metildifenilmetano obtenidos mediante la reacción de bencilación sobre el sólido AlCl_3 .



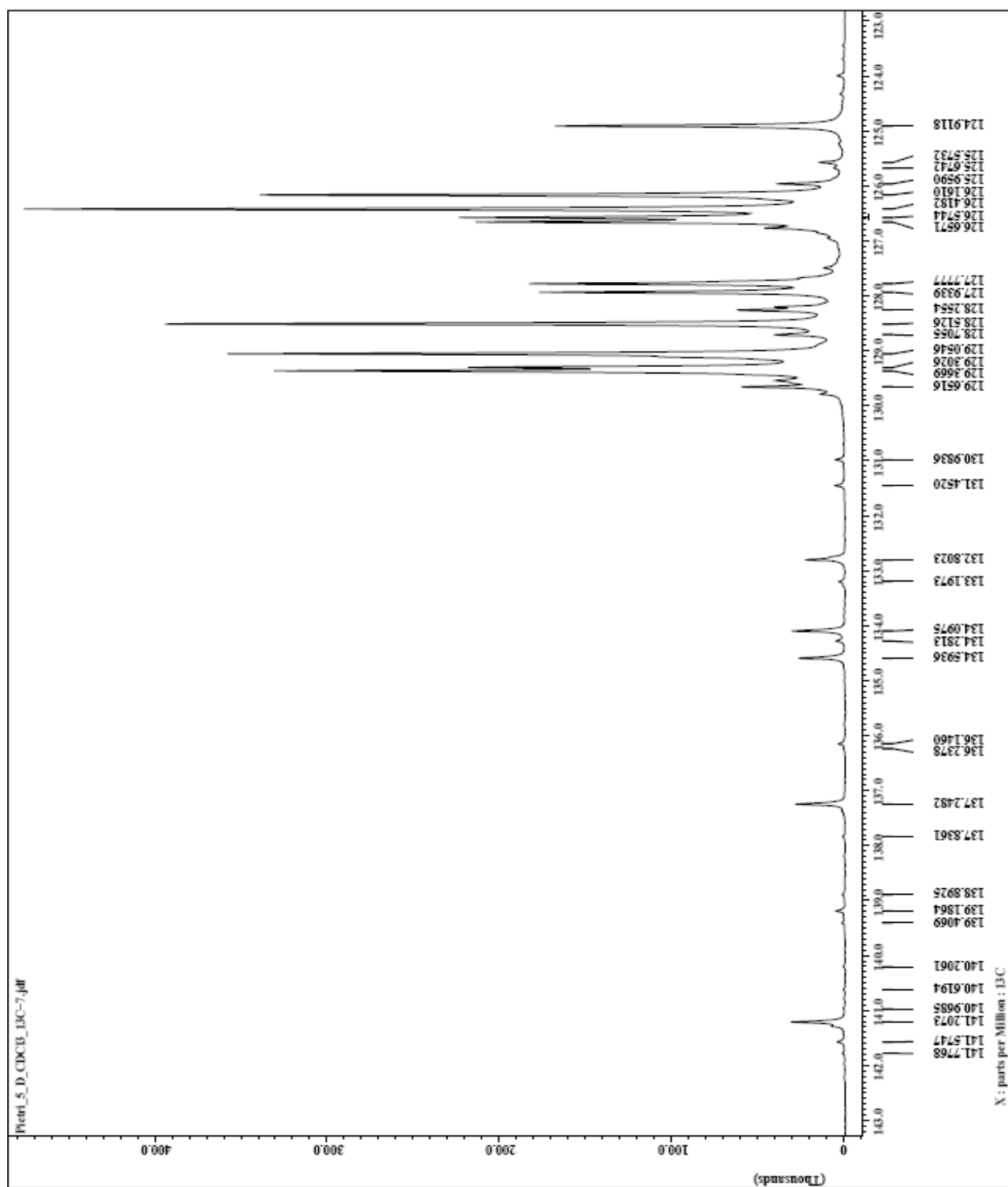
Espectro N° 10. RMN ^{13}C en CDCl_3 de los isómeros *o,p*-metoxidifenilmetano obtenidos mediante la reacción de bencilación sobre el sólido AlCl_3 .



Espectro N° 11. RMN ^{13}C en CDCl_3 de α -bencilnaftaleno obtenido mediante la reacción de bencilación sobre el sólido AlCl_3 .

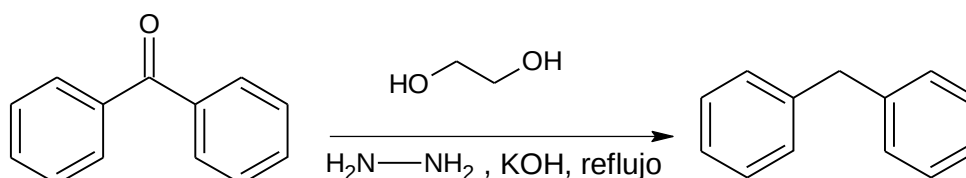


Ampliación del espectro N° 11 entre 143 y 123 ppm.



ANEXO N° 3. Procedimiento experimental de la reacción de Wolf-Kishnner.

Figura N° 44. Esquema de la reacción de reducción de benzofenona.



El procedimiento experimental fue tomado de la referencia [45] y consiste en lo siguiente:

- Se colocan 3 g de benzofenona, 20 mL de etilenglicol, 2,5 mL de hidrato de hidracina y 3 g de Hidróxido de potasio en un balón de dos bocas de 100 mL.
- Se ajusta el balón a un sistema para reflujo y se coloca un termómetro en contacto con la mezcla. Se emplea baño de arena para el calentamiento.
- Se calienta la mezcla a ebullición por 4 horas aproximadamente hasta observar la disolución del KOH.
- Se arregla el sistema para una destilación, para y se destila el solvente remanente.
- Se separa la capa orgánica superior del destilado y se extrae la capa acuosa con 2 porciones de diclorometano. Se combinan los extractos orgánicos y se secan con sulfato de magnesio anhidro.
- Se deja evaporar el solvente y finalmente el compuesto se purifica mediante cromatografía en columna empleando los solventes necesarios.
- El producto obtenido es un sólido de color amarillo, el cual funde a temperatura ambiente (25 °C).