

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**“ESTUDIO DE LA INCORPORACIÓN DE ALUMINIO EN LA SÍLICE MESOPOROSA
SBA-15 PARA LA REACCIÓN DE ALQUILACIÓN FRIEDEL-CRAFTS”**

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la ilustre Universidad Central de
Venezuela por el Br. Naudi Fernando
Linares Gutierrez para optar al título de
Licenciado en Química

Caracas, Febrero del 2019

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**“ESTUDIO DE LA INCORPORACIÓN DE ALUMINIO EN LA SÍLICE MESOPOROSA
SBA-15 PARA LA REACCIÓN DE ALQUILACIÓN FRIEDEL-CRAFTS”**

Tutor:

Dr. Cabrera Gustavo

Presentado por:

Br. Linares G. Naudi F.

Caracas, Febrero del 2019

Yo, Profesor Gustavo Cabrera, Investigador del Laboratorio de Productos Naturales de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela

Certifico que el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

"ESTUDIO DE LA INCORPORACIÓN DE ALUMINIO EN LA SÍLICE MESOPOROSA SBA-15 PARA LA REACCIÓN DE ALQUILACIÓN FRIEDEL-CRAFTS"

Que presenta el Br. Naudi Fernando Linares Gutiérrez, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizando en el Laboratorio de Síntesis de productos naturales, de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo mi dirección, durante el año 2017-2018 y con esta fecha autorizo su presentación.

Caracas, Febrero del 2019



Dr. Gustavo Cabrera

(Tutor)

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "ESTUDIO DE LA INCORPORACIÓN DE ALUMINIO EN LA SÍLICE MESOPOROSA SBA-15 PARA LA REACCIÓN DE ALQUILACIÓN FRIEDEL-CRAFTS". Presentado por el Br. Linares G. Naudi F., certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.



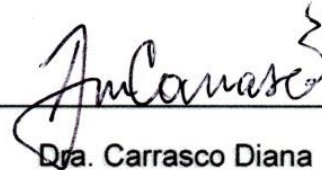
Dr. Cabrera Gustavo

(Director)



Dr. China Carlos

(Jurado)



Dra. Carrasco Diana

(Jurado)

AGRADECIMIENTOS

Ante todo agradecer a Dios, por brindarme la vocación, el conocimiento, la fortaleza para formarme en esta carrera porque sencillamente sin su guía no estaría ahora aquí.

A mis padres y hermana, sin su ejemplo, comprensión, sacrificio y apoyo no culminaría esta meta.

A mi novia Norielys que adoro tanto, por su apoyo, amor, dedicación, motivación para mantenerme enfocado y no darme por vencido en estos últimos 24 meses, que ha sido el mismo tiempo que he estado en esta época tan difícil en mi vida, como lo ha sido realizar este trabajo de grado.

A mis grandes amigos Mariani, Yamileth, Omerlin, Rodulfo, Ambar por darme su confianza, ánimo, apoyo siempre que lo necesitaba pero sobre todo por su amistad incondicional.

A mi tutor Dr. Gustavo Cabrera por su ayuda, conocimientos, la paciencia y oportunidad que me brindó al realizar este trabajo.

Al Centro de Química Analítica por complementar mi formación profesional.

A los Profesores Rosa Amaro, Lola De Lima, Soraya Taboada, Rafael Golding, Gustavo Pérez, Carlos Landaeta, Julio Osuna, Marisol Ortega, Carlos Chinaa por preocuparse no solo de formar un químico, sino de ayudar a mi formación como persona y profesional, por ser una guía dentro de todo este proceso, por cada una de las conversaciones de la vida, ciencia y consejos que me han llevado a ser el profesional que soy hoy.

A todos mis amigos que me brindaron su afecto y formaron parte de este camino como Anny, Juvenal, Paola, Alana, Neskaly, Jose G, Juan Telis, Jose A, son muchos, así como nuevos amigos que hice en esta última etapa de tesis que me ayudaron.

A todos aquellos que dedicaron algún minuto de su tiempo en preguntar por el trabajo, estar pendientes y apoyar en cada una de las distintas fases de este largo camino que hoy llega a su fin.

Finalmente a la Universidad Central de Venezuela la casa que vence la sombra, por ser el pilar de mi formación como profesional y ciudadano.

RESUMEN

En este Trabajo especial de grado se realizaron reacciones de alquilación Friedel-Crafts sobre anillos aromáticos, Nitrobenceno, Tolueno, Benceno, Anisol y Cumarina, usando agentes alquilantes, isopropanol y n-pentanol, empleando catálisis homogénea (medio ácido) y heterogénea (resina mesoporosa SBA-15 impregnada con aluminio en proporciones de 30 % y 60 %). Es importante destacar que los catalizadores que se emplearon en la parte experimental, fueron sintetizados y caracterizados en el Laboratorio de Catálisis, Petróleo y Petroquímica por la profesora Sazo y colaboradores. ^[34]

Los productos obtenidos fueron caracterizados por puntos de ebullición, puntos de fusión, espectroscopia de resonancia magnética nuclear, espectroscopia de infrarrojo (IR) y espectrometría de masas.

ÍNDICE

	Pág.
ÍNDICE DE FIGURAS.....	IX
ÍNDICE DE TABLAS	XI
ÍNDICE DE GRÁFICOS	XIII
I. INTRODUCCIÓN	1
II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	4
II.1. REACCIONES ORGÁNICAS	4
II.2. COMPUESTOS AROMÁTICOS.....	5
II.3. BENCENO	6
II.4. REACCIONES DE SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA (SEA).	7
II.4.1. MECANISMO DE REACCIÓN DE LAS SUSTITUCIONES ELECTROFÍLICAS AROMÁTICAS.	8
II.4.2. ORIENTACIÓN Y REACTIVIDAD EN LAS REACCIONES DE SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA.	12
II.4.3. NITRACIÓN.	18
II.4.4. SULFONACIÓN.	20
II.4.5. HALOGENACIÓN.	21
II.5. REACCIÓN DE ALQUILACIÓN FRIEDEL-CRAFTS.....	24
II.5.1. AGENTES ALQUILANTES EMPLEADOS EN LA REACCIONES DE FRIEDEL-CRAFTS.	25
II.5.2. SOLVENTES EMPLEADOS.....	27
II.5.3. LIMITACIONES DE LAS REACCIONES DE FRIEDEL-CRAFTS.....	27
II.6.CATALIZADORES EMPLEADOS EN LA REACCIÓN DE ALQUILACIÓN FRIEDEL-CRAFTS.....	32

II.6.1. HALUROS DE METAL (ÁCIDOS LEWIS).	33
II.6.2. CATALIZADORES DE PROTÓN ACÍDICO (ÁCIDOS BRØNSTED):	33
II.7. TAMICES MOLECULARES MESOPOROSOS.	34
II.7.1. SÍLICE MESOPOROSA SBA-15.	35
II.7.2. INFLUENCIA DEL PH Y LA TEMPERATURA.	38
II.8 SÓLIDOS MESOPOROSOS UTILIZADOS COMO SOPORTES CATALÍTICOS EN LAS REACCIONES DE FRIEDEL-CRAFTS.	40
II.9. USO DE ALUMINIO INCORPORADO EN LA SÍLICE MESOPOROSA SBA-15. .	45
III. OBJETIVOS	48
III.1. GENERAL.....	48
III.2. ESPECÍFICOS.....	48
IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	50
IV.1. REACTIVOS Y SOLVENTES UTILIZADOS.	50
IV.2. REACCIÓN DE ALQUILACIÓN EN FASE HETEROGÉNEA.....	51
IV.2.1 Procedimiento experimental:.....	52
IV.2.2 Reacción de alquilación en fase homogénea.	53
V. RESULTADOS Y DISCUSIONES.	56
V.1. PRUEBAS CATALÍTICAS DE ALQUILACIÓN FRIEDEL-CRAFTS DE LOS SÓLIDOS SINTETIZADOS.....	56
V.2.1. Benceno.	56
V.2.2. Tolueno.....	63
V.2.3. Nitrobenceno.	68
V.2.4. Anisol.....	72
V.2.5. Cumarina.	76
V.2.6. Productos colaterales.	80
V.3. PRUEBAS CATALÍTICAS DE ALQUILACIÓN FRIEDEL-CRAFTS UTILIZANDO ÁCIDO SULFÚRICO EN COMPARACIÓN CON LOS SÓLIDOS AL-SBA-15.....	85

V.4. RENDIMIENTOS DE REACCIÓN Y REUSABILIDAD DEL CATALIZADOR.....	87
V.4.1 Rendimiento de las reacciones de alquilación de Friedel-Crafts sobre diferentes sustratos aromáticos con isopropanol y pentanol en fase homogénea. .	87
V.4.2 Rendimiento de las reacciones de alquilación de Friedel-Crafts sobre diferentes sustratos aromáticos con isopropanol y pentanol en fase Heterogénea al 30 %.	88
V.4.3 Rendimiento de las reacciones de alquilación de Friedel-Crafts sobre diferentes sustratos aromáticos con isopropanol y pentanol en fase Heterogénea al 60 %.	89
V.4.4 Reusabilidad de los catalizadores AL-SBA-15 empleándolos en la alquilación de Friedel-Crafts para el tolueno con isopropanol en fase Heterogénea al 30 % y 60 %.	94
VI. CONCLUSIONES.....	96
VII. RECOMENDACIONES.....	98
VIII. BIBLIOGRAFÍA.....	99
APÉNDICE A.....	105
APÉNDICE B.....	117

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1: Benceno.....	8
Figura 2: Mecanismo general de las sustituciones electrofílicas aromáticas.	9
Figura 3: Perfil de reacción general de la SEA.	10
Figura 4: Diagrama energético de una reacción de SEA.....	10
Figura 5: Aislamiento de un intermediario en una SEA.	12
Figura 6: Ejemplo de una SEA para un anillo aromático con grupo activante.....	14
Figura 7: Ejemplo de una SEA para un anillo aromático con sustituyente desactivante.	15
Figura 8: Reacción de sustitución electrofílica aromática del clorobenceno.	17
Figura 9: Generación ión nitronio.	19
Figura 10: Nitración del Benceno.	20
Figura 11: Mecanismo de Sulfonación.	21
Figura 12: Reacción de bromación del Benceno.	23
Figura 13: Mecanismo de Bromación del benceno.....	24
Figura 14: Haluros no reactivos hacia las alquilaciones Friedel-Crafts.....	28
Figura 15: Síntesis correcta e incorrecta del p-nitro-ter-butilbenceno.....	28
Figura 16: Formación de isopropilbenceno.	29
Figura 17: Mecanismo de formación de isopropilbenceno.....	30
Figura 18: a) Formación de sec-butilbenceno. b) Se observa la migración de un átomo de hidrógeno en la reacción para formar un carbocatión más estable.....	31
Figura 19: Alquilación del benceno con cloruro de etilo.....	32
Figura 20: Imágenes del material SBA-15 calcinado obtenidas por microscopía electrónica de barrido.....	36
Figura 21: Esquema de la sílice mesoporosa SBA-15, en donde se puede visualizarlas interconexiones de los microporosos con los mesoporos cilíndricos.	37

Figura 22: Esquema de síntesis del SBA-15.	39
Figura 23: Montaje experimental para la alquilación en fase heterogénea.	52
Figura 24: Montaje experimental para alquilación en fase homogénea.	55
Figura 25: Reacción de monoalquilación de benceno con isopropanol.	56
Figura 26: Reacción de monoalquilación de benceno con pentanol.	59
Figura 27: Propuesta de fragmentación aromática.	60
Figura 28: Patrón del reordenamiento del ión tropilio.	60
Figura 29: Espectro masas del producto de alquilación de benceno con isopropanol. ..	61
Figura 30: Alquilación del benceno con n-pentanol.	62
Figura 31: Espectro masas del producto de alquilación de benceno con n-pentanol.....	63
Figura 32: Reacción de monoalquilación de tolueno con isopropanol.	64
Figura 33: a) ¹ H-RMN, CDCl ₃ . Producto de Alquilación de tolueno con isopropanol. ...	65
Figura 34: Reacción de monoalquilación de tolueno con pentanol.	67
Figura 35: Espectro IR del nitrobenceno de partida.	69
Figura 36: Espectro IR producto de alquilación del nitrobenceno con isopropanol.	70
Figura 37: Espectro IR producto de alquilación del nitrobenceno con n-pentanol.....	71
Figura 38: Reacción de monoalquilación de anisol con isopropanol.....	73
Figura 39: Espectro de masas del producto de alquilación del anisol con isopropanol. .	75
Figura 40: Patrón de fragmentación de éter Aromático.	75
Figura 41: Reacción de monoalquilación de anisol con pentanol.	76
Figura 42: Reacción de monoalquilación de la cumarina con isopropanol.....	76
Figura 43: Reacción de monoalquilación de la cumarina.	78
Figura 44: Espectro de masas del producto de alquilación de la cumarina.	79
Figura 45: Espectro de masas de producto colateral n-amileter.	81
Figura 46: Espectro de masas de producto colateral rearreglo alcohol amílico.	82

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1: Características texturales del sólido mesoporoso SBA-15 y especie catalítica 12,5% Ni/SBA-15. [25]	42
Tabla 2: Condiciones de reacción para alquilación con sólidos Al-SBA-15.	51
Tabla 3: Condiciones de reacción para alquilación en fase homogénea con ácido sulfúrico.	53
Tabla 4: Propiedades Físicas de los compuestos empleados en las síntesis.	55
Tabla 5: Resultados obtenidos para la alquilación Friedel-Crafts del benceno con cada una de las especies catalíticas y alquilantes.	57
Tabla 6: Puntos de ebullición experimentales de los productos de la alquilación del benceno.	58
Tabla 7: Resultados obtenidos para la alquilación Friedel-Crafts del tolueno con cada una de las especies catalíticas y alquilantes.	64
Tabla 8: Datos espectroscopicos de H1-RMN del Espectro 3, en CDCl ₃ , Producto de Alquilación de tolueno con isopropanol.	66
Tabla 9: Puntos de ebullición experimentales de los productos de la alquilación del tolueno.	67
Tabla 10: Resultados obtenidos para la alquilación Friedel-Crafts del nitrobenceno con cada una de las especies catalíticas y alquilantes.	68
Tabla 11: Puntos de ebullición experimentales de los productos de la alquilación del nitrobenceno.	71
Tabla 12: Resultados obtenidos para la alquilación Friedel-Crafts del anisol con cada una de las especies catalíticas y alquilantes.	72
Tabla 13: Puntos de ebullición experimentales de los productos de la alquilación del anisol.	74

Tabla 14: Resultados obtenidos para la alquilación Friedel-Crafts de la cumarina con cada una de las especies catalíticas y alquilantes.	77
Tabla 15: Puntos de Fusión experimentales de los productos de la alquilación de la cumarina.	77
Tabla 16: Puntos de Fusión experimentales de los derivados por nitración.	80
Tabla 17: Resultados de las pruebas catalíticas de alquilación Friedel-Crafts de los sustratos utilizando el catalizador 30% Al-SBA-15	83
Tabla 18: Resultados de las pruebas catalíticas de alquilación Friedel-Crafts de los sustratos utilizando el catalizador 60% Al-SBA-15.	84
Tabla 19: Resultados de las pruebas catalíticas de alquilación Friedel-Crafts de los diferentes sustratos utilizando ácido sulfúrico como catalizador.	85
Tabla 20: Resumen de moles de partida y productos esperados	117
Tabla 21: Resumen productos experimentales obtenidos.	117
Tabla 22: Resumen rendimientos obtenidos.	118
Tabla 23: Resumen temperaturas obtenidos para punto de ebullición.	118

ÍNDICE DE GRÁFICOS

	Pág.
Gráfico 1: Rendimiento para reacciones de alquilación en fase homogénea.....	87
Gráfico 2: Rendimiento para reacciones de alquilación en fase Heterogénea al 30%. ..	88
Gráfico 3: Rendimiento para reacciones de alquilación en fase Heterogénea al 60%. ..	89
Gráfico 4: Rendimiento de las reacciones de alquilación sobre el nitrobenzono.....	90
Gráfico 5: Rendimiento de las reacciones de alquilación sobre el tolueno.	91
Gráfico 6: Rendimiento de las reacciones de alquilación sobre el benceno.	91
Gráfico 7: Rendimiento de las reacciones de alquilación sobre el anisol.....	92
Gráfico 8: Rendimiento de las reacciones de alquilación sobre la cumarina.	93
Gráfico 9: Ilustración de la desactivación parcial del catalizador por su uso en la alquilación sobre tolueno con isopropanol en fase Heterogénea.....	95

I. INTRODUCCIÓN

La síntesis orgánica ha surgido como gran colaboradora de la humanidad permitiendo hacer uso de sus incontables reacciones, caracterizadas principalmente en la modificación de fármacos, disminuyendo tanto los costos de producción como los riesgos de toxicidad; incluso aplicando ciertas modificaciones se pueden convertir moléculas en productos biológicamente activos, entre un sin fin de posibles aplicaciones. El diseño de una síntesis requiere un profundo conocimiento de las reacciones orgánicas, mecanismos, condiciones experimentales, catalizadores y reactivos.

La química orgánica, contiene una familia de compuestos conocidos como aromáticos, los cuales se caracterizan por poseer una nube electrónica π , ininterrumpida la cual conlleva al fenómeno de resonancia. Para compuestos aromáticos una de las principales reacciones es la sustitución electrofílica aromática. La SEA, se caracteriza por ser una reacción entre el compuesto aromático y compuestos electrónicamente deficientes, es decir reactivos electrofílicos como cadenas alifáticas, halógenos, árenos, entre otros grupos, que se adicionan a la estructura principal mediante la reacción de sustitución, permitiendo obtener productos modificados, usados como base en síntesis de elevada complejidad con interés biológico, medicinal, cosmético, entre otros.^[1]

En particular se contempla la alquilación Friedel-Crafts, esta reacción es de gran importancia ya que permite crear nuevos enlaces carbono-carbono entre un anillo aromático y un compuesto que contenga un carbono electrofílico. Las alquilaciones

Friedel-Crafts son muy aplicadas en la industria farmacéutica y en la elaboración de productos de química fina. Después de más de 130 años sigue siendo una de las reacciones más estudiadas y utilizadas en síntesis orgánica.

Sin embargo, la reacción de Friedel-Crafts no ha alcanzado todavía su máximo potencial, la investigación continúa con el propósito de incrementar la diversidad de los posibles sustratos electrófilos, sistemas catalíticos y productos de reacción. Los bencenos sustituidos que se prefieren para esta reacción, son aquellos que tienen sustituyentes electro donadores. Usualmente, para que se lleven a cabo las reacciones de alquilación Friedel-Crafts, se han utilizado catalizadores para solucionar problemas intrínsecos, estos catalizadores generalmente son de fase homogénea, con características de acidez Lewis altas (AlCl_3 , FeCl_3 , BF_3 , TiCl_4 , etc). Además todas estas especies presentan inconvenientes a la hora de realizar una alquilación Friedel-Crafts, tales como: alta toxicidad, corrosividad, son ambientalmente inadecuados, baja selectividad, alto consumo de la especie catalítica, dificultades en los procesos de separación de los mismos con los productos y el medio de reacción, entre otros. ^[2]

Es por esto que se han buscado vías alternas para su reemplazo con la utilización de fases heterogéneas, las cuales son más fáciles de separar del medio de reacción, pueden ser reutilizados y son más amigables para el medio ambiente. En los últimos años ha sido de gran interés a nivel catalítico el estudio de una familia de materiales mesoporosos a base de silicio ordenados llamada M41S; una de las especies pertenecientes a la familia M41S es la sílice mesoporosa SBA-15.

Este sólido SBA-15 se constituye principalmente de estructuras de sílice puras, las cuales no presentan actividad catalítica, es por esto que recientemente se han realizado estudios incorporando especies ácidas a este soporte tales como: Al, Ga, Fe, AlCl_3 , GaCl_3 , InCl_2 , entre otros, para ser utilizados como catalizadores aprovechando las ventajas antes mencionadas de este sólido mesoporoso; el cual no sólo actúa en estos casos como soporte, sino también como tamiz molecular, estos poseen propiedades de adsorción selectivas permitiendo el paso y/o la formación de ciertas moléculas en su estructura interna. ^[3]

Debido a las desventajas reportadas en el uso de catalizadores con altas características de acidez Lewis durante las reacciones de alquilación de Friedel-Crafts, el presente trabajo de investigación forma parte de un proyecto en conjunto, desarrollado entre los laboratorios de Síntesis de Productos Naturales y el Centro de Catálisis, que tiene como finalidad, generar una serie de sistemas heterogéneos, incorporando especies ácidas sobre sólidos mesoporosos del tipo SBA-15, con el objeto de obtener vías alternas que permitan mitigar las restricciones características de las reacciones de alquilación de Friedel-Crafts.

Específicamente en este trabajo de investigación se realizaron las alquilaciones de Friedel-Crafts sobre sustratos aromáticos activados y desactivados, obteniendo productos de monoalquilación demostrando la selectividad del catalizador empleado en periodos cortos de síntesis. Se logró la alquilación de sustratos desactivados como el nitrobenzono aunque el producto no pudo ser caracterizado; El benceno, tolueno, anisol como se esperaba generaron productos de monoalquilación los cuales fueron caracterizados exitosamente, con respecto a la cumarina no se obtuvo alquilación. En líneas generales el catalizador con mayor actividad fue la resina mesoporosa Al-SBA-15 al 60%,

II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

II.1. REACCIONES ORGÁNICAS

Las reacciones son un elemento importante de la química orgánica, y su conocimiento es esencial para el químico. La conversión de unas sustancias en otras se realiza mediante el empleo de reacciones, que en muchos casos actúan sobre grupos concretos de la molécula.

Los factores que rigen las reacciones orgánicas son, esencialmente, los mismos de cualquier reacción química. Los factores específicos a las reacciones orgánicas son aquéllos que determinan la estabilidad de los reactantes y productos, tales como conjugación, hiperconjugación y aromaticidad, y la presencia y estabilidad de reactivos intermedios tales como radicales libres, carbocationes y carbaniones.

Un compuesto orgánico puede consistir de varios isómeros. En consecuencia, la selectividad, en términos de regioselectividad, diastereoselectividad y enantioselectividad es un criterio importante para muchas reacciones orgánicas. La estereoquímica de las reacciones pericíclicas está regida por las reglas de Woodward-Hoffmann y las de muchas reacciones de eliminación por la regla de Saytzeff.

Las reacciones orgánicas son importantes en la producción de fármacos. En una revisión del 2006 se estimó que el 20% de las conversiones químicas involucraban

la alquilación en átomos de nitrógeno u oxígeno, otro 20% involucraba la colocación y remoción de un grupo protector, 11% involucraba la formación de un nuevo enlace carbono-carbono, y el 10% involucraba interconversiones de grupos funcionales.^[1, 5, 6]

II.2. COMPUESTOS AROMÁTICOS

Los hidrocarburos aromáticos, son hidrocarburos cíclicos, llamados así debido al fuerte aroma que caracteriza a la mayoría de ellos, se consideran compuestos derivados del benceno, pues la estructura cíclica del benceno se encuentra presente en todos los compuestos aromáticos.

La estructura del benceno se caracteriza por ser una estructura cerrada con forma hexagonal regular, pero sin alternancia entre los enlaces simples y los dobles (carbono-carbono). Sus seis átomos de carbono son equivalentes entre sí, pues son derivados monosustituido, lo que les hace ser idénticos. La longitud de enlace entre los carbonos vecinos entre sí es iguales en todos los casos. La distancia es de 139 pm, no coincidiendo con la longitud media de un doble enlace, que es de 133 pm, ni siquiera a la de un enlace simple, que es de 154 pm.

Los átomos de carbono del benceno, poseen una hibridación sp^2 , contiene 3 lóbulos híbridos y estos son usados para poder unirse a los dos átomos de carbono que se encuentren a su lado, también a un átomo de hidrógeno. Mientras que el orbital p (puro) de cada carbono restante, se encuentra orientado perpendicularmente al plano del anillo de hexágono, éste se solapa con los demás orbitales tipo p de los carbonos contiguos. Así, los seis electrones deslocalizados formarán lo que se conoce como,

nube electrónica (π), que se colocará por encima, y también por debajo del plano del anillo. [12]La presencia de la nube electrónica de tipo π , hace que sean algo más pequeños los enlaces simples entre los carbonos (C-C), otorgando una peculiar estabilidad a los anillos aromáticos. A través de reacciones de sustitución, los átomos de hidrógeno del benceno se pueden ver remplazados por diferentes sustituyentes de gran variedad, pudiendo ser éstos, halógenos, grupos alquilo, nitro ($-\text{NO}_2$), etc. De este modo podemos encontrarnos derivados monosustituídos, disustituídos y trisustituídos.

II.3. BENCENO

El benceno es particularmente estable debido a la deslocalización por resonancia de los electrones π que forman los dobles enlaces. La regla de Hückel establece las condiciones que debe cumplir un compuesto para ser aromático: plano, con conjugación cíclica y $4n+2$ electrones π con $n = 0, 1, 2, 3$.

La sustitución electrofílica del benceno tiene lugar por adición del electrófilo al anillo seguida de la pérdida de un protón que permite la recuperación de la aromaticidad. La sulfonación es una reacción reversible que permite proteger una posición del anillo. Las reacciones de acilación y alquilación introducen grupos acilo y alquilo sobre el benceno. La mezcla nítrica sulfúrica genera el catión NO^{2+} que actúa como electrófilo en la nitración del benceno.

Los grupos alquilo (metilo, etilo) ceden carga al benceno por efecto inductivo, activándolo débilmente y por ello aumentando su reactividad en la sustitución electrofílica. Estos grupos se denominan activantes débiles y orientan a las posiciones

orto y para. Los grupos con pares solitarios ceden carga al benceno por efecto resonante, son activantes fuertes y orientan también a orto y para. Los grupos con enlaces múltiples (aldehídos, cetonas, ésteres, amidas) atraen carga del benceno por efecto resonante, disminuyendo su reactividad y orientan a la posición meta.

La nube π del benceno impide el ataque de los nucleófilos, por ello no se observan reacciones de adición nucleofílica. Sin embargo, existe una excepción cuando en las posiciones orto y para respecto a un halógeno hay grupos desactivantes fuertes, en este caso se produce la sustitución del halógeno por el nucleófilo correspondiente. ^[5]

II.4. REACCIONES DE SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA (SEA).

El benceno es un sistema cíclico de 6 electrones π deslocalizados posee nubes electrónicas π por encima y por debajo del plano del anillo aromático debido a 6 carbonos con hibridación sp^2 cuyos orbitales p solapan formando una nube que permite la deslocalización de los electrones en los orbitales p y confiere al benceno una gran estabilidad como se observa en la figura 1. A pesar de que estos electrones forman parte de un sistema aromático estable, no es sorprendente que en las reacciones más importantes de la química de compuestos aromáticos, un anillo bencénico actúe como fuente de electrones o como base para atacar una especie electrofílica, similar a sus reacciones homólogas de adición a dobles enlaces, aunque con mayor dificultad en términos de reactividad. Este tipo de reacción es conocida como sustitución electrofílica aromática. ^[6]

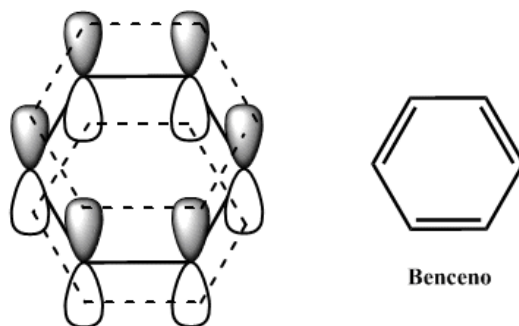


Figura 1: Benceno

II.4.1. MECANISMO DE REACCIÓN DE LAS SUSTITUCIONES ELECTROFÍLICAS AROMÁTICAS.

En general, todas las sustituciones electrofílicas aromáticas siguen un mecanismo base, el cual comienza con el ataque del anillo al electrófilo, generando el nuevo enlace sigma entre el sustituyente y el anillo. De esta forma se genera un intermediario llamado complejo sigma intermediario de Wheland, el cual es el paso determinante de la velocidad de la reacción.

Este intermediario no es aromático debido al cambio de configuración de un átomo de carbono originalmente sp^2 a hibridación sp^3 , lo que interrumpe la deslocalización del anillo en sus orbitales p. Sin embargo, éste complejo estabiliza su carga positiva mediante estructuras de resonancia. Dicho paso es altamente endotérmico, ya que se pierde la estabilización por resonancia típica de un anillo de 6 electrones π , la cual es aproximadamente de 36 Kcal/mol.

El complejo sigma vuelve a adquirir aromaticidad bien sea por una inversión del primer paso (nueva conversión a los reactivos), o por la pérdida del protón del átomo de carbono tetraédrico sp^3 , dando lugar a el producto de sustitución. En la figura 2 se hace una representación sencilla del mecanismo general de las sustituciones electrofílicas aromáticas, en donde el electrófilo E^+ , puede ser un ión positivo o un dipolo. [7]

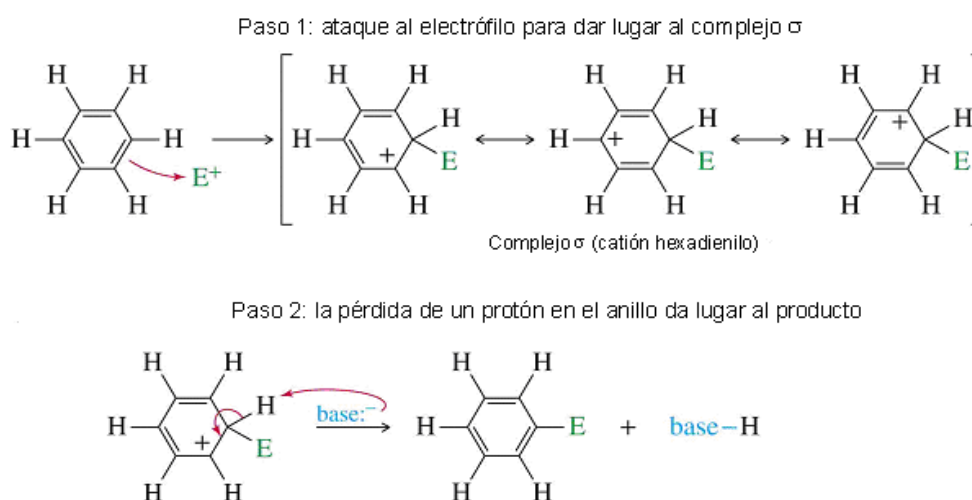


Figura 2: Mecanismo general de las sustituciones electrofílicas aromáticas.

Finalmente el nucleófilo o el disolvente pueden actuar como base que promueva la salida del protón. El restablecimiento del sistema aromático con menor contenido energético que el intermediario, favorecerá este último paso, el cual en la mayoría de los casos es el paso rápido de la reacción, en la figura número 3 se puede observar un el perfil de energía correspondiente a la reacción en general.

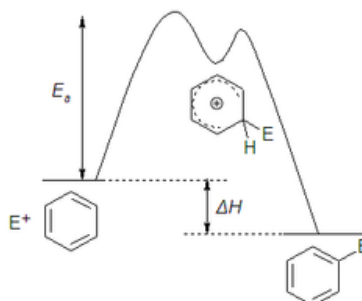


Figura 3: Perfil de reacción general de la SEA.

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

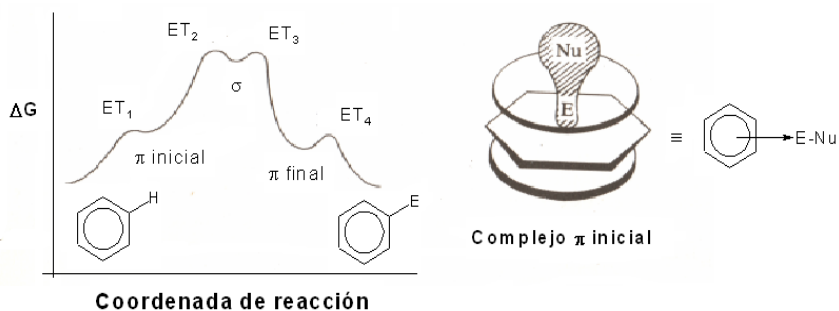


Figura 4: Diagrama energético de una reacción de SEA.

Existen evidencias que sustentan que el mecanismo de las SEA ocurre a través del complejo σ , debido a que se pudo aislar el intermediario y mediante la marcación isotópica del material de partida:

Se supone que en el mecanismo de reacción para una SEA, la salida del protón se dé antes de la llegada del electrófilo, o que la llegada del electrófilo y la salida del protón son simultáneas; en estos casos se debería observar efecto isotópico (en sustratos deuterados deberían llevar a cabo sustitución más lentamente que los compuestos no deuterados, debido a la naturaleza de estos enlaces), ya que en cada caso, la ruptura del enlace C-H sería el paso determinante de la reacción. Sin embargo, en el mecanismo que opera en la mayoría de los casos, no es observado un efecto isotópico primario, lo que indica que la ruptura del enlace C-H no es el paso determinante de la reacción.

En la mayoría de los casos para las SEA, no ocurre efecto isotópico, excepto para algunas nitraciones como la de sustratos derivados de 2,4,6-tri-ter-butilbenceno y en la nitración de fenol, lo cual indica que la salida del protón es el paso lento de la reacción.^[8]

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

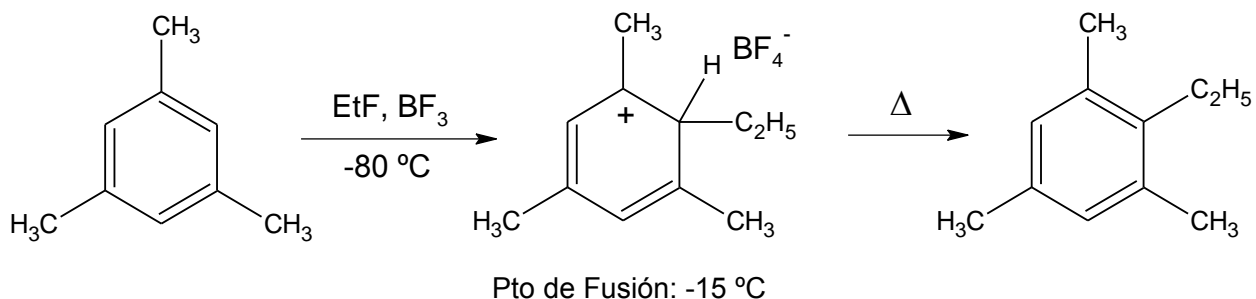


Figura 5: Aislamiento de un intermediario en una SEA.

II.4.2. ORIENTACIÓN Y REACTIVIDAD EN LAS REACCIONES DE SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA.

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

Los grupos activantes en su gran mayoría dirigen los ataques en las SEA a las posiciones orto y para, mientras que los desactivantes son básicamente directores hacia la posición meta. Por ejemplo, la nitración de nitrobenceno da 93% de m-dinitrobenceno, 6% de o-dinitrobenceno y 1% del isómero para. Existe una excepción

con los halógenos, los cuales siendo grupos desactivantes son orientadores hacia las posiciones orto y para.

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

Sin embargo, se deben tener presente los efectos inductivos atractores de los heteroátomos más electronegativos que el carbono, debido a que cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividad, más lenta será la reacción. Esto explica el comportamiento de los halógenos como sustituyentes, que siendo grupos orientadores orto y para, hacen más lentas las reacciones de sustitución electrofílica respecto al benceno. De este modo, el aumento o la disminución de la velocidad de sustitución con respecto al benceno de un sustrato aromático debido al sustituyente, será un compromiso entre los efectos inductivos y de resonancia de dicho sustituyente, además de factores estéricos, entre otros. ^[7]

El punto anterior, puede entenderse mejor visualizando en detalle el número de estructuras de resonancia que contribuyen a la estabilización del ión arenio por la

naturaleza del sustituyente cuando este entra al sistema aromático. Por ejemplo, para el caso de un sustituyente orto-para director, como el grupo metoxi, en la nitración del anisol, se tiene lo siguiente:

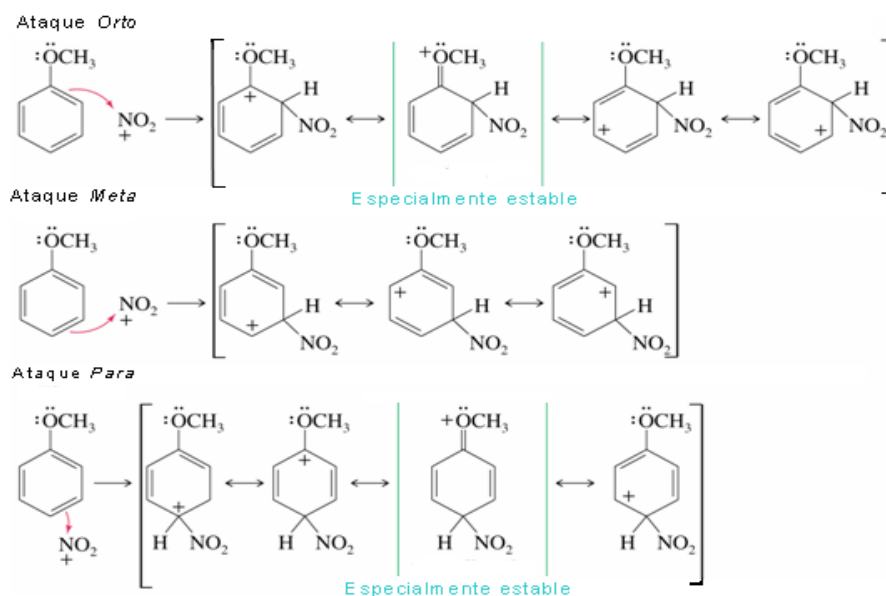


Figura 6: Ejemplo de una SEA para un anillo aromático con grupo activante.

Se puede observar que si el electrófilo (en este caso NO₂⁺), sustituye las posiciones orto y para se producirá una deslocalización efectiva de la carga positiva hacia el átomo de oxígeno del grupo metoxi del anisol (híbridos de resonancia encerrados entre barras en la figura 6), lo cual es favorable, además que de esta forma se tiene una estructura de resonancia contribuyente extra en comparación con el caso del ataque meta, por lo cual se observa para esta molécula una reactividad mayor que la del benceno y una orientación orto y para en la sustitución, por lo tanto se dice que el grupo -OCH₃ es activante y director orto, para [1,4].

Otros grupos sustituyentes directores para las posiciones orto y para, son los grupos alquilo ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-i\text{-propil}$, etc.), los cuales ejercen un efecto inductivo dador de densidad electrónica moderado, lo cual como se había dicho anteriormente, estabiliza la carga positiva del intermediario en la reacción. Este efecto inductivo viene dado por la hiperconjugación, que no es más que un efecto que se produce mediante el solapamiento parcial de orbitales llenos, con orbitales vacíos. El efecto de hiperconjugación de los sustituyentes alquilo, se manifiesta cuando sus orbitales sp^3 llenos se solapan con el orbital p vacío del átomo de carbono, lo que provoca la estabilización del carbocatión. Este solapamiento tiene lugar cuando uno de los orbitales sp^3 que se encuentra paralelo al orbital p vacío, se extiende ligeramente hacia este orbital p vacío estabilizando al átomo de carbono deficiente en electrones.^[9]

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

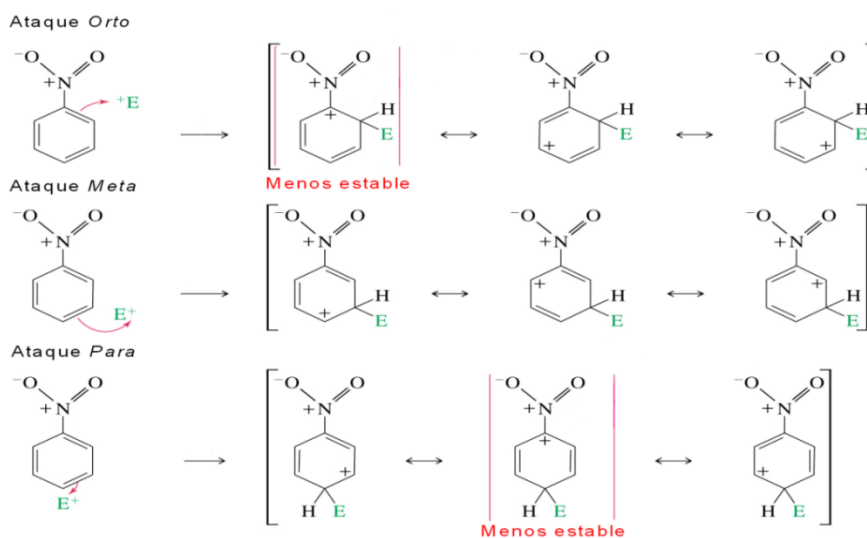


Figura 7: Ejemplo de una SEA para un anillo aromático con sustituyente desactivante.

En la figura 7 podemos observar que el grupo nitro como sustituyente, tiene un efecto de resonancia contrario que en el caso del grupo metoxi, ya que este atrae a los electrones del anillo aromático, haciendo que en el intermediario no hayan estructuras de resonancia que estabilicen la carga positiva cuando el electrófilo entra en las posiciones orto y para respecto al nitro. Además de esto se tiene una carga positiva en el carbono unido directamente a dicho grupo (el cual es fuerte atractor de electrones), lo cual es muy poco contribuyente. Sin embargo, en el caso en donde el electrófilo sustituye la posición meta, no se presenta esta última situación.

Cuando observamos la contribución de estructuras resonantes del nitrobenzeno se comprueba que la única posición que no posee densidad de carga positiva es la meta. Todas estas razones explican el por qué un sustituyente como el grupo $-\text{NO}_2$ es un grupo desactivante y orientador hacia la posición meta [1,4].

Por último, tenemos el caso en particular de los halógenos, los cuales debido a su fuerte efecto inductivo atractor de densidad electrónica, son desactivantes para las reacciones de SEA, y debido a su naturaleza dadora de electrones por resonancia orientan la sustitución a las posiciones orto y para [1,4]. En la figura 8, el ión cloronio es la estructura del híbrido de resonancia más estable:

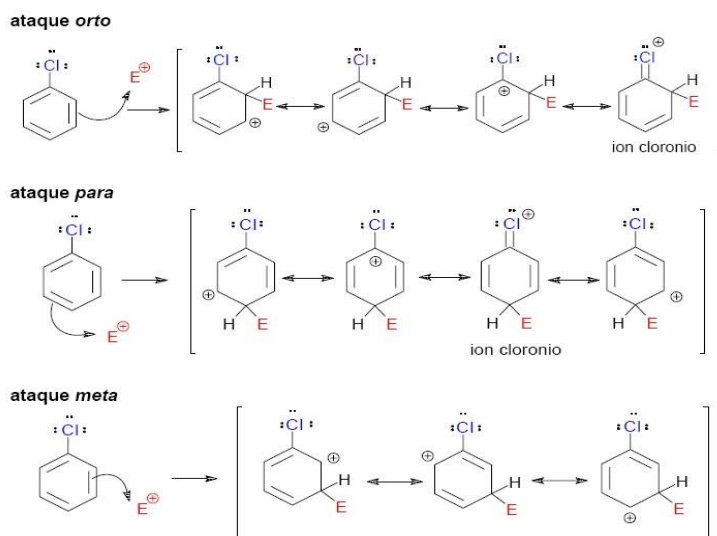


Figura 8: Reacción de sustitución electrofílica aromática del clorobenceno.

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

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

2- Grupos que contienen pares de electrones disponibles sobre el átomo unido directamente al anillo, ejerciendo un efecto dador por resonancia el cual supera a su efecto inductivo atractor, tales como: $-\text{O}^-$, $-\text{NR}_2$, $-\text{NHR}$, NH_2 , $-\text{OH}$, $-\text{NHCOR}$, $-\text{OCOR}$, $-\text{SR}$; siendo por lo tanto activantes orto y para directores.

3- Grupos que carecen de un par de electrones no compartidos sobre el átomo unido directamente al anillo, y que poseen carga total o parcial positiva sobre el mismo son atractores por inducción y por resonancia. Ejemplo de ellos son: $-\text{NR}_3^+$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CF}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CCl}_3$, $-\text{NH}_3^+$; estos grupos son desactivantes y orientadores meta.

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

La sustitución electrofílica aromática incluye una amplia gama de reacciones, que entre las más importantes podemos destacar: nitración, halogenación, sulfonación, acilación Friedel-Crafts y alquilación Friedel-Crafts entre otras. ^[10]

II.4.3. NITRACIÓN.

Entre las sustituciones electrofílicas aromáticas, la nitración es tal vez la mejor entendida debido a la gran variedad de condiciones experimentales que se tienen para introducir un grupo nitro (NO_2) en un anillo aromático. Para el benceno se puede llevar a cabo la nitración con una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico en este caso actúa como catalizador para formar el ión nitronio, NO_2^+ , el cual es un fuerte electrófilo y hace que la nitración sea más rápida y pueda ser realizada a temperaturas bajas. Para sustratos activados, tales como fenoles y amidas, el empleo de ácido nítrico solo es suficiente. Existen otras condiciones para llevar a cabo nitraciones como: N_2O_5 , nitratos de acilo, sales de nitronio, por nitrosación (NO^+), entre otros [1,4]. Ejemplos de nitraciones clásicas conocidas son la conversión de glicerina en nitroglicerina con ácido nítrico y sulfúrico, la polinitración del tolueno a temperaturas elevadas para generar TNT. La nitración del benceno y sus pasos previos de generación del ión nitronio se pueden ver en la figura 9 y figura 10. ^[9]

El benceno reacciona con la mezcla nítrico-sulfúrico adicionando grupos nitro. El electrófilo de esta reacción es el catión nitronio, NO_2^+ . Las concentraciones de este catión en el ácido nítrico son muy bajas para nitrar el benceno, por ello es necesario añadir ácido sulfúrico. ^[6]

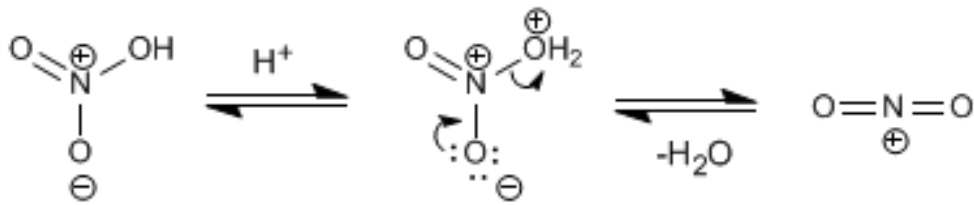


Figura 9: Generación ión nitronio.

Etap 1. Ataque del benceno al catión nitronio

Etap 2. Recuperación de la aromaticidad por pérdida de un protón

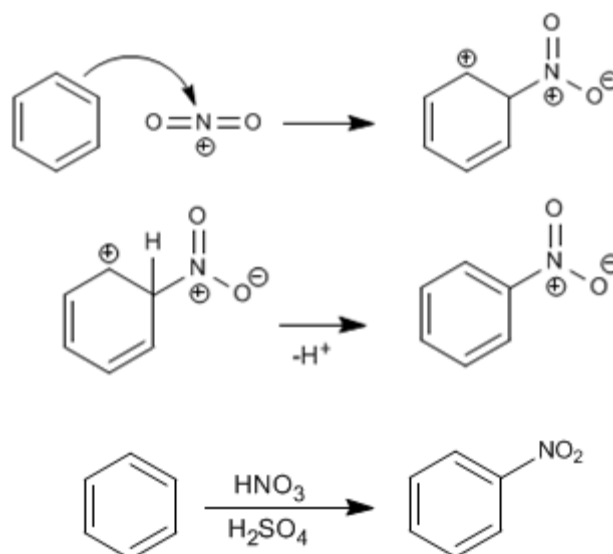


Figura 10: Nitración del Benceno.

II.4.4. 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).

La reacción del benceno con una disolución de trióxido de azufre en ácido sulfúrico produce ácidos bencenosulfónicos. El mecanismo de la sulfonación tiene lugar con las siguientes etapas, que se pueden observar en la figura 11:

Etapa 1. Ataque del benceno al trióxido de azufre

Etapa 2. Recuperación de la aromaticidad por pérdida de un protón.

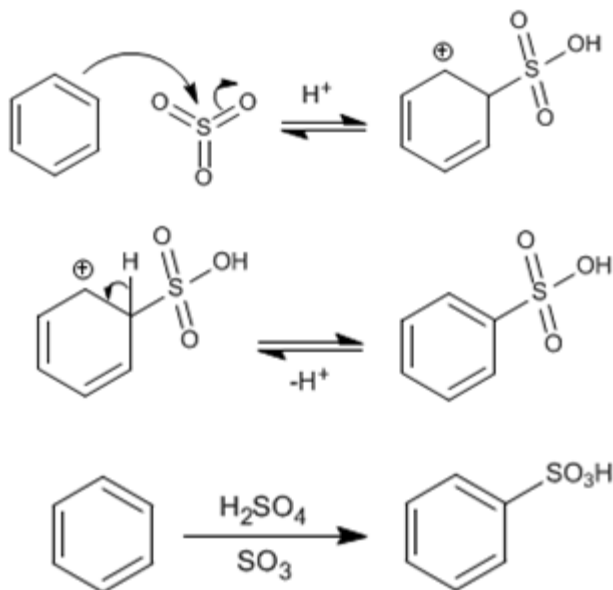


Figura 11: Mecanismo de Sulfonación.

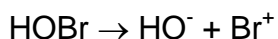
II.4.5. HALOGENACIÓN.

En las halogenaciones se espera que los iones Cl^+ , Br^+ , I^+ , sean las especies atacadas, sin embargo, estos iones no han sido detectados ni caracterizados en solución, a pesar de esto, son usados a menudo como reactivos por conveniencia para simplificar las ecuaciones químicas. Algunos tipos de compuestos aromáticos, tales como fenol, van a reaccionar sin un catalizador, pero para los derivados del benceno típicos frente a sustratos menos reactivos, es necesario un ácido de Lewis como

catalizador. Entre los ácidos Lewis que actúan como catalizadores habituales tenemos al AlCl_3 , FeCl_3 , FeBr_3 y ZnCl_2 . Estos actúan formando un gran complejo electrofílico que ataca al anillo de benceno. ^[1]

Las halogenaciones normalmente son llevadas a cabo con:

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



El empleo de un catalizador con propiedades ácidas, llevará las especies neutras a la polarización de sus enlaces y en casos extremos a su disociación. Básicamente, las halogenaciones presentan el mecanismo común de las sustituciones electrofílicas, pero el paso lento de la reacción varía de acuerdo al sustrato, a la especie halogenante y al disolvente.

El cloro y bromo no son lo suficientemente electrofílicos como para reaccionar con el benceno, la presencia de un ácido Lewis fuerte, como el hierro, catalizará la reacción. Sin embargo, el hierro no actúa como catalizador por sí mismo, sino cuando

se encuentra como FeBr_3 en el caso de bromo o el FeCl_3 en el caso de cloro. Por ejemplo, el bromo puede ceder un par de electrones al FeBr_3 , formando un electrófilo más fuerte con un enlace Br-Br más débil y una carga positiva parcial en uno de los átomos de bromo. El ataque del anillo aromático forma el complejo sigma y el ión FeBr_4^- resultante actúa como una base débil, abstrayendo un protón del complejo sigma y dando lugar al compuesto aromático sustituido por el bromo electrofílico. En el proceso global se libera HBr y se regenera el catalizador. Como se muestra en la figura 12 y figura 13. ^[1]

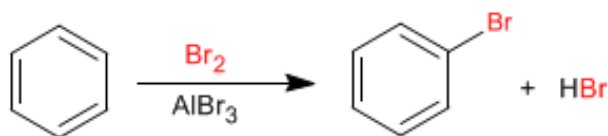


Figura 12: Reacción de bromación del Benceno.

El mecanismo de la halogenación tiene lugar con las siguientes etapas:

Etapas 1. La molécula de bromo se polariza al interactuar con el ácido de Lewis. El benceno ataca al bromo polarizado positivamente para formar el catión ciclohexadienilo.

Etapas 2. Recuperación de la aromaticidad por pérdida de un protón.

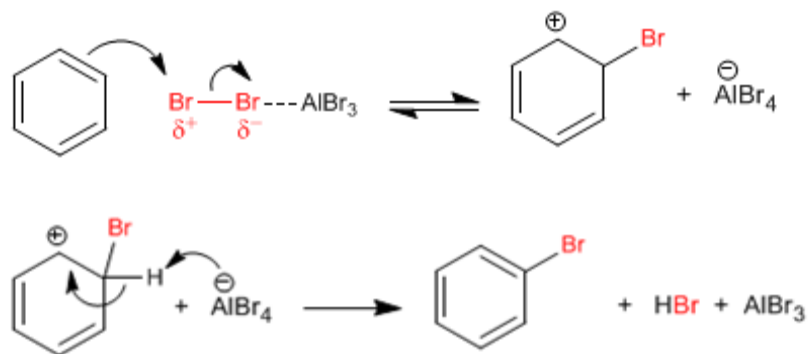


Figura 13: Mecanismo de Bromación del benceno.

La cloración se puede llevar a cabo de forma similar a la bromación. La reacción con flúor y yodo se realiza muy poco frecuentemente. En el caso del flúor la reacción es difícil de controlar por su elevada reactividad. Por el contrario, el yodo reacciona lentamente y tiene un equilibrio desfavorable.

II.5. REACCIÓN DE ALQUILACIÓN FRIEDEL-CRAFTS.

En 1877 en la Universidad de París un equipo franco-americano formado por los químicos Charles Friedel y James M. Crafts descubrieron un nuevo método para la obtención de alquilbencenos, este método permitió la unión directa de un grupo alquilo a un anillo aromático y fue llamada alquilación de Friedel - Crafts. En esta reacción el benceno y algunos bencenos sustituidos se alquilan al ser tratados con un halogenuro de alquilo en presencia de un catalizador (ácido de Lewis). Por ejemplo el benceno reacciona con bromuro de terbutilo para dar terbutilbenceno. Estos investigadores

encontraron que los haluros de alquilo alquilaban al benceno y formaban alquilbencenos.

Los importantes procesos industriales para la producción de etilbenceno, goma y caucho sintético, plásticos, varios detergentes, entre otros, se basan o tienen como principio la reacción de Friedel-Crafts. El ámbito de las reacciones es extremadamente amplio y la literatura que trata sobre ello es extensa, por tanto, no es sorprendente que las reacciones de Friedel-Crafts sean una de las más importantes reacciones electrofílicas.^[11]

II.5.1. AGENTES ALQUILANTES EMPLEADOS EN LA REACCIONES DE FRIEDEL-CRAFTS.

Los agentes alquilantes más importantes son haluros de alquilo, olefinas y alcoholes, pero muchos otros tipos de agentes han sido empleados. Cuando los haluros de alquilo son empleados como agentes alquilantes, su orden de reactividad relativa a él halógeno es:



Por ejemplo, el $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ reacciona con benceno para dar $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ cuando se emplea como catalizador Lewis el BCl_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 $-\text{OH}$. Sin embargo, ácidos de Brønsted o ácidos proticos, especialmente H_2SO_4 , son frecuentemente empleados para catalizar la reacción con alcoholes. Cuando los

ésteres son usados como agentes alquilantes, hay competencia entre la alquilación y la acilación. Aunque esta competencia puede ser frecuentemente controlada por la escogencia del catalizador para favorecer la alquilación, los ésteres carboxílicos no son usualmente empleados en reacciones de Friedel-Crafts. Otros agentes alquilantes empleados son éteres, mercaptanos, sulfatos, sulfonatos, compuestos nitroalquílicos, alcanos y cicloalcanos, para carbocationes primarios y secundarios, a menudo son requeridas altas temperaturas.

Los alcoholes son compuestos orgánicos que contienen grupos hidroxilos, muy frecuentes en la naturaleza, útiles en la industria y en el hogar. La palabra alcohol es uno de los términos más antiguos de la química, deriva del término árabe al-kuhl. Originalmente significaba el poder y más tarde la esencia. El alcohol etílico, destilado a partir del vino, fue considerado como la esencia del vino. El alcohol etílico se encuentra en las bebidas alcohólicas, los cosméticos, en tinturas y preparados farmacéuticos. El alcohol metílico se utiliza como combustible y disolvente. El alcohol isopropílico se utiliza como antiséptico, desinfectante de la piel para pequeños cortes y cuando se ponen inyecciones.

Los alcoholes se sintetizan a partir de una gran variedad de métodos y el grupo hidroxilo se puede transformar en la mayoría del resto de los grupos funcionales. Tienen usos importantes en la química orgánica como reactivos, disolventes e intermedios sintéticos. ^[1]

II.5.2. SOLVENTES EMPLEADOS.

En las reacciones de Friedel-Crafts una de las mayores aplicaciones prácticas es usar como solvente un exceso del sustrato en el que se lleva a cabo la sustitución. Sin embargo, si el reactante no es un líquido bajo las condiciones de reacción, un solvente inerte a las mismas puede ser empleado. Un solvente inerte a menudo utilizado es el disulfuro de carbono (CS_2); éter de petróleo, cloruro de etileno, cloruro de metileno y tetracloruro de carbono también son usados frecuentemente, así como también nitrobenzeno y nitroalcanos (nitrometano, nitroetano, nitropropanos), cada uno de ellos se debe destilar y secar correspondientemente.^[12]

II.5.3. 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- No se llevan a cabo con sustratos aromáticos desactivados: Estas reacciones sólo se obtienen con sustratos aromáticos activados y medianamente desactivados, pero no con sistemas muy desactivados o cuyo sustituyente disminuya la reactividad del sistema hacia una SEA (nitrobenzeno, ácido bencensulfónico, fenilcetonas, cianobenceno). También haluros que formen carbocationes inestables, como los de vinilo o arilo, cuya estructura se observa en la figura 14, no reaccionan:

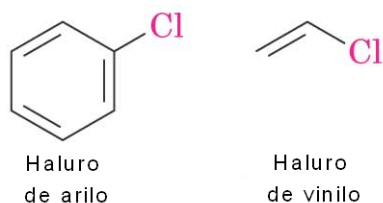


Figura 14: Haluros no reactivos hacia las alquilaciones Friedel-Crafts.

Por ejemplo, la forma correcta de llevar a cabo la síntesis de p-nitro-ter-butilbenceno es realizar primero una alquilación para obtener ter-butilbenceno y posteriormente nitrar, pero no de forma contraria, ya que si se nitra primero, el nitrobenzenceno es un sustrato desactivado y no se llevará a cabo la alquilación, este ejemplo se observa en la figura 15:

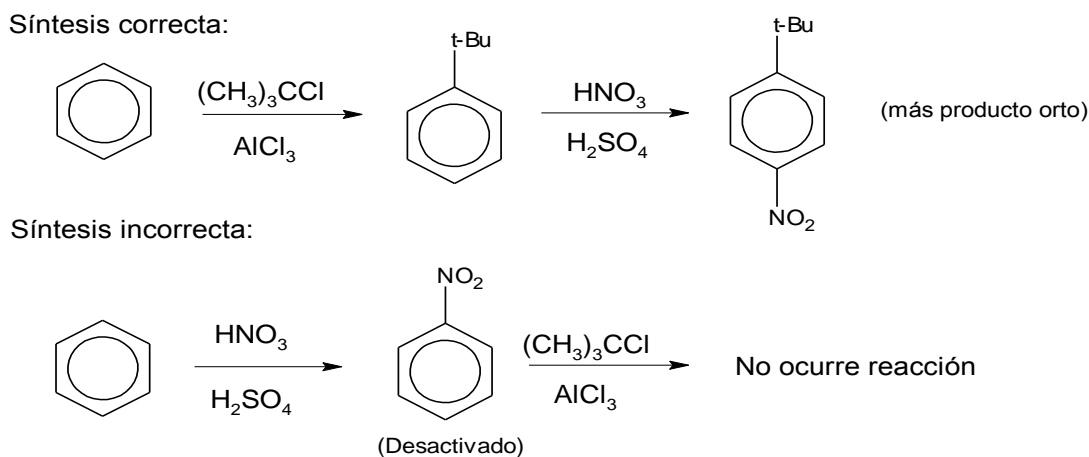


Figura 15: Síntesis correcta e incorrecta del p-nitro-ter-butilbenceno.

2- Reordenamiento del carbocatión intermediario: Al igual que en otras reacciones que involucran carbocationes, en las alquilaciones Friedel-Crafts se puede producir el reordenamiento del esqueleto carbonado para obtener el carbocatión más estable. Por ejemplo, en la reacción de alquilación de benceno con cloruro de isopropilo no ocurre rearreglo alguno debido a que el carbocatión formado en la reacción es estable, como se observa en la figura 16:

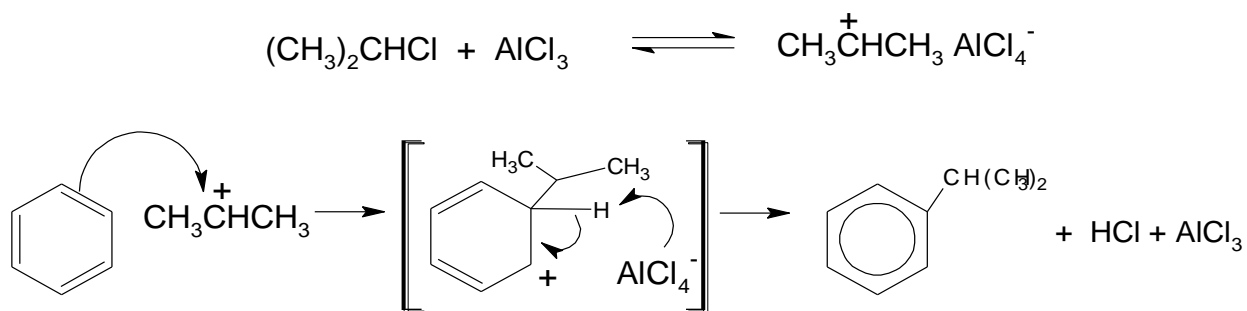


Figura 16: Formación de isopropilbenceno.

La formación del isopropilbenceno también puede obtenerse a través de la reacción del 1-bromopropano con benceno, donde ocurre la transposición de un protón, para generar un carbocatión más estable, dicho mecanismo de reacción puede observarse en la Figura 17.

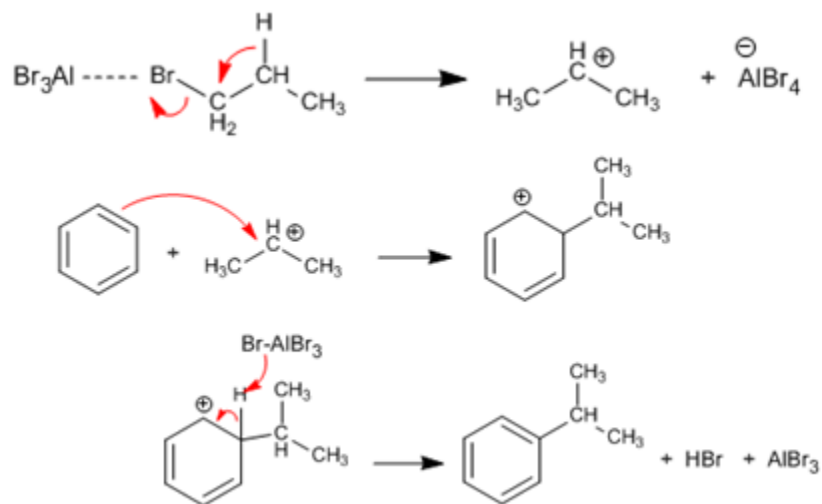


Figura 17: Mecanismo de formación de isopropilbenceno.

La reacción de alquilación de benceno con 1-clorobutano genera sec-butilenceno como producto mayoritario, por lo tanto, el rearrreglo del esqueleto carbonado llevado a cabo, en este caso, mediante la migración de un átomo de hidrógeno con un par de electrones para formar un carbocatión más estable, siendo esta reacción otro ejemplo de reordenamientos durante las alquilaciones de Friedel-Crafts, en la figura 18 se muestra el mecanismo.

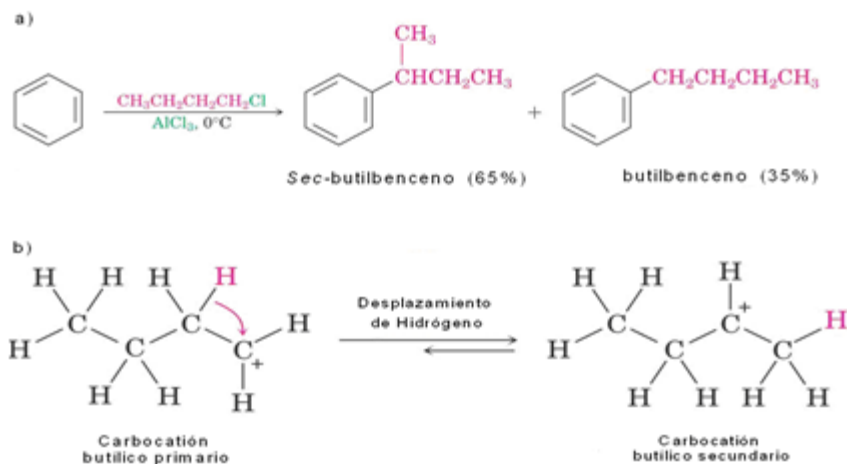


Figura 18: a) Formación de sec-butilbenceno. b) Se observa la migración de un átomo de hidrógeno en la reacción para formar un carbocatión más estable.

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, se puede observar en la figura 19. Por ejemplo, para la obtención de etilbenceno, si se agregan los reactantes en relación equimolar en presencia de AlCl_3 como catalizador, se obtiene una mezcla de dietilbencenos, trietilbencenos, una pequeña cantidad de etilbenceno y benceno remanente, ya que al haberse formado el etilbenceno (sustrato activado), éste reacciona con más rapidez que el benceno:

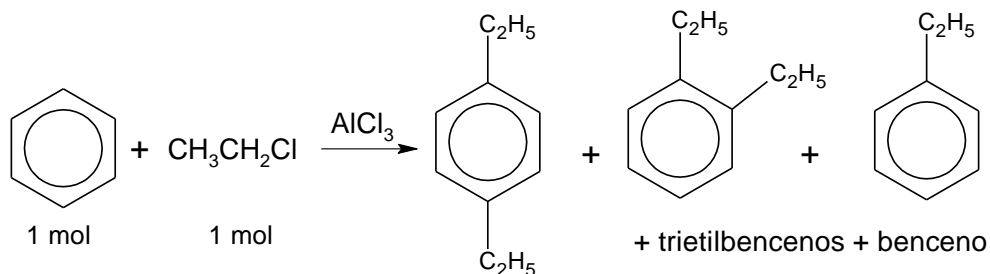


Figura 19: Alquilación del benceno con cloruro de etilo.

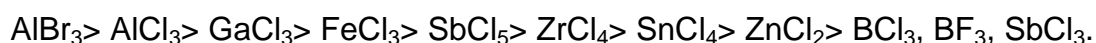
Para este ejemplo en particular, el problema de la polialquilación puede evitarse empleando un mol del agente alquilante, cloruro de etilo, y 50 moles de benceno, así, la concentración de etilbenceno siempre será baja, siendo más probable que el electrófilo reaccione con benceno que con etilbenceno.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

II.6.CATALIZADORES EMPLEADOS EN LA REACCIÓN DE ALQUILACIÓN FRIEDEL-CRAFTS.

Los catalizadores empleados en la iniciación de las reacciones tipo Friedel-Crafts son todos aceptores de electrones, entrando en las clases generales de ácidos como los definidos por G. N. Lewis. Los catalizadores ácidos capaces de llevar a cabo reacciones de tipo Friedel-Crafts pueden ser clasificados de acuerdo a su constitución química. ^[7]

II.6.1. HALUROS DE METAL (ÁCIDOS LEWIS).

Su orden general de reactividad es usualmente el siguiente:



C. Friedel y J. Crafts, así como la generación de químicos que siguieron sus pasos, trabajaron primariamente con la clase de haluros de metal como catalizadores de la reacción. Estos ácidos Lewis, de los cuales cloruro y bromuro de aluminio son los más frecuentemente usados, son conocidos como catalizadores Friedel-Crafts. Otros haluros de metales activos usados, son entre otros, BeCl_2 , CdCl_2 , BBr_3 , GaBr_3 , TiCl_4 , BiCl_3 y UCl_4 . La característica más común de estos haluros ácidos es que tienen deficiencia de electrones en el átomo metálico central, lo que los hace aceptores de electrones de agentes básicos. Dichos átomos metálicos están distribuidos por toda la tabla periódica formando comúnmente cloruros y bromuros. ^[5]

II.6.2. CATALIZADORES DE PROTÓN ACÍDICO (ÁCIDOS BRØNSTED):

El 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. ^[13]

Los catalizadores antes nombrados (AlCl_3 , HF, H_2SO_4 , H_3PO_4 , entre otros ácidos Lewis y ácidos Brønsted) han sido usados en las reacciones de Friedel-Crafts a pesar de presentar muchas desventajas como lo son: la baja selectividad, se emplea una alta cantidad de los mismos y a menudo más de la estequiométrica, alta corrosividad y toxicidad, las legislaciones ambientales reguladoras de su uso son exigentes ya que son muy contaminantes. Aparte de todos estos problemas, éstos catalizadores no son fácilmente removibles del medio de reacción lo que hace difícil aislar los productos.

Ha sido de considerable e inevitable interés el reemplazar estos catalizadores de ácidos fuertes, homogéneos, corrosivos y contaminantes en la fabricación de productos en la industria de la petroquímica, farmacia, agroquímica, perfumería, etc.; por sólidos ácidos heterogéneos con el fin de abordar estos problemas. Los sólidos ácidos que se han investigado para tal fin han sido las zeolitas, los minerales y sólidos mesoporosos, entre otros. ^[8]

II.7. TAMICES MOLECULARES MESOPOROSOS.

Un tamiz molecular es un material que contiene poros pequeños de un tamaño preciso y uniforme que se usa como agente adsorbente para gases y líquidos. Las moléculas que son lo suficientemente pequeñas para pasar a través de los poros son absorbidas, mientras que las moléculas mayores no. A diferencia de un filtro, el proceso opera a nivel molecular. Un tamiz molecular puede adsorber hasta un 22% de su propio peso en agua. ^[14]

Los tamices moleculares se usan en los laboratorios de química para separar compuestos y para el desecado de los reactivos, como soporte en catálisis heterogénea, permitiendo optimizar procesos. Estos materiales son capaces de seleccionar el paso de ciertas moléculas en su estructura interna, permitiendo así que ocurra el fenómeno de adsorción. Dichos materiales pueden ser clasificados de acuerdo al tamaño de su poro según la IUPAC en tres clases:

- **Sólidos microporosos:** presentan diámetro de poro es menor a 2 nm.
- **Sólidos mesoporosos:** su tamaño de poro está comprendido entre 2 - 50 nm.
- **Sólidos macroporosos:** el tamaño del diámetro del poro es mayor a 50 nm.

Entre la familia de los materiales microporosos se encuentran las zeolitas las cuales tienen un tamaño uniforme de poro y un sistema de poros distribuidos cristalográficamente ordenado; sin embargo, las zeolitas presentan serias limitaciones cuando las moléculas de reactantes involucradas son muy grandes, especialmente en sistemas de fase líquida como ocurre frecuentemente en síntesis de química fina, ya que las limitaciones de transferencia de masa son muy grandes para los sólidos microporosos .^[11]

II.7.1. SÍLICE MESOPOROSA SBA-15.

Mediante estudios de microscopía electrónica de barrido de alta resolución (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (MTE) encontraron la estructura superficial detallada del SBA-15. Dichas imágenes se muestran en alta resolución en

tres dimensiones en la figura 20, observándose en la figura A la presencia de interconexiones entre los canales del mesoporo empacados hexagonalmente, mientras que las figuras B y C señalan las interconexiones entre los mesoporos que tienen forma de lazos. ^[15]

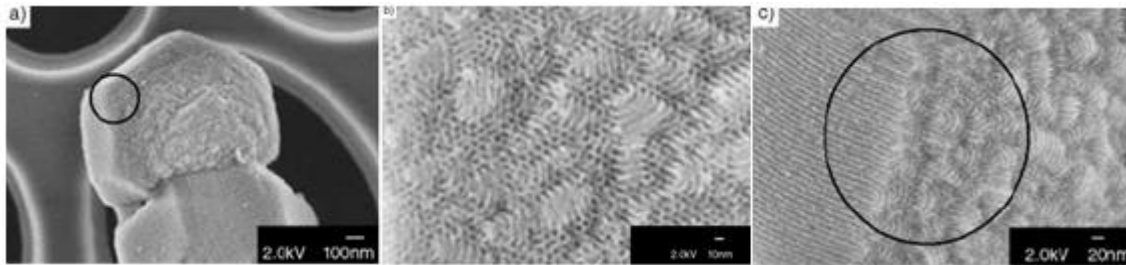


Figura 20: Imágenes del material SBA-15 calcinado obtenidas por microscopía electrónica de barrido.

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

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

2- Tienen una alta estabilidad térmica en comparación con otros materiales mesoporosos de la familia M41S.

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

Dentro de la sílice mesoporosa SBA-15 existen microporos interconectados hexagonalmente en los mesoporos ordenados, lo cual la hace más adecuada para catálisis debido a que éstas conexiones facilitan la difusión completa dentro de la estructura del poro ,se puede visualizar fácilmente en figura 21.

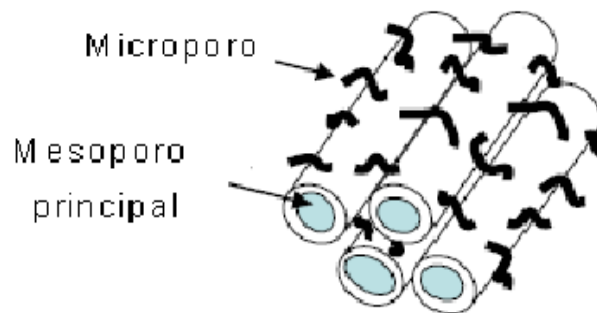


Figura 21: Esquema de la sílice mesoporosa SBA-15, en donde se puede visualizarlas interconexiones de los microporosos con los mesoporos cilíndricos.

II.7.2. INFLUENCIA DEL PH Y LA TEMPERATURA.

En la sílice mesoporosa SBA-15 el ordenamiento hexagonal se forma en medio fuertemente ácido ($\text{pH} < 1$). Cuando el pH se ubica entre el rango de 2–6 por encima del punto isoeléctrico de la sílica ($\text{pH} \sim 2$), decrece el grado de ordenamiento y ocurre la formación de sílica gel. Si el pH es neutro sólo se obtiene una sílice amorfa desordenada. Para obtener el pH ácido necesario para la síntesis del SBA-15 se puede recurrir a especies como: HCl, HBr, HI, HNO_3 , H_2SO_4 o H_3PO_4 .^[16]

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 35–60°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 miscela con la temperatura. Según los autores esto se debe a que al aumentar la temperatura las unidades de EO_n (parte hidrofílica del surfactante) se deshidratan y decrece el volumen de la corona hidrofílica con lo cual decrece la superficie hidrofílica de la miscela. Un decrecimiento en la relación superficie/volumen de la miscela provoca un incremento del número de agregaciones y el volumen de cada miscela, incrementando así el diámetro del poro.^[17]

Estos autores observaron además, que al aumentar la temperatura aumenta también el volumen total del poro, disminuye el volumen del microporo y disminuye el espesor de la pared del poro. Cuando la temperatura se aumentó a 130°C no observaron formación de microporos en el sólido. Señalan que los microporos representan conexiones entre los mesoporos como consecuencia de una interacción

entre las miscelas del surfactante Pluronic a través de las cabezas del grupo óxido de etileno. Cuando la temperatura de síntesis es aumentada las interacciones entre las miscelas de la parte hidrofílica de EO_n se vuelven más hidrofóbicas siendo entonces más afines a la parte hidrofóbica (PO_m) de la misma miscela, reduciendo así la microporosidad.

La figura 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 miscela; 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.

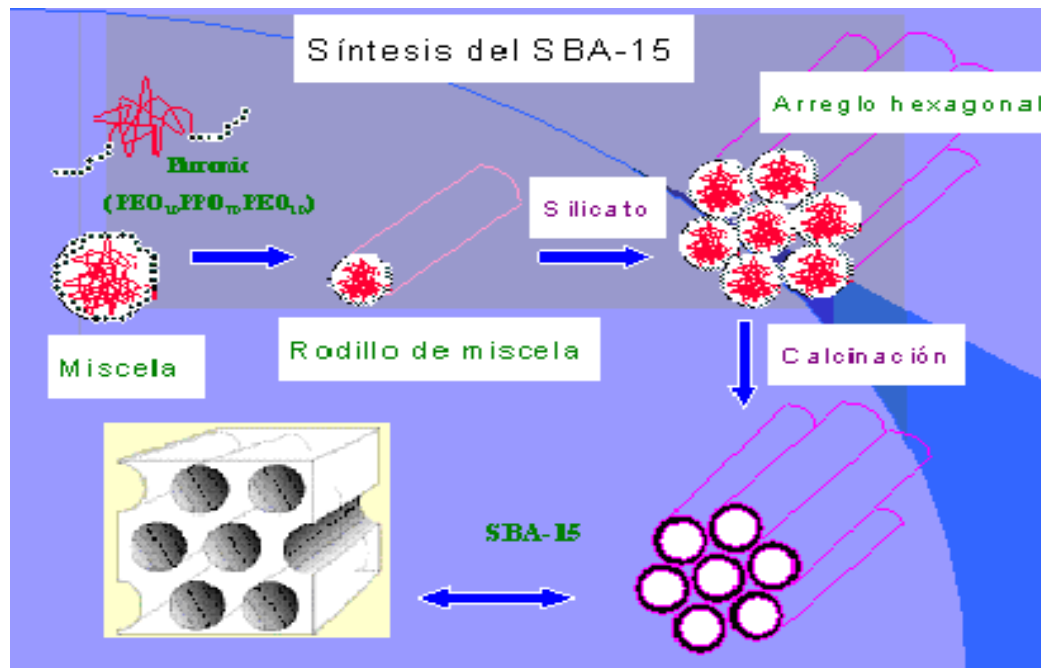


Figura 22: Esquema de síntesis del SBA-15.

II.8 SÓLIDOS MESOPOROSOS UTILIZADOS COMO SOPORTES CATALÍTICOS EN LAS REACCIONES DE FRIEDEL-CRAFTS.

Como ya se mencionó anteriormente, en este Trabajo Especial de Grado se usa el sólido mesoporoso SBA-15 como soporte catalítico en reacciones de alquilación Friedel-Crafts. Para tal fin, el sólido SBA-15 Posee incorporado aluminio como sitio activo. Se han reportado algunos trabajos en los cuales hacen uso de otras especies soportadas en éste sólido para esta reacción; a lo cual hacemos referencia a continuación:

Z. El Berrichi y colaboradores ^[18], incorporaron galio sobre una sílice mesoporosa SBA-15 mediante los procesos de intercambio iónico post-síntesis y por síntesis directa. Prepararon sólidos con relación Si/Ga = 10, 30 y 60. Tanto la sílice mesoporosa SBA-15, como los sólidos con Ga incorporado fueron caracterizados mediante las técnicas BET, DRX, MET. Se observaron propiedades ácidas en los sólidos conteniendo Ga, lo cual los hacía útiles para las reacciones de Friedel-Crafts. Además, observaron que la formación de las especies de Ga no alteraba la estructura ordenada del SBA-15 y que la distribución de tamaño de los poros era uniforme en todos los sólidos.

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

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

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

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

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

Finalmente estos autores encontraron que la estructura del SBA-15 no es destruida a altas temperaturas y que los poros de las paredes pueden prevenir la segregación de las especies de níquel. Por último, ellos observaron que el agregar níquel al sólido SBA-15, se promueve la formación de microporos además de los mesoporos intrínsecos de la estructura del SBA-15, y que a pesar de que la estructura mesoporosa del SBA-15 no se altera por la entrada del metal, se observan menores diámetros de poro, menores volumen de poro y menor área superficial BET debido al bloqueo causado por el níquel dentro de los poros del soporte. Estos resultados se pueden observar en la siguiente tabla N°1.

Tabla 1: Características texturales del sólido mesoporoso SBA-15 y especie catalítica 12,5% Ni/SBA-15. [25]

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

Julián, Rueda [18], realizó la síntesis de sílice mesoporosa SBA-15 incorporando en su estructura diferentes porcentajes de Ni como sitio catalíticamente activo, como lo fueron: 13 y 21,3 %, por impregnación por humedad incipiente y 17% Ni-SBA-15 por síntesis directa, fue confirmado por análisis químico. Con la finalidad de realizar la comparación entre la Bencilación Friedel-Crafts de diferentes anillos

aromáticos tipo benceno, tolueno, nitrobenceno, en fase homogénea utilizando AlCl_3 y heterogénea usando Ni-SBA-15.

La especie activa de Ni dentro de los sistemas SBA-15 para todos los casos se encontró como NiO, como fue confirmado por estudios de DRX y TPR. Se obtuvieron bajas conversiones y actividades para las alquilaciones Friedel-Crafts para casi todos los sustratos utilizados con los sistemas heterogéneos NiO-SBA-15 comparados al sistema AlCl_3 homogéneo.

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

Oscar, Escobar [19] realizó la síntesis de sílice mesoporosa SBA-15 incorporando en su estructura Co en porcentaje de 15% y 25%, con la finalidad de evaluar el desempeño catalítico de los sólidos Co/SBA-15, fueron llevadas a cabo reacciones de alquilación de Friedel-Crafts de seis compuestos aromáticos (benceno, tolueno, anisol, nitrobenceno, naftaleno y 8-hidroxiquinolina) empleando dichos sólidos como catalizadores.

Ahora bien, aunque la tendencia general de orden de reacción nombrada anteriormente se cumple; se obtuvo un rendimiento ligeramente mayor con la reacción de tolueno que con anisol, lo cual se atribuyó a un error experimental o a que la reacción con anisol demande la presencia de mayor cantidad del sitio activo para poder realizar una mejor conversión.

En cuanto a la reusabilidad, ocurre una desactivación parcial 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 en la fase líquida, lo cual es conocido como “leaching”. Sin embargo, la desactivación constituye un parámetro que indica que los catalizadores son relativamente estables lo que les confiere una gran utilidad práctica y económica si se comparan con los catalizadores en medio homogéneos, los cuales deben ser desechados al finalizar una reacción.

Al realizar la comparación con el sistema homogéneo, usando AlCl_3 denota que requiere mayor atención en cuanto a seguridad e inversión de tiempo. 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, en donde se pierde muestra de interés, no se puede desechar fácilmente.

En cambio al trabajar con los catalizadores en medio heterogéneo Co/SBA-15, la práctica se simplifica considerablemente, ya que de manera sencilla los mismos son removidos del medio de reacción por una simple filtración, se usa muy poca cantidad en comparación con AlCl_3 , y en este caso pudieron ser reutilizados hasta dos veces más.

Aunque la catálisis homogénea genere un mayor rendimiento, esta ventaja se ve afectada por el trabajo engorroso y las cantidades necesarias de catalizador.

II.9. USO DE ALUMINIO INCORPORADO EN LA SÍLICE MESOPOROSA SBA-15.

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

A. Vinu y colaboradores ^[16], incorporaron aluminio en el sólido SBA-15 con distintas relaciones Si/Al. Los catalizadores obtenidos fueron caracterizados mediante los métodos fisicoquímicos DRX, adsorción de N₂ y espectroscopía ²⁷Al RMN. Estos análisis demostraron que la estructura ordenada del SBA-15 se mantenía intacta luego de la incorporación de Al y la espectroscopía ²⁷Al RMN confirmó la incorporación de Al en la estructura del SBA-15. Mediante el uso de la técnica de desorción a temperatura programada (DTP) utilizando piridina determinaron la densidad de sitios ácidos de los sólidos preparados, obteniendo que decrecen cuanto mayor es la cantidad de aluminio incorporado.

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

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

El efecto de los grupos sustituyentes donantes de densidad electrónica también fue estudiado en la reacción de bencilación. Observaron un descenso de la conversión en el siguiente orden: benceno > tolueno > p-xileno > mesitileno > anisol. Los resultados indicaron que la actividad catalítica disminuye debido a la presencia de grupos donantes de densidad electrónica tales como metil y grupo metoxi en el sustrato aromático. Estas observaciones son totalmente opuestas a lo esperado acorde al mecanismo clásico de Friedel-Crafts, en donde la bencilación de un compuesto aromático es más rápida en presencia de grupos dadores de electrones unidos al anillo. Los autores argumentan que este comportamiento es debido a la fuerte adsorción del sustrato aromático sobre el catalizador que obviamente llega a ser mayor cuando la densidad electrónica en el anillo es mayor, resultando en una baja actividad catalítica.

Sazo y colaboradores ^[4] Se llevó a cabo la síntesis y caracterización de catalizadores basados en un heteropoliácido de tungsteno (HPW) soportado sobre AISBA-15 y su posterior evaluación como catalizadores en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol. Los soportes fueron sintetizados con bajo contenido de ácido mineral (HCl), obteniéndose materiales mesoporosos ordenados y con buenas características texturales.

La impregnación con heteropoliácido, condujo a una disminución del área específica y volumen de microporos del soporte, asociado a la ocupación parcial de este volumen por el HPW. La actividad catalítica fue mayor cuando el HPW se impregnó sobre el soporte que contiene una menor cantidad de aluminio (Si/Al 60) y bajo contenido de HPW (10%), poniendo de manifiesto que la dispersión del heteropoliácido y no solo la cantidad del mismo, es un factor importante a considerar en el diseño de estos catalizadores.

Se llevó a cabo de manera satisfactoria la síntesis de materiales mesoporosos ordenados y con buenas características texturales en condiciones poco contaminantes, con muy bajo nivel de desechos de ácido mineral. Los sólidos obtenidos mostraron las propiedades texturales y estructurales típicas de materiales tipo AISBA-15. Los soportes AISBA-15 favorecen la permanencia en superficie, del heteropoliácido de tungsteno (HPW) como estructura Keggin estable a la calcinación en aire.

La actividad catalítica de los sólidos evaluados en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol, en las primeras horas de reacción (lejos de la condición de equilibrio), fue mayor cuando el soporte impregnado contiene una menor cantidad de aluminio (Si/Al 60) y menor cantidad de HPW (10%), poniendo de manifiesto que la dispersión del heteropoliácido y no solo la cantidad del mismo, es un factor importante a considerar en el diseño de este tipo de catalizadores.

Los beneficios de la facilidad de separación de productos y reactantes, bajos niveles de desechos ácidos durante la síntesis del catalizador y la eliminación del uso de solventes como el tolueno para reacciones de esterificación, hacen de las sílices tipo AISBA-15 un excelente soporte para incorporar y estabilizar heteropolicompuestos como catalizadores con bajo costo ambiental.

III. OBJETIVOS

III.1. GENERAL.

Estudiar el comportamiento del Aluminio incorporado sobre la sílice mesoporosa SBA-15 como precursor catalítico en la reacción de alquilación Friedel-Crafts de anillos aromáticos.

III.2. ESPECÍFICOS.

1- Estudiar el efecto catalítico de la sílice mesoporosa del tipo Al/SBA-15, en la reacción de alquilación Friedel-Crafts, sobre anillos aromáticos como nitrobenzono, benzono, tolueno, anisol y cumarina.

2- Realizar pruebas catalíticas utilizando sólidos mesoporosos del tipo Al/SBA-15, en la reacción de alquilación Friedel-Crafts de compuestos aromáticos, empleando una serie de alcoholes como agentes alquilantes (pentanol e isopropanol).

3- Evaluar la reactividad de compuestos aromáticos, en las reacciones de alquilación de Friedel-Crafts, empleando diferentes porcentajes de aluminio (30%,

60%), en los sólidos mesoporosos SBA-15 utilizados durante las diferentes pruebas catalíticas.

4- Realizar las mismas reacciones de alquilación Friedel-Crafts, bajo un sistema de catálisis homogénea empleando un ácido protico como catalizador, con la finalidad de comparar los resultados obtenidos con los sistemas de Al/SBA-15.

5- Evaluar en función de los resultados obtenidos el efecto catalítico de la sílice mesoporosa Al/SBA-15 en términos de actividad y selectividad de la reacción hacia los posibles productos de polialquilación, rearreglos, así como la reactividad de sustratos desactivados frente a las reacciones Friedel-Crafts.

6- Caracterizar a través de métodos espectroscópicos de IR y ^1H -RMN, los productos sintetizados.

IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

IV.1. REACTIVOS Y SOLVENTES UTILIZADOS.

Benceno (C_6H_6).

Tolueno (C_7H_8).

Nitrobenceno ($C_6H_5NO_2$).

Anisol (C_7H_8O).

Cumarina.

Ácido sulfúrico

Etanol

Bicarbonato de sodio al 10%

Hidróxido de sodio (NaOH) 0,1%.

Sulfato de magnesio anhidro ($MgSO_4$).

Alcohol amílico

Isopropanol

Diclorometano (CH_2Cl_2).

Al-SBA-15 al 30%

Al-SBA-15 al 60%

IV.2. REACCIÓN DE ALQUILACIÓN EN FASE HETEROGÉNEA.

Para todos los sustratos aromáticos las condiciones de reacción se pueden apreciar en la tabla N° 2.

Tabla 2: Condiciones de reacción para alquilación con sólidos Al-SBA-15.

Reactivo	Cantidad	T (°C)
Benceno	5 mL	82
Tolueno	5 mL	80
Nitrobenceno	5 mL	110-120
Anisol	5 mL	80
Cumarina	2 g	83

El tiempo de reacción fue de 1 hora con 30 min para todos los casos, con una cantidad de catalizador igual a 25 mg^[19], 4 mL de agente alquilante Isopropanol o 5 mL de agente alquilante Pentanol, manteniendo así una relación compuesto aromático / agente alquilante de 1:1. Para nitrobenceno se aumentó la temperatura de reacción debido a que es un compuesto aromático desactivado para la alquilación Friedel-Crafts. Los compuestos aromáticos líquidos (benceno, tolueno, anisol, nitrobenceno) a su vez participaron como solvente en la reacción, mientras que en el caso del compuestos aromáticos sólidos cumarina se empleó un equivalente de 15 mL del agente alquilante.

IV.2.1 Procedimiento experimental:

Se ajustó un balón de 3 bocas de 100 mL a un condensador con reflujo, un termómetro y un embudo de adición. En el balón se colocó el compuesto aromático como sustrato junto con la carga del catalizador, mientras que el embudo de adición contenía el agente alquilante. Para regular la temperatura se usó un sistema con baño de arena. El mismo se puede observar en la figura N° 23.

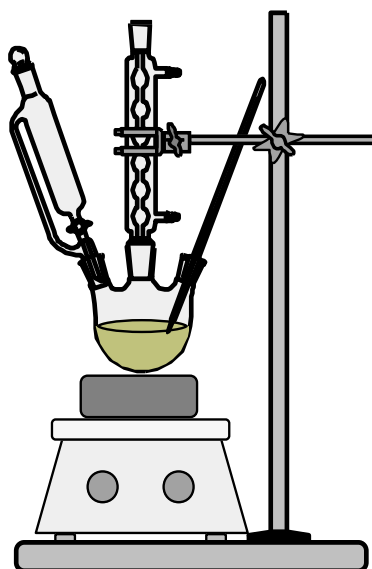


Figura 23: Montaje experimental para la alquilación en fase heterogénea.

Alcanzada la temperatura de reacción se procedió a gotear lentamente el agente alquilante mientras se mantenía el sistema bajo agitación continua, la reacción se mantuvo por 1 hora con 30 min. Una vez finalizada la reacción se filtró la solución para separar los productos del catalizador. Todos los compuestos sintetizados fueron purificados empleando destilación fraccionada. Finalmente, se realizaron las

caracterizaciones por puntos de ebullición, preparación de derivados e identificaciones de los compuestos obtenidos a través de técnicas espectroscópicas.

IV.2.2 Reacción de alquilación en fase homogénea.

En la tabla N° 3 se pueden observar las condiciones de reacción utilizadas en cada caso.

Tabla 3: Condiciones de reacción para alquilación en fase homogénea con ácido sulfúrico.

Compuesto aromático y cantidad	Cantidad de agente alquilante (mL)		Temperatura empleada (°C)	Tiempo de reacción (horas)
	Isopropanol	Pentanol		
Benceno (5 mL)	4	6	80	1,5
Tolueno (5 mL)	4	5	80	1,5
Anisol (5 mL)	4	5	80-110	1,5
Cumarina (2g)	15	15	83	1,5

A continuación se describe el procedimiento general llevado a cabo:

1- Se colocó el agente alquilante junto con el compuesto aromático en un balón de reacción. Se añadió ácido sulfúrico concentrado como catalizador, se agitó bien la mezcla.

2- Se suministró calor a la reacción hasta que alcanzó la temperatura de ebullición, al finalizar la reacción la solución obtenida se transfirió a un embudo de separación, donde se neutralizó la capa acuosa. Se lavó la capa orgánica con bicarbonato de sodio al 10%, posteriormente se secó empleando sulfato de magnesio anhidro. Finalmente se filtró la solución.

3- Posterior a la extracción y el secado de la capa orgánica, el producto de reacción fue separado de los reactivos en exceso empleando destilación y posteriormente fueron caracterizados.

En la figura N° 24 se muestra un montaje sencillo el cual fue empleado para llevar a cabo la alquilación en fase homogénea empleando ácido sulfúrico como catalizador.

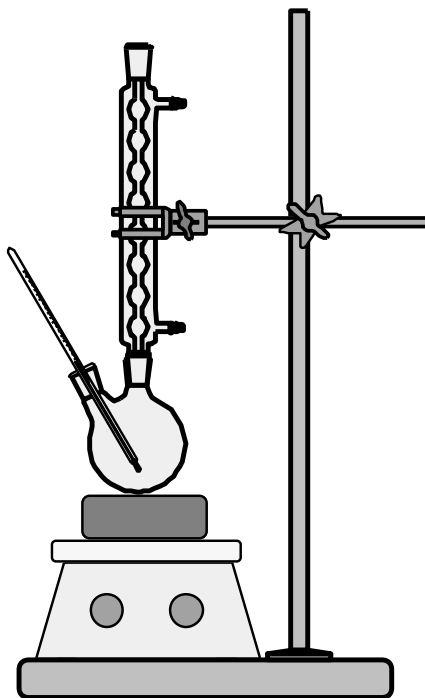


Figura 24: Montaje experimental para alquilación en fase homogénea.

Tabla 4: Propiedades Físicas de los compuestos empleados en las síntesis.

Compuestos	Peso Molecular (g/mol)	Densidad (g/ml)	Temperatura Ebullición (°C)	Características
Nitrobenceno	123	1,20	210,9	Líquido/Amarillento
Tolueno	92	0,87	110,6	Líquido/Incoloro
Benceno	78	0,88	80,1	Líquido/Incoloro
Anisol	108	0,99	153,8	Líquido/Incoloro
*Cumarina	146	-	297-302	Sólido /Blanco
Isopropanol	59	0,79	82,6	Líquido/Incoloro
Pentanol	88	0,83	138,0	Líquido/Incoloro

*Cumarina posee un punto de fusión reportado de 70°C

V. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

V.1. PRUEBAS CATALÍTICAS DE ALQUILACIÓN FRIEDEL-CRAFTS DE LOS SÓLIDOS SINTETIZADOS.

Como se mencionó anteriormente, con los sistemas Al-SBA-15 se llevaron a cabo las pruebas catalíticas de alquilación Friedel-Crafts de los cinco sustratos a estudiar: benceno, tolueno, nitrobenceno, anisol y cumarina, los cuales presentan diferentes tamaños, propiedades y características. Cada una de las reacciones, se llevó a cabo por triplicado para asegurar su reproducibilidad. A continuación se presentan los resultados de cada una de las especies catalíticas en función del sustrato a alquilar. La relación compuesto aromático / agente alquilante de 1:1, se basa en trabajos anteriores en busca de minimizar las posibilidades de polialquilación ^[18] obteniéndose buenas conversiones de los reactivos y mejor selectividad hacia el producto de la reacción.

V.2.1. Benceno.

La alquilación Friedel-Crafts del benceno se ve en la figura N° 25 y N° 26

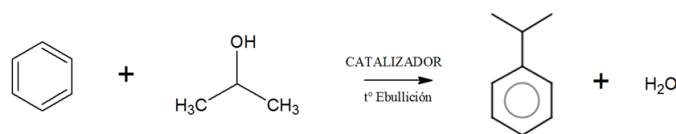


Figura 25: Reacción de monoalquilación de benceno con isopropanol.

Como se conoce, los productos de reacción monosustituídos se encuentran activados para una nueva alquilación Friedel-Crafts, generando productos di y

trisustituidos lo cual es una de sus desventajas. A continuación en la tabla N° 5 se muestran los resultados obtenidos para la reacción con este sustrato con cada una de las especies catalíticas.

Tabla 5: Resultados obtenidos para la alquilación Friedel-Crafts del benceno con cada una de las especies catalíticas y alquilantes.

Catalizador	Alquilante	Masa Obtenida Total $\pm 0,0001$ g	Porcentaje de Conversión %
Ácido sulfúrico	Isopropanol	0,5405	5,9
	Pentanol	0,1081	1,0
30 % Al-SBA-15	Isopropanol	0,2268	2,5
	Pentanol	0,4104	3,6
60% Al-SBA-15	Isopropanol	0,4536	5,0
	Pentanol	1,2906	11,5

También se reportan los resultados en base a los productos obtenidos, esto se confirmó mediante puntos de ebullición, derivados y espectroscopia.

Tabla 6: Puntos de ebullición experimentales de los productos de la alquilación del benceno.

Sustrato	Alquilante	Pto. Ebullición Homogénea ($T \pm 1$)°C	Pto. Ebullición Al-SBA-15 30 % ($T \pm 1$)°C	Pto. Ebullición Al-SBA-15 60 % ($T \pm 1$)°C	Pto. Ebullición Promedio	Pto. Ebullición Reportado	RSD %
Benceno	Isopropanol	152,4	152,6	153,2	153	152,7	0,5
	Pentanol	172,2	174,2	173,8	173	173	0,7

En la tabla N° 5 se puede observar que la conversión con los catalizadores es baja para la alquilación de este sustrato. En el caso de los sólidos los mejores resultados se obtienen con el sólido con 60% Al-SBA-15 cumpliendo con lo esperado ya que a mayor carga de metal existen más sitios activos para la catálisis los cuales ayudarían a los procesos catalíticos involucrados, haciendo a su vez que se tengan mejores conversiones.

A pesar de que la conversión y actividad son bajas, un resultado positivo que podemos apreciar del uso de estos sistemas heterogéneos, es que se obtuvo el producto correspondiente a la monoalquilación, lo cual sugiere selectividad. Este hecho constituye un aporte significativo en la búsqueda de una solución al problema de la polialquilación en las reacciones Friedel-Crafts. Para este caso, se logran apreciar mayor porcentaje de conversión empleando la catálisis homogénea usando isopropanol.

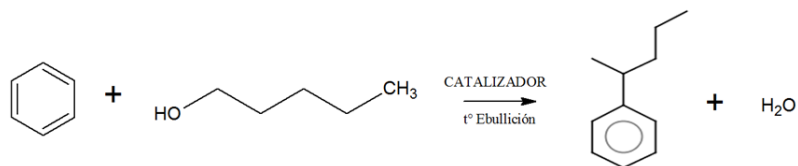


Figura 26: Reacción de monoalquilación de benceno con pentanol.

Los productos obtenidos se pudieron caracterizar mediante espectrometría de masas, en la alquilación con el isopropanol se pudo comprobar que la reacción se llevó a cabo sobre el sustrato aromático y que no ocurrió polisustitución sobre el producto final. En la figura 29 es posible observar el pico del ión molecular a $m/z = 120$, lo cual indica el peso molecular del compuesto de la figura N° 25, fragmentaciones de $m/z = 15$ corresponden a la pérdida de metilo. Adicionalmente, se puede observar la secuencia de fragmentación característica de los anillos aromáticos debido a la deshidrogenación como acetileno C_2H_2 dando lugar a la secuencia $m/z = 39, 51, 63, 76-78$. Se puede observar el pico característico para el benceno $m/z = 77$ y ratificando la monosustituido el ion $m/z = 91$ ion tropilio. En la figura N° 29 se muestra el espectro que la biblioteca del equipo identifica como el compuesto más probable con una coincidencia del 98%. Corroborando la propuesta inicial.

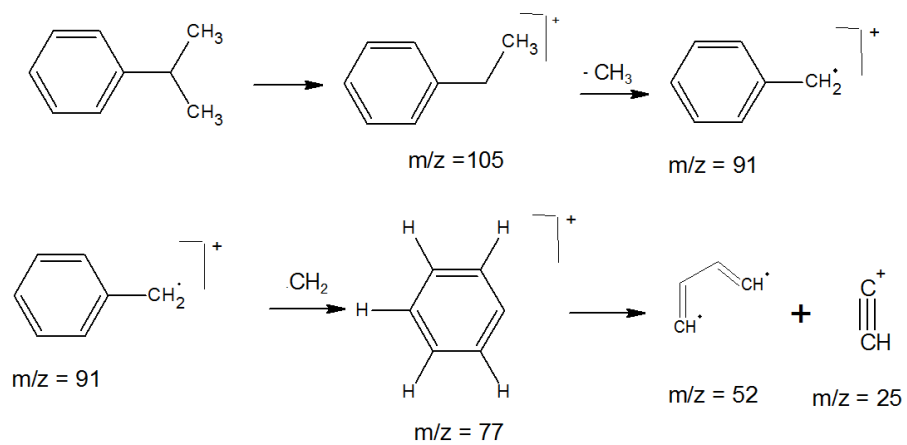


Figura 27: Propuesta de fragmentación aromática.

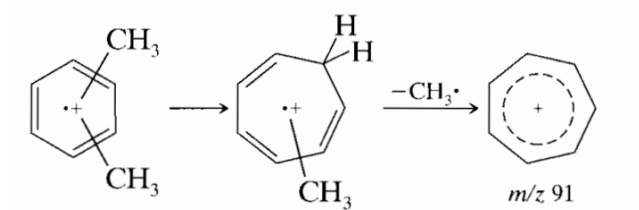


Figura 28: Patrón del reordenamiento del ión tropilio.

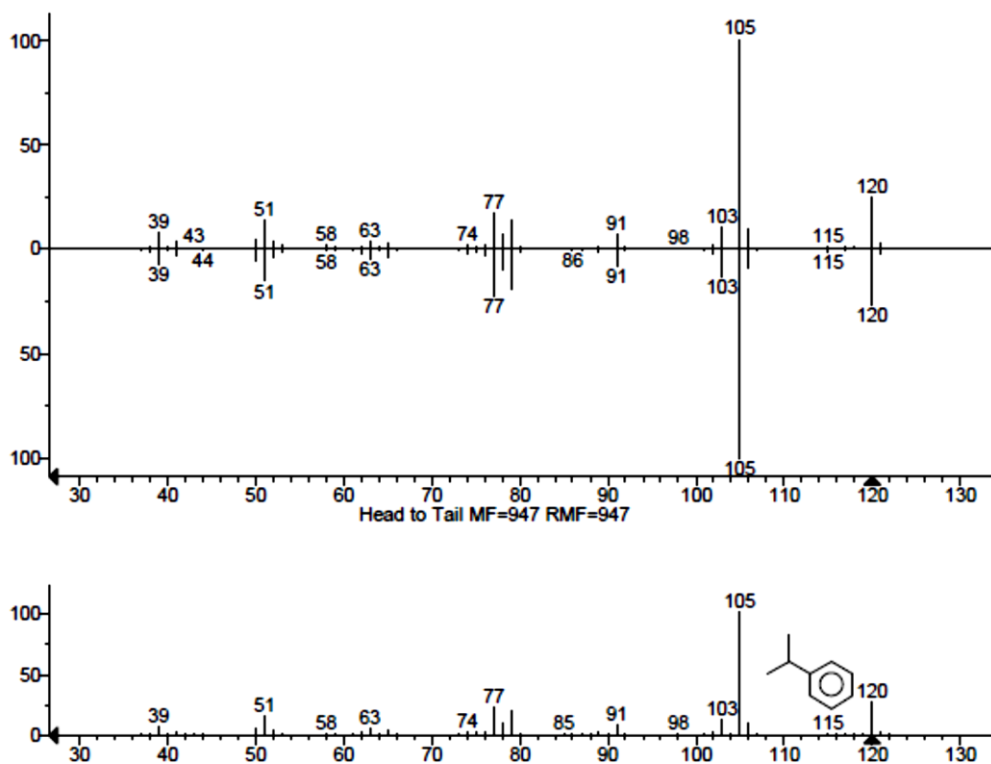


Figura 29: Espectro masas del producto de alquilación de benceno con isopropanol.

A continuación se plantea una posible ruta de síntesis para el producto de alquilación del benceno con pentanol, donde se sugiere la interacción del oxígeno con el catalizador seguida de una migración simultánea generando un carbocatión secundario estabilizado, donde ocurre el ataque nucleofílico, con asistencia de una molécula de sustrato se recupera la aromaticidad y obtención del producto.

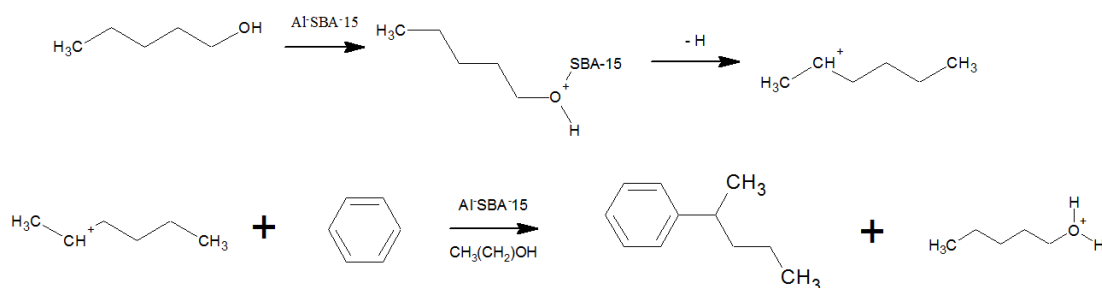


Figura 30: Alquilación del benceno con n-pentanol.

Con respecto al producto obtenido por la alquilación con n-pentanol, se puede observar en la figura N° 31 el ion molecular $m/z = 148$ correspondiente al producto de monosustitución de la figura N° 26, presentando patrones similares a los descritos anteriormente para anillos aromáticos, ion característico de la monosustitución $m/z = 91$, se aprecia la fragmentación de la cadena alquílica con pérdida de $m/z = 15$ correspondientes a metilo y pérdidas sucesivas de $m/z = 14$ correspondientes a fragmentos CH_2 radical. En la figura N° 31 se muestra el espectro que la biblioteca del equipo identifica como el compuesto más probable con una coincidencia del 98%. Corroborando el producto propuesto por el mecanismo descrito en la figura 30.

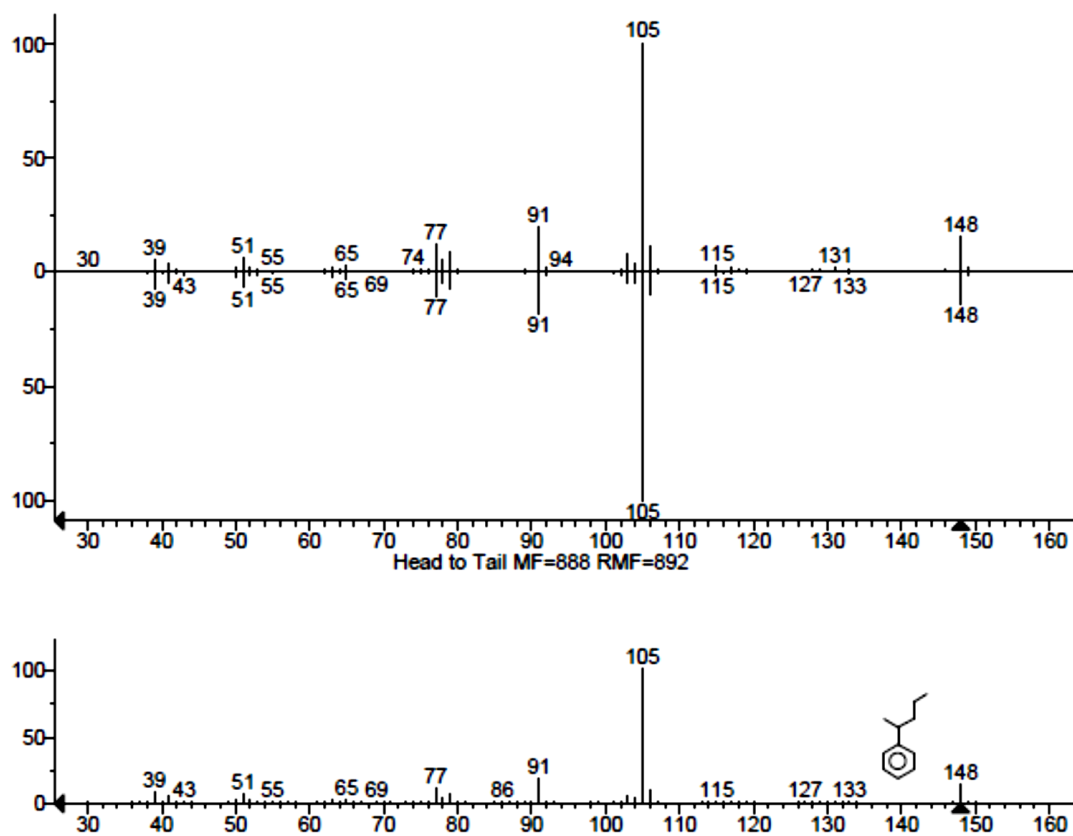


Figura 31: Espectro masas del producto de alquilación de benceno con n-pentanol.

V.2.2. Tolueno.

A continuación, en la tabla N° 7 se muestran los resultados obtenidos para la reacción de este sustrato con cada catalizador y agentes alquilantes.

Tabla 7: Resultados obtenidos para la alquilación Friedel-Crafts del tolueno con cada una de las especies catalíticas y alquilantes.

Catalizador	Alquilante	Masa Obtenida Total $\pm 0,0001$ g	Porcentaje de Conversión %
Ácido sulfúrico	Isopropanol	0,1505	1,7
	Pentanol	0,9018	8,5
30 % Al-SBA-15	Isopropanol	0,2703	3,1
	Pentanol	0,4644	4,4
60% Al-SBA-15	Isopropanol	1,2916	14,8
	Pentanol	1,4401	13,6

La monoalquilación Friedel-Crafts del tolueno puede generar una mezcla de isómeros *orto* y *para* como se observa en la figura N° 32.

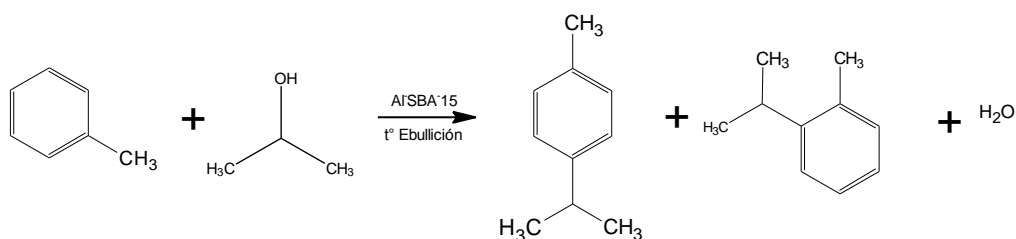


Figura 32: Reacción de monoalquilación de tolueno con isopropanol.

Los datos espectroscópicos parecen indicar que se trata de uno solo de los isómeros, el *para*. En la figura N° 33 se observa una señal doblete en 1,24 ppm asignada a los hidrógenos de metilos del isopropil, en 2,28 ppm se observa un singlete

asignado a los protones del metilo unidos al anillo. En 6,98 y 7,01 ppm se observan dos señales asignadas a los protones aromáticos, ratificando la obtención del producto; en esta zona en particular se aprecia contaminación debido a que la purificación se realizó mediante destilación pudiendo arrastrar material de partida. En 3,17 ppm se observa una señal asignada al protón del carbono terciario en el isopropil.

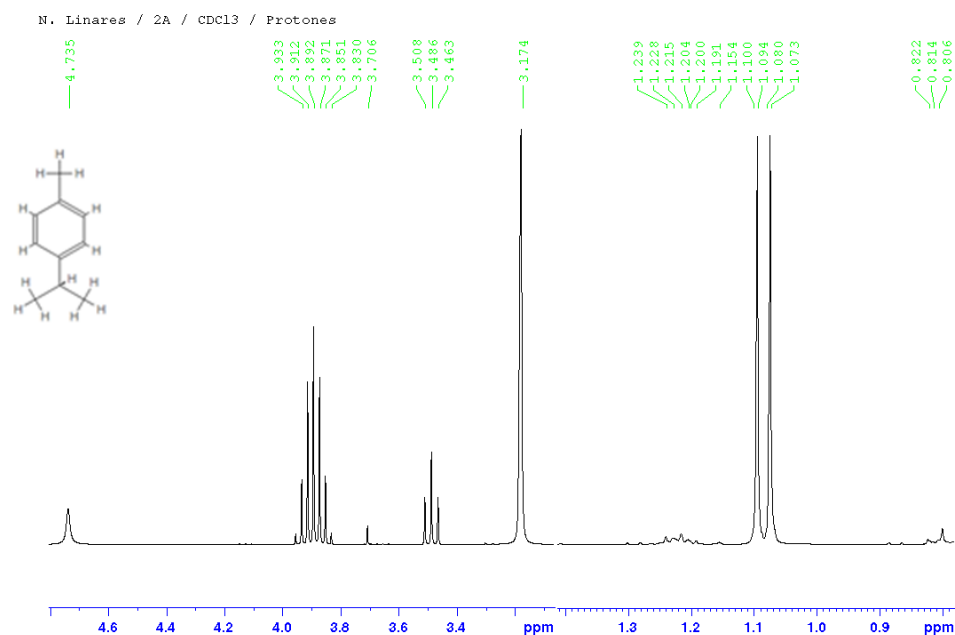


Figura 33: a) ¹H-RMN, CDCl₃. Producto de Alquilación de tolueno con isopropanol.

Tabla 8: Datos espectroscópicos de H1-RMN del Espectro 3, en CDCl₃, Producto de Alquilación de tolueno con isopropanol.

Señal	Desplazamiento teórico (ppm)*	Desplazamiento Experimental (ppm)	Asignación
Doblete	1,23	1,24	<u>CH</u> ₃ -CH ₂ - <u>CH</u> ₃
Singlete	2,25	2,28	-CH ₃
sept	2,98	3,17	CH ₃ - <u>CH</u> -CH ₃
ddd	6,98	6,98	Ar-H
ddd	7,01	7,01	Ar-H

*Datos obtenidos a través de la simulación de la molécula con el programa web <http://www.nmrdb.org/>

Ampliación del espectro ¹H-RMN, CDCl₃. Producto de Alquilación de tolueno con isopropanol.

N. Linares / 2A / CDCl₃ / Protones

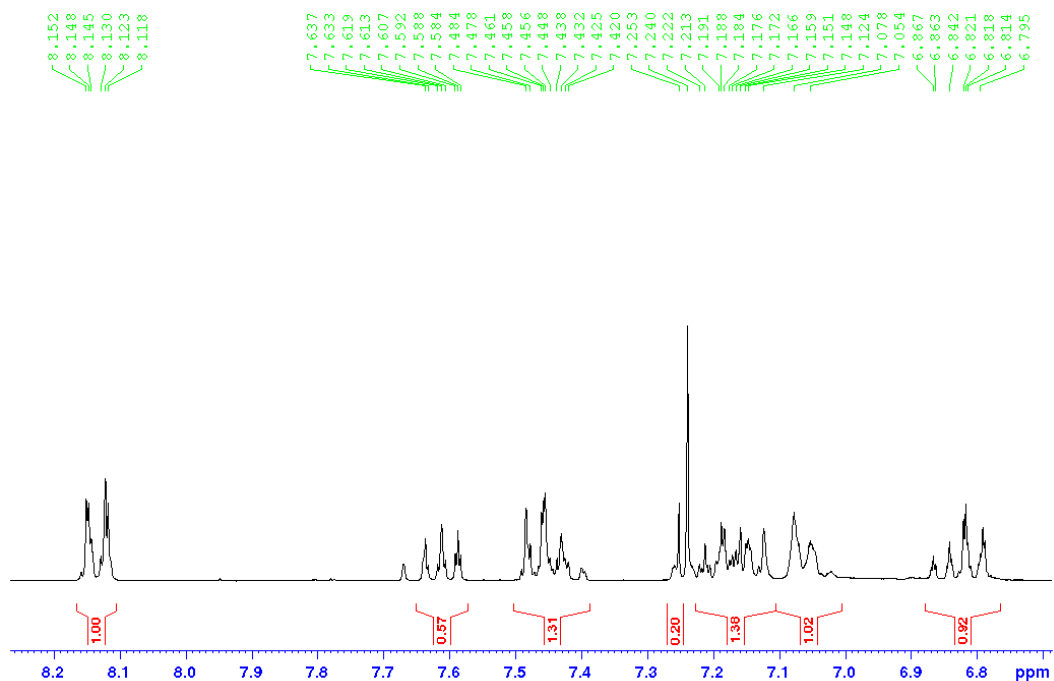


Figura 33: b) Ampliación del espectro $^1\text{H-RMN}$, CDCl_3 . Producto de Alquilación de tolueno con isopropanol.

Al igual que en el caso anterior, se obtienen conversiones bajas. Del mismo modo, el catalizador con mejor desempeño fue Al-SBA-15 al 60%. En todos los casos se obtuvo el producto monosustituido en posición *para* obteniéndose de nuevo una selectividad para productos monoalquilados. El producto de la alquilación empleando n-pentanol no se pudo caracterizar por los métodos empleados.

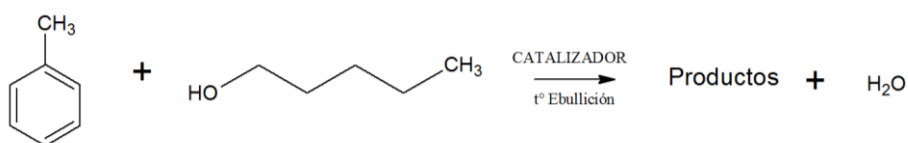


Figura 34: Reacción de monoalquilación de tolueno con pentanol.

Tabla 9: Puntos de ebullición experimentales de los productos de la alquilación del tolueno.

Sustrato	Alquilante	Pto. Ebullición Homogénea ($T \pm 1$)°C	Pto. Ebullición Al-SBA-15 30 % ($T \pm 1$)°C	Pto. Ebullición Al-SBA-15 60 % ($T \pm 1$)°C	Pto. Ebullición Promedio	Pto. Ebullición Reportado	RSD %
Tolueno	Isopropanol	176,8	176,0	176,0	176	175 (O) ² , 178 (P) ¹	0,7
	Pentanol	164	166,6	165,0	166	200	1

(1) Producto de sustitución Para, (2) Producto de sustitución orto.

Para este caso, Se encontró que el sólido más activo para la catálisis es el correspondiente a 60 % Al-SBA-15, pero a diferencia de los otros sustratos en este

caso la conversión con el sólido al 30% es incluso menor en la catálisis homogénea, similar a los ocurrido con el benceno en la alquilación con isopropanol. Sin embargo, se espera que en trabajos posteriores se pueda encontrar una explicación satisfactoria.

V.2.3. Nitrobenceno.

A continuación en la tabla N° 10 se muestran los resultados obtenidos para la reacción con este sustrato con cada con cada catalizador y agentes alquilantes.

Tabla 10: Resultados obtenidos para la alquilación Friedel-Crafts del nitrobenceno con cada una de las especies catalíticas y alquilantes.

Catalizador	Alquilante	Masa Obtenida Total \pm 0,0001 g	Porcentaje de Conversión %
30 % Al-SBA-15	Isopropanol	0,4104	5,1
	Pentanol	1,0802	11,5
60% Al-SBA-15	Isopropanol	1,1405	14,2
	Pentanol	1,3856	14,7

Se conoce de antemano que la alquilación Friedel-Crafts del nitrobenceno por catálisis homogénea no se lleva a cabo ya que se trata de un sustrato desactivado^[12]. Sin embargo, para el caso de su alquilación usando los catalizadores solidos se observó la formación de producto, que no pudo ser identificado usando las técnicas espectroscópicas debido a varios factores entre los cuales se encuentra límite de detección de los equipos, baja resolución en la zona aromática en los espectros IR,

entre otras. En la figura 35 se puede observar el espectro IR del nitrobenzono empleado como material de partida.

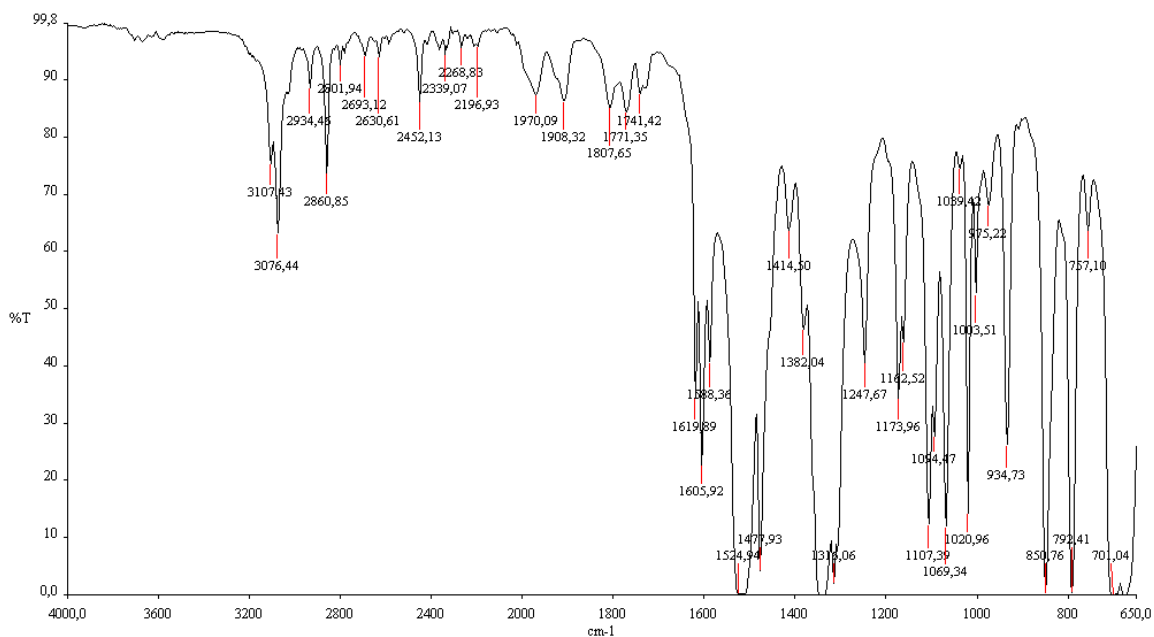


Figura 35: Espectro IR del nitrobenzono de partida.

En la figura N° 36 y 37 se puede observar se observa las señales correspondientes a la vibración de tensión =C-H en $3076,40 \text{ cm}^{-1}$ se observa una banda aguda de baja intensidad correspondiente a la vibración de tensión C-H de alquenos. En $1605,84 \text{ cm}^{-1}$ se observa una señal aguda de alta intensidad que corresponde a la vibración de tensión C=C. En $1515,77 \text{ cm}^{-1}$ se observa una señal intensa correspondiente estiramiento simétrico N-O mientras que en 1350 cm^{-1} estiramiento asimétrico. Pero en la zona aromática ($2000\text{-}1670 \text{ cm}^{-1}$) no se aprecia claramente un patrón en las bandas de combinación. Es posible observar que entre el espectro del material de partida y los

productos existen diferencia en las señales, lo que indica una modificación en la estructura; por ende consideramos que éxitó una reacción química.

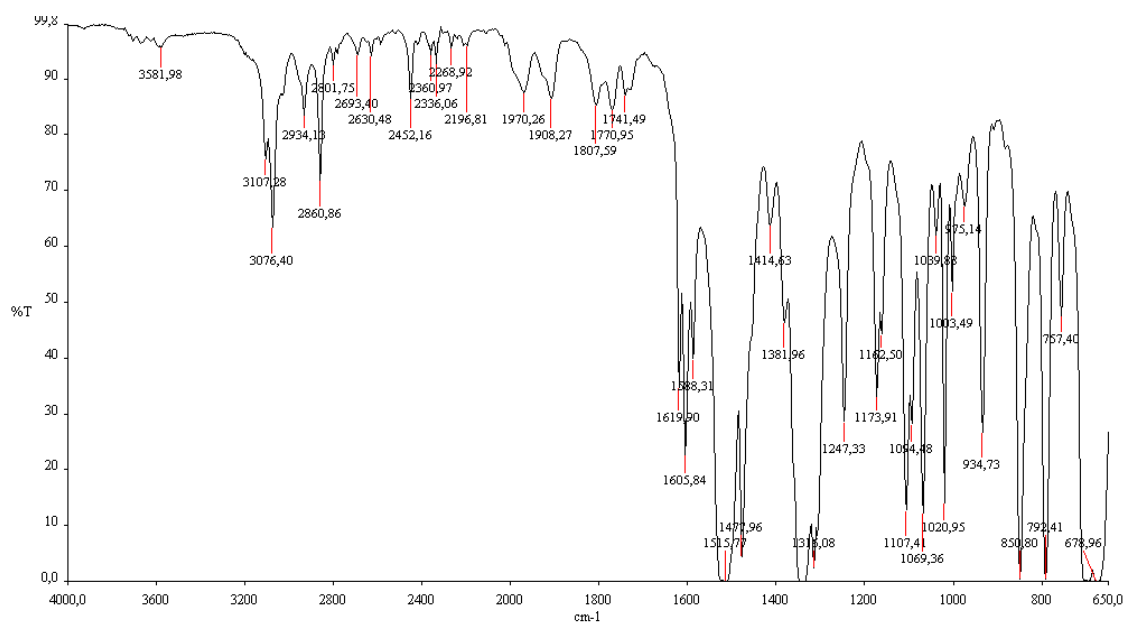


Figura 36: Espectro IR producto de alquilación del nitrobenzeno con isopropanol.

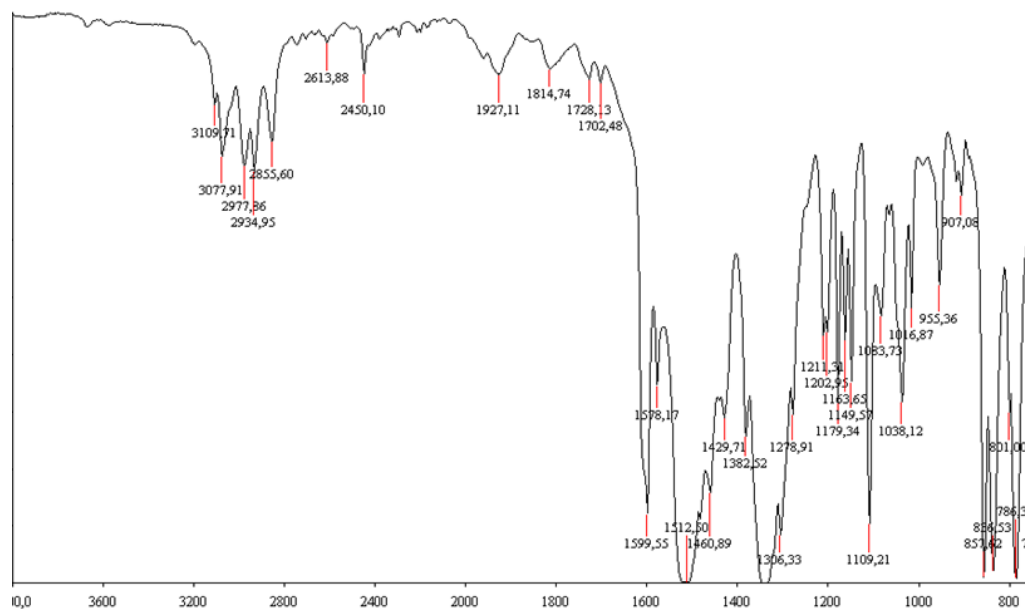


Figura 37: Espectro IR producto de alquilación del nitrobenceno con n-pentanol.

Tabla 11: Puntos de ebullición experimentales de los productos de la alquilación del nitrobenceno.

Sustrato	Alquilante	Pto. Ebullición Al-SBA-15 30 % ($T \pm 1$)°C	Pto. Ebullición Al-SBA-15 60 % ($T \pm 1$)°C	Pto. Ebullición Promedio	Pto. Ebullición Reportado	RSD %
Nitrobenceno	Isopropanol	208,8	208,4	209	No reportado	0,5
	Pentanol	203,8	204,2	204,0	No Reportado	0,7

Se aprecian las mismas tendencias que en los casos anteriores en cuanto a la especie catalítica más activa, obteniendo nuevamente los mejores resultados con el sólido 60% Al-SBA-15. Resulta interesante el hecho de haberse obtenido el producto de alquilación de este sustrato, ya que como se mencionó anteriormente, esta reacción no se lleva a cabo utilizando catalizadores homogéneos tradicionales tales como AlCl_3 ^[10], debido a que el nitrobeneno es un sustrato desactivado para esta reacción. A pesar de que en este trabajo no se realizaron estudios con la intención de explicar estos resultados, lo observado sugiere que el uso de estos catalizadores genera una solución a una importante limitación de las alquilaciones Friedel-Crafts con sustratos desactivados, a pesar de los bajos porcentajes de conversiones.

V.2.4. Anisol.

En la tabla N° 12 se muestran los resultados obtenidos para la reacción de este sustrato con cada con cada catalizador y agentes alquilantes.

Tabla 12: Resultados obtenidos para la alquilación Friedel-Crafts del anisol con cada una de las especies catalíticas y alquilantes.

Catalizador	Alquilante	Masa \pm 0,0001 g	Conversión %
Ácido sulfúrico	Isopropanol	0,1944	2,3
	Pentanol	0,6015	6,1
30 % Al-SBA-15	Isopropanol	0,3240	3,9
	Pentanol	0,4968	5,0

60% Al-SBA-15	Isopropanol	0,3996	4,8
	Pentanol	1,4456	14,6

La monoalquilación Friedel-Crafts del anisol puede generar una mezcla de isómeros *orto* y *para* como se ve en la figura N° 38.

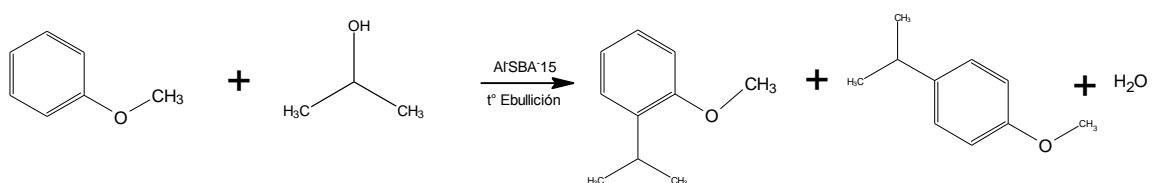


Figura 38: Reacción de monoalquilación de anisol con isopropanol.

El producto obtenido se pudo caracterizar mediante espectrometría de masas, sugiriendo que la alquilación con isopropanol ocurrió en la posición *orto*. Se observó un compartimiento catalítico similar al de las reacciones anteriores con mejor desempeño para Al-SBA-15 al 60%. Se obtuvo el producto monosustituido en posición *orto* como uno de los productos esperados, indicando una selectividad para productos monoalquilados. Adicionalmente se obtuvieron sub productos que fueron detectados por el equipo de masas, a los cuales se puede atribuir la disminución en el rendimiento esperado y favorecimiento termodinámico sobre las especies alquiladas con n-pentanol que no pudieron ser caracterizadas.

Tabla 13: Puntos de ebullición experimentales de los productos de la alquilación del anisol.

Sustrato	Alquilante	Pto. Ebullición Homogénea (T ± 1)°C	Pto. Ebullición Al-SBA-15 30 % (T ± 1)°C	Pto. Ebullición Al-SBA-15 60 % (T ± 1)°C	Pto. Ebullición Promedio	Pto. Ebullición Reportado	RSD %
Anisol	Isopropanol	205	200	201	202	212 (P) ¹ , 198 (O) ²	1
	Pentanol	220	221,8	220,0	221	230	0,8

(1) Producto de sustitución Para, (2) Producto de sustitución orto,

Los productos obtenidos se pudieron caracterizar mediante espectroscopia de masas, en la alquilación con el isopropanol se pudo comprobar que no ocurrió polisustitución sobre el producto final. En la figura 39 se muestra el espectro que la biblioteca del equipo identifica como el compuesto más probable con una coincidencia del 98%. Corroborando la propuesta inicial, tomando en consideración la caracterización por punto de ebullición para el isómero *orto*. Es posible observar el pico del ión molecular a $m/z = 150$, lo cual indica el peso molecular del compuesto de la figura N° 29, fragmentación de $m/z = 15$ corresponden a la pérdida de metilo, fragmentaciones sucesivas de $m/z = 14$ correspondientes al fragmento CH_2 radical. Generando una especie estable en abundancia, con una posterior pérdida de $m/z = 30$ correspondiente al grupo metoxi. Sucesivamente se puede observar la secuencia de fragmentación característica de los anillos aromáticos descrita anteriormente.

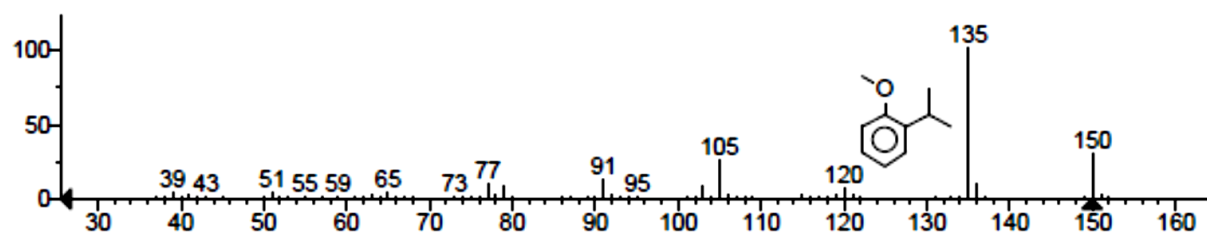
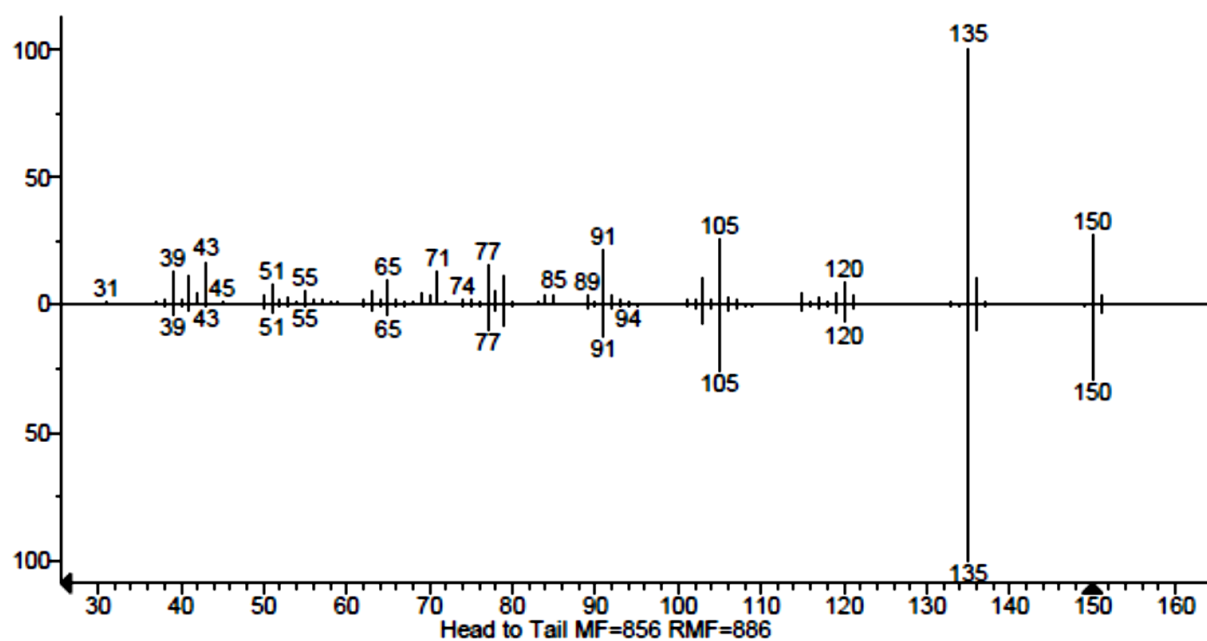


Figura 39: Espectro de masas del producto de alquilación del anisol con isopropanol.

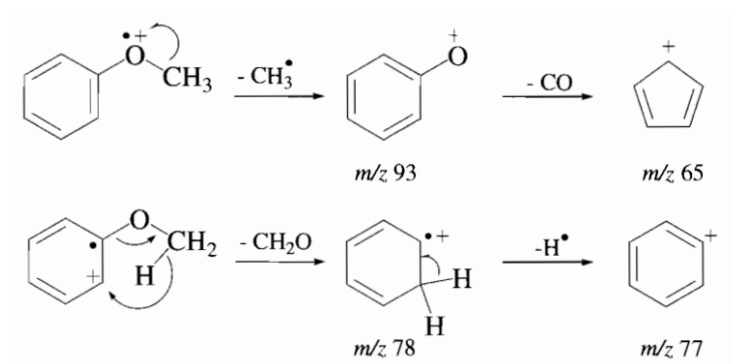


Figura 40: Patrón de fragmentación de éter Aromático.

Con respecto al producto obtenido por la alquilación con n-pentanol, no se puede caracterizar por métodos espectroscópicos asumiendo que las condiciones experimentales no son las adecuadas, se encontró que el sólido más activo para la catálisis es el correspondiente a Al-SBA-15 al 60%.

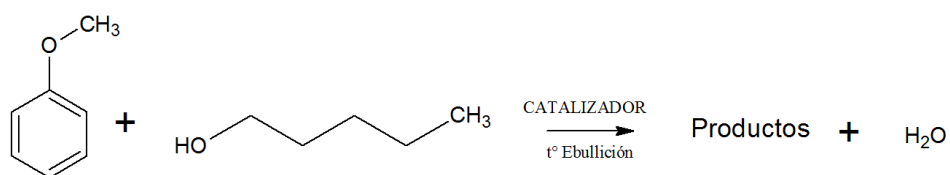


Figura 41: Reacción de monoalquilación de anisol con pentanol.

V.2.5. Cumarina.

La monoalquilación Friedel-Crafts de la cumarina genera una mezcla de isómeros α,β -alquilcumarina como se ve en la figura N° 42 .

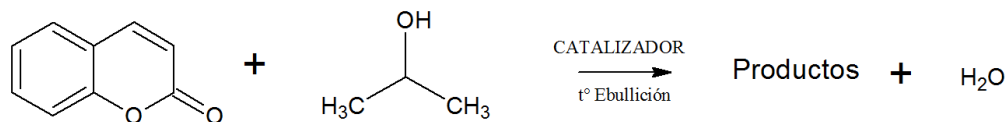


Figura 42: Reacción de monoalquilación de la cumarina con isopropanol.

Tabla 14: Resultados obtenidos para la alquilación Friedel-Crafts de la cumarina con cada una de las especies catalíticas y alquilantes.

Catalizador	Alquilante	Masa $\pm 0,0001$ g	Conversión %
Ácido sulfúrico	Isopropanol	0,0901	2,9
	Pentanol	0,0545	1,5
30 % Al-SBA-15	Isopropanol	0,0923	3,0
	Pentanol	0,1129	3,2
60% Al-SBA-15	Isopropanol	0,1015	3,3
	Pentanol	0,1174	3,3

Tabla 15: Puntos de Fusión experimentales de los productos de la alquilación de la cumarina.

Sustrato	Alquilante	Pto. Fusión Homogénea ($T \pm 1$)°C	Pto. Fusión Al-SBA-15 30 % ($T \pm 1$)°C	Pto. Fusión Al-SBA-15 60 % ($T \pm 1$)°C	Pto. Fusión Promedio	Pto. Fusión Reportado	RSD %
⁴ Cumarina	Isopropanol	74	74	74	74	74	0
	Pentanol	68	68	68	68	74	0

La obtención del producto no pudo ser confirmada por los métodos de caracterización empelados. Nuevamente se obtienen bajas conversiones incluso considerándose como falso positivo. No se permite diferenciar la especie catalítica más activa aunque la tendencia se parcializa al de mayor carga metálica. También

observamos que a pesar del gran tamaño de esta molécula, se pudiera asumir que la estructura mesoporosa del SBA-15 permite la alquilación al igual que en los casos anteriormente vistos de sustratos activados, se esperaba que la cumarina pudiera genera una mezcla de isómeros *orto* y *para* cuando sufre una alquilación Friedel-Crafts con los agente alquilante según lo conocido tradicionalmente por la teoría de las SEA^[13]. Como se puede apreciar en la figura N° 43.

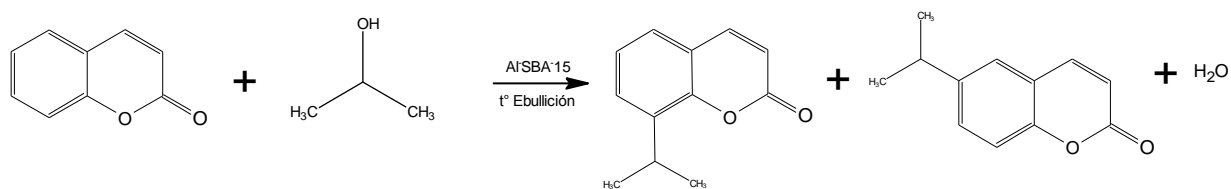


Figura 43: Reacción de monoalquilación de la cumarina.

Sin embargo, para todas las reacciones estudiadas se recuperó la cumarina sin reaccionar caracterizada por espectroscopía de masas como se puede observar la figura N° 44 donde se pudo comprobar que la reacción no se llevó a cabo sobre el sustrato aromático. Es posible observar el pico del ión molecular a $m/z = 146$, lo cual indica el peso molecular del compuesto de partida de la figura N° 31 y 32 fragmentaciones de $m/z = 28$ corresponden a la ruptura del ciclo y $m/z = 56$ fragmentación del ciclo perdiendo el grupo carbonilo, con la posterior secuencia de fragmentación característica de los anillos aromáticos. Este resultado atrae la atención, ya que como sabemos este sustrato está activado en el anillo bencílico para una alquilación Friedel-Crafts^[20]. Este hecho junto con los resultados obtenidos para la alquilación del nitrobenzono parece indicar que posiblemente existan otras variables a considerar para las reacciones de alquilación en fase heterogénea.

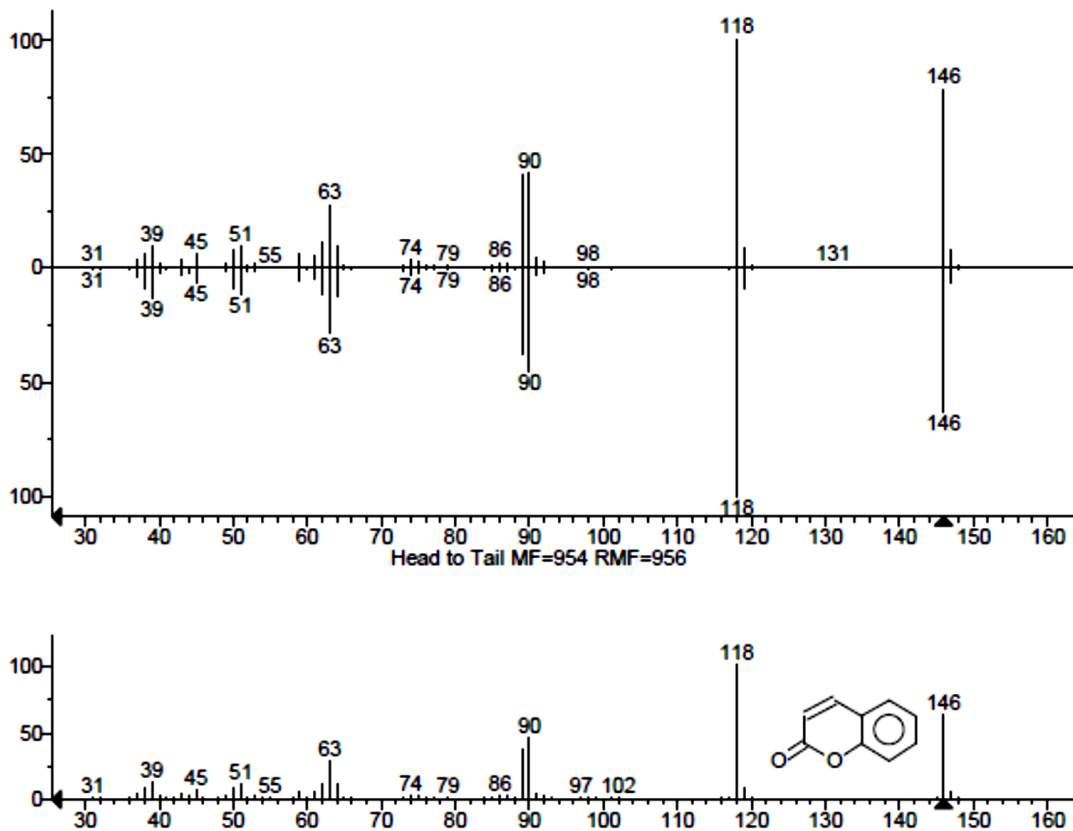


Figura 44: Espectro de masas del producto de alquilación de la cumarina.

Por otra parte luego de determinar los puntos de ebullición y fusión respectivos se procedió a la preparación de derivados mediante nitración de los productos purificados por métodos clásicos, obteniendo los sólidos correspondientes a 7 productos, posteriormente recristalizados y determinado sus puntos de fusión de los cuales solo 3 se encontraron reportados en la literatura, dichas temperatura se muestran en la tabla 16.

Tabla 16: Puntos de Fusión experimentales de los derivados por nitración.

Sustrato	Alquilante	Pto. Fusión Experimental (T ± 1)°C	Pto. Fusión Reportado
Nitrobenceno	Isopropanol	-	-
	Pentanol	-	-
Tolueno	Isopropanol	55	54
	Pentanol	-	-
Benceno	Isopropanol	108	109
	Pentanol	80	-
Anisol	Isopropanol	83	87
	Pentanol	78	-
Cumarina	Isopropanol	122	-
	Pentanol	140	-

Como se evidencia en la tabla anterior, las temperaturas de fusión experimentales muestran similitud con respecto a temperaturas reportadas en la literatura lo que ratifica la identidad de los productos esperados en la síntesis propuesta para las reacciones de alquilación Friedel-Crafts sobre los compuestos tolueno, benceno y anisol con isopropanol tanto en fase homogénea como heterogénea. Sin embargo los compuestos obtenidos con el alquilante pentanol aunque no se encuentran reportados en la literatura consultada son evidencia de una modificación estructural en los compuestos de partidas.^[32]

V.2.6. Productos colaterales.

Entre los productos obtenidos que se pudieron caracterizar mediante espectrometría de masas, se pudo identificar el n-amileter al realizar la comparación

entre la muestra y la biblioteca del equipo. Este producto posiblemente se obtuvo debido a la coordinación del alcohol amílico con el catalizador como se muestra en la primera fase de la figura 30 y posteriormente actuando como nucleófilo sobre otra molécula del mismo compuesto. En la figura 45 es posible observar el pico del ión molecular a $m/z = 158$, fragmentación de $m/z = 29$ corresponden a la pérdida del fragmento $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ radical, fragmentaciones sucesivas de $m/z = 14$ correspondientes al fragmento CH_2 radical, con una posterior pérdida de $m/z = 30$ correspondiente al fragmento $\text{CH}_2=\text{O}$, generando una especie estable en abundancia. Sucesivamente se puede observar la secuencia de fragmentación característica de los hidrocarburos alifáticos. Es interesante considerar la posibilidad de sintetizar éteres empleando catálisis con SBA-15.

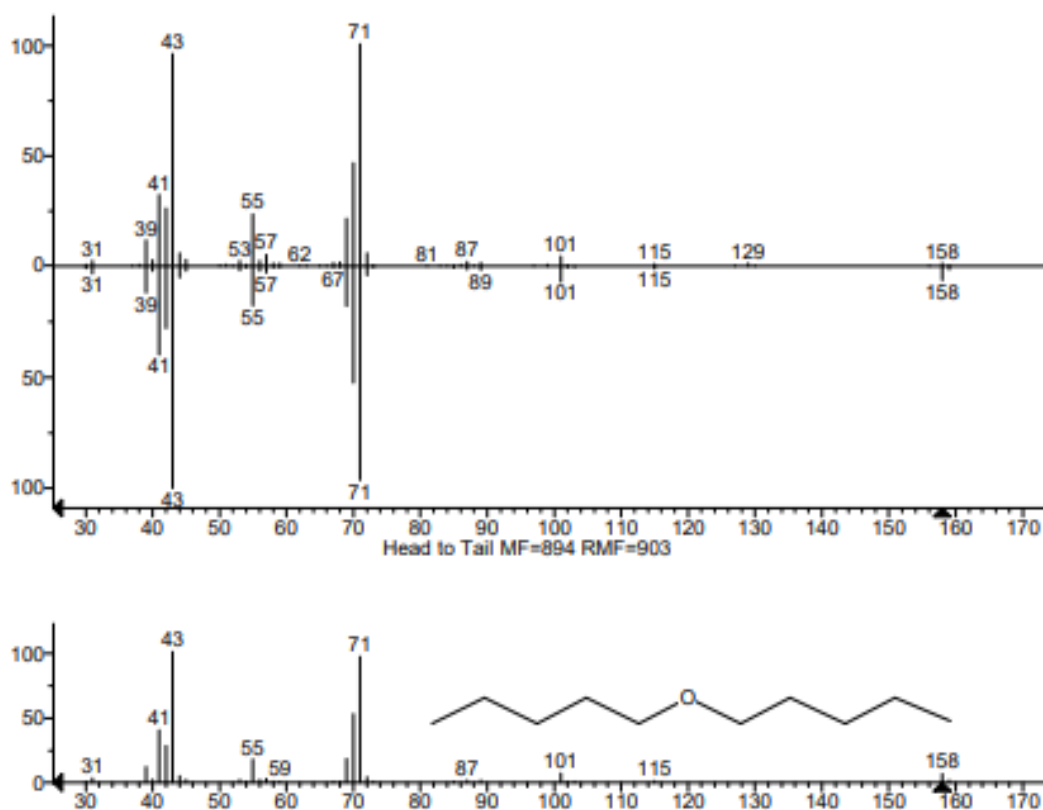


Figura 45: Espectro de masas de producto colateral n-amileter.

Adicionalmente fue posible identificar el 2-metil-butan-1-ol, como evidencia del rearreglo del alcohol amílico, al realizar la comparación entre el resultado obtenido y la biblioteca del equipo. En la figura 46 es posible observar el pico del ión molecular a $m/z = 88$, fragmentación de $m/z = 1$ corresponden a la pérdida de fragmento $-H$, fragmentaciones de $m/z = 18$ correspondientes al fragmento $-OH$ radical, con una posterior pérdida de $m/z = 15$ correspondiente al fragmento $-CH_3$, sucesivamente se puede observar la secuencia de fragmentación característica de los hidrocarburos alifáticos.

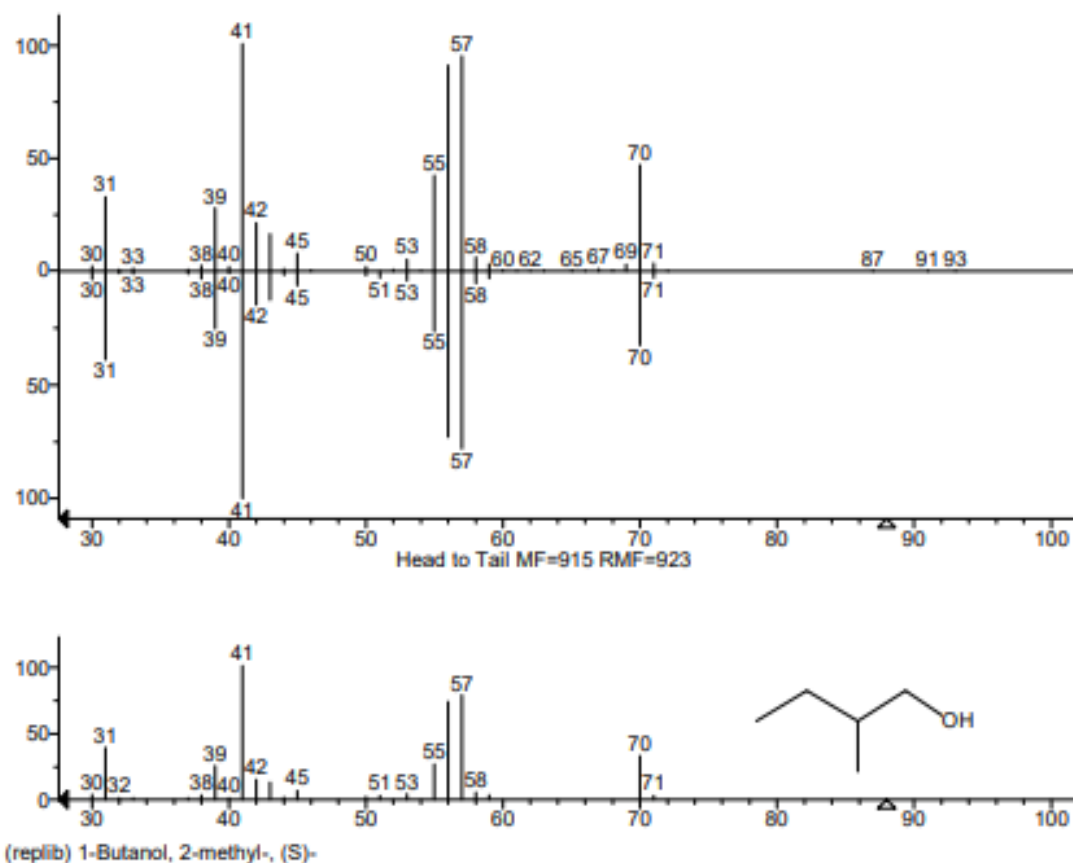


Figura 46: Espectro de masas de producto colateral rearreglo alcohol amílico.

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

Tabla 17: Resultados de las pruebas catalíticas de alquilación Friedel-Crafts de los sustratos utilizando el catalizador 30% Al-SBA-15

Sustratos aromáticos alquilados	Porcentaje de Conversión %	
	Isopropanol	Pentanol
Tolueno	3,1	4,4
Benceno	2,5	3,6
Anisol	3,9	5,0

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

Usado Isopropanol:

Benceno < Tolueno < Anisol

Usando Pentanol:

Benceno < Tolueno < Anisol

Lo cual pareciera coincidir con lo esperado en las alquilaciones Friedel-Crafts, mientras que en la tabla N° 17 para el catalizador Al-SBA-15 al 60% se observa una tendencia similar exceptuando que en este caso el anisol tiene una conversión menor que el benceno, pero que se altera al usar pentanol como agente alquilantes manteniendo el comportamiento de la catálisis anterior.

Tabla 18: Resultados de las pruebas catalíticas de alquilación Friedel-Crafts de los sustratos utilizando el catalizador 60% Al-SBA-15.

Sustrato aromático alquilados	Porcentaje de Conversión %	
	Isopropanol	Pentanol
Tolueno	14,8	13,6
Benceno	5,0	11,5
Anisol	4,8	14,6

Usado Isopropanol:

Anisol < Benceno < Tolueno

Usando Pentanol:

Benceno < Tolueno < Anisol

Se concluye entonces el orden de reacción anteriormente visto; Es similar a lo conocido según la teoría de SEA y alquilación Friedel-Crafts exceptuando el caso de la

reacción para la cumarina hubo baja conversión; esto además del importante resultado de haberse alquilado satisfactoriamente el nitrobenzeno considerado desactivado para este tipo de reacciones.

Finalmente se muestran las diferencias entre el sistema homogéneo con ácido sulfúrico con los sistemas heterogéneos al-SBA-15, los cuales presentaron variaciones significativas para este tipo de reacciones de alquilación Friedel-Crafts.

V.3. PRUEBAS CATALÍTICAS DE ALQUILACIÓN FRIEDEL-CRAFTS UTILIZANDO ÁCIDO SULFÚRICO EN COMPARACIÓN CON LOS SÓLIDOS AL-SBA-15.

En la tabla N° 19 se muestran las conversiones obtenidas para las alquilaciones Friedel-Crafts de sustratos estudiados bajo condiciones homogéneas con ácido sulfúrico.

Tabla 19: Resultados de las pruebas catalíticas de alquilación Friedel-Crafts de los diferentes sustratos utilizando ácido sulfúrico como catalizador.

Sustrato aromático alquilados	Porcentaje de Conversión %	
	Isopropanol	Pentanol
Tolueno	1,7	8,5
Benceno	5,9	1,0
Anisol	2,3	6,1

Podemos observar que no se obtuvo la tendencia esperada para las alquilaciones Friedel-Crafts y tampoco es parecida a la obtenida con los sólidos Al-SBA-15. Esto en primera instancia se puede deber a dificultades experimentales en la separación, las cuales fueron tediosas en comparación con los sistemas heterogéneos. Esto es una de las ventajas de los sistemas con catalizadores heterogéneos como el Al-SBA-15.

Observando las tablas N° 17 y 18 para la catálisis heterogénea con Al-SBA-15 en comparación con la tabla N° 19 para la catálisis homogénea podemos observar algunos resultados interesantes. Con el ácido sulfúrico como catalizador la alquilación del nitrobenzeno no se lleva a cabo, mientras que para todos los sistemas Al-SBA-15 se logró dicha alquilación. Resultado contrario al esperado para la cumarina que tanto en fase homogénea como heterogénea se mantuvo similar con bajos porcentajes de conversión. Para los casos de benceno y tolueno se puede observar claramente como la fase homogénea presenta variaciones en comparación a cualquiera de las heterogéneas, lo cual también sucede en el caso de la alquilación del anisol pero encontrándose conversiones muy similares entre los catalizadores heterogéneos.

Se puede sugerir una explicación a los bajos porcentajes de conversión. Recordemos que lo que hace posible que se lleven a cabo las alquilaciones Friedel-Crafts es la capacidad del catalizador de polarizar en enlace carbono-oxígeno del agente alquilante, generando así un buen electrófilo, el cual será atacado por la nube π del compuesto aromático a alquilar, esta capacidad generalmente es traducida en función a la acidez Lewis del catalizador, ya que para polarizar dicho enlace, es necesaria una especie que acepte electrones y genere deficiencia al electrófilo, el cual es posteriormente atacado. Aunque no se realizaron estudios acerca de este parámetro para los catalizadores Al-SBA-15, la acidez Lewis de los sistemas con aluminio, limita la

capacidad para polarizar el enlace del agente alquilantes, influyendo sobre la cantidad de especies electrofílicas que se generen para ser atacadas y realizarse la alquilación Friedel-Crafts.

V.4. RENDIMIENTOS DE REACCIÓN Y REUSABILIDAD DEL CATALIZADOR.

V.4.1 Rendimiento de las reacciones de alquilación de Friedel-Crafts sobre diferentes sustratos aromáticos con isopropanol y pentanol en fase homogénea.

Los porcentajes de rendimiento para las reacciones en fase homogénea se pueden observar en el grafico 1. Obteniendo rendimientos menores al 10 % en general, se aprecia que para los productos de alquilación con pentanol, tolueno y anisol el rendimiento es mayor, a diferencia del benceno y la cumarina cuyos rendimientos son mayores con el agente alquilante isopropanol. Puede estar influenciada por la selectividad.

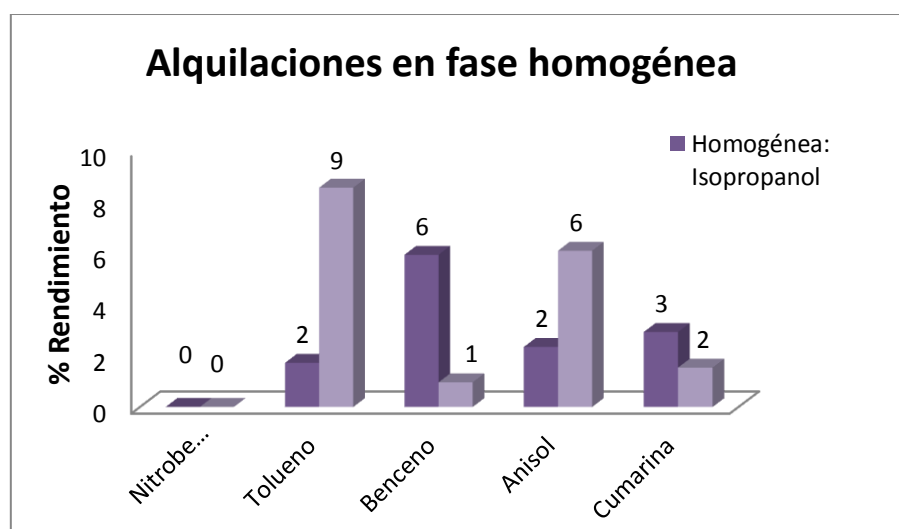


Gráfico 1: Rendimiento para reacciones de alquilación en fase homogénea.

V.4.2 Rendimiento de las reacciones de alquilación de Friedel-Crafts sobre diferentes sustratos aromáticos con isopropanol y pentanol en fase Heterogénea al 30 %.

Los porcentajes de rendimiento para las reacciones en fase heterogénea al 30 % se pueden observar en el gráfico 2. En general se puede apreciar que el rendimiento es similar entre todos los compuestos, a excepción del nitrobenzoceno cuya reacción se ve favorecida con el pentanol superando el 10 %, una explicación a la tendencia gráficamente que favorece las reacciones con pentanol pudiera deberse a sus múltiples posibilidades de alquilación.

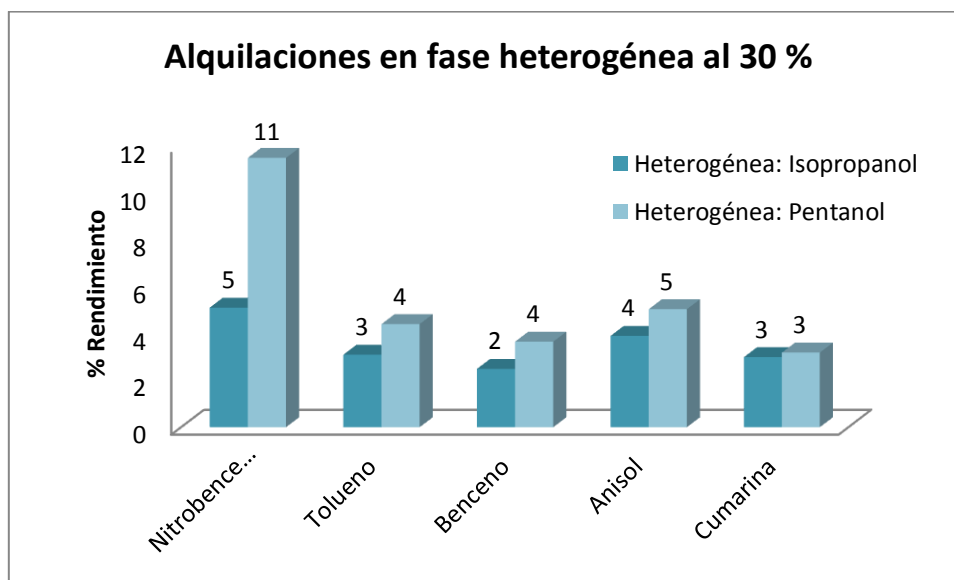


Gráfico 2: Rendimiento para reacciones de alquilación en fase Heterogénea al 30%.

V.4.3 Rendimiento de las reacciones de alquilación de Friedel-Crafts sobre diferentes sustratos aromáticos con isopropanol y pentanol en fase Heterogénea al 60 %.

Los porcentajes de rendimiento para las reacciones en fase heterogénea al 60 % se pueden observar en el gráfico 3. En este caso los rendimientos superan el 10 % general a diferencia de las reacciones anteriores, la tendencia se puede apreciar favoreciendo las alquilaciones con pentanol, a excepción de la cumarina cuya reacción se mantiene constante alrededor del 3%, la tendencia gráficamente favorece las reacciones sobre sustratos desactivados y medianamente activados.

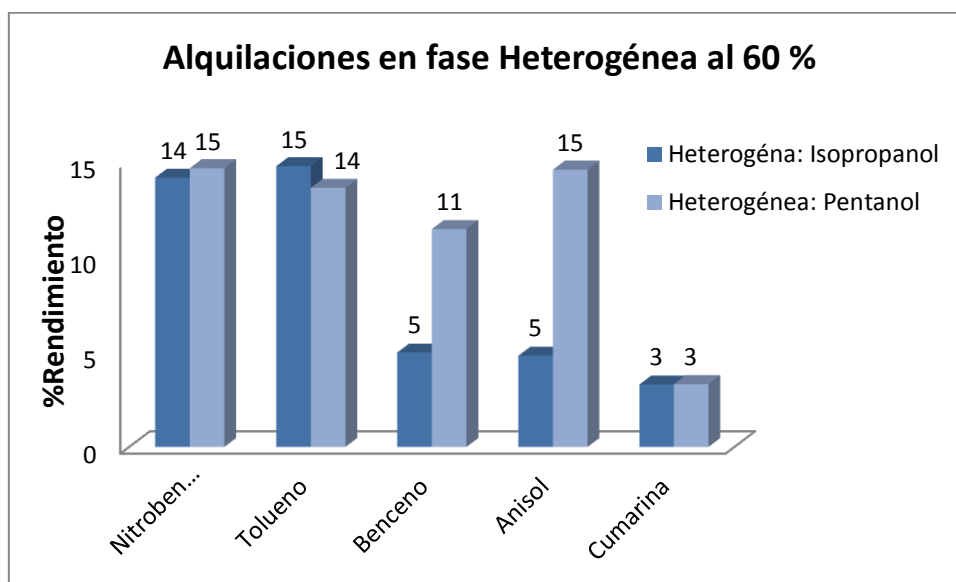


Gráfico 3: Rendimiento para reacciones de alquilación en fase Heterogénea al 60%.

Luego de analizar los gráficos de rendimiento se puede observar que para el nitrobenzeno en fase homogénea no ocurre reacción, comportamiento que se esperaba debido a la información reportada en la bibliografía, a diferencia de la reacción en fase heterogénea al 30 % y 60% se favorece la reacción con pentanol posiblemente

debido a las múltiples posibilidades de alquilación, el rendimiento es similar como se puede observar en el gráfico 4.

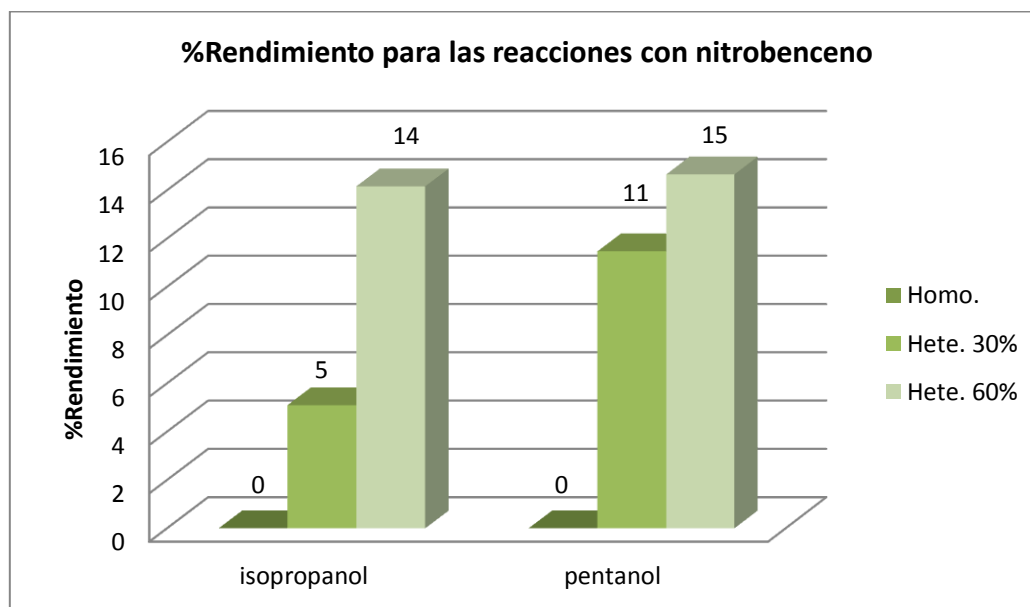


Gráfico 4: Rendimiento de las reacciones de alquilación sobre el nitrobenceno.

Con respecto a las reacciones con tolueno se favorece en fase homogénea con el agente pentanol como alquilante, sin embargo para la fase heterogénea en ambos casos el rendimiento es similar como se puede observar en el gráfico 5 en el apéndice A. Al igual que el tolueno, el benceno y anisol presentan el mismo comportamiento descritos anteriormente con una disminución en el porcentaje de recuperación con isopropanol en la reacción catalizada al 60 %, como se puede observar en el gráfico 6 y 7 respectivamente.

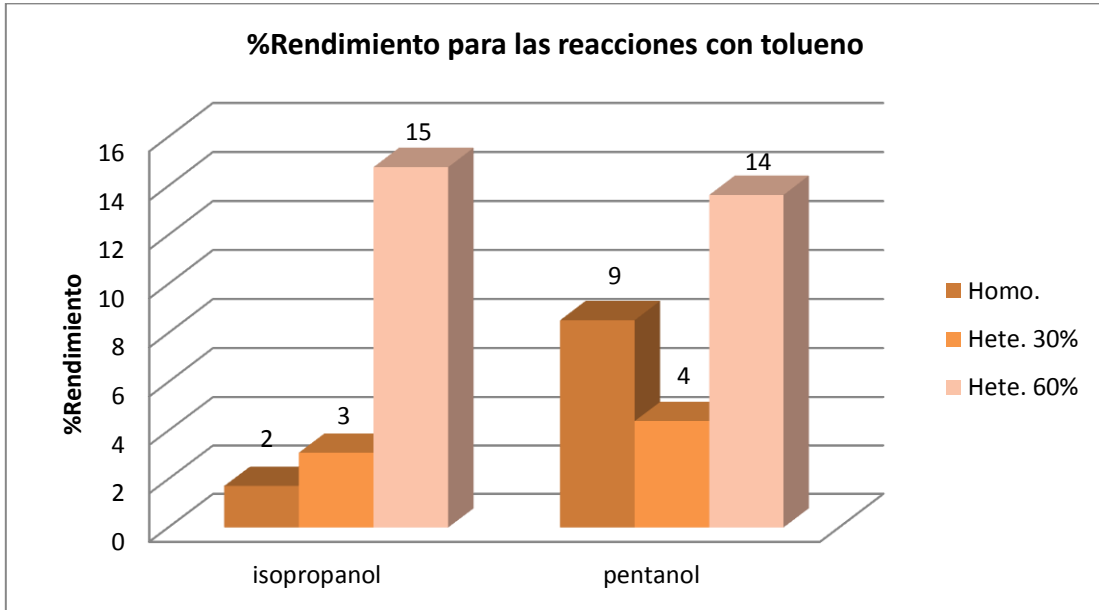


Gráfico 5: Rendimiento de las reacciones de alquilación sobre el tolueno.

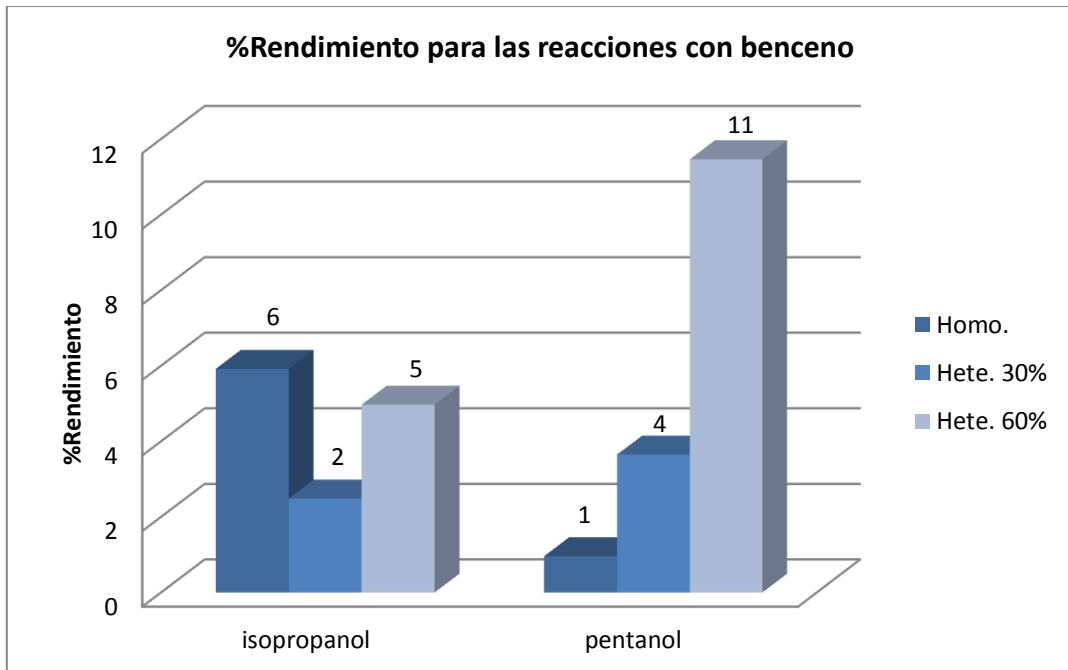


Gráfico 6: Rendimiento de las reacciones de alquilación sobre el benceno.

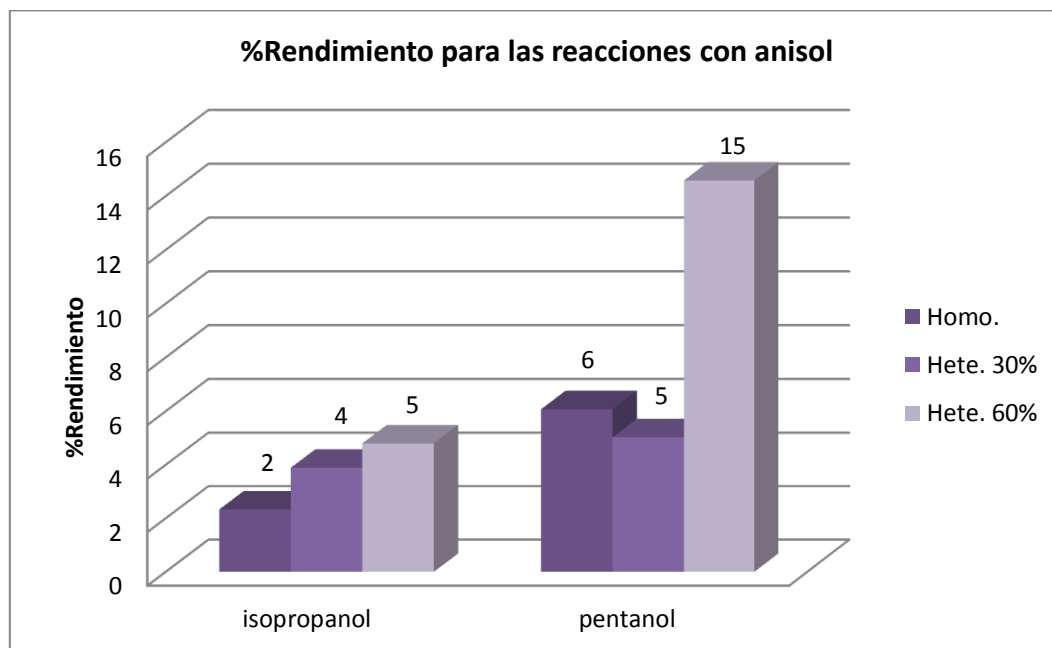


Gráfico 7: Rendimiento de las reacciones de alquilación sobre el anisol.

La cumarina presento un comportamiento constante con porcentajes de rendimiento alrededor de 3% independientemente del catalizador, el mencionado comportamiento se asocia a su estructura molecular, estabilidad suministrada por su carácter aromático y por su gran tamaño, dejando en segundo plano la característica del alquilante, como se puede observar en el gráfico 8.

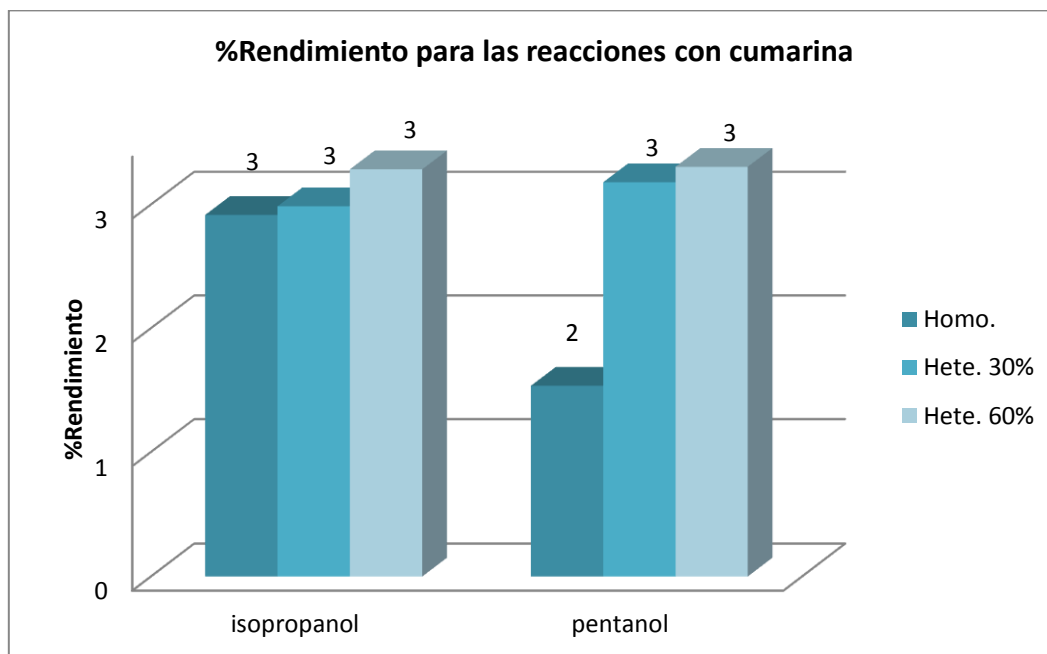


Gráfico 8: Rendimiento de las reacciones de alquilación sobre la cumarina.

Evidentemente, las reacciones de alquilación se estuvieron favorecidas por la catálisis heterogénea, en particular con el catalizador al 60 %, asumiendo que el incremento de centros metálicos en la resina mesoporosa está directamente relacionado con el rendimiento de reacción, debido a una mayor actividad. Se esperaba que las reacciones con isopropanol estuvieran favorecidas debido a su tamaño y cinética en la formación del carbocation, sobre el pentanol que tiene posibilidad de formar dos carbocationes derivando en productos colaterales.

Existe una tendencia general a un mayor rendimiento de producto para los sustratos aromáticos activados, cuando la reacción se lleva a cabo empleando catálisis heterogénea. Es de apreciar que para los sustratos activados como la cumarina y el benceno, el porcentaje de rendimiento disminuye drásticamente mientras

que el nitrobenzeno no reacciona en fase homogénea. Esta tendencia fue la esperada según el comportamiento teórico que deben presentar dichos compuestos frente a las reacciones de sustitución electrofílica aromática ^[4]. Es posible que no se haya llevado a cabo debido a las condiciones de reacción empleadas.

Ahora bien, aunque la tendencia general de orden de reacción nombrada anteriormente se cumple; es posible observar en los gráficos pequeñas variaciones en el orden de reacción, como es en el caso de las reacciones llevadas a cabo usando el sólido 60% Al-SBA-15, en donde se obtuvo un rendimiento ligeramente mayor con la reacción de tolueno que con anisol, lo cual podría atribuirse a un error experimental o a que la reacción con anisol demande la presencia de mayor cantidad de sitios activos para poder realizar una mejor conversión.

V.4.4 Reusabilidad de los catalizadores AL-SBA-15 empleándolos en la alquilación de Friedel-Crafts para el tolueno con isopropanol en fase Heterogénea al 30 % y 60 %.

Se realizó el estudio sobre la reusabilidad del catalizador para ambos sólidos los cuales demostraron que el catalizador puede ser utilizado en 3 reacciones consecutivas sin una evidente pérdida en la actividad. En el gráfico 9 se observa que entre el primer y tercer ciclo ocurre una pérdida de actividad de aproximadamente un 25% para el catalizador Al-SBA-15 al 60% mientras que para el catalizador Al-SBA-15 al 30% no se aprecia gran desviación en los tres primeros ciclos, esto puede atribuirse a una "dilución" o desprendimiento del sitio activo del soporte en la fase líquida, lo cual es conocido como "leaching" ^[29]. Sin embargo, la desactivación no es tan drástica lo que constituye un parámetro que indica que los catalizadores son relativamente estables bajo las

condiciones de reacción empleadas lo que les confiere una gran utilidad práctica y económica si se comparan con los catalizadores en medio homogéneos, los cuales deben ser desechados al finalizar una reacción.

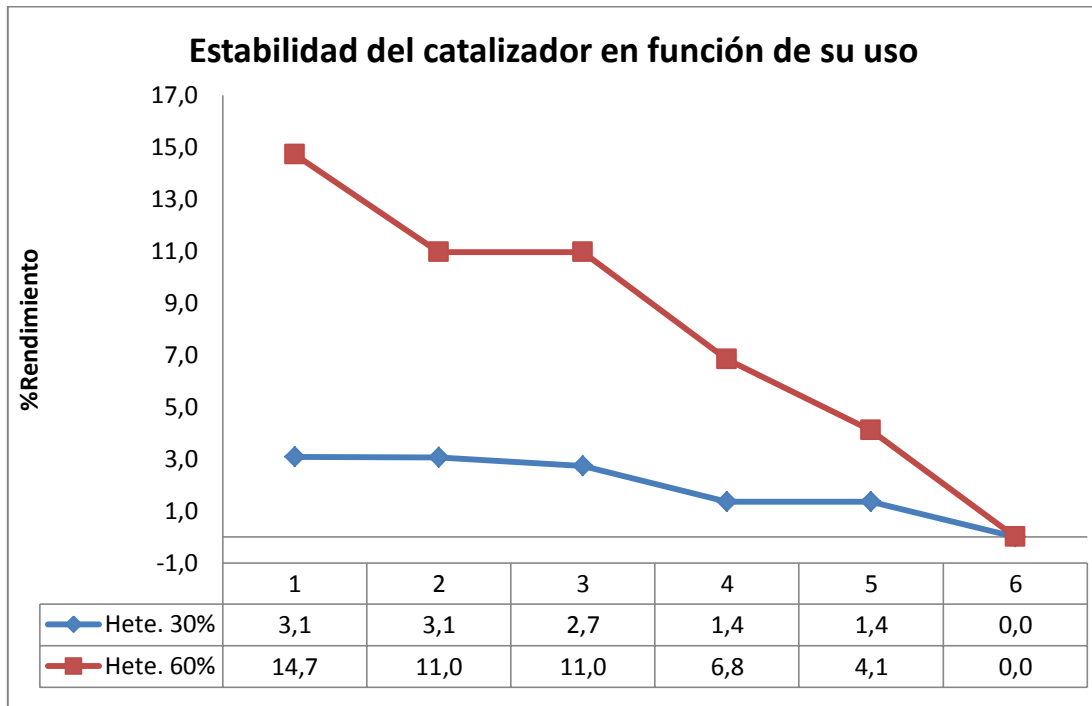


Gráfico 9: Ilustración de la desactivación parcial del catalizador por su uso en la alquilación sobre tolueno con isopropanol en fase Heterogénea.

VI. CONCLUSIONES

- La incorporación de aluminio como catalizador en la sílice mesoporosa SBA-15 mejora los rendimientos de reacción para alquilaciones Friedel-Crafts de anillos aromáticos.
- El efecto catalítico de la sílice mesoporosa del tipo Al-SBA-15 al 60 % obtuvo mayores porcentajes de rendimiento debido al aumento de sitios activos; Es decir, la actividad aumento al emplear la catálisis heterogénea, con respecto a la selectividad solo se apreció en los sustratos Tolueno, Benceno, Anisol empleando isopropanol como agente alquilante, fundamentado en los puntos de ebullición, derivados, espectros siendo este otro resultado interesante, ya que gracias a sus propiedades de adsorción selectivas, estos sistemas son capaces de permitir en su estructura la formación del producto monosustituido, logrando así solucionar una de las grandes limitantes para las reacciones de alquilación Friedel-Crafts, la cual es la obtención de mezclas de productos al generarse di y trisustituciones para ciertos sustratos.
- El usos de la catálisis heterogénea simplifica en gran medida el trabajo experimental, contribuyendo con el ahorro de reactivos, desechos de neutralización y compuestos halogenados que afectan el medio ambiente.
- Utilizando los catalizadores heterogéneos Al-SBA-15 se logró realizar la alquilación del nitrobenzeno. Esto constituye un resultado sobresaliente ya que este sustrato se encuentra desactivado para las reacciones de alquilación Friedel-Crafts.

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

Usando Pentanol:

Benceno < Tolueno < Anisol

Usado Isopropanol:

30% Al-SBA-15: Benceno < Tolueno < Anisol

60 % Al-SBA-15: Anisol < Benceno < Tolueno

- El empleo de técnicas espectroscópicas es fundamental para la identificación de los productos obtenidos al emplear las síntesis, principalmente la espectroscopia ^{13}C -RMN.

VII. RECOMENDACIONES

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

- Analizar con mayor profundidad los resultados obtenidos para las alquilaciones Friedel-Crafts para los sustratos nitrobenceno y cumarina con los sistemas Al-SBA-15, para así entender mejor por qué ocurre la alquilación del sustrato desactivado nitrobenceno y no la del sustrato activado cumarina.

- Realizar las alquilaciones Friedel-Crafts con los mismos sistemas heterogéneos Al-SBA-15 sintetizados pero utilizando diferentes agentes alquilantes, variando tamaño, estructura, para así tener una mejor idea acerca de los procesos que ocurren en dichos sólidos en función a estos parámetros.

- Continuar estudios para las alquilaciones Friedel-Crafts con los sólidos Al-SBA-15 con agentes alquilantes que puedan sufrir reordenamientos del carbocatión, para así observar si con el uso de estos sólidos se puede solucionar la limitante para las alquilaciones Friedel-Crafts como lo es la obtención de productos de rearreglo.

VIII. BIBLIOGRAFÍA

[1] Ralph J. Fessenden , Joan S. Fessenden, Organic chemistry, PWS Publishers,1982, second edition , Cleveland, USA, Cap 8-10-21 , Pag 312-322,450-478,916-920.

[2] Mary Ann Fox, James K. Whitesell, Química Orgánica, Prentice-Hall, segunda edición, 2000, Naucalpan de Juárez, Estado de México, Cap 11-20, Pag 541-561, 850-853.

[3] Nohemí Arellano, 2004, Preparación y caracterización de solidos mesoporosos SBA-15 conteniendo Aluminio, Trabajo especial de grado, UCV, Facultad de Ciencias, Caracas, Venezuela.

[4] Virginia Sazo, Carmen M. López, Mireya R. Goldwasser, Jaime Feliu y Pedro Pérez, Síntesis y caracterización de catalizadores HPW/AISBA-15, y su evaluación en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica, caracas, Venezuela.

[5] Jane M.Cram, Donald J.Cram, The essence of Organic Chemistry, Addison-Wesley Publishing Company, 1978, Philippines, Cap 12, Pag 345-355.

[6] David Klein, Química Orgánica, Panamericana, 2014, Madrid, España, Cap 13-18-19, Pág. 564-568,817-825,858-862.

[7] Francis A. Carey, Química Orgánica, Mc Graw Hill, Sexta edición, México D.F, Cap 12-15, pag 482-495,632-650.

[8]. J. March, Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanics and Structure”, 4ta Edición, A wiley-Interscience Publication. Cap 7.

[9] Alan S. Wingrove, Robert L.Caret, Química Orgánica, Editorial Harla, 1984, México D.F, Cap 13-14, Pag 593-602,631-650.

[10]. Z. El Berrichi, B. Louis, J. Phillipe Tessonier, O. Orsen, L. Cherif, M. Jacques Ledoux, C. Pham-Huu, Jan 2007, *Applied Catalysis*, **316**, 219-225.

[11]Betzabet Huerta , 2014, Evaluación de la capacidad de adsorción-desorción de metales pesados como Cr(V) y Pb(II) sobre SBA-15 orgánicamente modificada , Trabajo especial de grado, UCV, Facultad de Ciencias, Caracas, Venezuela.

[12]Matos Lale, 1994, Reacción del etileno en presencia de hidrógeno sobre catalizadores de níquel y molibdeno soportados en carbón activado, Trabajo especial de grado, UCV, Facultad de Ciencias, Caracas, Venezuela.

[13] Marcano D. Cortes L. Química Orgánica Vol. II, 2^{da} Edición. Universidad de los Andes, Ediciones Vicerrectorado Académico, CODEPRE. Mérida-Venezuela. Capítulo 10.

[14] Martha J. de Quesada, 2006, Incorporación de titanio a las estructuras SBA-15 y MCM-48 por síntesis directa e indirecta para su aplicación en reacciones de oxidación selectiva, Trabajo especial de grado, UCV, Facultad de Ciencias, Caracas, Venezuela.

[15] J.J. Chiu, D.J. Pine, S.T. Bishop and B.F. Chmelka, Jan 2004, Friedel–Crafts alkylation properties of aluminosilica SBA-15 meso/macroporous monoliths and mesoporous powders, *Journal of Catalysis*, **221**, 400-412.

[16]. M. Zhang, S. Ji, L. Hu, F. Yin, C. Li, H. Liu, Sep 2006, *Chinese Journal Of Catalysis*, **27**, 777-782.

[17]. A Vinu, D. P. Sawant, K. Ariga, M. Hartmann, S. B. Halligudi, Microporous and Mesoporous Materials, Feb 2005 , *Applied Catalysis*, **80** ,195-203.

[18] Rueda Julián, 2009, Estudio de la incorporación de níquel en la sílice mesoporosa SBA-15 para la reacción de alquilación friedel-crafts, Trabajo especial de grado, UCV, Facultad de Ciencias, Caracas, Venezuela.

[19] Escobar Oscar, 2009, Bencilación de compuestos aromáticos con cloruro de Bencilo sobre sólidos mesoporosos CoSBA-15, Trabajo especial de grado, UCV, Facultad de Ciencias, Caracas, Venezuela.

[20] C. David Gutsche, Daniel J. Pasto, Fundamental of Organic Chemistry, Pretice-Hall, 1975, Englewood, New Yersey, USA, Cap 2-6-8-31, Pag 22-35,141-144, 200-214,952-996.

[21] Xorge A. Dominguez, Química Orgánica, Editorial Continental, 1983, México D.F, Cap 9-11-13-12-23, Pag 145-158,165-168,183-187,395-400.

[22] T.W.Graham Solomons, Organic Chemistry, Wiley international edition, 1976, Canada. Cap 12-13, Pag 411-417,445-478.

[23] Deanna Marcano, Gustavo Cabrera, Principios de síntesis orgánica, Ediciones vicerrectorado académico UCV, Caracas, Venezuela, Cap 3, Pag 88-95.

[24] Maria J. Garcia , Elia Losada , Rafael Luque , Juan M. Campelo , Diego Luna , Jose M. Marinas, Antonio A. Romero ,oct 2008,Activity of Gallium and Aluminum SBA-15 materials in the Friedel–Crafts alkylation of toluene with benzyl chloride and benzyl alcohol, *Applied Catalysis A : General*, **349**, 148-145.

[25]Yinyong Sun ,Ste´phane Walspurger , Jean-Philippe Tessonier , Benoît Louis , Jean Sommer, Jan 2006, Highly dispersed iron oxide nanoclusters supported on

ordered mesoporous SBA-15: A very active catalyst for Friedel–Crafts alkylations, *Applied Catalysis A : General*, **300**, 1-7.

[26] Nam T.S. Phan, Ky K.A. Le, Tuan D. Phan, Jul 2010, MOF-5 as an efficient heterogeneous catalyst for Friedel–Crafts alkylation reactions, *Applied Catalysis A : General*, **382**, 246-253.

[27] Pavel Topka, Jindrich Karban, Karel Soukup, Kvetuse Jiratova, Olga Solcova, Mar 2011, Preparation of Al–SBA-15 pellets with low amount of additives: Effect of binder content on texture and mechanical properties. Application to Friedel–Crafts alkylation, *Chemical Engineering Journal*, **168**, 433-440.

[28] Fernando Dominguez Fernandez, Jesffls Lopez-Sanz, Elena Perez-Mayoral, David Bek, Rosa M. Martin-Aranda, Antonio J. Lopez-Peinado, and Jiri Cejka, Jan 2009, Novel Basic Mesoporous Catalysts for the Friedlander Reaction from 2-Aminoaryl Ketones: Quinolin-2(1H)-ones versus Quinolines, *ChemCatChem*, **1**, 241-243.

[29] Nohemí Arellano, M. Josefina Pérez Zurita, Virginia Sazo, Caribay Urbina de Navarro y Carmen M. López, Jun 2008, Síntesis de sílices mesoporosas tipo SBA-15 a partir de un silicato de sodio de Venezuela, *Scientific Journal of the Experimental Faculty of Sciences, at the Universidad del Zulia*, **16**, 226-233.

[30] Gabriela Macias, Jorge Ramirez, Aida Gutierrez-Alejandre, Rogelio Cuevas, Feb 2008, Preparation of highly active NiMo/Al-SBA15 (x) HDS catalysts: Preservation of the support hexagonal porous arrangement, *Catalysis Today*, **135**, 261-266.

[31] Abdulkader Albarazi , Patricia Beaunier , Patrick Da Costa, Nov 2012, Hydrogen and syngas production by methane dry reforming on SBA-15 supported nickel catalysts: On the effect of promotion by Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ mixed oxide, *international journal of hydrogen energy*, **38** , 127 -139.

[32] Chiker, F., Launay, F., Nogier, J.P, Gedeon, A. and Bonardet, Jan 2004, New efficient catalysts Ti-sba15 and Ti-Alsba15 for green chemistry application to selective oxidation of alkenes, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **154**, 2951-2957.

[33] Poleo Edgar, 1980, Activación de oxígeno molecular mediante su adsorción sobre sílica modificada, Trabajo especial de grado, UCV, Facultad de Ciencias, Caracas, Venezuela.

[34] Virginia Sazo, 1994, Estudio de la química superficial del Co, Mo y Co-Mo soportados, Trabajo especial de grado, UCV, Facultad de Ciencias, Caracas, Venezuela.

[35] Lamanna R., Mariantonietta., 2000, Estudio de la oxidación de monoterpenos con tamices moleculares como catalizadores, Trabajo especial de grado, UCV, Facultad de Ciencias, Caracas, Venezuela.

APÉNDICE A

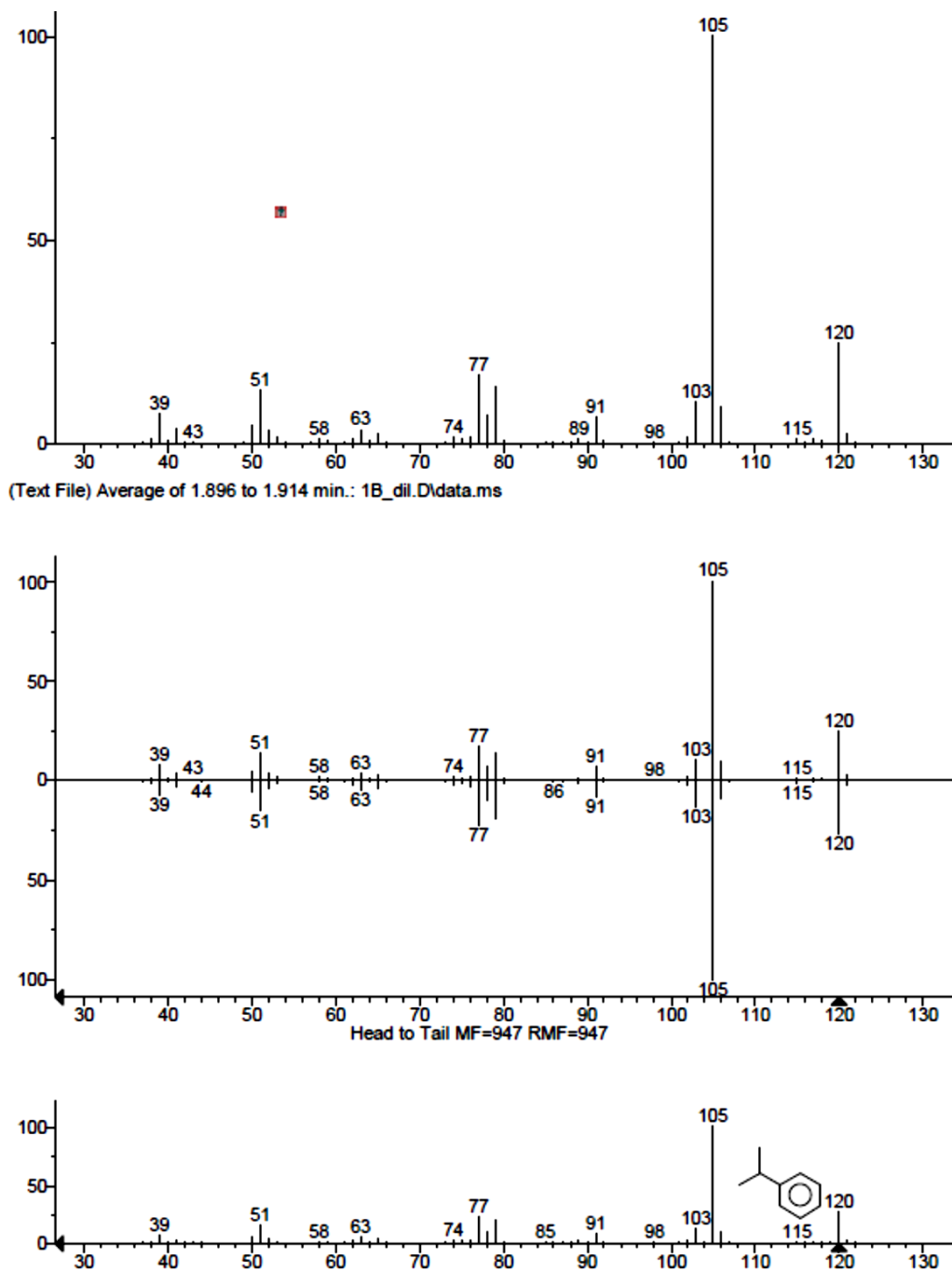


Figura 29: Espectro masas del producto de alquilación de benceno con isopropanol.

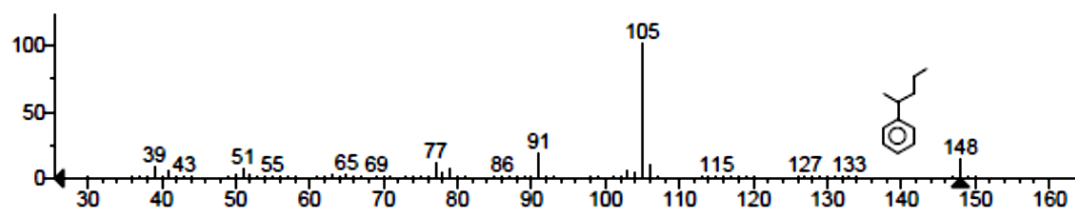
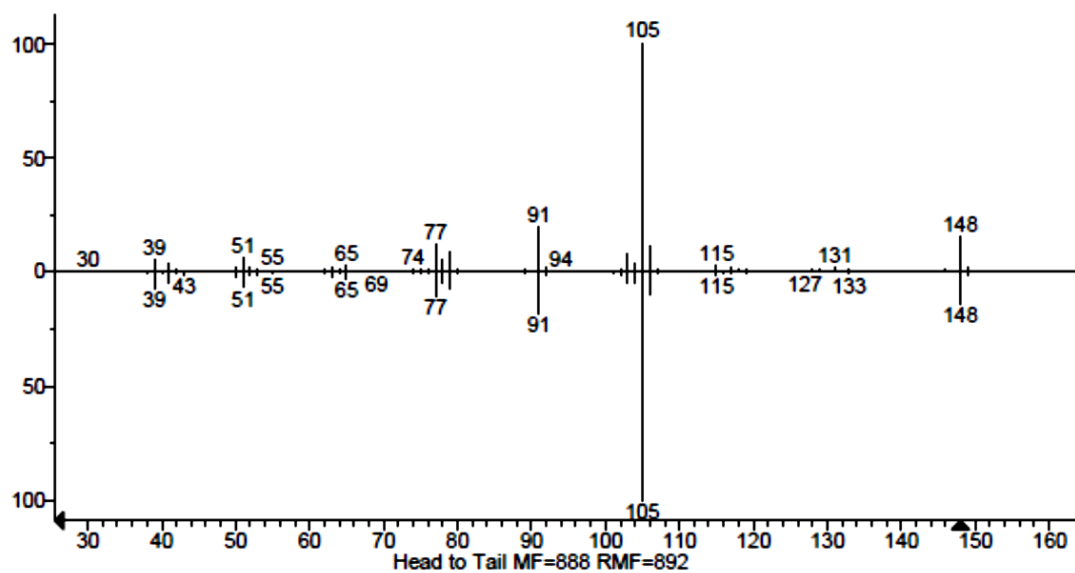
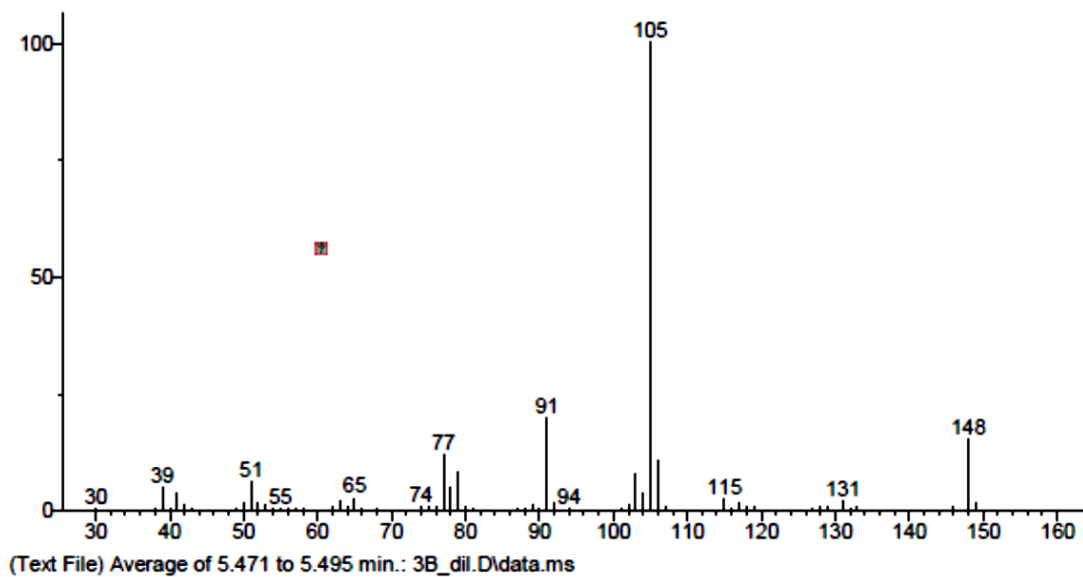


Figura 31: Espectro masas del producto de alquilación de benceno con n-pentanol.

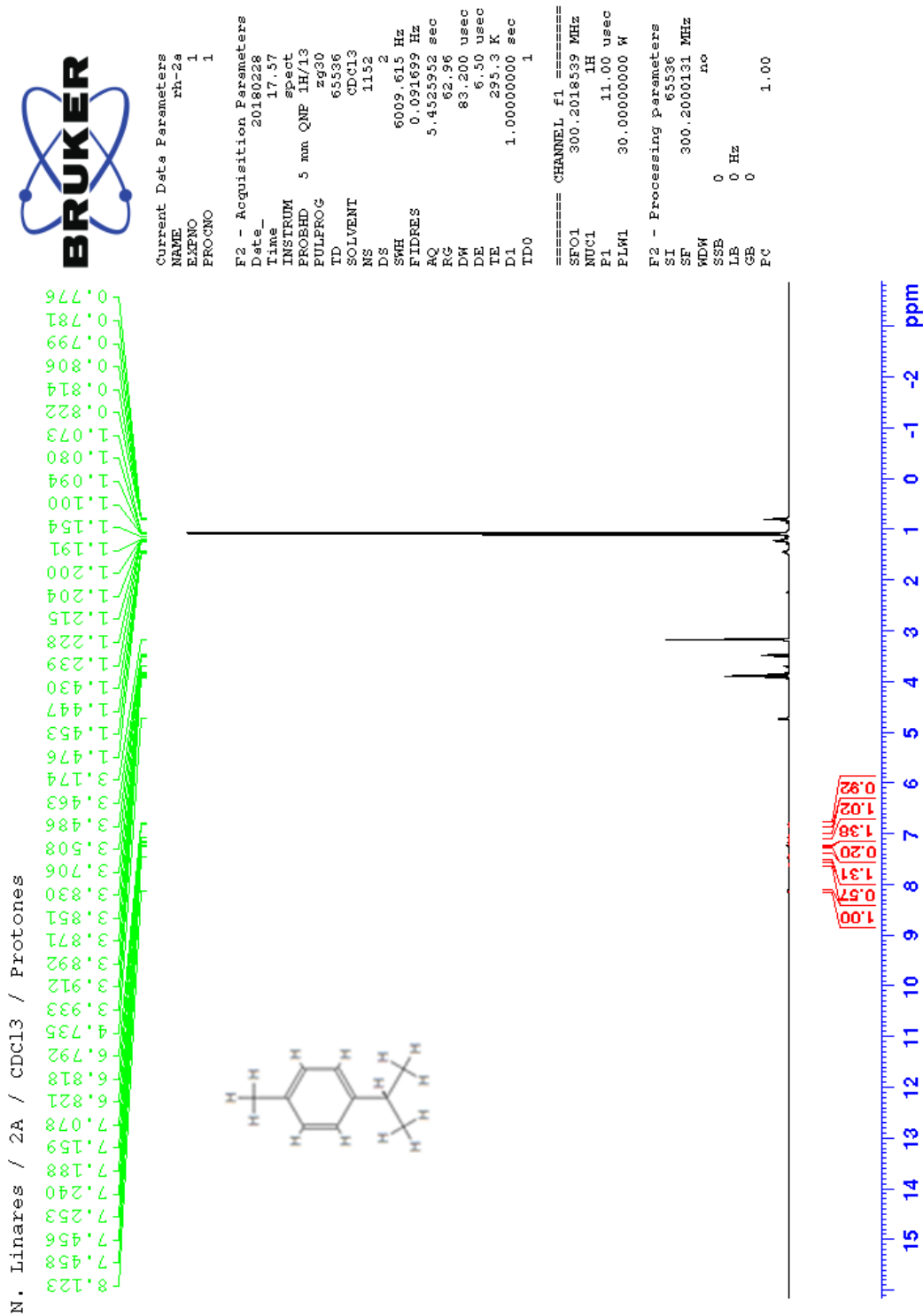
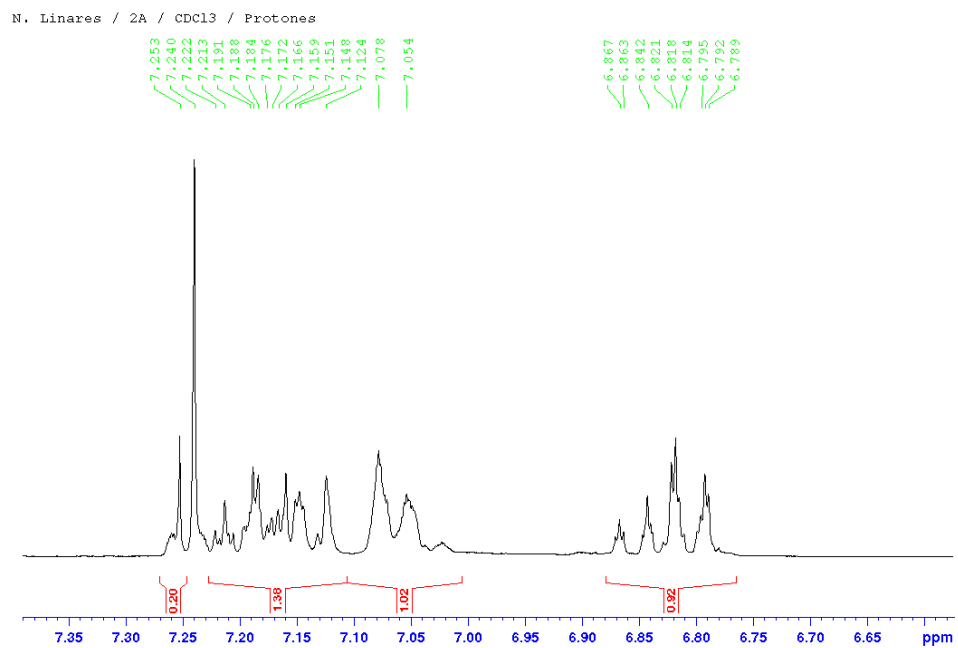
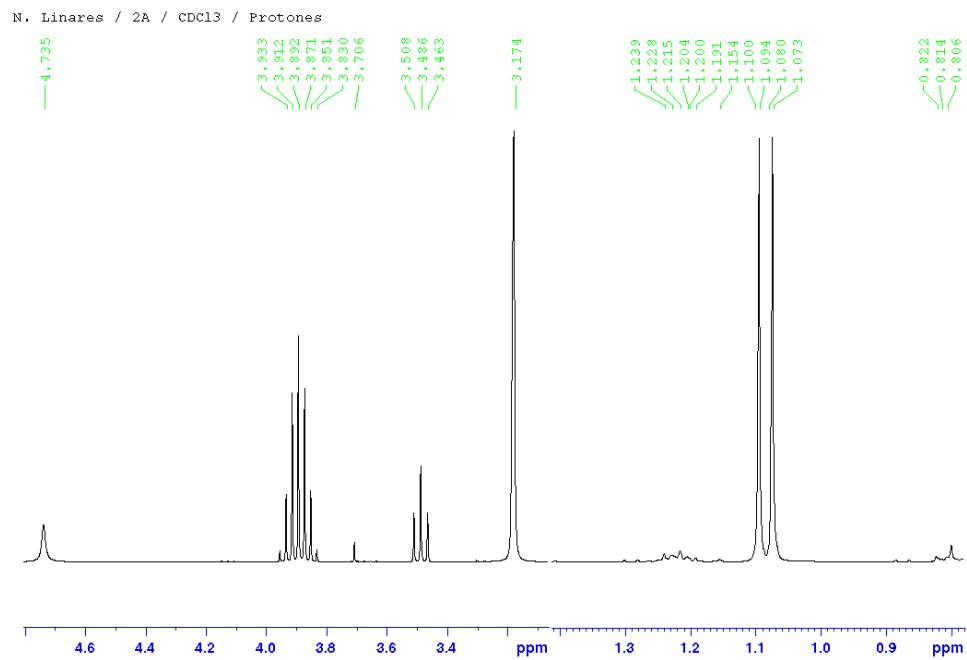
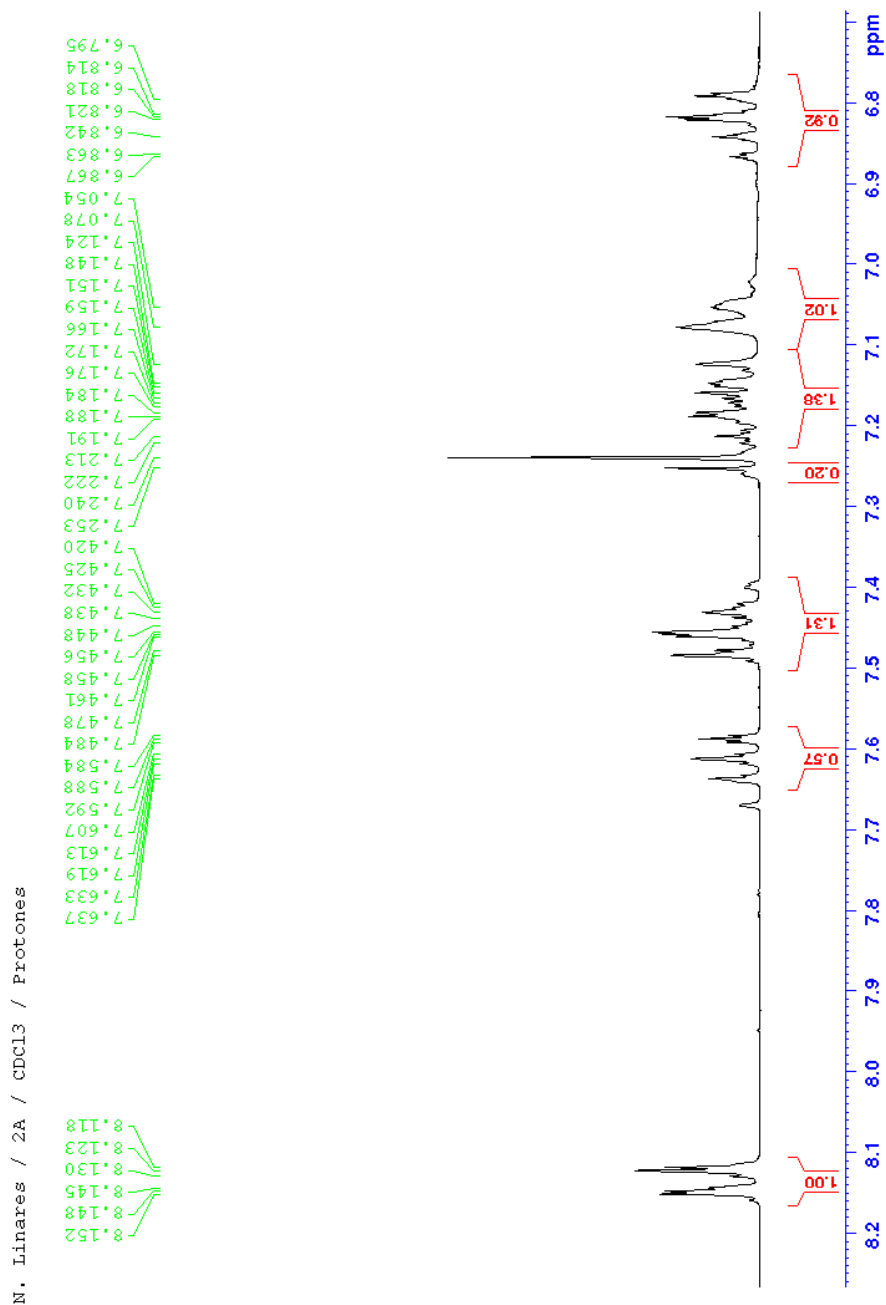


Figura 33: ^1H -RMN, CDCl_3 . Producto de Alquilación de tolueno con isopropanol.



Ampliación del espectro ¹H-RMN, CDCl₃. Producto de Alquilación de tolueno con isopropanol.



Ampliación del espectro ¹H-RMN, CDCl₃. Producto de Alquilación de tolueno con isopropanol.

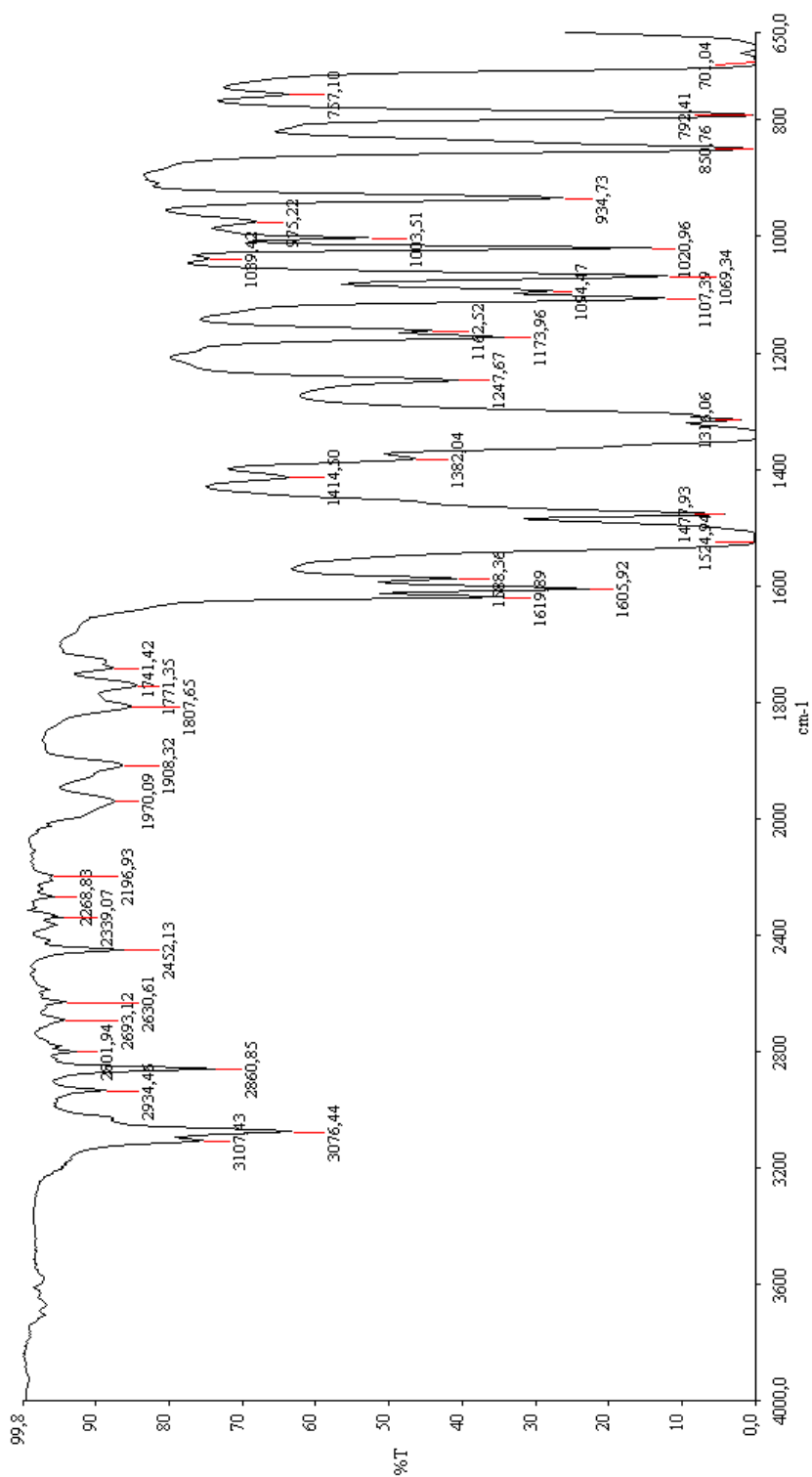


Figura 35: Espectro IR del nitrobenzeno.

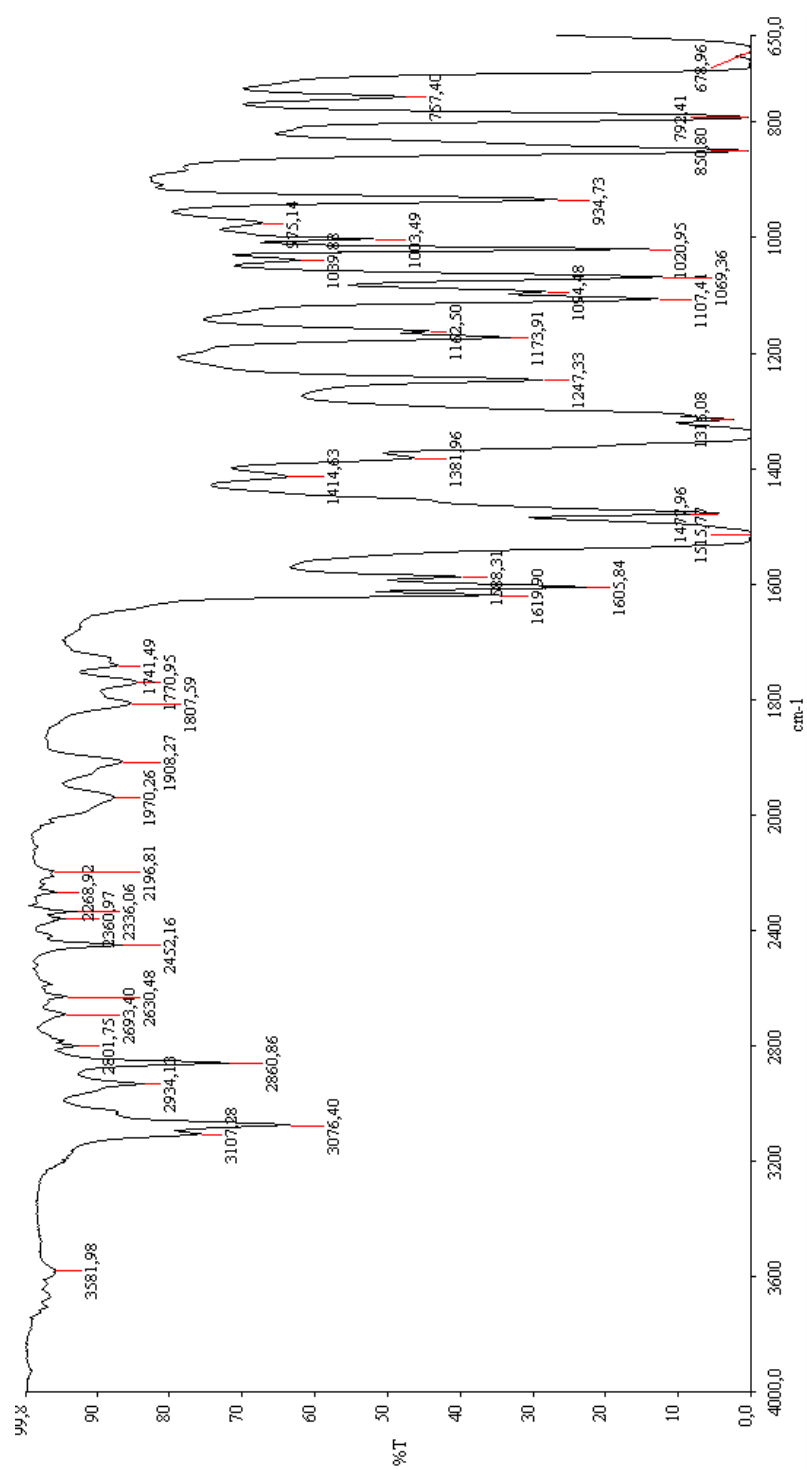


Figura 36: Espectro IR producto de alquilación del nitrobenzeno con isopropanol.

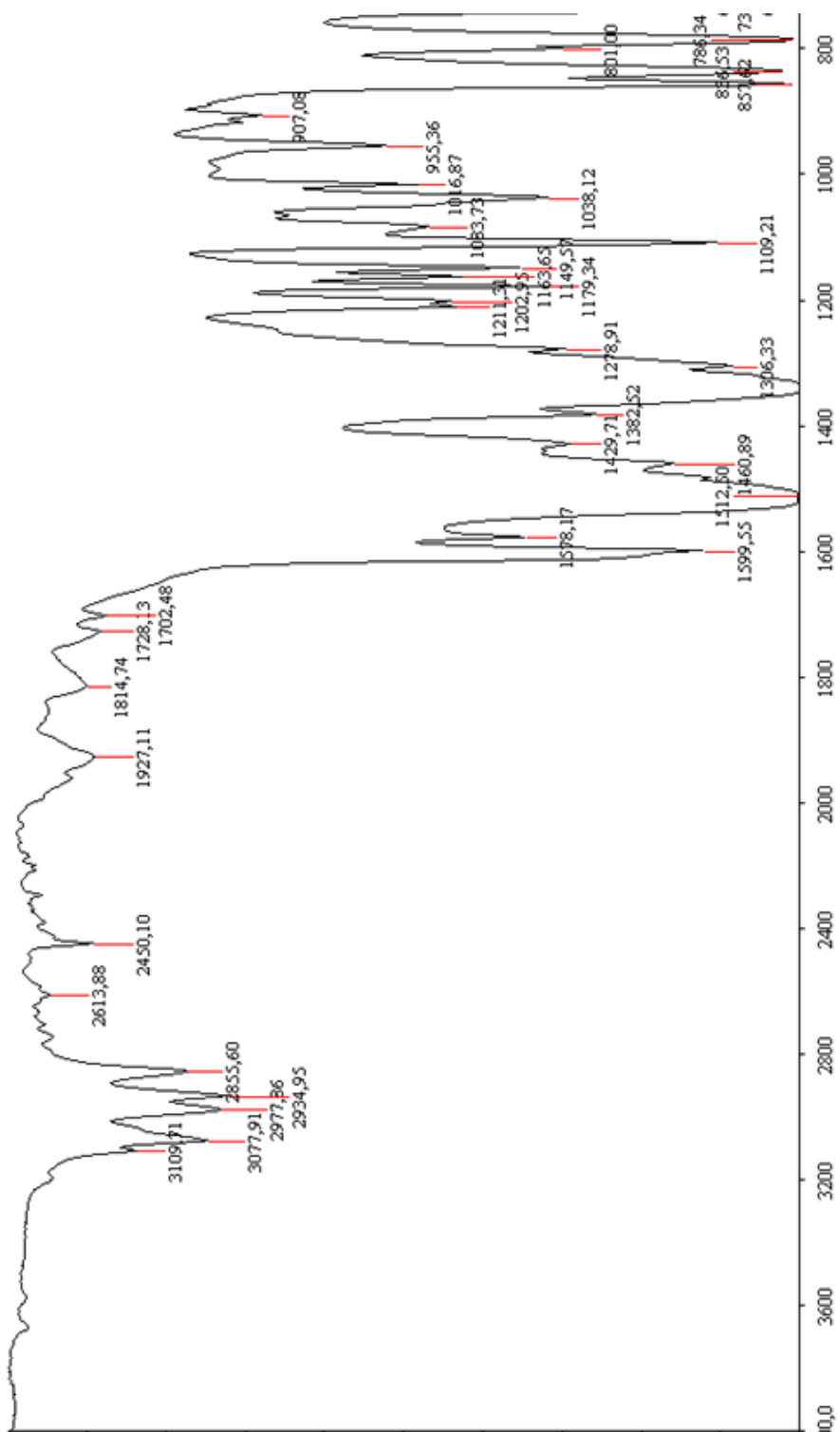


Figura 37: Espectro IR producto de alquilación del nitrobenzeno con n-pentanol.

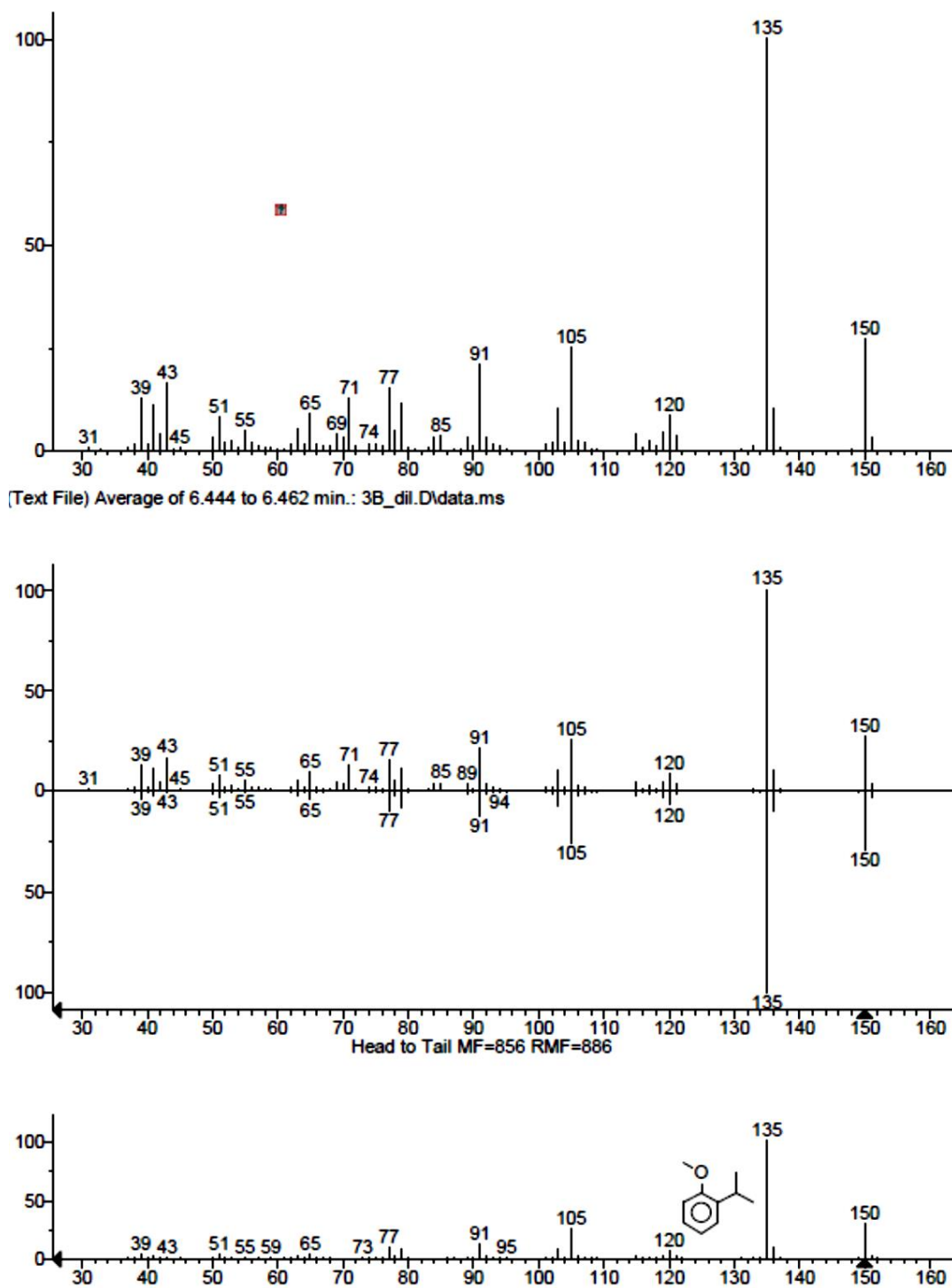


Figura 39: Espectro masas del producto de alquilación del anisol con isopropanol.

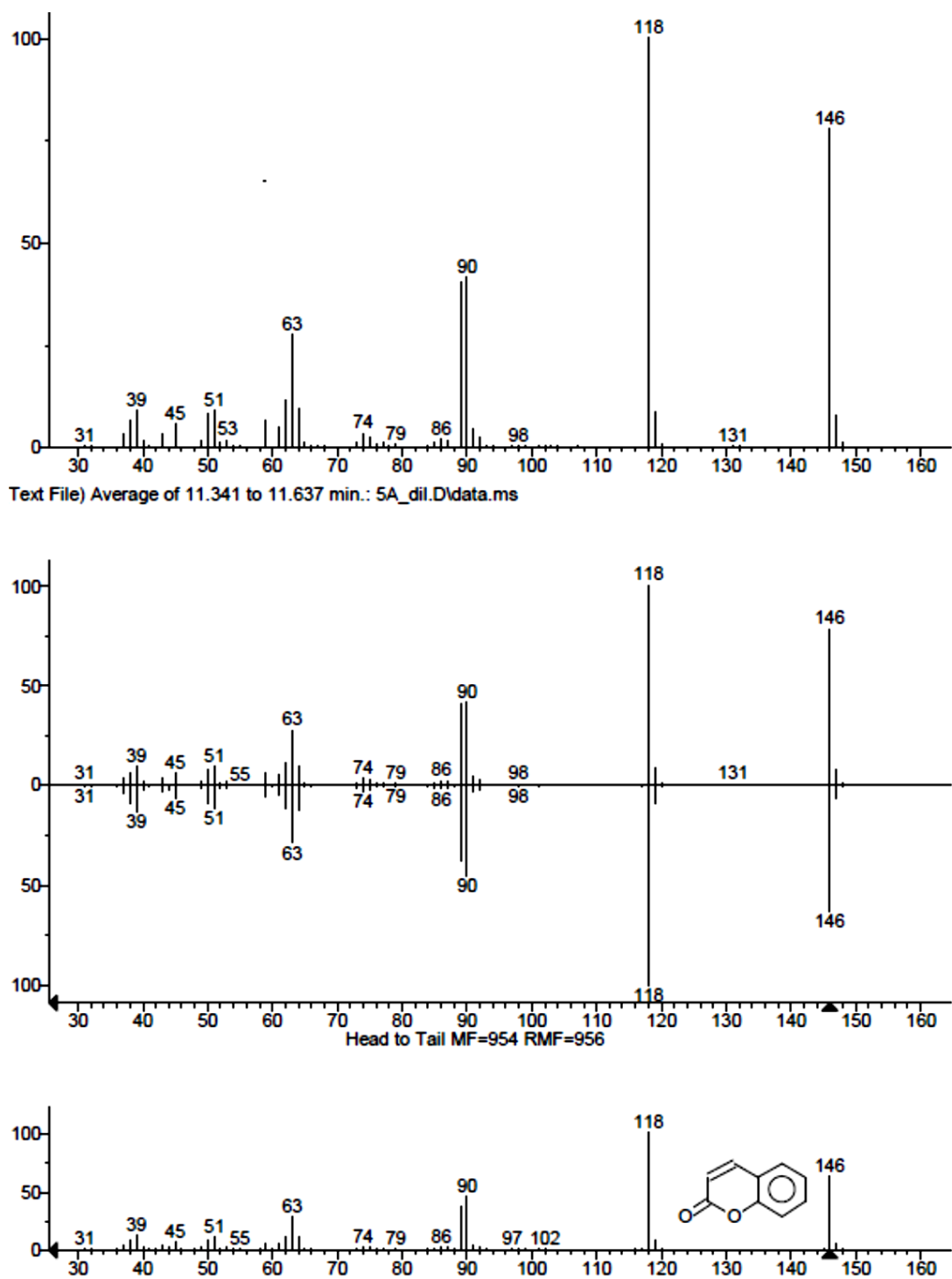


Figura 44: Espectro masas del producto de alquilación de la cumarina.

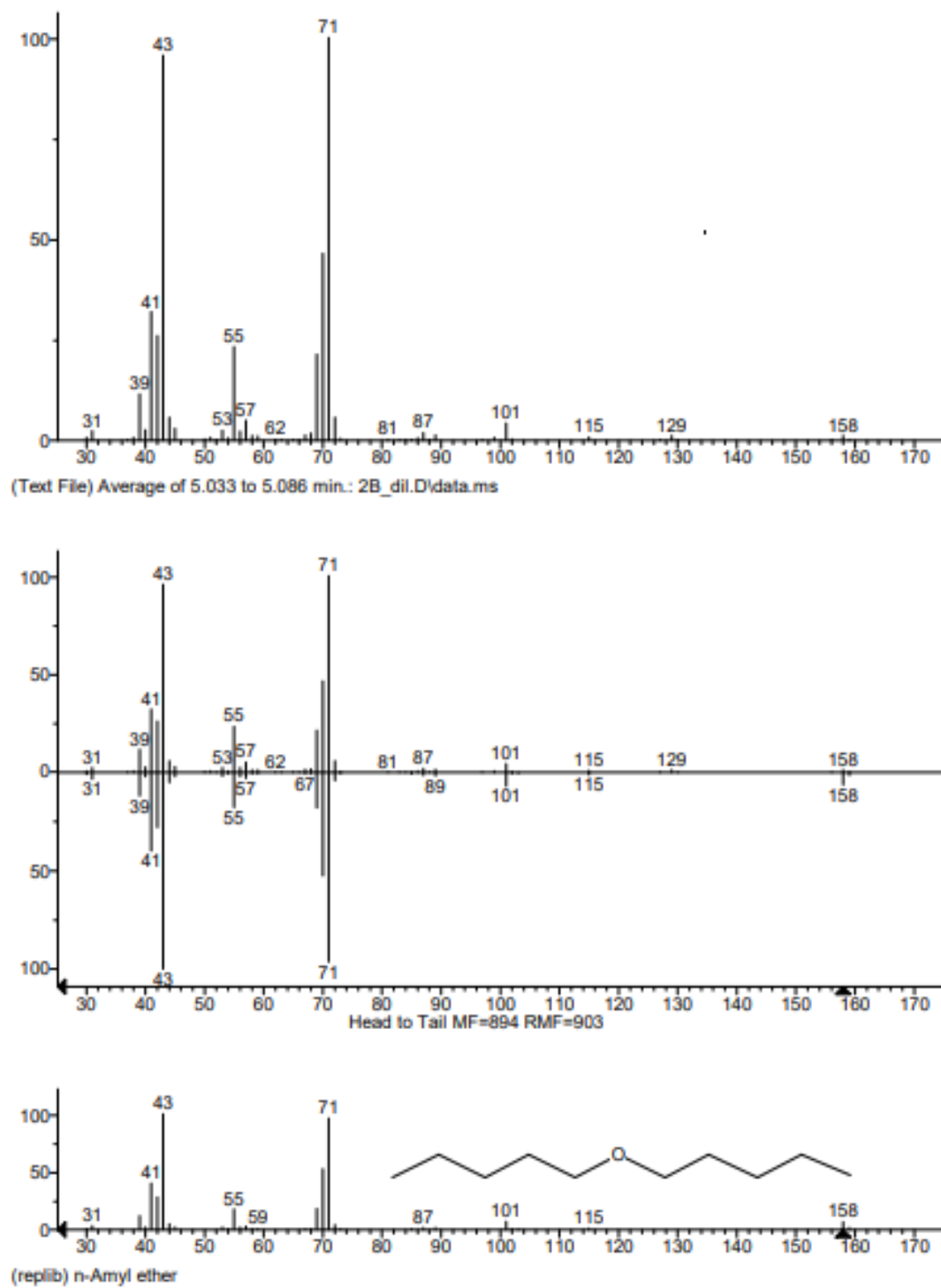
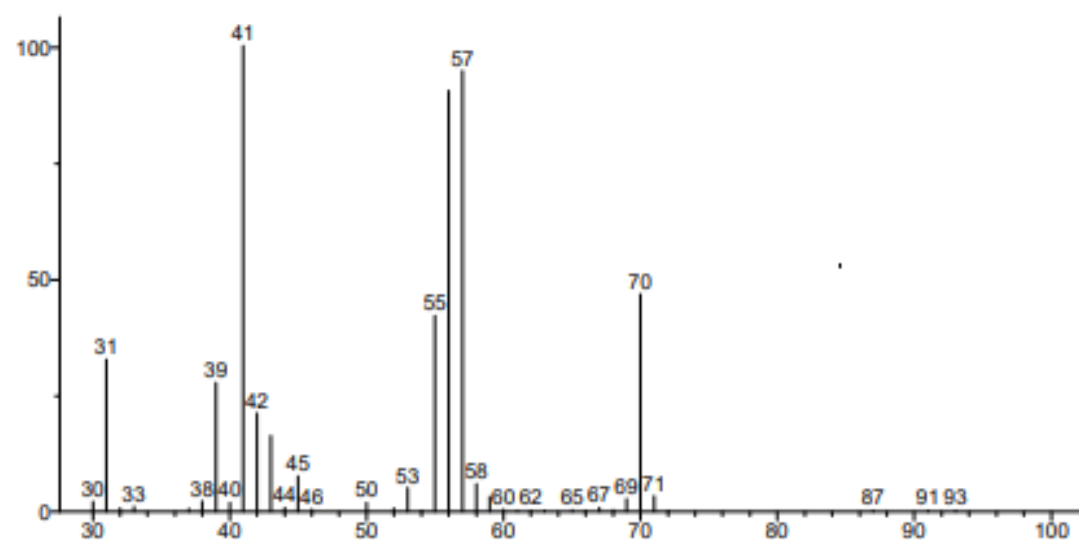


Figura 45: Espectro masas de producto colateral n-amileter.



(Text File) Average of 0.959 to 0.995 min.: 2B_dil.D\data.ms

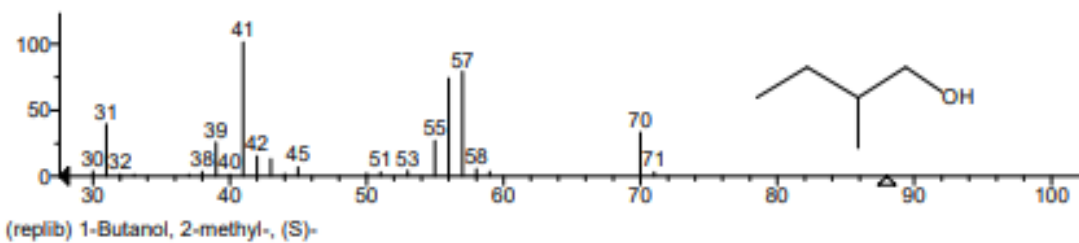
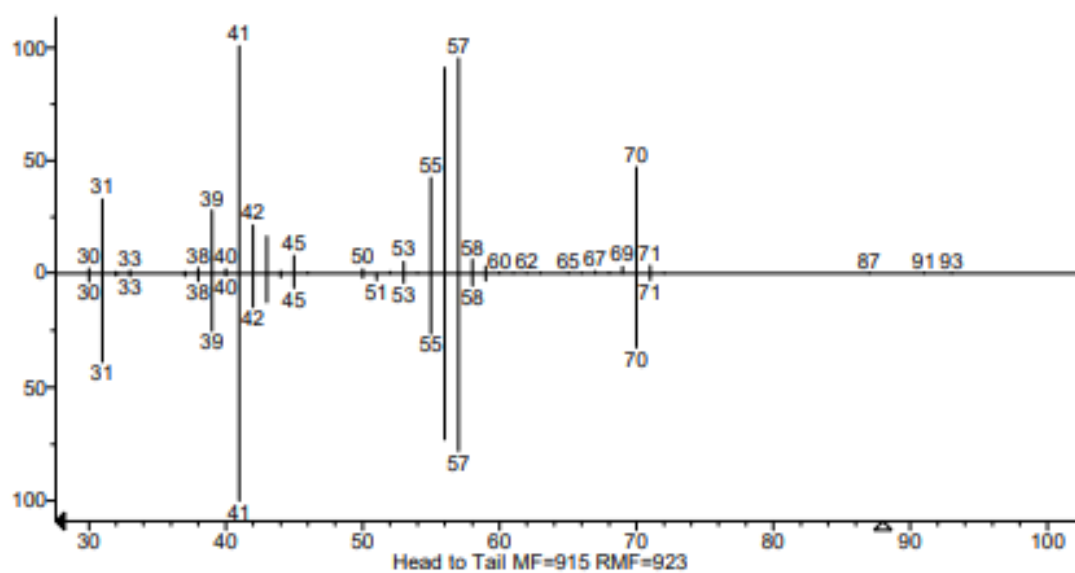


Figura 46: Espectro masas de producto colateral rearrreglo alcohol amílico.

APÉNDICE B

Tabla 20: Resumen de moles de partida y productos esperados

Alquilantes	Compuesto	Código	moles teóricos	PM	gramo teórico	Vol. teórico mL
Isopropanol	nitrobenzeno	1A	0,0488	165	8,05	6,7
	tolueno	2A	0,0471	134	6,31	7,3
	benzeno	3A	0,0555	120	6,66	7,6
	anisol	4A	0,0460	150	6,90	6,9
	cumarina	5A	0,0137	188	2,58	-
Pentanol	nitrobenzeno	1B	0,0488	193	9,41	7,8
	tolueno	2B	0,0471	162	7,63	8,8
	benzeno	3B	0,0555	148	8,21	9,4
	anisol	4B	0,0460	178	8,19	8,2
	cumarina	5B	0,0137	216	2,96	-

Tabla 21: Resumen productos experimentales obtenidos.

Alquilantes	Compuesto	Código	Homo.	Hete. 30%	Hete. 60%
			Vol. Exp.	Vol. Exp.	Vol. Exp.
Isopropanol	nitrobenzeno	1A	0,0	0,3	1,0
	tolueno	2A	0,1	0,2	1,1
	benzeno	3A	0,5	0,2	0,4
	anisol	4A	0,2	0,3	0,3
	cumarina	5A	0,07	0,07	0,08
Pentanol	nitrobenzeno	1B	0,0	0,9	1,2
	tolueno	2B	0,8	0,4	1,2
	benzeno	3B	0,1	0,3	1,1
	anisol	4B	0,5	0,4	1,2
	cumarina	5B	0,04	0,09	0,09

Tabla 22: Resumen rendimientos obtenidos.

Alquilantes	Compuesto	Homogéneo			Hete. 30%			Hete. 60%		
		Teórico	Exp.	% R	Teórico	Exp.	%R	Teórico	Exp.	%R
Isopropanol	nitrobenceno	6,7	0,0	0,0	6,7	0,3	5,1	6,7	1,0	14,2
	tolueno	7,3	0,1	1,7	7,3	0,2	3,1	7,3	1,1	14,8
	benceno	7,6	0,5	5,9	7,6	0,2	2,5	7,6	0,4	5,0
	anisol	6,9	0,2	2,3	6,9	0,3	3,9	6,9	0,3	4,8
	cumarina	2,6	0,1	2,9	2,6	0,1	3,0	2,6	0,1	3,3
Pentanol	nitrobenceno	7,8	0,0	0,0	7,8	0,9	11,5	7,8	1,2	14,7
	tolueno	8,8	0,8	8,5	8,8	0,4	4,4	8,8	1,2	13,6
	benceno	9,4	0,1	1,0	9,4	0,3	3,6	9,4	1,1	11,5
	anisol	8,2	0,5	6,1	8,2	0,4	5,0	8,2	1,2	14,6
	cumarina	3,0	0,0	1,5	3,0	0,1	3,2	3,0	0,1	3,3

Tabla 23: Resumen temperaturas obtenidos para punto de ebullición.

Alquilantes	Compuesto	Homogénea					Heterogénea 30 %					Heterogénea 60%				
Isopropanol	nitrobenceno	-	-	-	-	-	210	208	210	208	208	208	208	210	208	208
	tolueno	175	178	176	178	177	175	177	177	176	175	176	176	174	178	176
	benceno	152	152	153	152	153	152	153	153	152	153	152	154	152	154	154
	anisol	205	203	203	210	205	202	204	200	204	200	202	200	200	202	202
	¹ cumarina	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74
Pentanol	nitrobenceno	-	-	-	-	-	205	202	202	205	205	205	205	203	205	203
	tolueno	165	163	164	164	165	165	170	167	166	165	165	164	164	165	167
	benceno	172	173	172	172	172	175	173	173	175	175	173	175	175	173	173
	anisol	218	220	220	220	222	220	222	225	220	222	218	220	220	222	220
	cumarina	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68

(1) La temperatura reportada corresponde al punto de fusión.