

## *Capítulo 5*

# *Caracterización de propiedades básicas*

Como se ha mencionado anteriormente, se pueden usar distintas moléculas sonda para estudiar por TPD o por FT-IR, las propiedades ácido-básicas de los sólidos, o bien mediante el estudio de reacciones modelo. A partir de los sólidos preparados y caracterizados textural y estructuralmente en secciones precedentes, se estudiará la basicidad de los materiales, y se correlacionará su actividad catalítica con la basicidad intrínseca de estos materiales. En este capítulo, los sólidos que van a estudiarse son:

- Hidrotalcita calcinada.
- Óxidos mixtos rehidratados en fase gas y en fase líquida.
- Óxidos mixtos dopados con metales alcalinos y rehidratados.
- MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en casos particulares, y como comparación respecto a los materiales de tipo hidrotalcita.

### *5.1 Métodos físico-químicos*

Como se ha mencionado en §3.1.4.2 la caracterización de la basicidad de los materiales empleados, puede realizarse mediante el método de los indicadores coloreados, o bien mediante una técnica espectroscópica (FT-IR), o bien por desorción a temperatura programada (TPD) de una molécula

sonda. Aún así, la utilización de indicadores resulta poco informativa respecto a las otras dos técnicas, debido a una serie de inconvenientes: dificultad para encontrar el punto final de valoración, tiempo para realizar los análisis y obtención de resultados poco fiables desde un punto de vista cualitativo y cuantitativo, etc.

### 5.1.1 Método de los indicadores coloreados

La cantidad de centros básicos (con una fuerza básica entre media y fuerte  $pK_a=9-17$ ) fue determinada en los materiales HT-c, HT-rg y HT-rl mediante el método de los indicadores coloreados (80). La serie de indicadores empleados en este trabajo se cita en la sección §3.1.4.2.

Para determinar la fuerza básica de forma cualitativa, el procedimiento empleado consistió en mezclar 0.1 g del catalizador en un tubo de ensayo con 2 ml de tolueno, que contenía 0.2 mg del indicador, y se agitó fuertemente. El cambio de color entre las formas ácida y básica del indicador permitió determinar en qué rango de basicidad se encuentra el material. Los resultados se muestran en la tabla 5.1.

**Tabla 5.1.** *Propiedades básicas mediante indicadores.*

Catalizador	Función Hammett ( $H_0$ )					
	7.2	9.3	15	17.2	18.4	26.5
HT-c	○	○	○	×	×	×
HT-rg	○	○	○	○	×	×
HT-rl	○	○	○	○	×	×

○ cambio color, × no hay cambio.

Las propiedades básicas determinadas por este método demuestran que la hidrotalcita calcinada HT-c presenta centros básicos fuertes ( $7.2 < pK_a < 17.2$ ). Este dato no es del todo coherente con los resultados presentados por Di Cosimo *et al.* (164), quienes obtienen un rango de basicidad entorno a ( $7.2 < pK_a < 9.3$ ). Esta diferencia puede deberse a la temperatura de calcinación empleada por los autores (673 K), ligeramente inferior, pero

suficiente como para detectar distintos cambios en los indicadores. Es conocido que la temperatura de calcinación desempeña un papel importante en las propiedades básicas de los óxidos mixtos (165). Habitualmente, una temperatura de calcinación del orden de 873 K genera una basicidad más fuerte en un óxido mixto que una temperatura de 673 K o 1073 K (166). Así, una hidrotalcita calcinada a 673 K presenta una acidez más elevada que la misma muestra calcinada a mayor temperatura, lo que contrarrestaría la basicidad del material. Las hidrotalcitas rehidratadas en fase líquida y fase gas, presentaron cambios de color para el indicador con valor de  $pK_a = 17.2$  ( $7.2 < pK_a < 18.4$ ). Eso significa, que los grupos  $OH^-$  de las muestras rehidratadas son suficientemente fuertes para generar el cambio de color, y además, son más fuertes que los  $O^{2-}$  del óxido mixto calcinado a 723 K.

La determinación cuantitativa se realizó usando ácido benzoico según el procedimiento descrito por van Laar *et al.* (87) o Prihod'ko *et al.* (165), mezclando 0.05 g del sólido con 2 ml de tolueno y el indicador deseado (0.1 mg indicador por ml de tolueno). Las suspensiones se valoraron con ácido benzoico 0.01 M y las medidas se repitieron tres veces para asegurar la reproducibilidad. En la tabla 5.2 se presentan los resultados de cuantificación de centros básicos, empleando fenolftaleína como indicador.

**Tabla 5.2.** Cuantificación mediante valoración con fenolftaleína.

Catalizador	Función Hammett ( $H_0$ )	$mmol \cdot g_{cat}^{-1}$
HT-c <sup>[a]</sup>	15-17.2	0.395
HT-rg <sup>[b]</sup>	17.2-18.4	0.325
HT-rl <sup>[b]</sup>	17.2-18.4	0.796

<sup>[a]</sup> Medio de valoración: tolueno.

<sup>[b]</sup> Medio de valoración: citral (3,9mmol) + acetona (17,9mmol).

La valoración de los centros básicos con un ácido, en presencia de un indicador como la fenolftaleína da una primera idea de la basicidad de los materiales de tipo hidrotalcita. La cantidad de centros básicos fuertes en el material calcinado es del orden de  $0.4 mmol \cdot g_{cat}^{-1}$ . La interacción

de las moléculas de agua con la estructura de  $O^{2-}$  del material calcinado debería generar una reducción de la basicidad. Al mismo tiempo, se generan centros básicos de Brønsted, debido a la formación de grupos  $OH^-$ , tal como se ha mencionado en secciones anteriores. Los centros básicos en el rango  $pK_a=9.3$ , decrecen ligeramente cuando el material se rehidrata en fase gas, en acuerdo con resultados anteriormente publicados (165). Este efecto se ve acompañado por un aumento de los centros básicos débiles. Sin embargo, la valoración de los centros básicos en el material rehidratado en fase gas es difícil de realizar ya que la detección del punto final de la valoración se complica cuando se ha añadido una cierta cantidad de ácido benzoico. Es decir, una vez llegado al punto final de valoración, y dejando un cierto tiempo de agitación, el indicador recupera el color inicial. Esto es así porque inicialmente el apilamiento de las láminas en la hidrotalcita sólo deja valorar la superficie externa, pero después de un cierto tiempo el tolueno va entrando en el espacio interlaminar, para poder ir detectando los  $OH^-$  menos accesibles. La difusión del tolueno en el espacio interlaminar hidrófilo es lento. Esto significa que el tiempo de valoración es importante, ya que el tolueno consigue penetrar en las láminas de la hidrotalcita, y permite valorar también los centros básicos menos accesibles. Por este motivo, en las muestras HT-rg y HT-rl, se llevó a cabo la valoración de los centros básicos usando como solvente, la mezcla citral y acetona, en presencia de fenolftaleína, así como la mezcla benzoico/acetona como valorante. Esta mezcla se utilizó para ver qué efecto se produce cuando la valoración se lleva a cabo en el propio medio de reacción, que será el empleado en secciones posteriores (§5.2). Los resultados fueron similares a los obtenidos con el método original, y son los que se presentan en la tabla 5.2.

### 5.1.2 Desorción a temperatura programada de $CO_2$

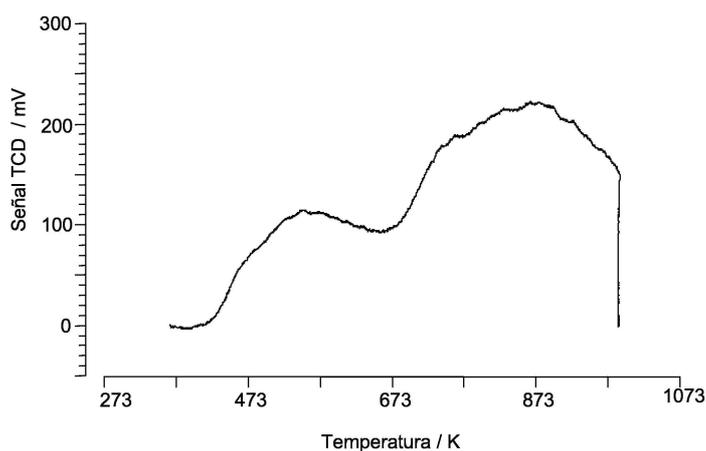
La técnica de desorción a temperatura programada o TPD, usando la molécula sonda  $CO_2$ , se ha aplicado en muchos casos para determinar la densidad y fuerza de los centros básicos en óxidos mixtos derivados de hidrotalcita (167; 168). La molécula de  $CO_2$  presenta suficiente acidez para poderse adsorber en todos los centros básicos de los materiales estudiados. Según el tipo de centros a los que la molécula de  $CO_2$  se adsorbe, se pueden formar diferentes tipos de coordinación de los carbonatos, y ello dar

lugar a una gran heterogeneidad de centros básicos, tal como se ha visto en §3.1.4.2. Para establecer una correlación entre la actividad catalítica y las propiedades texturales y básicas, se han analizado mediante esta técnica tanto los óxidos mixtos, como los materiales rehidratados en fase gas y líquida, y los materiales dopados con metales alcalinos.

#### 5.1.2.1 Óxidos mixtos y meixnerita

Los picos de CO<sub>2</sub> en la técnica TPD resultan de diferentes tipos de coordinación de los carbonatos sobre los centros básicos. En este sentido, diversos autores han identificado distintas especies carbonato (monodentado, bidentado o bicarbonato), después del tratamiento de muestras de hidrotalcita con CO<sub>2</sub> (43; 52; 169), mediante espectroscopia FT-IR. Los carbonatos monodentados y bidentados implican la presencia de aniones oxígeno (O<sup>2-</sup>). La formación de aniones bicarbonato requiere la presencia de grupos hidroxilo en superficie. En la sección §3.1.4.2 se mostraba la posición de las bandas correspondientes.

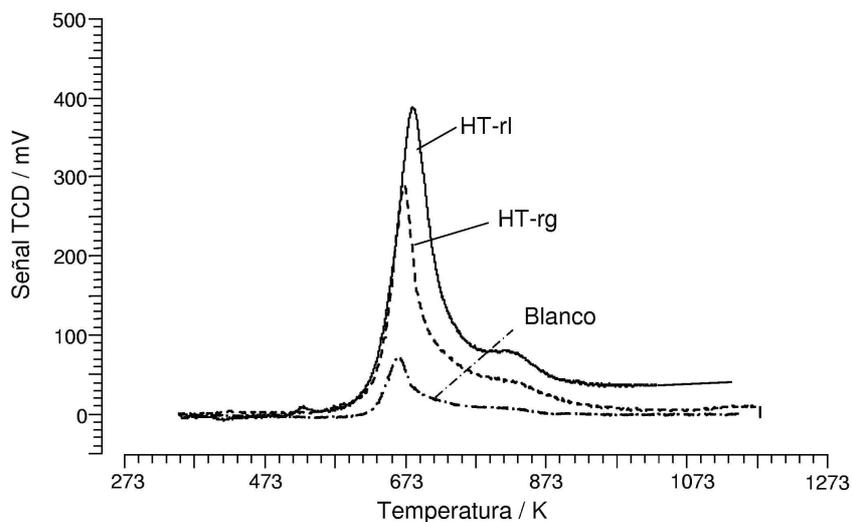
En la figura 5.1 se muestra el perfil de desorción a temperatura programada para la muestra HT-c, sometida a adsorción de CO<sub>2</sub> durante 1 h a 353 K, y posterior desorción a temperaturas crecientes, tal como se describe en la sección §2.9.



**Figura 5.1.** TPD-CO<sub>2</sub> en HT-c.

En el perfil de la muestra HT-c se puede hacer la deconvolución y aparecen tres bandas, centradas aproximadamente a 473, 553 y 873 K. Además, la última banda es ancha y como se observa, la desorción de carbonatos no ha finalizado a la temperatura final estudiada. La contribución de los dos primeros picos (bicarbonatos desorbidos de grupos OH básicos débiles y carbonatos bidentados, desorbidos de pares metal-oxígeno) es del 21.4 % y la del tercer pico mayoritario (carbonatos monodentados liberados de aniones oxígeno de baja coordinación) del 78.6 % (170).

En la figura 5.2 se muestran los perfiles de desorción de  $\text{CO}_2$  de las muestras rehidratadas en ambos procesos de reconstrucción, HT-rg y HT-rl. Con fines comparativos, se ha añadido una muestra en blanco. Este blanco se llevó a cabo en la muestra HT-rg, antes de la adsorción de  $\text{CO}_2$ , para determinar la cantidad de carbonato residual de la meixnerita, obtenida por rehidratación en fase gas.



**Figura 5.2.** TPD en hidrotalcitas rehidratadas HT-rl, HT-rg y blanco.

Como se puede observar en el blanco, todavía está presente una pequeña cantidad de carbonato residual en la hidrotalcita rehidratada, que puede atribuirse a bicarbonatos formados durante la reconstrucción con el flujo de argón saturado con agua. Este hecho puede deberse ya sea a la manipu-

lación durante el proceso de rehidratación y posterior análisis por TPD, o bien, debido a los carbonatos que no fueron eliminados durante la descomposición térmica a 723 K. El análisis por FT-IR de la muestra calcinada HT-c durante 15 h (ver §4.2.6) mostraba que la temperatura aplicada de 723 K no era suficiente para eliminar completamente los carbonatos. Además, los resultados de análisis elemental dejaban claro que había una pequeña cantidad de C y H en esta muestra. Por tanto, es obvio pensar, que después de la rehidratación, pueda existir todavía una pequeña cantidad de carbonatos. Es esencial tener las máximas precauciones para evitar la posterior contaminación por CO<sub>2</sub>, dada su elevada afinidad hacia los centros básicos.

En HT-rg y HT-rl se identifican dos picos, indicando que se pueden distinguir dos tipos de centros básicos en las muestras rehidratadas. El pico principal está centrado a temperaturas alrededor de 673-693 K, mientras que el segundo pico presenta su máximo a  $\approx 823$  K. El número de centros básicos es mayor cuando la rehidratación se lleva a cabo en fase líquida (HT-rl) ( $803.9 \mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ) que en fase gas (HT-rg) ( $437.7 \mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ). Según estos resultados, se sugiere que el pico que descompone a temperaturas cercanas a 700 K se puede atribuir a especies bicarbonato y bidentados, formados sobre centros en la superficie del catalizador, con fuerza básica débil o media, en acuerdo con otros autores (43; 52). El pico más pequeño, por encima de los 800 K se atribuye a especies fuertemente unidas o monodentadas. Este resultado coincide con los resultados obtenidos mediante FT-IR (ver §4.2.6). Por comparación con la muestra HT-c (figura 5.1), se puede observar que los carbonatos monodentados mayoritarios en la muestra calcinada, después de la adsorción de CO<sub>2</sub>, son minoritarios en las muestras rehidratadas. Esto se debe a la presencia, principalmente, de OH<sup>-</sup> en la superficie de las muestras rehidratadas que acaban generando bicarbonatos.

Basándose en los perfiles de CO<sub>2</sub>, la naturaleza básica de los OH<sup>-</sup> parece ser similar en HT-rl y HT-rg, pero el número de centros básicos en HT-rl es el doble que el de HT-rg (ver tabla 5.3). La contribución del pico más pequeño respecto al número total de centros básicos es de un 20 % aproximadamente en ambos casos.

**Tabla 5.3.** TPD-CO<sub>2</sub> de las muestras: cuantificación.

Muestra	CO <sub>2</sub> total <sup>[a]</sup> / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	Pico a 693 K / %	Pico a 823 K / %	CO <sub>2</sub> /Al / $^{-[b]}$	OH <sup>-</sup> total <sup>[c]</sup> / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$
HT-c	2324	-	-	-	-
HT-rg	438	80	20	0.116	3251
HT-rl	804	78	22	0.245	2826
HT-rl <sub>700-B</sub>	972	81	19	0.319	3137
HT-rl <sub>US</sub>	720	83	17	0.236	2250

<sup>[a]</sup> Calculado a partir de TPD de CO<sub>2</sub>, <sup>[b]</sup> Mol de CO<sub>2</sub> desorbido por mol de Al en la HT, <sup>[c]</sup> Mediante TGA.

El número de centros básicos teóricos en una hidrotalcita puede calcularse a partir del número de cationes Al<sup>3+</sup>, mediante análisis ICP. Esto es así dado que cada OH<sup>-</sup> en el espacio interlamilar coincide con un catión Al<sup>3+</sup> en la estructura rehidratada. Diversos autores han aplicado la adsorción de CO<sub>2</sub> a bajas presiones para determinar la cantidad de centros básicos accesibles (79; 125). Roelofs *et al.* (130) estudiaron de forma similar, la cantidad de centros básicos accesibles mediante esta técnica y estimaron que aproximadamente sólo un máximo del 5% de los centros básicos participan en reacciones de condensación. Este dato les hizo concluir que la reacción tiene lugar mayoritariamente en los bordes de las láminas de la hidrotalcita. Su trabajo posterior elucidó la hipótesis en la que variando los tamaños de lámina a través del envejecimiento a bajas temperaturas, puede aumentar el número de centros detectados por CO<sub>2</sub> (79), pero siempre restringido a una parte minoritaria (1-4 %) de los sitios Al<sup>3+</sup>-OH<sup>-</sup>.

La muestra HT-rg presenta una mayor cantidad de grupos OH<sup>-</sup> (3251  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ), mientras que la muestra HT-rl<sub>US</sub>, presenta el valor más pequeño (2250  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ). Este hecho se explica por el diferente tiempo de rehidratación (15 h y 5 min, respectivamente) que produciría un distinto grado de reconstrucción (ver §4.2.4). Considerando los resultados obtenidos mediante TGA, y comparando la cantidad total de OH<sup>-</sup> con la cantidad de CO<sub>2</sub> desorbido durante los experimentos de TPD (tabla 5.3), la proporción de centros básicos detectados por las moléculas de CO<sub>2</sub> es aproximadamente de un 13 %, 28.5 %, 31 % y 32 % para HT-rg, HT-rl, HT-rl<sub>700-B</sub>, y HT-rl<sub>US</sub>, respectivamente. Aunque HT-rg presenta un grado mayor de reconstruc-

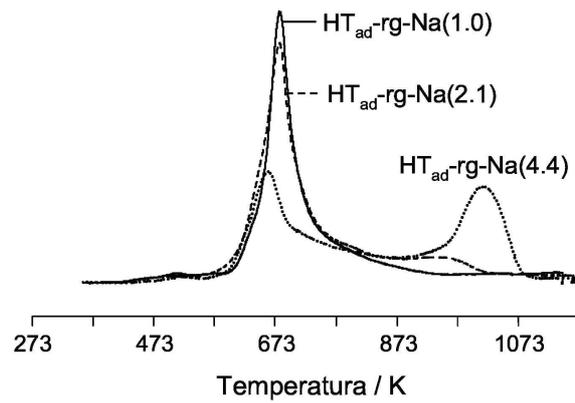
ción, y por tanto, una cantidad más elevada de grupos  $\text{OH}^-$ , se detecta una mayor cantidad de grupos hidroxilo en las muestras rehidratadas en fase líquida.

Esto evidencia que (i) una gran cantidad de grupos  $\text{OH}^-$  son inalcanzables por el  $\text{CO}_2$ , y (ii) los grupos  $\text{OH}^-$  en HT-rl son más accesibles, debido a su mayor porosidad y área BET. Por tanto, las limitaciones por difusión en el espacio interlaminar, propuestas ya por Roelofs *et al.* (130), se verían agravadas de forma dramática en la reacción de condensación de cetonas, las cuales son moléculas considerablemente más voluminosas. Bajo nuestras condiciones experimentales, es probable que los  $\text{OH}^-$  detectados por  $\text{CO}_2$ , se localicen en los bordes de las láminas. Además, el número de  $\text{OH}^-$  detectados aumenta obligatoriamente en las muestras rehidratadas en fase líquida debido a su mayor área superficial. A partir de la cuantificación en la tabla 5.3, la adsorción de  $\text{CO}_2$ , respecto al contenido de Al en la hidrotalcita, muestra que se llega a evaluar aproximadamente un 11.6 % en HT-rg, y entre un 24 y 32 % en las muestras rehidratadas en fase líquida. Estos datos coinciden con los calculados a partir de la relación de  $\text{CO}_2$  detectado por TPD y los  $\text{OH}^-$  calculados por TGA. Además, estos valores son superiores respecto a los obtenidos por Roelofs *et al.* y concuerdan con los resultados cuantitativos obtenidos mediante el método de los indicadores coloreados (ver §5.1.1).

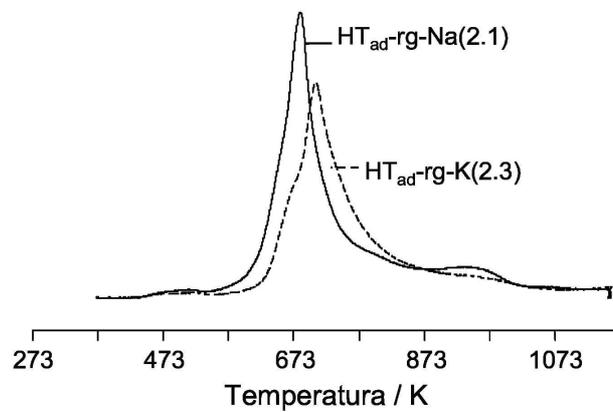
De acuerdo con los resultados de caracterización obtenidos, el factor decisivo para maximizar la actividad catalítica de los materiales rehidratados se dirige hacia un aumento del número de centros activos en los bordes de las láminas. La formación de partículas más pequeñas en las muestras rehidratadas en fase líquida, ya sea mediante ultrasonidos o por fuerte agitación mecánica, aumenta la área superficial, y por tanto, el número de centros  $\text{OH}^-$  cerca de los bordes de las láminas, que son obviamente los más accesibles.

#### 5.1.2.2 Óxidos mixtos dopados con alcalinos y rehidratados

La figura 5.3(a) muestra los perfiles de TPD de  $\text{CO}_2$  de las muestras dopadas con Na, después de la calcinación y rehidratación en fase gas, con distintas cantidades de alcalino. En la muestra  $\text{HT}_{ad}\text{-rg-Na}(1.0)$  se observa



(a)



(b)

**Figura 5.3.** *TPD- $\text{CO}_2$  de muestras dopadas y rehidratadas (a) influencia del contenido de Na y (b) influencia del agente dopante.*

un pico de desorción hacia 700 K, correspondiente a una cantidad desorbida de  $1253 \mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ , que es superior al valor obtenido para la muestra HT-rg ( $437.7 \mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ). Este hecho se debe al mayor contenido de Na en la muestra. Cuando el contenido de Na aumenta, en HT<sub>ad</sub>-rg-Na(2.1) y HT<sub>ad</sub>-rg-Na(4.4), aparece un segundo pico a mayores temperaturas (953 K). La cantidad total de centros básicos para estas dos últimas muestras fue de 1455 y 1809  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ , respectivamente (tabla 5.4).

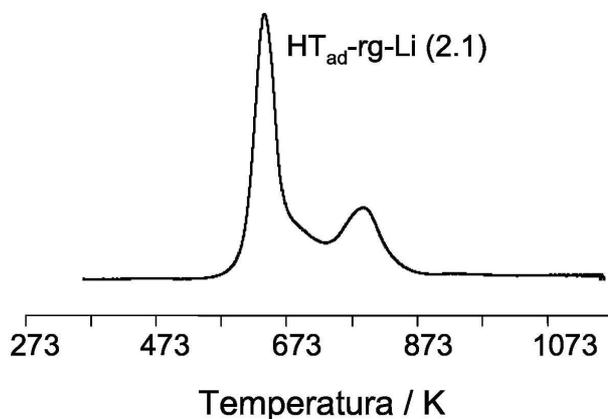
**Tabla 5.4.** TPD-CO<sub>2</sub> de las muestras dopadas: cuantificación.

Muestra	CO <sub>2</sub> total / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$
HT-rg	438
HT <sub>ad</sub> -rg-Na(1.0)	1253
HT <sub>ad</sub> -rg-Na(2.1)	1455
HT <sub>ad</sub> -rg-Na(4.4)	1809
HT <sub>ad</sub> -rg-Li(2.1)	1339
HT <sub>ad</sub> -rg-K(2.3)	1260

El pico a elevadas temperaturas aumenta con el contenido de Na y se desplaza desde 953 a 993 K. Por otro lado, el primer pico decrece cuando el contenido de Na en la muestra aumenta. Esto indicaría que la adición de Na aumenta la cantidad de especies carbonato descompuestas a mayor temperatura. El segundo pico se atribuyó de forma provisional, a la formación de especies Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, mientras que el primer pico, se atribuyó principalmente a grupos bicarbonato, formados por la interacción de CO<sub>2</sub> con grupos hidroxilo de la superficie. También parece haber un pico minoritario hacia 800 K, que se puede atribuir a especies carbonato fuertemente unidas.

En la figura 5.3(b) se muestran los perfiles de TPD de CO<sub>2</sub> para las muestras rehidratadas en fase gas, que habían sido dopadas con los metales Na y K. El estudio de alcalinos incluyó también al metal Li, aunque la muestra rehidratada HT<sub>ad</sub>-rg-Li(2.1) obtuvo un comportamiento un tanto particular.

En la figura 5.4, para la muestra HT<sub>ad</sub>-rg-Li(2.1), se puede observar un pico mayoritario centrado alrededor de 643 K y un segundo pico, hacia temperaturas del orden de 793 K, con una contribución del 28 % respecto a la cantidad de CO<sub>2</sub> desorbido. Este comportamiento también fue detectado en



**Figura 5.4.** TPD de  $\text{CO}_2$  para muestra dopada con Li y rehidratada.

distintos trabajos, por ejemplo los de Serna *et al.* (28; 171) con hidrotalcitas de Li. En este caso, las láminas cargadas positivamente, cuyos cationes  $\text{Al}^{3+}$  están ordenados como en la gibsitita  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , contienen posiciones vacantes ocupadas por cationes Li. En otros casos, como en la adición de alcalinos en MgO, aumenta el número de centros básicos, siguiendo el orden de basicidad del promotor (Na o K) pero no modifica significativamente su fuerza. Sin embargo, la adición de Li, debido al efecto de su tamaño, produce el reemplazo de cationes  $\text{Mg}^{2+}$  por iones  $\text{Li}^+$  (172), generando centros básicos más fuertes. En arcillas catiónicas, como la montmorillonita o la hectorita, los cationes Li se incorporan en los sitios vacíos octaédricos, según el efecto Hoffmann-Klemen (173). Por tanto, el Li exhibe un comportamiento diferenciado respecto al de los cationes Na o K, y por ello, es considerado de forma distinta cuando se comparan tanto resultados catalíticos como de caracterización.

En las muestras que contienen Na y K, los picos de desorción de  $\text{CO}_2$  se localizan a 673 K (Na) y 693 K (K), respectivamente. El desplazamiento a temperaturas más elevadas se correlaciona bien con el carácter básico de los cationes, en el siguiente orden:  $\text{HT}_{ad-rg-K}(2.3) > \text{HT}_{ad-rg-Na}(2.1)$ . Según la cuantificación de la tabla 5.4, las cantidades desorbidas son de 1455 y de  $1260 \mu\text{mol}\cdot\text{g}_{cat}^{-1}$  para  $\text{HT}_{ad-rg-Na}(2.1)$  y  $\text{HT}_{ad-rg-K}(2.3)$ , respectivamente.

Si se considera la cantidad de alcalino y su distinto peso atómico, la relación entre ambos es de aproximadamente 1.5:1 para el K y el Na, respectivamente. Esta relación no está en acuerdo con la cantidad de CO<sub>2</sub> desorbida en las muestras, lo cual podría deberse a dos motivos distintos. Por un lado, por la mayor tendencia de los iones más pequeños a emigrar hacia el interior del sólido, y ser más inaccesibles para el CO<sub>2</sub>, como es el caso del Na (174). Por otro lado, el número de centros básicos aumentaría al pasar de K a Na ya que, para un porcentaje en peso de 2.1%, se añade más cantidad de cationes Na<sup>+</sup> (M=23, radio iónico= 0.97 Å) que de K<sup>+</sup> (M=39, radio iónico= 1.33 Å), con lo cual se forma más cantidad de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> que K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, durante la adición de CO<sub>2</sub>.

En este sentido, para comparar el efecto específico que provoca la adición de alcalino respecto a la desorción de CO<sub>2</sub> en las muestras, se calculó el parámetro M, referido al contenido molar de alcalino, como se muestra en la ecuación 5.1.

$$M = \frac{\text{molCO}_2}{\text{molA}} \quad (5.1)$$

siendo A el tipo de alcalino. Así, se compararon las muestras con distinto alcalino; el valor mol CO<sub>2</sub>/mol A varía en el orden Li<Na<K, con valores de 0.45, 1.59, y 2.14. Esto indica una mayor desorción de CO<sub>2</sub> de la muestra HT<sub>ad-rg-K</sub>(2.3).

### 5.1.3 Adsorción de CH<sub>3</sub>CN

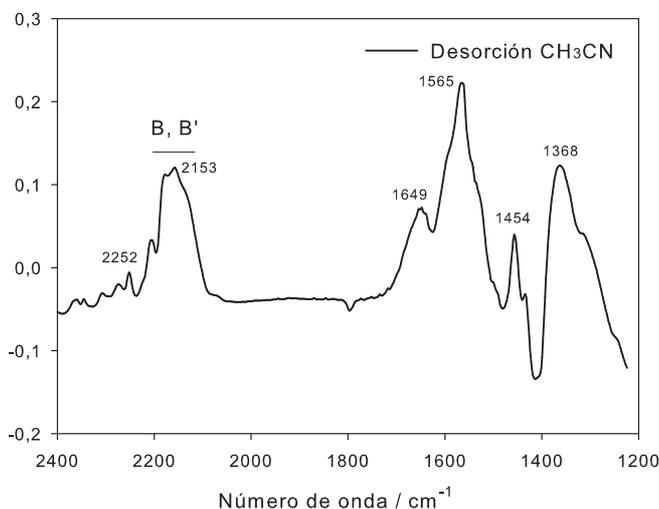
La molécula de acetonitrilo se usó como sonda para caracterizar la acidez y basicidad de diversos óxidos metálicos, mayoritariamente en espectroscopia FT-IR (97; 98). Gracias al par de electrones del nitrógeno, se puede usar como base, por lo que el número de onda  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  aumenta cuando se forman complejos CH<sub>3</sub>CN...A, siendo A un centro ácido de Lewis o de Brønsted (91). Los átomos de hidrógeno del grupo CH en  $\alpha$  al enlace C $\equiv$ N, como los del metilo en CH<sub>3</sub>CN, presentan un carácter ácido, de manera que se puede observar la formación del carbanión CH<sub>2</sub>CN<sup>-</sup> (ver §3.1.4.2). En esta sección, se estudiará la basicidad de los materiales de tipo hidrotalcita, que se han sometido al proceso de calcinación, y reconstrucción mediante rehidratación en fase gas y fase líquida. Para ello, se procedió a la utilización de CH<sub>3</sub>CN como molécula sonda, tanto por espectroscopia FT-IR como por

TPD.

### 5.1.3.1 FT-IR de $\text{CH}_3\text{CN}$

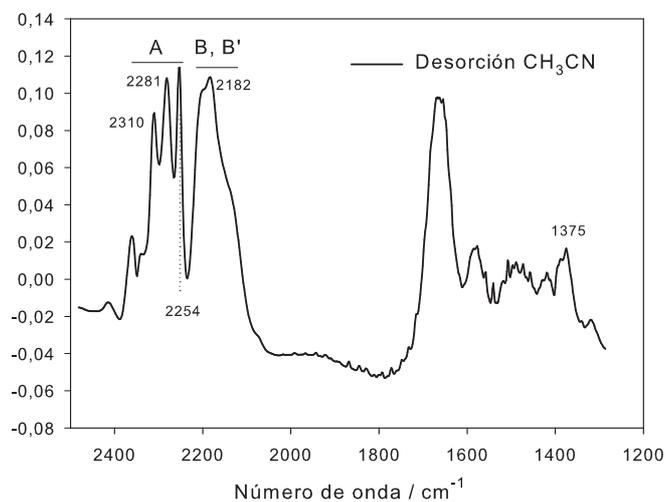
La adsorción de  $\text{CH}_3\text{CN}$  conlleva la formación de  $\text{CH}_2\text{CN}^-$ , lo cual evidencia la basicidad fuerte de los centros  $\text{O}^{2-}$  (ver §3.1.4.2). A título comparativo, la adsorción de  $\text{CH}_3\text{CN}$  se realizó también en los óxidos  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y HT-c, para observar las diferencias entre las bandas observadas.

En los tres casos, las muestras calcinadas *in situ* en la celda DRIFT fueron sometidas a un flujo de Ar de  $5 \text{ cm}^3 \text{ STP} \cdot \text{min}^{-1}$ , a través de un saturador con  $\text{CH}_3\text{CN}$ , a recubrimiento de  $\text{CH}_3\text{CN}$  creciente, y 273 K. Los espectros se registraron para controlar este recubrimiento. Posteriormente, se eliminó el exceso de  $\text{CH}_3\text{CN}$  mediante desgasificación con Ar, durante 1 h. En las figuras que se muestran a continuación, se detallan los espectros de infrarrojo obtenidos, resultado de la sustracción de la muestra inicial (anterior a la adsorción de  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).

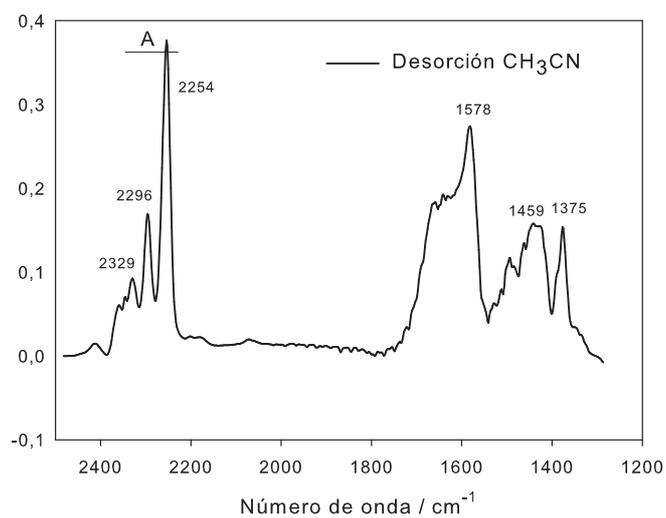


**Figura 5.5.** Espectro FT-IR de adsorción de  $\text{CH}_3\text{CN}$  en  $\text{MgO}$  y posterior evacuación a temperatura ambiente.

En las figuras 5.5, 5.6 y 5.7, se muestran los espectros IR de adsorción de  $\text{CH}_3\text{CN}$  y posterior evacuación a temperatura ambiente, de  $\text{MgO}$ , HT-c ( $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ ) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , respectivamente. Con ello se muestran comparati-



**Figura 5.6.** Espectro FT-IR de adsorción de  $\text{CH}_3\text{CN}$  en HT-c y posterior evacuación a temperatura ambiente.



**Figura 5.7.** Espectro FT-IR de adsorción de  $\text{CH}_3\text{CN}$  en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y posterior evacuación a temperatura ambiente.

vamente las especies formadas en el sólido tras la evacuación de  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Inicialmente se puede observar que las especies B y B' (absorciones intensas entre  $2200$  y  $2100\text{ cm}^{-1}$ ) son predominantes en  $\text{MgO}$  (figura 5.5), y las especies A, prácticamente indetectables, debido a la débil acidez de Lewis de los sitios  $\text{Mg}^{2+}$ . La formación de especies B se debe a la reacción:



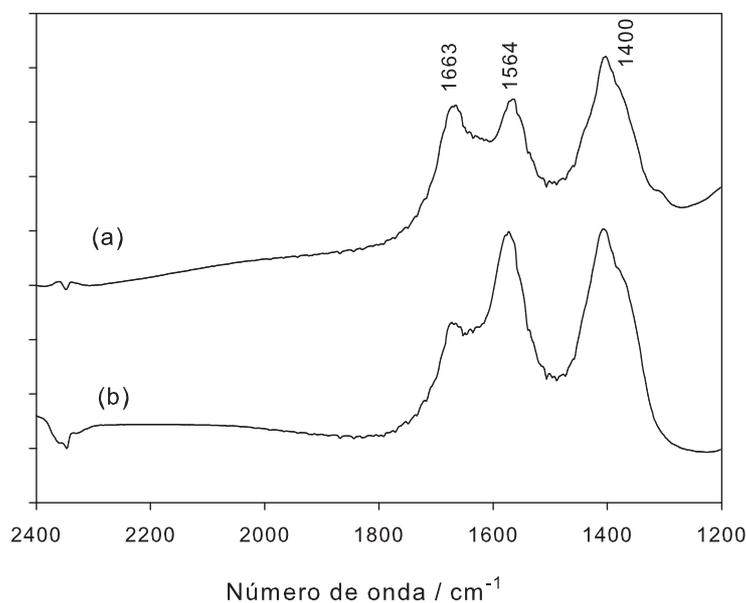
Las especies B' se deben a la dimerización o polimerización de la especie B con otras moléculas de acetonitrilo.

En  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (figura 5.7), se pueden observar mayoritariamente las especies A, por interacción del acetonitrilo con los centros ácidos de Lewis  $\text{Al}^{3+}$ . Sin embargo, las bandas entre  $2200$  y  $2100\text{ cm}^{-1}$  no son detectables, debido a la débil basicidad de los oxígenos en los pares  $\text{Al}^{3+}\text{O}^{2-}$ .

En HT-c, después de la evacuación con Ar, se puede observar la presencia simultánea de las especies A, B y B', con intensidades comparables. Esto indica la presencia de sitios ácidos ( $\text{Al}^{3+}$ ) y básicos ( $\text{O}^{2-}$ ) vecinos de los iones  $\text{Mg}^{2+}$ , en la superficie del óxido mixto (85). Concretamente, se visualizan las bandas a  $2310$  y  $2281\text{ cm}^{-1}$ , asignadas al modo fundamental  $\nu(\text{CN})$  del  $\text{CH}_3\text{CN}$ , unido a través del N a los centros ácidos de Lewis. Además, el desplazamiento de estas bandas, respecto al acetonitrilo líquido ( $2292$ ,  $2254\text{ cm}^{-1}$ ) depende del poder de retirada de carga del sitio catiónico, y es por tanto, una medida de la acidez de Lewis. En el caso de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pura, el par de bandas debido al  $\text{CH}_3\text{CN}$  coordinado se encuentra a números de onda superiores, hacia  $2329$  y  $2296\text{ cm}^{-1}$  y son más intensas que las observadas en HT-c. Este resultado evidencia que los centros  $\text{Al}^{3+}$  en el óxido mixto HT-c poseen una menor fuerza ácida que en la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ya que sufre los efectos de la estructura  $\text{MgO}$  a su alrededor. En el caso de  $\text{MgO}$ , las bandas debidas al  $\text{CH}_3\text{CN}$  coordinado son muy débiles ( $2294$  y  $2271\text{ cm}^{-1}$ ), y prácticamente desaparecen después de la evacuación a temperatura ambiente. Esto se explica por la baja acidez de Lewis de los centros  $\text{Mg}^{2+}$ .

A partir de la interacción de acetonitrilo con centros básicos, pueden aparecer también especies acetamida (especies C y C'), considerando el

ataque nucleofílico de la molécula por un  $\text{OH}^-$  en la superficie del sólido. Estas especies acetamida pueden ser dianiónicas o monoaniónicas, según el tipo de centros básicos presentes, aunque es difícil distinguir entre ambas especies. En general, la interacción de  $\text{CH}_3\text{CN}$  con  $\text{O}^{2-}$  genera acetamidas dianiónicas, mientras que los  $\text{OH}^-$ , generan acetamidas monoaniónicas (91). Estas especies se caracterizan por fuertes bandas en la zona entre  $1700$  y  $700\text{ cm}^{-1}$  en FT-IR. En la figura 5.8 se muestra el rango  $2400$ - $1200\text{ cm}^{-1}$  de las muestras de hidrotalcita rehidratadas (HT-rl y HT-rg), posteriormente a la adsorción de  $\text{CH}_3\text{CN}$ .



**Figura 5.8.** FT-IR de la interacción  $\text{CH}_3\text{CN}$  en HT rehidratadas (a) HT-rg y (b) HT-rl.

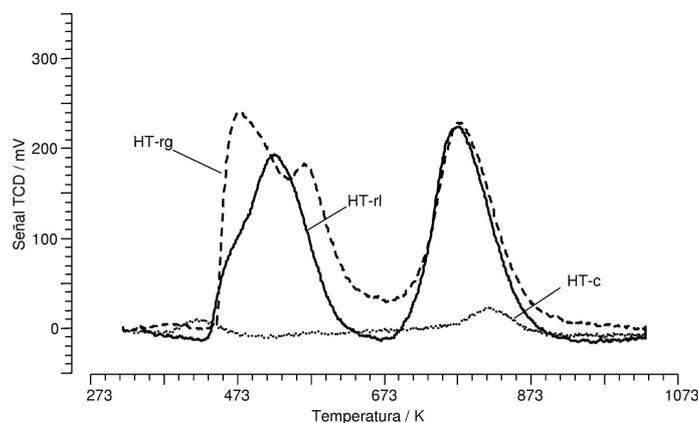
La interpretación de las bandas resulta compleja puesto que las HT rehidratadas presentan bandas relativas, en la misma zona, de carbonatos. Así por ejemplo, la banda hacia  $1665\text{ cm}^{-1}$  es próxima a la de  $1640\text{ cm}^{-1}$ , habitualmente asignada a la deformación  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{CO}_3^{2-}$  ( $\delta_{(\text{HOH})}$ ). Sin embargo, las especies acetamida, presentan también bandas entre  $1620$ - $1650\text{ cm}^{-1}$ , debidas al tijereteo en el plano del grupo  $\text{NH}_2$ . En la zona  $1430$ - $1390\text{ cm}^{-1}$  se aprecia una banda ancha, asignada a la banda C-N de la acetamida. La banda a  $1564\text{ cm}^{-1}$  se debe a la presencia de carbonatos

( $\nu_{asim}$  O-C-O), aunque se ha asignado también a la  $\nu(C-N)$  del  $CH_2CN^-$  (99). Otras bandas pertenecientes a la acetamida deberían observarse en las zonas  $3475-3350\text{ cm}^{-1}$  (tensión asimétrica  $NH_2$ ),  $3385-3180\text{ cm}^{-1}$  (tensión simétrica  $NH_2$ ),  $720-600\text{ cm}^{-1}$  ( $NH_2$ ) y  $600-500\text{ cm}^{-1}$  (deformación O=C-N). Estas zonas no se muestran ya que quedan enmascaradas por la presencia de bandas anchas de hidroxilos en la zona de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , así como de bandas relativas a las vibraciones MgO y  $Al_2O_3$  entre  $400$  y  $700\text{ cm}^{-1}$ . Por tanto, las bandas obtenidas permiten confirmar la presencia de especies acetamida en la superficie de las muestras rehidratadas. Además, las muestras rehidratadas, que generan especies acetamida, presentan un comportamiento distinto al de los óxidos mixtos, por la presencia de distintos tipos de centros básicos.

### 5.1.3.2 TPD de $CH_3CN$

El experimento de desorción a temperatura programada, usando  $CH_3CN$  como molécula sonda, se llevó a cabo en las muestras HT-c, HT-rg y HT-rl. La adsorción de  $CH_3CN$  se realizó tratando la muestra rehidratada o calcinada con un flujo de Ar saturado con acetonitrilo, a temperatura ambiente, durante 1 h ( $40\text{ cm}^3\text{ STP}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Unos 150 mg del sólido tratado se introdujeron en un tubo de cuarzo, entre lana de cuarzo, y la desorción se midió, tratando la muestra con He, desde temperatura ambiente hasta 1023 K. Durante la desorción de  $CH_3CN$  se atrapó la posible desorción de  $CO_2$  mediante una trampa de CaO- $Na_2O$  (*soda lime*). En los tres casos (ver figura 5.9), se identificaron dos picos, indicando la formación de dos tipos de centros en las tres muestras. Sin embargo, la intensidad de los señales en HT-c fue prácticamente indetectable respecto a las muestras HT-rl o HT-rg. Esto se debe a la menor adsorción de  $CH_3CN$  en el material calcinado, por la menor cantidad de centros básicos.

En HT-rl, aparecen 2 picos centrados hacia 533 K y 793 K, aunque el primer pico es asimétrico. En HT-rg, se observa la presencia de 3 picos, a 493, 573 y 793 K. La asignación de estos picos parece estar relacionada con la basicidad de los centros en las hidrotalcitas rehidratadas. Así, el pico centrado hacia 573 K puede deberse a la desorción de  $CH_3CN$  en centros de menor fuerza básica, en ambos casos. El segundo pico, a 793 K, se asigna a centros de mayor fuerza básica. Para una mejor asignación de las especies



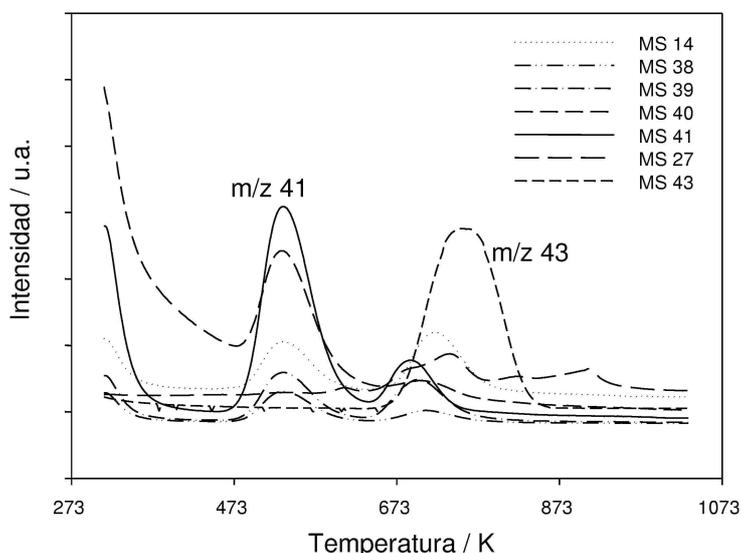
**Figura 5.9.** Curvas de desorción de  $\text{CH}_3\text{CN}$  en HT.

formadas, se acopló a la salida del equipo, un espectrómetro de masas.

Basándose en los resultados previos, obtenidos mediante espectroscopia FT-IR de  $\text{CH}_3\text{CN}$  adsorbido en estos materiales, se siguieron particularmente las unidades de masa atómicas correspondientes al  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $m/z = 41, 40, 39, 38, 14$ ) y las especies acetamida ( $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ ) ( $m/z = 59, 43, 15$ ).

En la figura 5.10 se observan las curvas de desorción de  $\text{CH}_3\text{CN}$ , para los picos detectados mediante TPD, con las correspondientes  $m/z$ , en la muestra HT-rl. En la figura se puede observar que el primer pico asimétrico corresponde a la masa  $m/z = 41$ , que es debido a  $\text{CH}_3\text{CN}$  desorbido. Los picos que aparecen a la misma temperatura de desorción corresponden a las masas  $m/z = 40, 39, 38$  y  $14$ , asignados a la fragmentación del  $\text{CH}_3\text{CN}$ . El pico a mayor temperatura en el perfil de TPD, con su máximo alrededor de  $783\text{ K}$ , correspondiente a  $m/z = 43$ , y en menor cantidad a  $m/z = 41$  y  $m/z = 14$ , asignado a especies acetamida y fragmentación de  $\text{CH}_3\text{CN}$  quimisorbido, respectivamente §3.1.4.2. Estos resultados quedan confirmados por la presencia de bandas en el espectro FT-IR, relativas a especies acetamida (§5.1.3.1).

En HT-rg, los picos se asignan a las mismas especies que en HT-rl. Tanto el pico a  $493\text{ K}$  como el que aparece a  $573\text{ K}$  en la figura 5.9 corresponden a la masa  $m/z = 41$ . En HT-c, el pico a mayor temperatura ( $813\text{ K}$ )

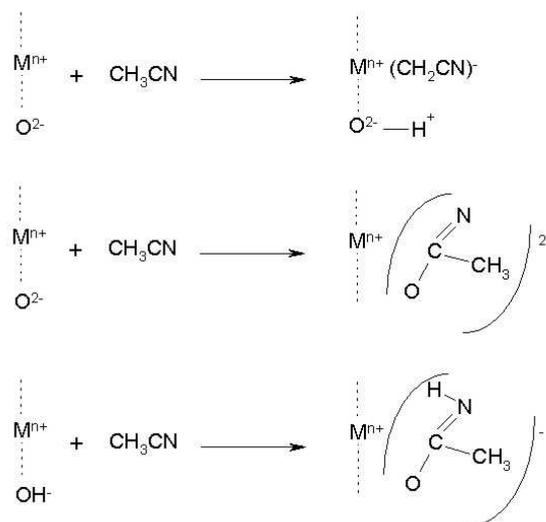


**Figura 5.10.** Perfil de desorción de  $\text{CH}_3\text{CN}$  en HT-rl con detector MS.

corresponde a la masa  $m/z = 43$ , aunque su intensidad fue mucho menor. Las especies acetamida formadas en un sólido básico pueden ser dianiónicas o monoaniónicas (figura 5.11), aunque llegar a distinguirlas es complicado mediante esta técnica. En general, la formación de la especie dianiónica puede deberse a la presencia de  $\text{O}^{2-}$ , mientras que la presencia de hidroxilos básicos conlleva al intermedio monoaniónico acetamida ( $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ ), seguido de la ruptura del enlace NH, por la presencia de centros básicos fuertes (91).

Por tanto, la presencia de especies acetamida tanto en HT-rl y HT-rg se explicaría por la elevada cantidad de grupos  $\text{OH}^-$  en los materiales rehidratados, pudiéndose asignar principalmente a especies acetamida monoaniónicas. En HT-c, la cantidad de especies acetamida formadas es menor, debido a la interacción con  $\text{O}^{2-}$ , lo cual se correlacionaría con la formación de especies acetamida dianiónicas.

Por comparación de los experimentos de TPD, usando  $\text{CH}_3\text{CN}$  como molécula sonda, se puede evidenciar que la naturaleza de los centros básicos no depende de las condiciones de rehidratación utilizadas, ya que los perfiles



**Figura 5.11.** Adsorción de  $CH_3CN$  en centros básicos.

de desorción en ambos casos (fase gas y fase líquida) muestran prácticamente la misma distribución en el carácter básico de los grupos  $OH^-$ . Únicamente existe una pequeña variación entre las cantidades relativas de centros en HT-rl y HT-rg: HT-rg presenta la misma cantidad de centros a elevada temperatura que HT-rl, pero una mayor cantidad de centros básicos débiles, a menor temperatura.

#### 5.1.4 Adsorción de $CH_3NO_2$

Como se ha mencionado anteriormente, el nitrometano ( $CH_3NO_2$ ) puede utilizarse como molécula sonda para estudiar las propiedades ácido-básicas de los sólidos. Así por ejemplo, la descomposición de nitrometano se ha estudiado en diferentes óxidos y zeolitas, para imitar el comportamiento de los intermedios nitrosos, involucrados en la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno con hidrocarburos (104; 106; 175).

El nitrometano adsorbido en sólidos básicos muestra la formación de distintas especies, fuertemente influenciadas por la naturaleza de la superficie. En esta sección se estudiará la basicidad de los materiales HT-rl y HT-rg, en comparación con el óxido mixto HT-c y los óxidos  $MgO$  y  $Al_2O_3$ .

#### 5.1.4.1 FT-IR de $CH_3NO_2$

La molécula de nitrometano se adsorbe en sólidos básicos en forma de aci-anión nitrometano (101) (ver §3.1.4.2). La descomposición de nitrometano adsorbido, a temperaturas entre 473 y 673 K, genera especies de ácido isociánico, cuya posición en el espectro FT-IR es una medida de la basicidad de los centros (81). Estas especies adsorbidas muestran absorciones características en el infrarrojo, en el rango 2200-2300  $cm^{-1}$ , cuyas frecuencias dependen de la naturaleza del sólido, y particularmente, de la fuerza de los centros básicos.

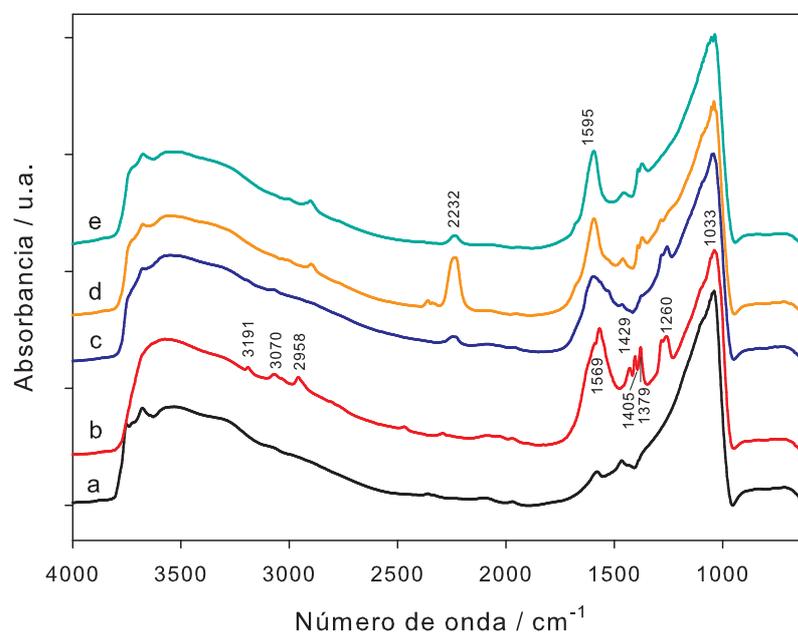
El modo de operación para este estudio consistió en la introducción de un flujo de Ar de 5  $cm^3$  STP·min<sup>-1</sup>, a través de un saturador que contenía nitrometano, hacia la celda DRIFT, donde se encontraban las muestras previamente calcinadas a 723 K (MgO, HT-c, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y KW2000 (HT comercial Mg/Al=2.3)), durante 1 h. Posteriormente, el exceso se eliminó por evacuación a temperatura ambiente, durante 1 h. En las muestras rehidratadas, HT-rl y HT-rg, la saturación con CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> se llevó a cabo *ex situ*, introduciendo un flujo de Ar a través de un saturador con nitrometano. Para evitar la presencia de agua, el nitrometano se conservó en el saturador con un tamiz molecular (5 Å).

Los espectros se obtuvieron a temperaturas crecientes, pasando Ar, desde temperatura ambiente hasta 673 K, sometiendo la celda a un calentamiento de 10 K·min<sup>-1</sup>, y dejando evacuar la muestra durante 30 min para cada temperatura.

#### *Adsorción de CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> en $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MgO.*

Las figuras 5.12 y 5.13 muestran los espectros FT-IR de CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> adsorbido en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MgO, respectivamente. La asignación de las bandas se resume en la tabla 5.5.

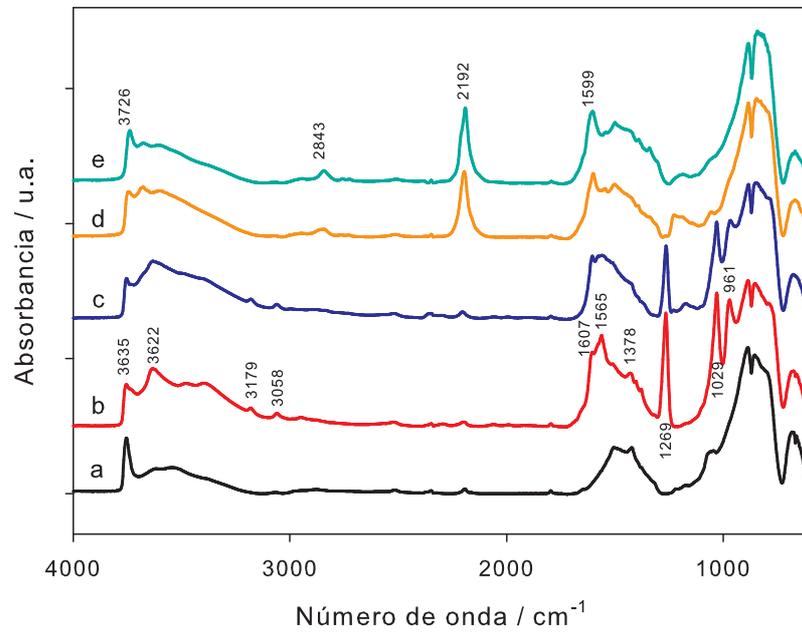
Después de la introducción y evacuación de nitrometano, se observan bandas intensas hacia 1029, 1269, 1378, 1565 y 1608  $cm^{-1}$ . Aparecen bandas más pequeñas a 3191, 3070 y 2958  $cm^{-1}$  en la zona de tensión CH. Los picos a 1378, 1565 y 2958 se asignan a nitrometano fisisorbido, de acuerdo con la literatura (104). Los picos a 1029, 1269, 3070 y 3191 se asignan al aci-anión nitrometano (CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub><sup>-</sup>).



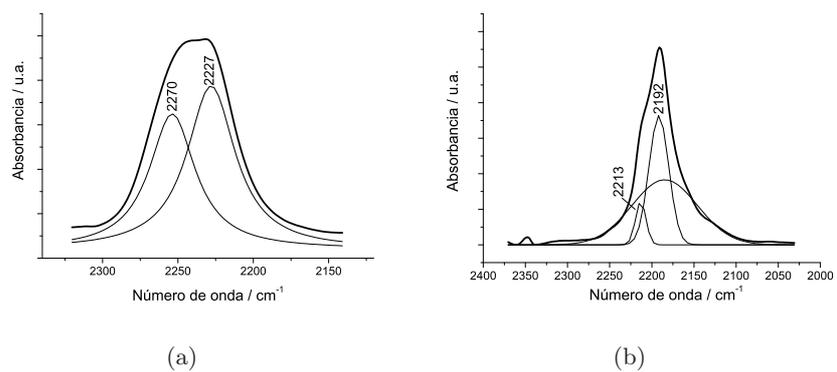
**Figura 5.12.** Espectro de infrarrojo de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  en  $\gamma$ -alúmina: (a)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  calcinada a 723 K; (b) introducción y evacuación a 298 K; (c) evacuación durante 30 min a 373 K; (d) 473 K; (e) 573 K.

**Tabla 5.5.** Asignación de picos observados por FT-IR de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ .

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	HT-c	MgO	Asignación	Tipo de vibración
3191	3185	3179	$\text{CH}_2\text{NO}_2^-$	$\nu(\text{CH}_2)$
3070	3066	3058	$\text{CH}_2\text{NO}_2^-$	$\nu(\text{CH}_2)$
2958	2948	2957	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	$\nu(\text{CH}_3)$
2270	2224	2213	isocianato	NCO
2227	2203	2192	isocianato	$\text{NCO}^-$
		1607	aci-anión	$\text{CH}_2\text{NO}_2^-$
1569	1523	1565	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	$\nu(\text{NO}_2)$
1379	1375	1378	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	$\delta(\text{CH}_3)$
1260	1270	1269	$\text{CH}_2\text{NO}_2^-$	$\delta(\text{NO}_2)$
1033	1029	1029	$\text{CH}_2\text{NO}_2^-$	$\nu_{\text{asim}}(\text{NO}_2)$
		961	$\text{CH}_2\text{NO}_2^-$	$\nu_{\text{sim}}(\text{NO}_2)$



**Figura 5.13.** Espectro de infrarrojo de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  en  $\text{MgO}$ : (a)  $\text{MgO}$  calcinada a 723 K; (b) introducción y evacuación a 298 K; (c) evacuación durante 30 min a 373 K; (d) 473 K; (e) 573 K.



**Figura 5.14.** IR en el rango  $2000\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$  en (a)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y (b)  $\text{MgO}$

Cuando la temperatura aumenta, las bandas debidas a nitrometano fisisorbido desaparecen y los picos de aci-anión nitrometano decrecen. A partir de los 373 K, aparecen nuevas bandas hacia  $2200\text{ cm}^{-1}$ , asignadas a especies isocianato (102).

En la figura 5.14 se observa la ampliación del rango  $2000\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ , característico de las especies adsorbidas en centros básicos, para las muestras  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y MgO. Se muestra además, la deconvolución de las bandas, para determinar el máximo en cada caso. Se puede observar la presencia de bandas centradas a  $2192$  y  $2213\text{ cm}^{-1}$  en MgO y  $2227$  y  $2270\text{ cm}^{-1}$  en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , correspondientes en ambos casos, a la tensión asimétrica de las especies isocianato, iónica ( $\text{NCO}^-$ ) y covalente ( $\text{NCO}$ ), respectivamente. La variación en la frecuencia de estas especies depende de la fuerza de los centros de adsorción, ya sean  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  o pares ácido-base.

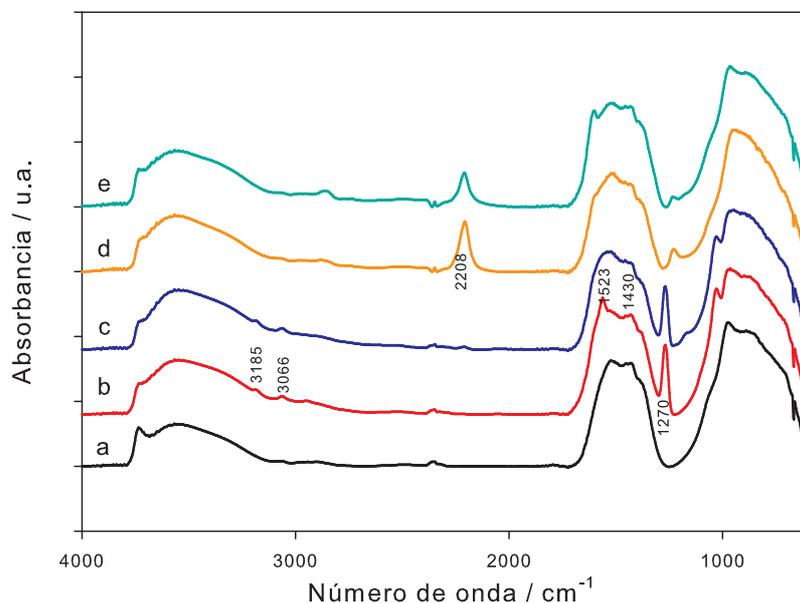
Además, en la muestra MgO, se observa una tercera banda hacia  $2100\text{ cm}^{-1}$  en la deconvolución, atribuida de forma provisional a vibraciones CN de los productos de descomposición (81). En realidad, las dos bandas se desplazan a menores frecuencias cuando la basicidad aumenta, entre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y MgO.

#### *Adsorción de $\text{CH}_3\text{NO}_2$ en HT-c y KW2000*

En la figura 5.15 se muestra el espectro IR de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  adsorbido en HT-c. La deconvolución de la banda centrada a  $2208\text{ cm}^{-1}$  da lugar a dos picos a  $2203$  y  $2224\text{ cm}^{-1}$  (figura 5.16).

De acuerdo con Yamaguchi *et al.* (104) y Ukisu *et al.* (102), estas bandas corresponden también a especies isocianato. En la figura 5.16 se muestran los perfiles de deconvolución para HT-c y KW2000 (Mg/Al=2.3). De forma comparativa a lo que ocurre entre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y MgO, en este caso, las bandas de HT-c se encuentran desplazadas a menores frecuencias, respecto a KW2000. Esto indica una basicidad más elevada debido al aumento de la relación Mg/Al, de 2.3 a 3.

De forma remarcable, la frecuencia característica de la especie adsorbida de isocianato aniónica en HT-c es cercana a la observada en MgO, mientras que la frecuencia de la especie covalente, se acerca a la especie aniónica observada en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (ver tabla 5.5). Este hecho confirma que HT-c presenta un comportamiento intermedio entre los sólidos paternos,



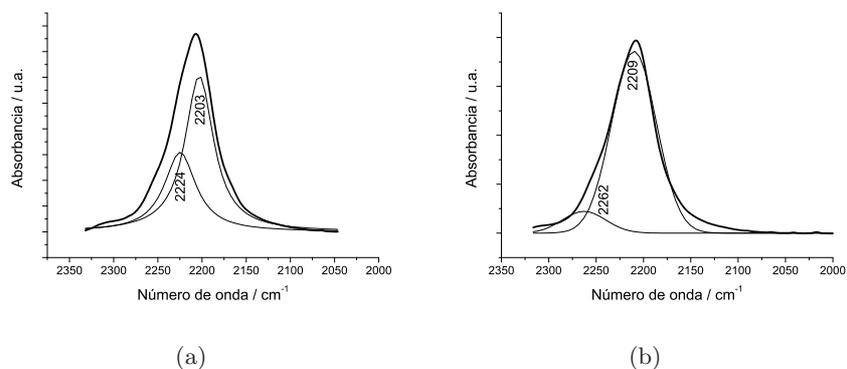
**Figura 5.15.** Espectro de infrarrojo de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  en HT-c: (a) HT-c recalcinada a 723 K; (b) introducción y evacuación a 298 K; (c) evacuación durante 30 min a 373 K; (d) 473 K; (e) 573 K.

MgO y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

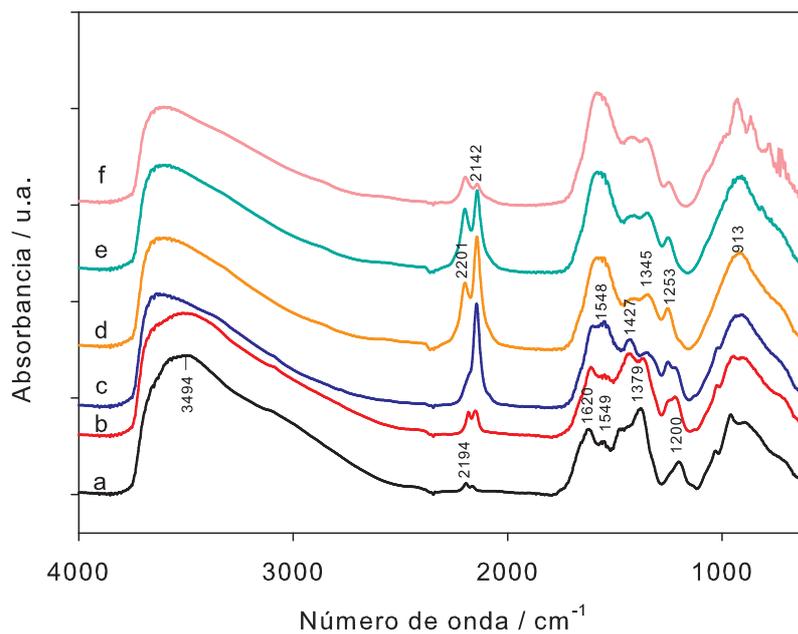
#### Adsorción de $\text{CH}_3\text{NO}_2$ en HT rehidratadas

En las figuras 5.17 y 5.18, se presentan los espectros IR de las muestras rehidratadas en fase gas y fase líquida. En ambos casos, los espectros presentan una distribución similar de bandas, a medida que se aumenta la temperatura. En las muestras rehidratadas, en el mismo rango de frecuencia, las bandas de absorción se sitúan a 2198 y 2141  $\text{cm}^{-1}$  en HT-rl y 2201 y 2142  $\text{cm}^{-1}$  en HT-rg. Entre ambos tipos de muestras rehidratadas, las diferencias en cuanto a formación de especies, es insignificante, lo que está en acuerdo con otras técnicas anteriormente mencionadas. Debido a la diferencia en los valores de frecuencia observados respecto a los materiales calcinados previos, las especies presentes en las muestras rehidratadas podrían no corresponder con las especies previamente descritas. Esto se explicaría por la presencia de centros básicos de diferente naturaleza ( $\text{OH}^-$ ).

Así pues, el nitrometano puede ser utilizado como molécula sonda para caracterizar la basicidad de óxidos mixtos obtenidos por descomposición



**Figura 5.16.** IR en el rango  $2000\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$  en (a) HT-c y (b) KW2000

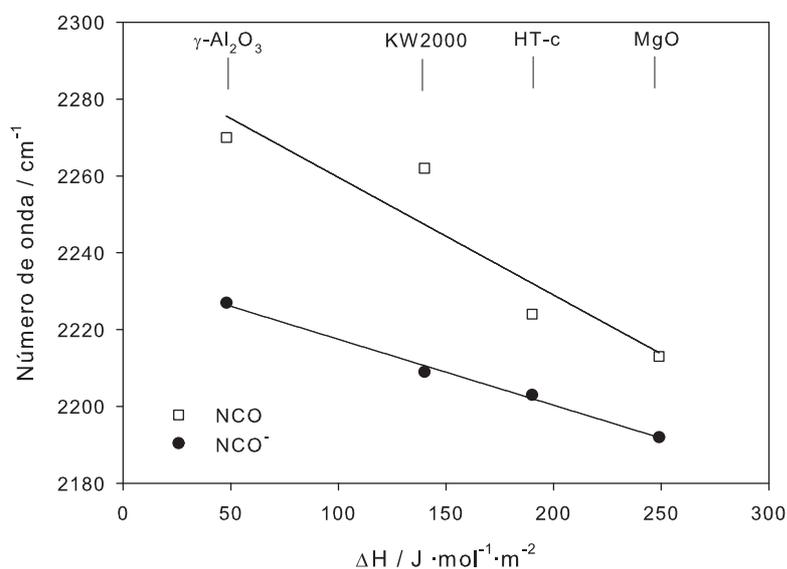


**Figura 5.17.** Espectro de infrarrojo de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  en HT-rg: (a) Evacuación durante 30 min a 323 K; (b) 423 K; (c) 473 K; (d) 523 K; (e) 573 K; (f) 623 K.



cie, impide su estabilización. Por otro lado, el aci-anión puede hidrolizarse fácilmente para generar especies formiato en cantidades débiles. No obstante, los análisis realizados mediante FT-IR no permitieron detectar esta especie.

Por tanto, la descomposición térmica de nitrometano sobre los sólidos calcinados conduce a la formación de especies isocianato con frecuencias de vibración variables. Tal como mostraron Nesterenko *et al.* (81), existe una correlación entre las frecuencias de vibración de las especies NCO y  $\text{NCO}^-$ , y las fuerzas básicas de los sólidos. Así, a partir de los valores del calor de adsorción de  $\text{CO}_2$  mediante calorimetría (82), y los valores de frecuencia obtenidos en este trabajo, se confirma tal correlación (Figura 5.20).



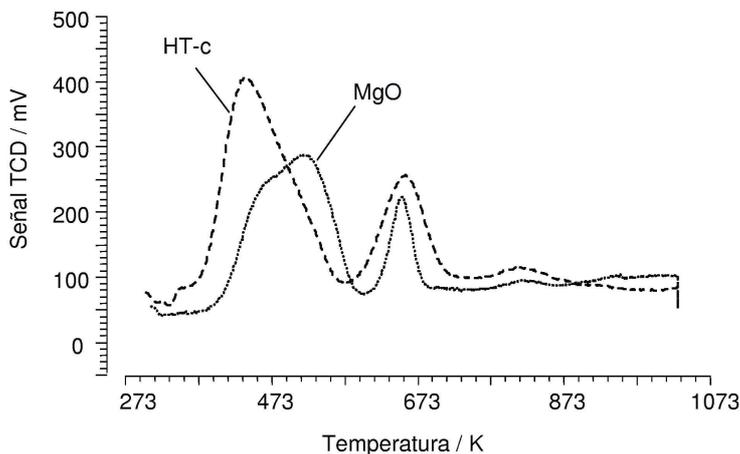
**Figura 5.20.** Frecuencias de vibración de NCO y  $\text{NCO}^-$  en función de  $\Delta H(\text{CO}_2)$ (70).

#### 5.1.4.2 TPD de $\text{CH}_3\text{NO}_2$

El nitrometano se utilizó como molécula sonda, previamente adsorbido *ex situ*, en las muestras HT-c, HT-rg y HT-rl, así como en una muestra de MgO, para los experimentos de TPD. Para ello, se trataron las muestras calcinadas y rehidratadas, con un flujo de Ar a través de un saturador que contenía  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , durante 1 h ( $40 \text{ cm}^3 \text{ STP} \cdot \text{min}^{-1}$ ), a temperatura am-

biente. Posteriormente, se procedió como en los experimentos de desorción de  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

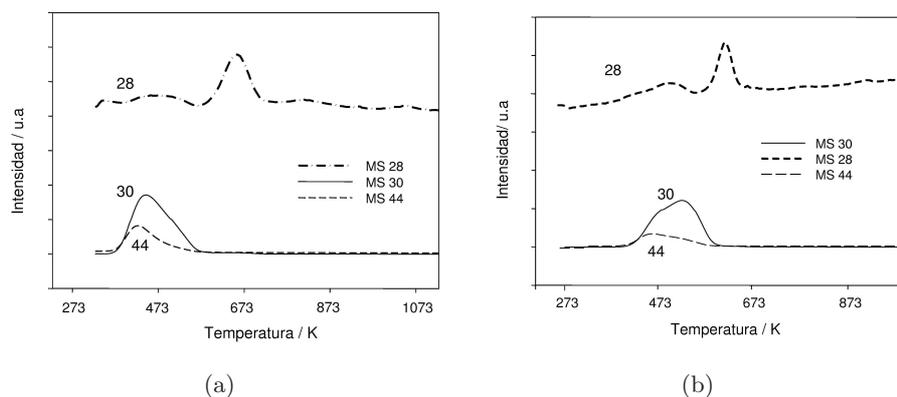
En la figura 5.21 se muestran los perfiles de desorción a temperatura programada de las muestras HT-c y MgO. En ambos casos se observa la presencia de dos picos, correspondientes a dos tipos de centros. En HT-c, el primer pico asimétrico y más intenso presenta su máximo hacia 433 K, mientras que en el segundo pico aparece hacia los 653 K. En MgO, el primer pico abarca un mayor rango de temperatura y el máximo se localiza a temperaturas superiores que en HT-c, mientras que el segundo pico es menos intenso que en HT-c y aparece a una temperatura similar. Esto indica que la cantidad de centros básicos fuertes es superior en HT-c respecto a MgO, para una misma cantidad de sólido.



**Figura 5.21.** TPD de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  de HT-c y MgO.

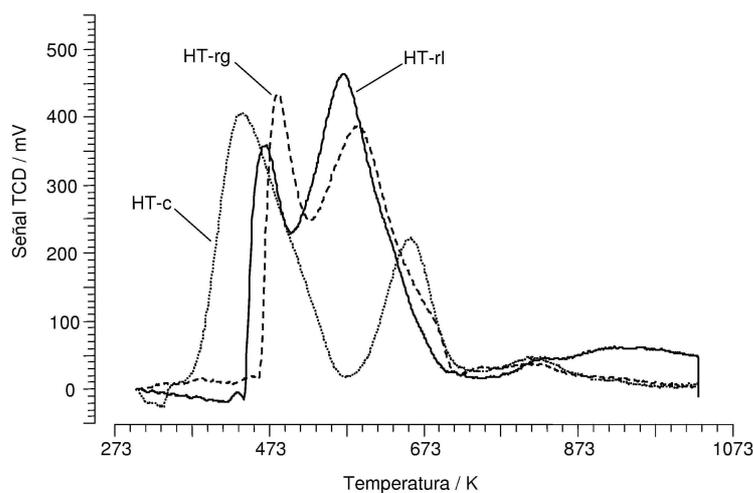
La salida de gases se acopló como en casos anteriores, a un espectrómetro de masas, para detectar las especies desorbidas durante los experimentos de TPD. La figura 5.22 muestra las masas correspondientes a las muestras HT-c y MgO respectivamente, frente al tiempo. Como se puede observar, las especies desorbidas en ambos casos corresponden mayoritariamente a  $m/z = 30$  (primer pico) y 28 (segundo pico), y una pequeña cantidad de  $m/z = 44$ .

En las muestras rehidratadas, las curvas de desorción a temperatura



**Figura 5.22.** Curvas de desorción-MS en (a) HT-c y (b) MgO

programada se representan en la figura 5.23, donde se muestran también dos picos a 473 K y 573 K, respectivamente. El orden de aparición del pico a bajas temperaturas es del orden HT-c < HT-rl < HT-rg, mientras que el pico a temperaturas superiores aparece en el orden HT-rl  $\approx$  HT-rg < HT-c.

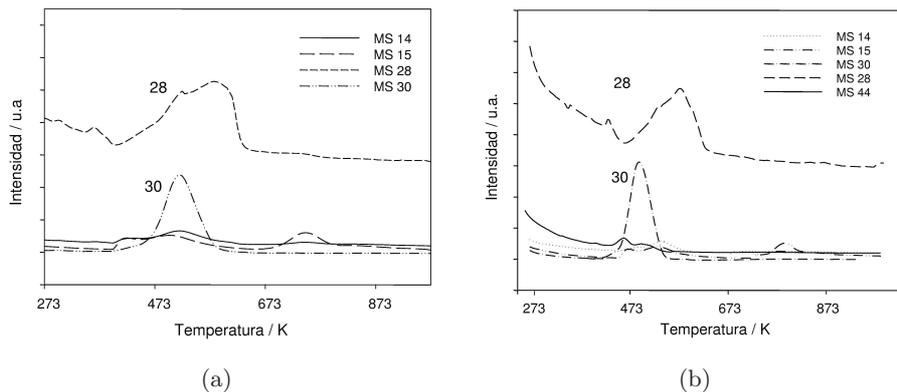


**Figura 5.23.** TPD de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  en HT-c, HT-rg y HT-rl.

Cuantitativamente, la principal diferencia entre HT-rl y HT-rg radica en el hecho que HT-rl presenta una mayor cantidad de centros que desorben a mayor temperatura, mientras que HT-rg presenta una mayor cantidad de centros desorbidos a menor temperatura. Las diferencias entre ambas muestras son en general bastante pequeñas, y muestran casi la

misma distribución en el carácter básico de los grupos  $\text{OH}^-$ . En este sentido, la naturaleza de los centros básicos no depende de las condiciones de rehidratación, como también se detectó mediante las anteriores moléculas sonda.

En la figura 5.24 se muestran los perfiles de desorción de las muestras HT-rg y HT-rl, para las unidades de masa atómicas más intensas.



**Figura 5.24.** Curvas de desorción-MS en (a) HT-rg y (b) HT-rl.

En ambos casos, las masas principales obtenidas son las correspondientes a  $m/z = 28$  y  $m/z = 30$ , para los picos a 473 K y 573 K, respectivamente, como también se mostraban en las muestras MgO y HT-c (a 433 K y 653 K, respectivamente). Entre las masas obtenidas no se obtuvo la correspondiente a la molécula de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  ( $m/z = 61$ ). Según Yamaguchi *et al.*, los picos a  $m/z = 28$  y  $30$  se asignan a fragmentos del propio nitrometano (104), por comparación a los experimentos realizados por descomposición de nitrometano previamente adsorbido en  $\gamma$ -alúmina. Sus curvas de desorción mostraron picos relativos a las masas  $m/z = 28$  y  $m/z = 30$ , cercanas a los 400 K, asignados a fragmentos del  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ . Además, también observaron la desorción de  $\text{CO}_2$ , con un máximo a 560 K, en la curva  $m/z = 44$ .

Aunque los experimentos de FT-IR evidencian la presencia de bandas importantes de isocianato, por descomposición de nitrometano en HT-c y MgO, no se observa señal hacia  $m/z = 43$  ( $\text{HNCO}$ ) en la desorción, demostrando que estas especies descomponen durante la misma desorción. Sin embargo, la curva de masa  $m/z = 28$  podría atribuirse a la formación de CO, como fragmento tanto de la especie isocianato, como formiato, en

HT-c, HT-rg y HT-rl (92).

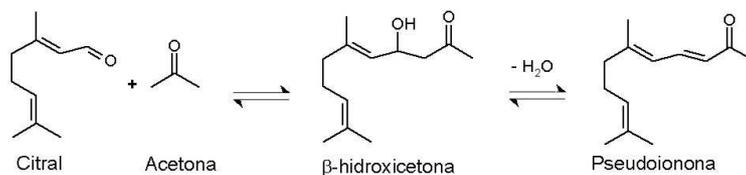
La comparación de los perfiles de TPD de las muestras parece confirmar que la distribución de fuerza básica de los centros básicos resultantes es distinta para las muestras calcinadas o rehidratadas. La fuerza básica de los centros en las muestras rehidratadas es más débil que los centros tipo Lewis del óxido mixto. Se desorbe una mayor cantidad de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  por encima de 573 K en HT-c que en HT-rl o HT-rg. Además, la desorción total de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  en el óxido mixto se consigue hacia 873 K, mientras que en las muestras rehidratadas, se consigue hacia 680 K. Por tanto, centros básicos más débiles están presentes en las muestras rehidratadas, comparando con el óxido mixto HT-c. Sin embargo, la cantidad de centros básicos es mayor en HT-rl, por la mayor cantidad de  $\text{OH}^-$ .

## 5.2 *Reacciones modelo y actividad catalítica*

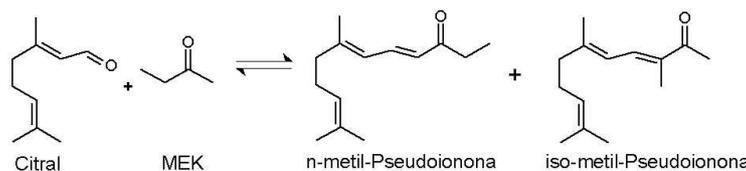
La reacción de condensación aldólica entre aldehídos y cetonas ha sido ampliamente estudiada en fase homogénea (142; 143; 176). En medio heterogéneo, se han empleado distintos materiales, tanto ácidos (177) (Al-MCM-41), como básicos (109). Las hidrotalcitas son los catalizadores básicos más utilizados, ya que conducen a elevadas conversiones, en función de los reactivos empleados, y la relación entre ellos (58; 65; 67; 131; 147).

El objetivo de nuestro estudio es el de establecer una correlación entre la actividad de los sólidos utilizados como catalizadores, con el estudio de basicidad obtenido mediante las técnicas empleadas en secciones anteriores. Las reacciones modelo escogidas, tal como se presentaban en la sección §3.2.2 son la condensación entre citral y acetona, citral y 2-butanona (metiletilcetona o MEK), y la auto-condensación de acetona.

Ambas reacciones han sido estudiadas por Roelofs *et al.* (130) y Climent *et al.* (131; 146), entre otros (141; 147), aunque existen todavía ciertas incógnitas sobre los resultados obtenidos. Así por ejemplo, Roelofs destaca que para suprimir la auto-condensación de citral es necesaria una relación acetona/citral elevada (130), siguiendo los pasos de Rao *et al.* (58) para la condensación de benzaldehído-acetona hacia  $\beta$ -hidroxicetona. De esta



**Figura 5.25.** Reacción: citral y acetona.

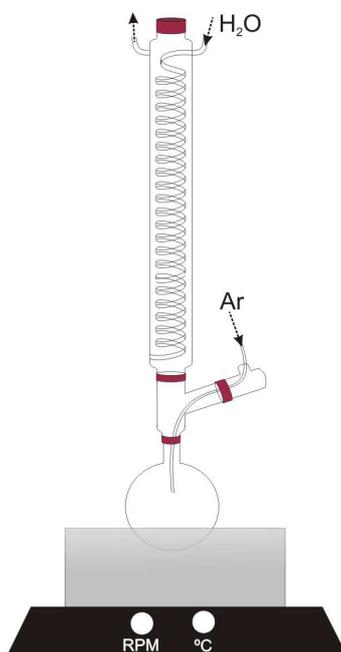


**Figura 5.26.** Reacción: citral y 2-butanona.

manera, se pueden conseguir conversiones y selectividad elevadas hacia el producto deseado, empleando un óxido mixto rehidratado. Sin embargo, con una relación acetona/citral=20 (10% citral), Roelofs *et al.* no detectaron actividad catalítica a 273 K, pero cuando usaron un 1% de citral, observaron tanto la condensación de citral-acetona (65 % conversión) como la propia condensación de acetona. Los autores concluyen que con elevadas concentraciones de citral, la actividad catalítica queda inhibida debido a la adsorción del propio citral en la superficie del catalizador. Considerando que la adsorción es exotérmica, Climent *et al.* (131) relataron que el efecto de inhibición detallado por Roelofs *et al.* (130) debería decrecer trabajando a mayores temperaturas. Para ello, consiguieron obtener conversiones del orden del 96% a 1 h de reacción, mediante hidrotalcitas rehidratadas, con una relación acetona/citral=2.8, y a temperaturas de 333 K. Cabe destacar que la cantidad de catalizador empleado en ese caso fue del 40% respecto a la cantidad de reactivos.

Por otro lado, la acetona puede reaccionar consigo misma para generar alcohol diacetona (DAA) o bien, óxido de mesitilo (MO), en función de la temperatura de reacción. Aunque es una reacción bastante sencilla a primera vista, en realidad es una reacción muy compleja ya que pueden obtenerse muchos productos a través de reacciones de auto-condensación y condensación cruzada de los productos generados (172). Además, la





**Figura 5.28.** Sistema de reacción empleado en las reacciones de condensación.

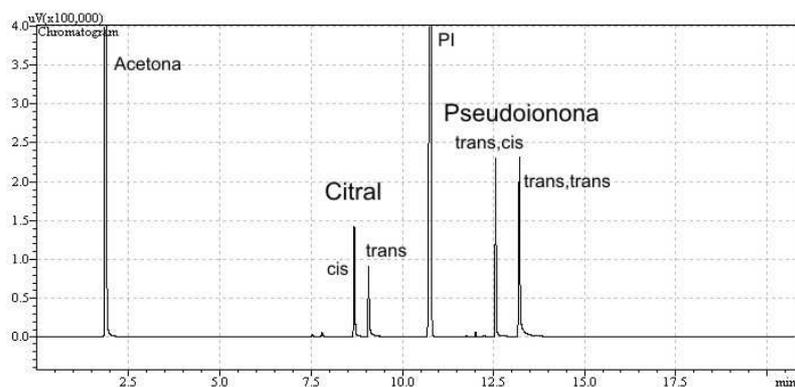
Inicialmente se han estudiado varios parámetros que pueden afectar a la actividad catalítica y selectividad de la reacción, tales como: la influencia del proceso de activación/rehidratación del precursor de catalizador, la temperatura de reacción, la presencia de alcalinos como agentes dopantes, la presencia de agentes inhibidores de reacción o el peso de catalizador. La optimización de estos parámetros permite efectuar el estudio comparativo de todos los catalizadores.

### 5.2.2 Caracterización de productos de reacción

Durante las reacciones de condensación, se fueron extrayendo diferentes muestras a intervalos de tiempo regulares y se analizaron mediante cromatografía de gases. El detector utilizado fue de tipo FID, y una columna capilar ULTRA2 (15m\*0.32 mm\*0.25  $\mu$ m). Como patrón interno se usó tetradecano. Tanto citral, acetona (95 %), 2-butanona (MEK, 99 %) y pseudoionona se adquirieron en Aldrich y se usaron sin ningún proceso de purificación previo. Además, las muestras de reacción obtenidas se identificaron paralelamente mediante espectrometría de masas cuadrupo-

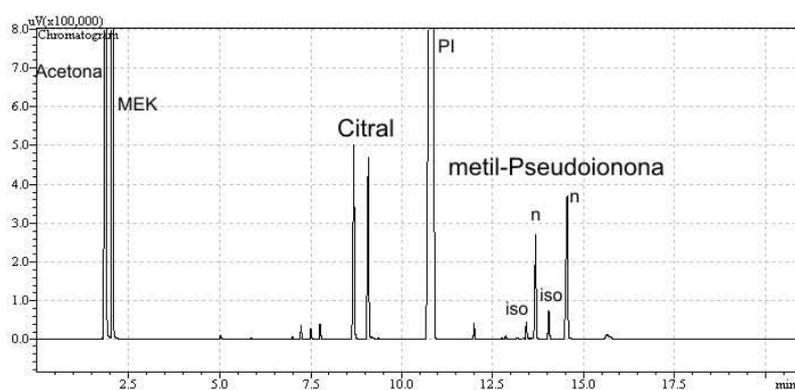
lar (HP5989A).

A continuación se detallan los dos cromatogramas tipo, obtenidos en las reacciones de condensación de citral con acetona o MEK.



**Figura 5.29.** Cromatograma de condensación citral-acetona.

En el cromatograma de condensación de citral y acetona se observan ambos isómeros *cis* (neral) y *trans* (geranial), así como los dos productos obtenidos *cis,trans* y *trans,trans*-pseudoionona.



**Figura 5.30.** Cromatograma de condensación citral-MEK.

Igualmente, se puede observar la formación de los 4 productos de reacción, por el doble ataque del carbanión formado a partir de la MEK en los dos isómeros del citral.

### 5.2.3 Actividad catalítica de los diferentes sólidos

Es conocido que el primer paso en la reacción de condensación aldólica es la abstracción de un protón en el carbono  $\alpha$  de un aldehído/cetona por un centro básico, para generar un enolato reactivo. Este enolato nucleófilo ataca el grupo carbonilo de un sustrato para dar lugar a un intermedio alcóxido. El alcóxido desprotona a una molécula de agua, creando así un hidróxido y un  $\beta$ -hidroxialdehído o aldol. Posteriormente, y dependiendo de la presencia de centros ácidos, se da el proceso de deshidratación del aldol, para genera el aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado.

En este sentido, materiales obtenidos a partir de compuestos de tipo hidrotalcita, los cuales presentan tanto centros básicos de Lewis y de Brønsted, como centros ácidos, son eficientes en este tipo de reacciones. Diferentes pruebas preliminares con HT-as y HT-c, en la reacción de condensación de citral y acetona a 333 K, y con la relación acetona/citral=4.4, no produjeron actividad catalítica durante un periodo de 24 h. HT-as es totalmente inactiva ya que los centros básicos están bloqueados por los aniones,  $\text{CO}_3^{2-}$ . HT-c contiene principalmente centros básicos de Lewis, que acaban siendo inactivos en la reacción, con las condiciones utilizadas. Rao *et al.* encontraron el mismo comportamiento en la reacción de condensación de benzaldehído y acetona a 273 K, para producir el aldol 4-hidroxi,4-fenilbutan-2-ona, determinando muy poca actividad catalítica cuando la hidrotalcita únicamente se somete al proceso de calcinación (58).

Es conocido que tanto las condiciones de reacción (relación acetona/citral, temperatura) como las condiciones de síntesis de hidrotalcitas (relación Mg/Al, pH y temperatura de envejecimiento) pueden influenciar la actividad catalítica de los materiales finales. Así, Noda *et al.* (147) estudiaron estos parámetros, empleando el óxido mixto derivado de una hidrotalcita con relación Mg/Al=4. Con ello obtuvieron conversiones a 398 K, entre un 25 y un 60 %, después de 4 h, con una relación acetona/citral=1, y bajo presión autógena. La selectividad fue del orden del 60-80 %. Como se verá posteriormente, la presencia de alcalino en las hidrotalcitas puede jugar un papel importante en la actividad catalítica. Los trabajos en la literatura no especifican cuál es el contenido en alcalino del material inicial, teniendo en cuenta que un 1 % de Na, puede afectar los resultados de forma importante.

Así, y tal como muestran diferentes autores, las propiedades básicas y en consecuencia, la actividad catalítica de los materiales derivados de hidrotalcita, dependen de varios factores, incluyendo la densidad y fuerza de los centros básicos requeridos para activar al reactivo implicado en la reacción estudiada.

#### 5.2.4 *Influencia del método de rehidratación*

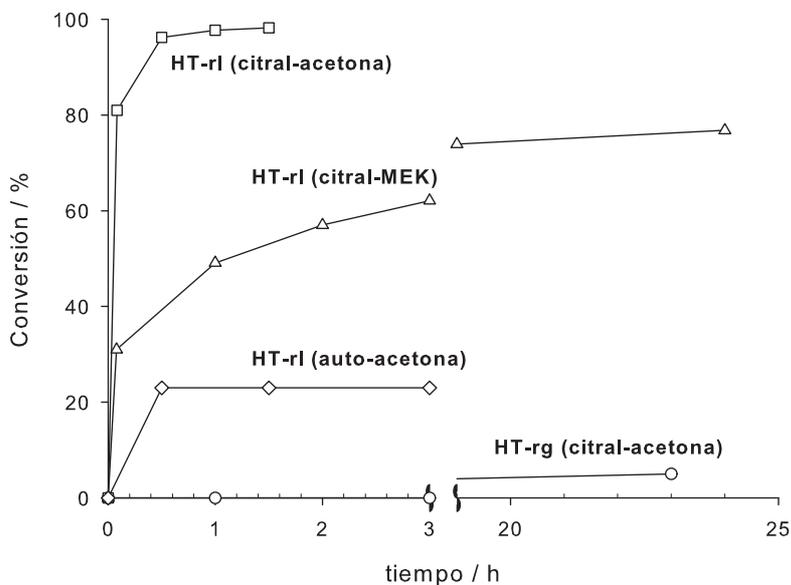
Como se ha comentado en §3.1.5.1, el catalizador Mg/Al-OH<sup>-</sup>, ha sido el más activo en muchas reacciones de condensación, en comparación con el material calcinado (86). Rao *et al.* (58) indicaban que la rehidratación es esencial para poder obtener un catalizador activo en este tipo de reacciones. Existen numerosos ejemplos de reacciones de formación de enlaces C-C, además de la aldolización, en las que es interesante observar la especificidad de los centros OH<sup>-</sup> (centros básicos de Brønsted), en lugar de los O<sup>2-</sup>, incluso si la fuerza básica de estos últimos es mayor (58). En muchos casos, el material descarbonatado o calcinado es prácticamente inactivo en este tipo de reacciones (58; 68; 137).

En este trabajo, la reconstrucción de HT-c lleva a un cierto grado de conversión, cuyo valor depende indiscutiblemente del método de rehidratación empleado. Este hecho está en acuerdo con los datos en la literatura en los que, para la auto-condensación de acetona, la meixnerita obtenida por rehidratación de los óxidos mixtos de Mg-Al, es más activa que el precursor hidroxicarbonato (122). Por tanto, parece ser que los centros básicos OH<sup>-</sup> de Brønsted juegan un papel vital en este tipo de reacciones.

Como se ha mencionado anteriormente, se pueden obtener dos tipos de sólidos de acuerdo a los métodos de rehidratación de hidrotalcitas calcinadas: HT-rl (por inmersión en agua descarbonatada a distintas velocidades de agitación o distinto tiempo) y HT-rg (por contacto con un flujo de argón saturado con vapor de agua a temperatura ambiente).

La figura 5.31 muestra la conversión frente al tiempo de reacción para los catalizadores HT-rg y HT-rl en las reacciones de condensación de citral/acetona, citral/2-butanona (MEK) y auto-condensación de acetona hacia DAA (alcohol diacetona). En las dos primeras reacciones se expresa

la conversión de citral, mientras que la auto-condensación muestra la propia conversión de acetona.



**Figura 5.31.** Conversión vs. tiempo para la reacción citral/acetona, citral/MEK a 333 K, y auto-condensación de acetona a 273 K en hidrotalcitas rehidratadas.

Se utilizó una relación cetona/citral de 4.4, y los principales productos para la reacción de condensación de citral y acetona fueron la *cis,trans*-pseudoionona y la *trans,trans*-pseudoionona. En las condiciones de reacción empleadas, no se observó la presencia de  $\beta$ -hidroxicetona. La selectividad hacia ambos productos PS fue superior al 95 %, observando en algunos casos, la formación de DAA (producto de la propia condensación de acetona). La relación de isómeros obtenidos para la pseudoionona fue en todos los casos del 48 % para el isómero *cis,trans* y del 52% para el *trans,trans*.

La condensación aldólica entre citral y MEK proporcionó los 4 isómeros esperados, debido al doble ataque de los carbaniones de la MEK. En este caso, la selectividad conjunta de los 4 productos fue de prácticamente 100 %, sin observarse productos de auto-condensación de la MEK.

### 5.2.4.1 Resultados catalíticos: fase gas

El procedimiento de rehidratación en fase gas es un factor importante que debe considerarse con atención. En la reacción de condensación aldólica de benzaldehído y acetona, *Rao et al.* (58) encontraron un tiempo óptimo de rehidratación del óxido mixto, hacia 7 h, bajo un flujo de 100 ml·min<sup>-1</sup> de nitrógeno saturado con vapor de agua. *Corma et al.* (134) determinaron el valor óptimo del contenido de agua añadida alrededor del 35 % en peso respecto al catalizador, para la condensación entre benzaldehído y acetofenona, mediante un flujo de vapor de agua de 40 ml·min<sup>-1</sup> durante 18 h. En ambos estudios, la temperatura de calcinación fue de 723 K, la misma que la empleada en este trabajo.

Las condiciones óptimas de activación/rehidratación en fase gas fueron determinadas llevando a cabo la reconstrucción mediante flujo de Ar saturado con agua durante diferentes tiempos de rehidratación (10, 15 y 48 h). Las muestras así rehidratadas consiguieron contener distintas cantidades de agua, como se muestra en la tabla 5.6. El porcentaje de agua añadida fue determinado por el incremento en peso respecto al óxido mixto.

**Tabla 5.6.** Porcentaje de H<sub>2</sub>O en Hidrotalcita rehidratada en fase gas.

Tiempo rehidratación / h	% agua añadida
10	29
15	39.7
48	41

En la reacción de auto-condensación de acetona a 273 K, el mejor resultado obtenido con el catalizador HT-rg fue el que contenía un 39.7 % de agua, generando una conversión hacia DAA del 4.3 % en 1 h y de 8.7 % después de 2.5 h. Estos resultados no están en acuerdo con los anteriormente publicados (23 % de conversión a 273 K en 1 h)(67). Este hecho puede explicarse por la menor área superficial conseguida bajo nuestras condiciones de rehidratación en fase gas (15 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>). Además, recientes resultados en hidrotalcitas rehidratadas en fase gas, han mostrado que la presencia de cationes metálicos alcalinos (sodio), retenidos durante la síntesis de la

hidrotalcita, puede mejorar la actividad catalítica (148). En nuestro caso, el contenido de Na de la hidrotalcita sintetizada HT-as es de 0.04 %. El efecto de la presencia de alcalinos en la actividad catalítica queda reflejada en la sección §5.2.8.

En la reacción de condensación de citral/MEK, no se detectó actividad catalítica cuando la reacción se llevó a cabo en presencia de catalizadores rehidratados en fase gas, después de 24 h. En la reacción de condensación de citral/acetona a 333 K, únicamente se obtuvieron conversiones de citral alrededor de 4.5, 5 y 3.6 %, incluso después de un periodo de reacción de 23 h, usando HT-rg con las cantidades de agua de 29, 39.7 y 41 %, respectivamente.

#### 5.2.4.2 Resultados catalíticos: fase líquida

En contraste con los resultados obtenidos mediante HT-rg, usando la muestra HT-rl, con una relación acetona/citral relativamente baja de 4.4, la conversión de citral a 333 K fue del 81 % en solo 5 minutos, tal como se observa en la figura 5.31.

La caracterización estructural de las muestras indicaba un mayor grado de reconstrucción en HT-rg, lo que en principio debería favorecer la actividad catalítica por creación de grupos  $\text{OH}^-$ . Sin embargo, este comportamiento indica que existe una dramática diferencia en las propiedades catalíticas de HT-rg y HT-rl. Diferencias similares se han observado también entre HT-rg y HT-rl en las reacciones de condensación de citral/MEK y auto-condensación de acetona. La conversión de citral en la reacción citral/MEK fue del 62 % después de un periodo de 3 h, como se muestra en la figura 5.31, usando HT-rl como catalizador. Comparando la reacción entre citral/acetona y citral/MEK, se observa que el ataque de la MEK es más lento que el de la acetona hacia la molécula de citral. Este hecho se atribuye a la diferencia en acidez del hidrógeno en posición  $\alpha$  respecto al carbonilo, de ambas moléculas, siendo además, la MEK más voluminosa.

En la auto-condensación de acetona usando HT-rl como catalizador, el equilibrio termodinámico a 273 K de acetona hacia DAA, correspondiente al 23 % de conversión (178), se consiguió en menos de 0.5 h. Se puede

comprobar por tanto, la diferencia en la utilización de ambos catalizadores HT-rg y HT-rl, en cuanto a la actividad catalítica detectada. La tabla 5.7 muestra la velocidad de reacción para HT-rg y los diferentes catalizadores HT-rl, usados en las reacciones de condensación a  $T=333$  K.

**Tabla 5.7.** *Velocidades de reacción  $r_0$  y conversión de citral a 1 h para la condensación de citral/cetona en HT-rl y HT-rg a 333 K.*

Muestra	Cetona	Velocidad inicial <sup>[a]</sup> / $\text{mmol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	Conversión citral / %
HT-rg	acetona	$6.8\cdot 10^{-3}$	1
HT-rl	acetona	6.65	97.7
HT-rl <sub>100</sub>	acetona	5.01	83.2
HT-rl <sub>700-A</sub>	acetona	7.29	99.2
HT-rl <sub>700-B</sub>	acetona	7.68	99.9
HT-rl	MEK	2.54	49.1

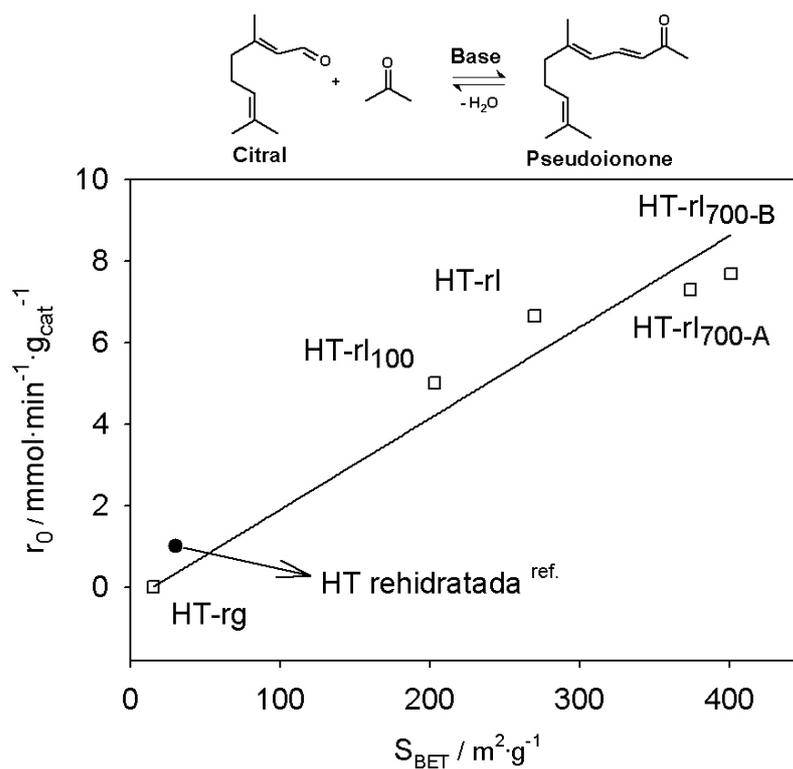
<sup>[a]</sup> Determinada a los 5 minutos de reacción

La muestra HT-rg presenta una actividad bastante inapreciable a 1 h de reacción, y únicamente un 5 % de conversión es observada después de 23 h. Además, los datos muestran el efecto beneficioso de la agitación mecánica durante el proceso de rehidratación. El aumento de área superficial de las muestras produce también un aumento de la actividad catalítica (ver tabla 4.4 en §4.2.3). Estos resultados confirman que las muestras HT-rl son más activas que HT-rg, explicándose por un lado, por la mayor cantidad de centros básicos accesibles, como se ha mostrado previamente en §5.1.2. Por otro lado, centros de mayor fuerza básica deberían estar presentes en HT-rl, aunque los resultados por TPD de  $\text{CO}_2$  no aclaran este comportamiento. Además, la reacción de condensación entre citral/MEK ocurre sólo con muestras rehidratadas en fase líquida, por lo que la accesibilidad de los centros parece tener un mayor peso en las diferencias detectadas entre HT-rg y HT-rl.

Las elevadas áreas superficiales de las muestras rehidratadas en fase líquida y la formación de láminas más finas, genera automáticamente una

mayor cantidad de  $\text{OH}^-$  expuestos, y particularmente, los que están situados en los bordes de las láminas, que son los más accesibles. Como se ha comentado a lo largo de este trabajo, la limitada difusión de los reactivos en el espacio interlaminar de hidrotalcitas reconstruidas, fue originalmente propuesto por Roelofs *et al.* (130) (ver §5.1.2.1), sugiriendo que únicamente el 5 % de hidroxilos era activo para llevar a cabo la reacción de condensación de citral y acetona.

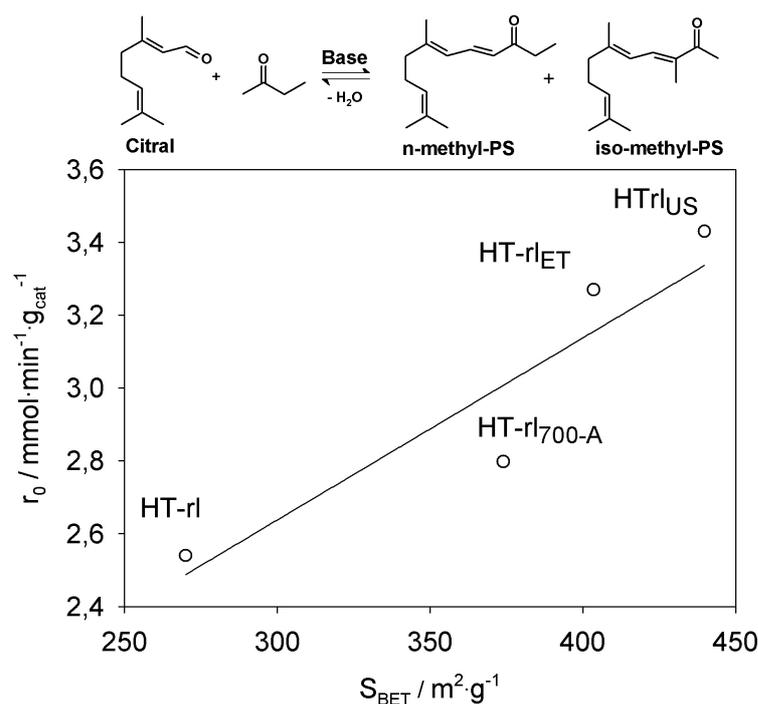
En este trabajo se han minimizado estas limitaciones de difusión, mediante la síntesis y estabilización de nanoláminas (179). Esto significa que la formación de láminas más pequeñas, mediante el uso de elevada agitación mecánica o ultrasonidos, produce una mayor área superficial, y por tanto una mayor accesibilidad hacia los centros básicos.



**Figura 5.32.** Velocidad inicial vs. área BET de HT rehidratadas en la condensación de citral y acetona. ref. corresponde a (134).

En la condensación de citral y acetona, la rehidratación en fase líquida

proporciona catalizadores muy bien exfoliados o desagregados, ya sea por el aumento de la velocidad de agitación, o por el tiempo de rehidratación. Ver figura 5.32. Como se puede observar, existe una correlación lineal entre las velocidades iniciales obtenidas y el área BET de los materiales rehidratados. Las velocidades iniciales en la reacción de condensación de citral y acetona, usando los distintos materiales rehidratados en fase líquida, varían entre 5 y 8  $\text{mmol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ . Estos valores son superiores a la actividad catalítica publicada hasta el momento, con una velocidad inicial de 1  $\text{mmol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  (134; 140). En la figura 5.32, este valor queda representado por el símbolo  $\bullet$ , correspondiente a una hidrotalcita de Mg-Al calcinada a 723 K, y rehidratada por adición directa de unas gotas de agua descarbonatada (cantidad equivalente al 36 % en peso del sólido), a temperatura ambiente. Además, el área BET de esta muestra (30  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) (134) se ajusta bien con la correlación determinada.



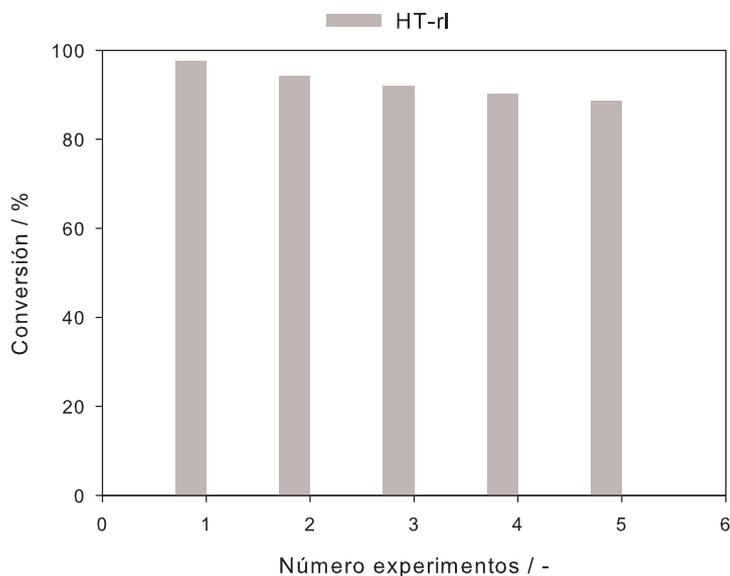
**Figura 5.33.** Velocidad inicial vs. área BET de HT rehidratadas en la condensación de citral y MEK.

La condensación aldólica de citral y MEK es algo más lenta en todos los casos, respecto a la condensación de citral y acetona, como se ha comen-

tado anteriormente. Sin embargo, se observa una mejora en la actividad catalítica cuando se aumenta la velocidad de agitación mecánica o se usa el equipo de ultrasonidos durante el proceso de rehidratación (ver figura 5.33). La muestra nombrada como HT-rl<sub>ET</sub>, consiste en un óxido mixto derivado de hidrotalcita, rehidratado a 700 rpm en una mezcla agua/etanol con relación 1/1. En este caso, la velocidad inicial de reacción también mejora, ya que se da la reconstrucción por la presencia de agua, y el etanol reemplaza el agua de los poros. Este fenómeno se debe a la menor tensión superficial del etanol, que reduce las fuerzas capilares entre los agregados de láminas, y por tanto, preserva el área superficial (65).

#### *Reutilización de HT-rl*

La reutilización del catalizador se ha investigado en el material HT-rl, en la condensación de citral y acetona (acetona/citral=4.4), a 333 K. Al final de la reacción, los experimentos de reutilización se llevaron a cabo por decantación del catalizador, y la mezcla de productos se extrajo mediante una jeringa, dejando el catalizador en la menor cantidad posible de líquido. Finalmente, se añadió una nueva carga de reactivos.



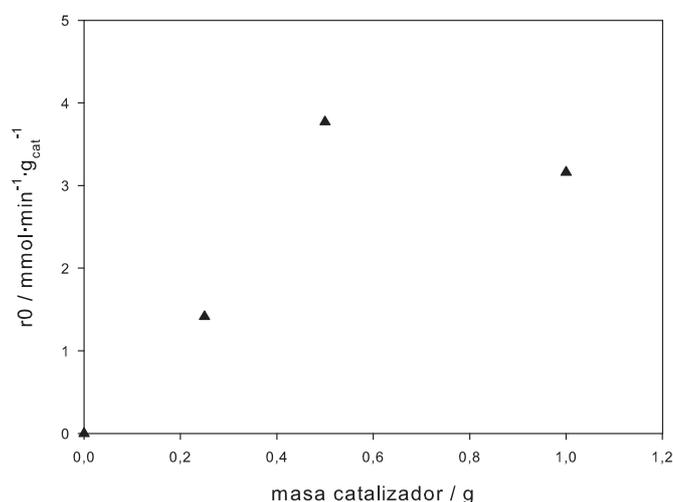
**Figura 5.34.** *Reutilización de HT-rl.*

La figura 5.34 muestra la conversión de citral a 1 h de reacción, para

los experimentos consecutivos llevados a cabo en estas condiciones. Como se puede observar, la situación es prácticamente similar después de los 2 primeros experimentos (conversión superior al 93 % de citral), con poco cambio de actividad, aunque se observa una pérdida clara de actividad a partir del quinto experimento.

### 5.2.5 Influencia de la masa de catalizador

Para determinar la presencia de problemas de difusión de los reactivos, se estudió la influencia de la masa de catalizador a 303 K en la misma reacción de condensación. La figura 5.35 muestra la velocidad de reacción respecto a la cantidad de catalizador HT-rl.



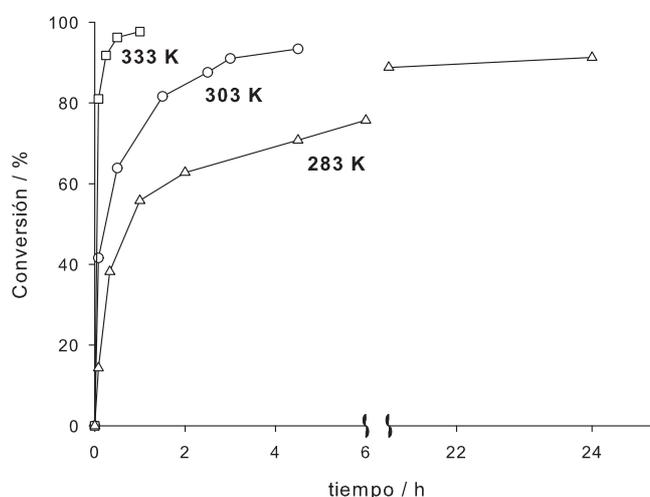
**Figura 5.35.** Influencia de la masa de catalizador HT-rl en la velocidad inicial, (acetona/citral=4.4, 303 K).

La reacción no tiene lugar sin la presencia de catalizador. A medida que la cantidad de catalizador aumenta, se observa un aumento lineal de la velocidad inicial de la reacción hasta 0.5 g. Usando 1 g de material, la velocidad inicial decrece. Este efecto puede explicarse por problemas de difusión, que limitan la accesibilidad de los reactivos a los centros activos.

### 5.2.6 Influencia de la temperatura de reacción

La mayoría de reacciones químicas presentan una marcada dependencia con la temperatura, aunque el comportamiento no es siempre el mismo.

Generalmente, el aumento de temperatura se traduce en una aceleración de la reacción, de distinta magnitud según el caso. En otras reacciones, el aumento de temperatura no afecta a la velocidad de reacción, o incluso provoca comportamientos más complejos. Los resultados previos para este tipo de reacciones muestran que el citral queda fuertemente adsorbido sobre la superficie del catalizador, cuando se trabaja a bajas temperaturas (146). Esto indica que se necesitan temperaturas del orden de 333 K para evitar la adsorción indeseable que conlleva a la reducción de la actividad catalítica.

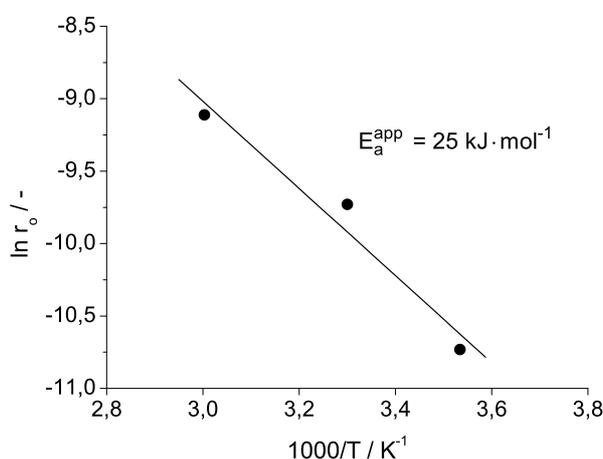


**Figura 5.36.** Conversión de citral en la condensación de citral/acetona a distintas temperaturas, con el catalizador HT-rl (acetona/citral=4.4).

En este trabajo, la reacción de condensación de citral y acetona se ha efectuado a distintas temperaturas, 283, 303 y 333 K, manteniendo los demás parámetros constantes. El catalizador empleado para detectar la influencia de la temperatura fue HT-rl. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 5.36. Como se esperaba, la reacción tiene lugar con más rapidez en función de la temperatura. Sin embargo, hemos limitado el estudio a temperaturas de 333 K, para poder comparar con los resultados en la literatura. La figura muestra que son necesarias alrededor de 24 h para conseguir una conversión de citral del 91 % a 283 K, mientras que a 333 K, la conversión es del 96 % en sólo 30 minutos. No se observaron cambios en la selectividad hacia pseudoionona, en las distintas temperaturas estudiadas.

Para muchas reacciones elementales, y en un cierto intervalo de temperatura, se observa que una representación gráfica del logaritmo de la constante de velocidad frente al inverso de la temperatura es aproximadamente lineal. A partir de las medidas experimentales de constantes de velocidad a distintas temperaturas, es posible obtener un valor de la energía de activación aparente de la reacción. A partir de la ecuación 5.2 y del pendiente en la gráfica de Arrhenius mostrado en la figura 5.37, se obtiene un valor de energía de activación aparente de  $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (5.2)$$



**Figura 5.37.** Gráfico de Arrhenius en la condensación citral/acetona.

Este valor de  $E_a$  bajo puede deberse a la fuerte adsorción de los reactivos en la superficie del catalizador.

### 5.2.7 Correlación estructura-actividad

Considerando las muestras rehidratadas en fase gas HT-rg o en fase líquida HT-rl, y el hecho que HT-rl presenta aproximadamente 18 veces mayor área superficial que HT-rg (Tabla 4.4), se puede concluir una mayor accesibilidad en las muestras rehidratadas en fase líquida. Considerando los resultados de TPD de  $\text{CO}_2$  (ver §5.1.2), las diferencias en cuanto a basicidad no se explican por los distintos valores de área BET de ambos materiales. El valor

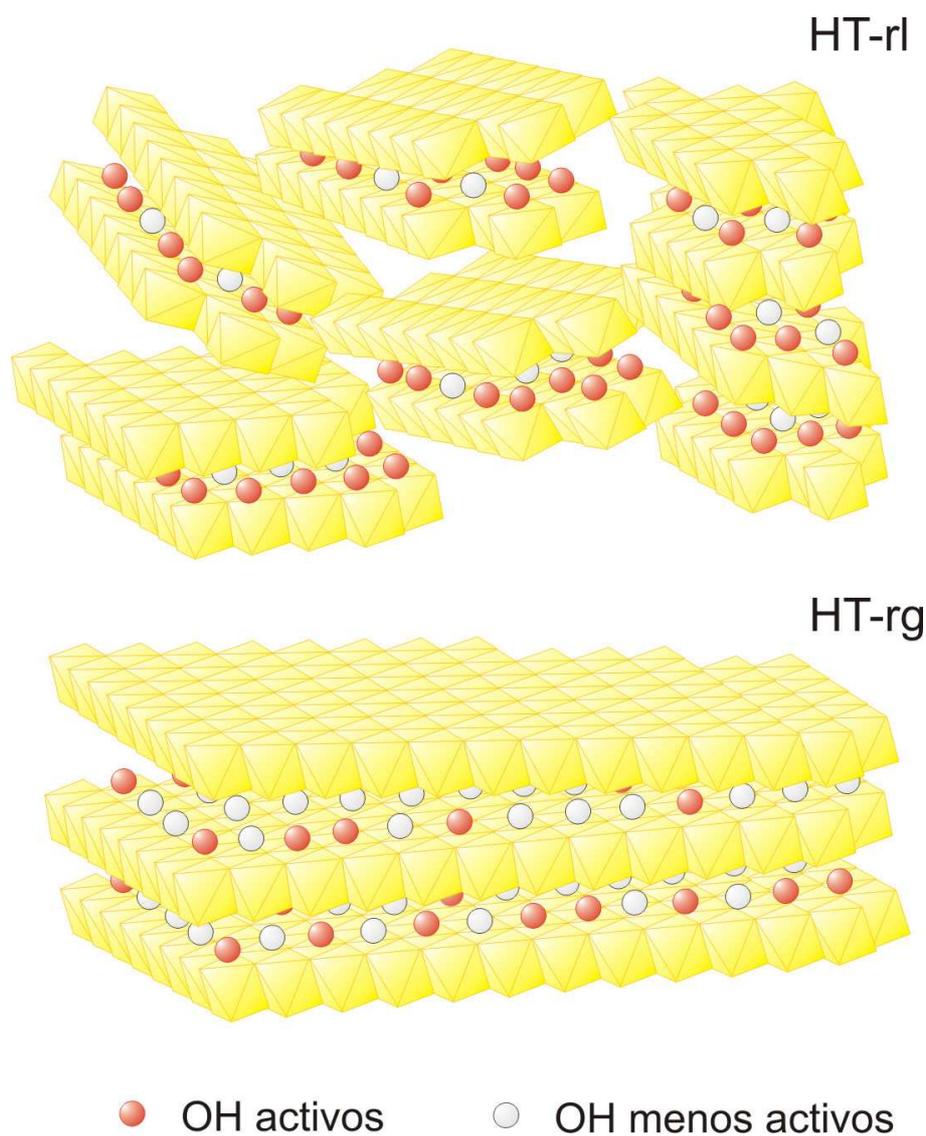
mayor de área BET de HT-rl supondría una de las evidencias elementales, en las que solamente los bordes de las láminas son operativos, y por tanto, serían los centros activos en reacciones de condensación. Parece ser que el pequeño tamaño de cristal es el factor director en la actividad de estas reacciones. De acuerdo con estos resultados, la figura 5.38 muestra la estructura representativa destacando las principales diferencias entre HT-rg y HT-rl (180).

En este trabajo se ha profundizado en mayor extensión y se ha optimizado el proceso de rehidratación, primero mediante el envejecimiento a temperatura ambiente (lo cual produce menores tamaños de cristal), y posteriormente, mediante la rehidratación en fase líquida. En consecuencia, se han obtenido mayores áreas BET en HT-rl (e incluso superiores dependiendo de la variación de tiempo y velocidad de agitación), permitiendo un menor tamaño en las láminas, así como la formación de láminas más finas por desagregación de partículas, como se demuestra por microscopía y adsorción de  $N_2$ .

Estos resultados confirman que únicamente los grupos hidroxilo situados en los bordes de las láminas, o concretamente en las entradas de los espacios interlaminares, son los principales responsables de la actividad catalítica detectada. Además, la formación de láminas más pequeñas incrementa el número de  $OH^-$  cerca de estos bordes. Esto lleva a un dramático desuso de los centros activos en el espacio interlaminar. La regeneración en fase líquida conduce a catalizadores con elevadas áreas superficiales y láminas más finas, comparado con el proceso de rehidratación en fase gas. La naturaleza de los centros básicos no parece depender de las condiciones de rehidratación, como se puede evidenciar por TPD con distintas moléculas sonda. La técnica de TPD de  $CO_2$  no consigue explicar las diferencias de actividad ya que la fuerza de los grupos  $OH^-$  es similar, aunque no todos los  $OH^-$  sean detectados por el  $CO_2$ .

Por tanto, se ha establecido un método simple y económico para superar la limitada accesibilidad de los grupos  $OH^-$  en el espacio interlaminar, mediante la reconstrucción de hidrotalcitas calcinadas en fase líquida, usando elevadas velocidades de agitación o ultrasonidos. Estos protocolos llevan

hacia materiales con áreas BET de hasta  $440 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , debido al elevado grado de exfoliación o desagregación de las partículas de hidrotalcita. La correlación lineal entre el área superficial de las hidrotalcitas rehidratadas y la actividad catalítica (§5.2.4.2) es útil para predecir actividades iniciales en este tipo de materiales, conociendo su área BET. Algunos de estos materiales muestran una mayor actividad, cercana a un orden de magnitud superior, que los sistemas catalíticos publicados hasta el momento.



**Figura 5.38.** Representación esquemática de partículas reconstruidas en HT-rg y HT-rl, basado en la caracterización físico-química.

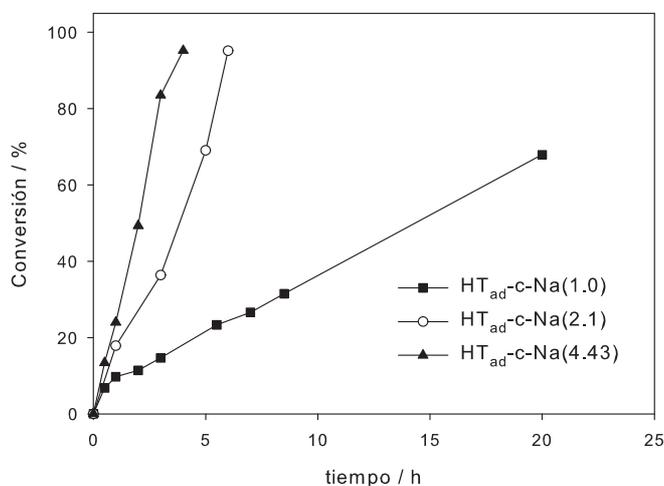
### 5.2.8 Influencia de la presencia de alcalinos

Los materiales que presentan ciertas cantidades de alcalino, ya sea por adición mediante impregnación o como residuo remanente durante el lavado de la hidrotalcita, fueron probados en la reacción de condensación de citral y acetona. La temperatura de reacción fue de 333 K y la relación acetona/citral=4.4. El producto de reacción fue la pseudoionona (*cis,trans* y *trans,trans*) con una selectividad superior al 95 %.

La reacción de condensación se llevó a cabo con las muestras previamente dopadas y calcinadas, así como las dopadas y posteriormente rehidratadas únicamente en fase gas.

#### Hidrotalcitas con Sodio

En la figura 5.39 se muestra la actividad catalítica de las muestras impregnadas con NaOH, y previamente calcinadas, en la reacción de condensación de citral y acetona.

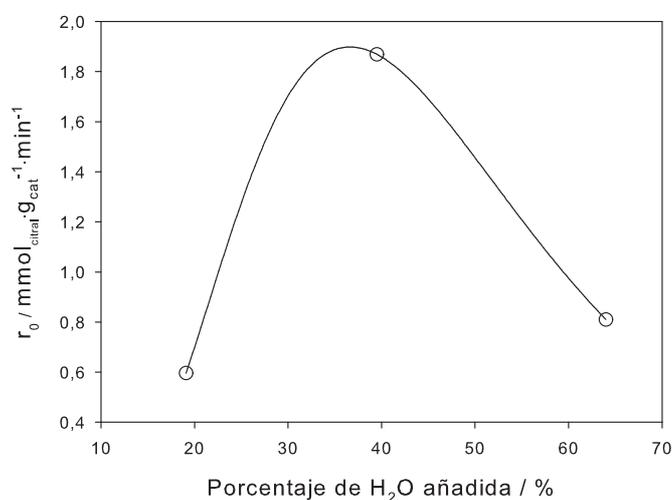


**Figura 5.39.** Influencia de la cantidad de Na en HT calcinadas en la condensación de citral-acetona a 333 K.

Como se puede observar, la presencia de alcalino conlleva un aumento de la actividad catalítica, a medida que aumenta la cantidad de sodio. Así, en la muestra HT<sub>ad</sub>-rg-Na(1.0), la conversión fue del 68 % después de 20 h, mientras que en la muestra HT<sub>ad</sub>-rg-Na(4.43), la conversión fue

prácticamente total, a las 4 h de reacción. Este comportamiento está en acuerdo con otros resultados publicados, en los que la adición de alcalinos en MgO aumenta el número de centros básicos (172; 181), y por tanto, su actividad catalítica.

Las muestras dopadas y calcinadas fueron reconstruidas según el procedimiento de rehidratación en fase gas. Las condiciones óptimas de rehidratación se determinaron en la muestra HT-rg-Na(4.9), al igual que en la muestra HT-rg (ver §5.2.4.1), poniendo en contacto el sólido calcinado, con un flujo de argón saturado con agua, durante 10, 15 y 48 h, al mismo flujo de  $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . En este caso, la cantidad de agua añadida en estos tres casos fue de 19, 39.5 y 64 %, respectivamente. En acuerdo con los resultados de Climent *et al.* (131), la velocidad de reacción fue máxima cuando la muestra calcinada se sometió al flujo saturado durante 15 h, lo que corresponde al porcentaje de agua alrededor del 39 %. Este resultado se observa en la figura 5.40 para la condensación de citral y acetona a 333 K.



**Figura 5.40.** Variación de  $r_0$  en función del contenido de agua en HT-rg-Na(4.9).

Por este motivo, todas las muestras dopadas con distintas cantidades de alcalino, se rehidrataron durante 15 h, para obtener en todos los casos una cantidad de agua añadida correspondiente al 39 %, aproximadamente.

La tabla 5.8 muestra la velocidad inicial y los grados de conversión a 1 h de reacción, para los distintos catalizadores. A medida que el contenido de Na aumenta en el sólido, la actividad catalítica mejora. Así, la presencia de alcalino residual después de la etapa de lavado permitió aumentar la actividad de forma considerable. En menos de 1 h se consiguió un nivel de conversión del 20 y del 81 % en las muestras HT-rg-Na(1.1) y HT-rg-Na(4.9), respectivamente.

**Tabla 5.8.** Velocidades de reacción  $r_0$  y conversión a 1 h para la condensación de citral/acetona a 333 K, en muestras dopadas.

Muestra	Velocidad inicial <sup>[a]</sup> / mmol·min <sup>-1</sup> ·g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	Conversión citral / %
HT-rg	6.8·10 <sup>-3</sup>	1
HT-rg-Na(1.1)	0.15	20
HT-rg-Na(4.9)	1.87	90.7
HT <sub>ad</sub> -rg-Na(0.5)	0.05	6.4
HT <sub>ad</sub> -rg-Na(1.0)	0.10	16.8
HT <sub>ad</sub> -rg-Na(2.1) <sup>[b]</sup>	1.72 (1.88) <sup>[c]</sup>	88.6
HT <sub>ad</sub> -rg-Na(4.4)	1.19	91.8
NaOH <sup>[d]</sup>	(0.72)	79.5

<sup>[a]</sup> Determinada a los 15 minutos de reacción,

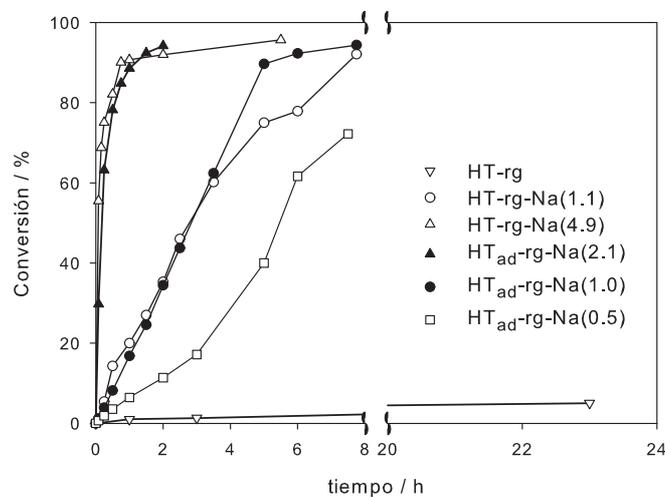
<sup>[b]</sup> 2.1 % de Na corresponde a 0.91 mmol Na, por impregnación con NaOH,

<sup>[c]</sup> Valores entre paréntesis,  $r_0$  expresada como mmol·min<sup>-1</sup>·mmol Na<sup>-1</sup>,

<sup>[d]</sup> Solución acuosa de NaOH, con 1.30 mmol Na.

En los catalizadores obtenidos por impregnación, con diferentes cantidades de Na, la velocidad de reacción también aumentó con el contenido de alcalino. Sin embargo, no se observaron diferencias significativas entre las muestras obtenidas por impregnación o por retención de alcalino durante el procedimiento de síntesis/lavado (ver figura 5.41).

Estos resultados catalíticos se pueden correlacionar con los experimentos de TPD de CO<sub>2</sub> (§5.1.2.2), donde el pico que aparecía a elevadas temperaturas en la figura 5.3(a) aumentaba a medida que la cantidad de Na era mayor. Esto podría explicarse por una mayor cantidad de centros básicos



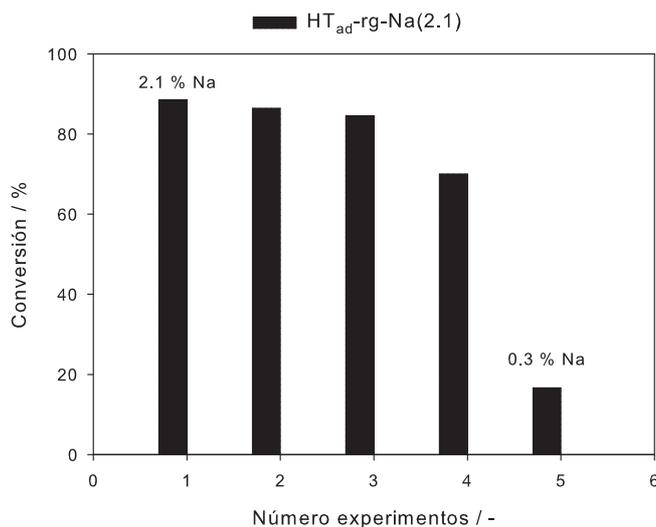
**Figura 5.41.** Influencia de la presencia de alcalino en la actividad catalítica con HT dopadas y rehidratadas.

fuertes, que serían activos en la condensación aldólica.

Para observar la relación entre la adición de alcalino y el carácter básico de la hidrotalcita, se realizó un experimento usando el catalizador homogéneo NaOH (solución acuosa), como se muestra en la tabla 5.8. Así, en la mezcla de reacción se introdujeron 1.30 mmol de NaOH, valor que fue superior a la cantidad de Na en la muestra HT<sub>ad</sub>-rg-Na(2.1) (0.91 mmol Na). La conversión de citral, después de 1 h, fue del 79.5 % usando NaOH, comparado con el 88.6 %, usando la HT dopada. La velocidad inicial de la reacción fue también inferior, usando la solución acuosa de NaOH, en comparación con la hidrotalcita. Aparentemente, la presencia de sodio en la superficie de la hidrotalcita es ligeramente más efectiva en la condensación aldólica, que usando Na como catalizador homogéneo en fase líquida (142).

La figura 5.42 muestra la conversión de citral a 1 h de reacción, en presencia de HT<sub>ad</sub>-rg-Na(2.1), llevando a cabo distintos experimentos consecutivos. La selectividad en todos los experimentos, hacia pseudoionona fue superior al 95 %. Sin embargo, después de los 5 experimentos, se observa una caída importante de actividad, desde un 89 al 16 % de conversión de citral. La pérdida de actividad se debe a la lixiviación de Na del sólido

hacia la mezcla de reacción, a partir de los experimentos sucesivos. En efecto, el sólido pierde aproximadamente un 85 % de la cantidad inicial de Na (desde 2.1 a 0.3 % de Na), después de las cinco pruebas, según los análisis por ICP realizados en el catalizador después de la reacción.



**Figura 5.42.** *Conversión de citral en experimentos sucesivos mediante  $HT_{ad-rg-Na(2.1)}$*

Por tanto, la actividad observada podría atribuirse parcialmente a la catálisis homogénea, producida por la lixiviación de NaOH de la hidrotalcita. Sin embargo, la comparación de  $HT_{ad-rg-Na(2.1)}$ , y el experimento llevado a cabo con la solución acuosa de NaOH (con cantidades similares en Na), demuestra que el material dopado heterogéneo es más activo que el catalizador homogéneo. Expresando la velocidad inicial, en ambos casos, según la cantidad de Na presente, da como resultado el valor de 1.88 y 0.72  $\text{mmol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mmol Na}^{-1}$ , usando  $HT_{ad-rg-Na(2.1)}$  y NaOH, respectivamente.

#### *Hidrotalcitas con Litio y Potasio*

Las muestras que contenían aproximadamente un 2 % en peso de alcalino ( $HT_{ad-rg-Li(2.1)}$ ,  $HT_{ad-rg-Na(2.1)}$  y  $HT_{ad-rg-K(2.3)}$ ) mostraron diferente actividad en función del alcalino presente. Así, se consiguieron distintos valores de velocidad inicial, en función del tipo de alcalino presente en el

catalizador (tabla 5.9). Los perfiles de conversión frente al tiempo para los 3 catalizadores, con una cantidad similar de alcalino, se muestran en la figura 5.43.

Los resultados demuestran que  $HT_{ad-rg-Na(2.1)}$  presenta una relativa mayor cantidad de centros básicos fuertes, confiriéndole una mayor actividad. La basicidad se relaciona con la capacidad dadora de electrones y la adición de alcalinos aumenta la concentración en superficie de centros básicos. Esto es así ya que el alcalino aumenta la carga parcial negativa de los aniones oxígeno. El aumento específico del número de centros básicos estaría relacionado con la habilidad electro-dadora del promotor: cuanto mayor es la capacidad como electro-dador, mayor es la generación de centros básicos (172). Aunque se esperaría una mayor actividad en el orden  $K > Na > Li$ , los resultados parecen estar relacionados sobretodo con las superficies específicas de los sólidos (5.5, 9.6 y 4  $m^2 \cdot g^{-1}$ , respectivamente).

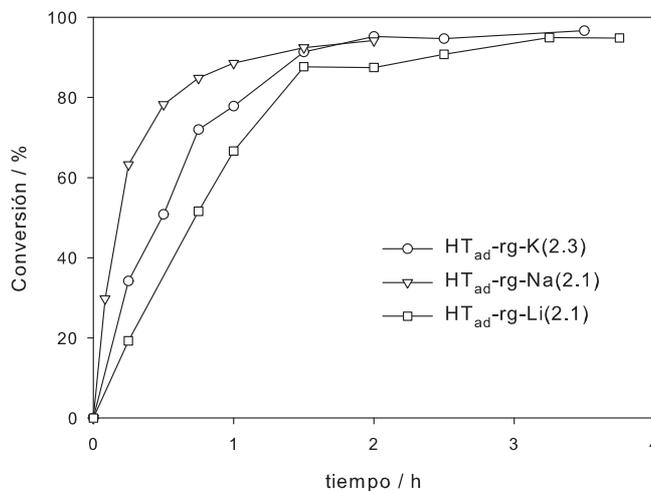
**Tabla 5.9.** *Actividad catalítica mediante Li, Na y K-HT, en la condensación de citral/acetona a 333 K.*

Muestra	Velocidad inicial <sup>[a]</sup> /mmol·min <sup>-1</sup> ·g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>
$HT_{ad-rg-Li(2.1)}$	0.52
$HT_{ad-rg-Na(2.1)}$	1.72
$HT_{ad-rg-K(2.3)}$	0.93

<sup>[a]</sup> Determinada a los 15 minutos de reacción

### 5.2.9 Influencia de la adición de inhibidores

Con los resultados previos obtenidos, se concluyó una mayor accesibilidad en las muestras rehidratadas en fase líquida, dado que los  $OH^-$  situados en los bordes de las láminas son más operativos. Además, la naturaleza y fuerza de los centros básicos no depende de las condiciones de rehidratación empleadas (fase gas o fase líquida), usando distintas moléculas sonda ( $CO_2$ ,  $CH_3CN$  o  $CH_3NO_2$ ), ya que no terminan de explicar las diferencias en la actividad detectada. Mediante la molécula sonda  $CO_2$ , se consiguen

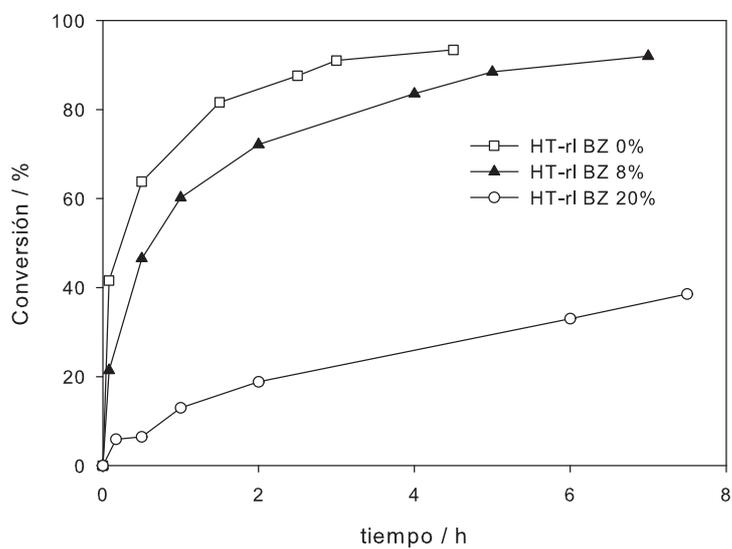


**Figura 5.43.** Influencia del agente dopante en HT rehidratadas.

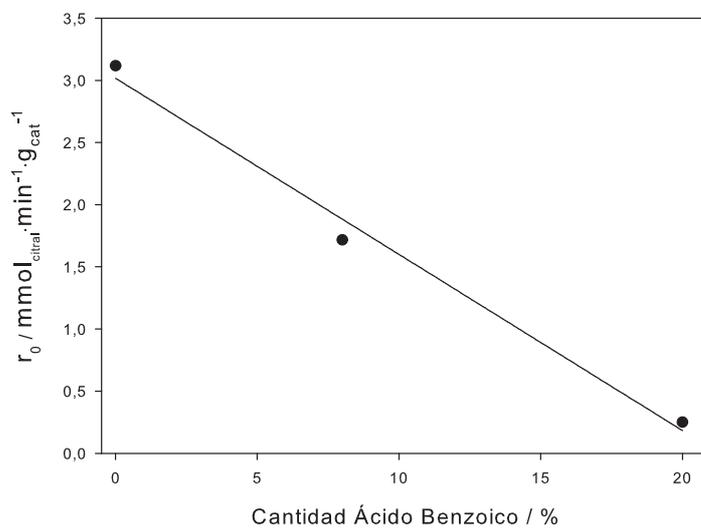
detectar el 28.5 % de los  $\text{OH}^-$  de la hidrotalcita rehidratada en fase líquida.

Con la idea de verificar el posible envenenamiento de estos centros activos, se realizaron experimentos adicionales de rehidratación en fase líquida (de forma similar que en HT-rl). En estos experimentos, se añadieron durante la rehidratación, pequeñas cantidades de ácido benzoico, disuelto en etanol. De este modo, se pretendía enmascarar el efecto de los  $\text{OH}^-$  más activos, que en definitiva són los más accesibles. Las cantidades adicionadas de ácido benzoico, el cual reacciona con los grupos  $\text{OH}^-$ , fueron del orden de 0 (correspondiente a HT-rl), 8 y 20 %, respecto a la cantidad teórica de  $\text{OH}^-$  en HT-rl.

En la figura 5.44, se muestran las curvas de conversión frente al tiempo, para la condensación aldólica de citral y acetona a 303 K, usando los catalizadores que contienen diferentes cantidades de ácido benzoico. Como se puede observar, la presencia de cantidades pequeñas de ácido benzoico inhibe en distinto grado la actividad catalítica de la reacción de condensación. Así, cuando la cantidad adicionada del ácido es del orden del 20 % respecto a la cantidad total de  $\text{OH}^-$ , la actividad se ve reducida de forma significativa, generando una conversión de citral del 39 % a las 8 h de reacción.



**Figura 5.44.** Influencia de la presencia de ácido benzoico en HT-rl (acetona/citral=4.4, 303 K).



**Figura 5.45.** Velocidad inicial vs. % inhibidor.

Representando la actividad inicial frente a las cantidades señaladas, se observa el comportamiento de la figura 5.45, donde la actividad presenta una disminución lineal en función de la cantidad de benzoico adicionada. Por tanto, la actividad se reduce drásticamente cuando la cantidad de ácido benzoico es próxima a la cantidad de  $\text{OH}^-$  accesibles (28.5 %), previamente determinados por TPD de  $\text{CO}_2$ . (ver §5.1.2.1).

### 5.3 Conclusiones

Durante el transcurso de este capítulo se ha demostrado la inactividad de la hidrotalcita de Mg-Al sintetizada, así como del producto derivado por descomposición térmica, en las reacciones modelo de condensación aldólica, en las condiciones de reacción empleadas. Este hecho realza la naturaleza de los centros básicos de Brønsted, como centros activos en la generación de actividad catalítica. Los dos protocolos de rehidratación empleados conducen a diferencias muy significativas en cuanto a morfología, y actividad catalítica. En el capítulo anterior se observaba que la mayoría de técnicas de caracterización (TGA, DRX,  $^{27}\text{Al}$  RMN o FT-IR) demuestran que la rehidratación de HT-rg es más eficiente que la de HT-rl, con el consiguiente mayor grado de reconstrucción de la primera muestra. Por este motivo, se podría pensar en una mayor actividad catalítica de HT-rg en reacciones de condensación aldólica. Sin embargo, HT-rl ha demostrado una mayor actividad que HT-rg. Esto indica que el método de rehidratación es un paso crucial en la activación de la hidrotalcita calcinada.

La rehidratación en fase gas conduce a materiales finales con una baja área superficial, reduciendo extremadamente, el número de centros activos expuestos, y por tanto, la accesibilidad de los mismos. El área superficial de la muestra HT-rl depende del tiempo de rehidratación o la velocidad de agitación, generando así materiales con áreas de aproximadamente 13 y 26 veces mayor superficie que en HT-rg. Nuestros resultados confirman que sólo los grupos hidroxilo en los bordes de las láminas son los principales responsables de la actividad observada. Por tanto, se ha establecido un método económico y simple para superar la limitada accesibilidad de los grupos  $\text{OH}^-$ , usando elevadas velocidades de agitación o ultrasonidos durante la rehidratación, lo cual da lugar a un elevado grado de desagregación

de los cristalitas.

Estos métodos conllevan una mayor cantidad de centros básicos expuestos a las moléculas de reactivo, y por tanto, una mayor actividad, debido a las elevadas áreas superficiales de hasta  $440 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Los experimentos de TPD de  $\text{CO}_2$  muestran que existe el doble de centros accesibles (detectados mediante  $\text{CO}_2$ ) en HT-rl respecto a HT-rg. Sin embargo, la naturaleza de los centros básicos no depende de las condiciones de rehidratación, como se ha podido evidenciar por experimentos de TPD, usando diferentes moléculas sonda.

La correlación lineal entre el área superficial y la actividad catalítica de la reacción de condensación de citral-acetona o citral-MEK, es bien útil para predecir la actividad inicial de hidrotalcitas rehidratadas, conociendo su área BET. Algunos de los materiales estudiados muestran actividades de un orden de magnitud superior que los sistemas catalíticos empleados en la literatura, en el mismo tipo de reacción.

Se puede concluir que la fuerte diferencia en áreas superficiales de las muestras rehidratadas, el número de centros básicos, y su accesibilidad, son los factores principales para mejorar la actividad catalítica de este tipo de reacciones. Esto proporciona una aproximación para la preparación de catalizadores activos en reacciones de condensación aldólica, y en general, para mejorar la actividad catalítica de las hidrotalcitas, controlando el proceso de rehidratación.

La actividad catalítica de óxidos mixtos derivados de hidrotalcita, reconstruidos en fase gas, puede modificarse por la presencia de metales alcalinos. La muestra libre de alcalino no presenta prácticamente actividad. En presencia de alcalino, dependiendo de la naturaleza del mismo o de su cantidad, la actividad catalítica mejora de forma significativa. El alcalino se ha incorporado en el material por impregnación, o como residuo durante la etapa de lavado del material sintetizado. Desde un punto de vista práctico, este tipo de materiales se ven sometidos a lixiviación del alcalino hacia el medio de reacción, después de varios experimentos de actividad consecutivos.



## *Capítulo 6*

# *Condensación aldólica: canfolenal-MEK*

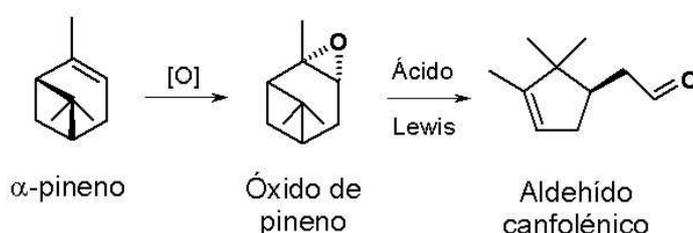
El continuo interés en el desarrollo de productos adecuados para su uso en el ámbito de la perfumería y de fragancias, es indispensable para los requerimientos desarrollados en la conocida química verde. El aceite de madera de sándalo es uno de los aceites más utilizados en perfumería y por su limitada producción, es muy valioso. Este aceite consiste en el 3-metil-5-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)-2-pentanol, obtenido por reducción de la cetona correspondiente. A su vez, esta cetona se obtiene por condensación aldólica entre aldehído canfolénico (canfolenal) y MEK.

En este capítulo, se han aplicado los materiales de tipo hidrotalcita en la reacción de condensación de canfolenal y metiletilcetona (MEK), como alternativa a las soluciones acuosas de NaOH. En capítulos previos se ha mostrado que las hidrotalcitas rehidratadas son materiales particularmente activos para las reacciones de condensación aldólica. La utilización de los mismos en reacciones modelo permite comparar la actividad catalítica y obtener información de los requerimientos relacionados con la basicidad adecuada a cada reacción. Para ilustrar un ejemplo de aplicación industrial, se han escogido por tanto las hidrotalcitas rehidratadas. Distintos factores pueden afectar a la actividad catalítica y la selectividad hacia los productos, tales como la temperatura de reacción, la relación molar de reactivos, y el grado de rehidratación de los catalizadores. La influencia de la hidrotalcita calcinada/rehidratada en esta reacción no ha sido exami-

nada anteriormente, por lo que se ha correlacionado su actividad con las propiedades determinadas en capítulos previos.

### 6.1 Consideraciones previas

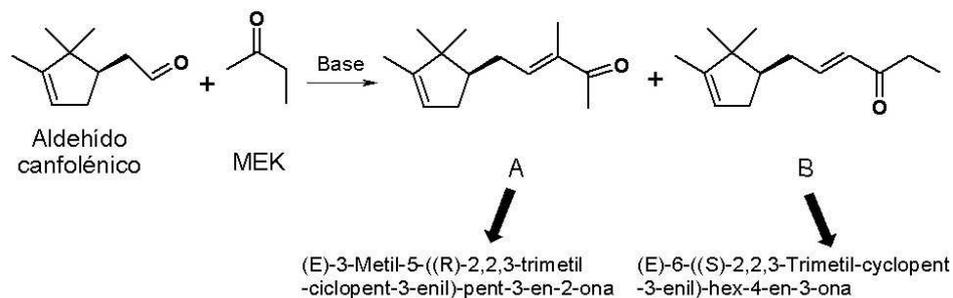
Entre la numerosa cantidad de terpenos, el  $\alpha$ -pineno es uno de los compuestos más importantes para la síntesis de una gran variedad de aromas químicos. El epóxido derivado del mismo, el óxido de  $\alpha$ -pineno puede isomerizar hacia canfolenal (182) (ver figura 6.1).



**Figura 6.1.** Isomerización del óxido de  $\alpha$ -pineno a canfolenal.

Las fragancias de sándalo son productos sintetizados a gran escala en perfumería. El principal intermedio para obtener estas fragancias es el canfolenal. La reacción de condensación aldólica entre canfolenal y MEK produce los precursores orgánicos 3-metil-5-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)pent-3-en-2-ona (**A**) y 6-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)hex-4-en-3-ona (**B**), aplicados en la síntesis de aromas comerciales de sándalo como el Polisantol<sup>®</sup>, y sus derivados 6.2. La producción de **A** es deseada respecto a **B**, dado que el alcohol obtenido por deconjugación y reducción de **A**, presenta un aroma más fuerte que el alcohol derivado de **B**. Sin embargo, la presencia de **B** no afecta de forma significativa a las propiedades del producto final.

En diversas patentes se describe la obtención de cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas, por reacción entre aldehídos y cetonas, usando como catalizador acetato de zinc y temperaturas de entre 373 y 523 K (183). Yoshida *et al.* (184–186) describieron la producción de cicloalcanonas en las mismas condiciones que (183). En concreto, la condensación entre canfolenal y MEK a 453 K generó



**Figura 6.2.** Condensación entre canfolenal y MEK.

un 68 % de producto de condensación. Naipawer *et al.* (187; 188) llevaron a cabo la condensación entre canfolenal y MEK a temperaturas entre 263 y 308 K, con tiempos de reacción entre 24 y 60 h, y usando una disolución acuosa de KOH y metanol. Con ello se obtiene un 85 % teórico del producto **A**, junto con pequeñas cantidades de su isómero **B**.

En general, en la industria se utilizan soluciones acuosas o alcohólicas de hidróxidos alcalinos o alcóxidos. Esta práctica presenta los inconvenientes habituales de corrosión, generación de residuos, y no reutilización del catalizador. Además, la utilización de estas bases implica la existencia de un paso de neutralización con ácido, y lavado de los productos de reacción. Por otro lado, se generan productos de auto-condensación, dando lugar a mezclas de productos, que deben someterse a purificación mediante destilación, lo cual además, puede generar isomerizaciones múltiples. En consecuencia, la sustitución de estas bases por catalizadores heterogéneos es el objetivo para una ruta más ecoeficiente y sostenible, en la producción de productos químicos. En este sentido, en la misma reacción se han utilizado catalizadores del tipo  $\text{TiCl}_3(\text{O}^i\text{Pr})$ , a 343 K, con rendimientos del 72 % a las 3 h de reacción. Los hidróxidos dobles laminares o hidrotalcitas de Mg-Al se han utilizado únicamente en una patente, en la reacción de condensación aldólica entre canfolenal y MEK. Corma *et al.* consiguió obtener una conversión del 100 % después de 1 h de reacción, a 357 K, usando una hidrotalcita (Mg/Al = 3) calcinada (144). Con una relación de reactivos MEK/canfolenal = 10, y una cantidad de catalizador de un 15 %

en peso respecto al total de reactivos (85 % respecto a canfolenal), obtuvo una selectividad hacia la mezcla de isómeros **A** y **B**, del orden del 97 %.

Sin embargo, los parámetros de reacción que influyen en la selectividad entre los isómeros **A** y **B**, y su relación con la naturaleza del catalizador no se han identificado con anterioridad.

## 6.2 *Actividad catalítica*

En esta sección se detallan las condiciones de reacción empleadas durante los experimentos de condensación aldólica entre canfolenal y MEK, así como los resultados preliminares obtenidos. La optimización del proceso puede ser de gran interés para guiar la obtención de los alcoholes derivados del isómero **A**.

### 6.2.1 *Condiciones de operación*

Este trabajo examina la reacción de condensación aldólica entre aldehído canfolénico (canfolenal) y MEK, mediante el uso de materiales de tipo hidrotalcita calcinados y reconstruidos, como catalizadores.

El protocolo experimental en las reacciones de condensación aldólica es el siguiente: en un matraz de 100 ml, equipado con un refrigerante de reflujo y una entrada de argón, se añaden las cantidades deseadas de reactivos de forma simultánea, y el baño se mantiene a la temperatura de reacción deseada. Para la reacción típica entre canfolenal (6 mmol) y MEK, se usaron distintas relaciones MEK/canfolenal (15:1 y 5:1). La mezcla se agitó a la temperatura deseada y se añadieron rápidamente 0.3 g del catalizador (30 % respecto a la cantidad de canfolenal). La reacción se llevó a cabo a distintas temperaturas, en el rango entre 278 y 333 K.

Los catalizadores empleados en esta reacción son los derivados de la hidrotalcita inicial sintetizada HT-as, desarrollados y caracterizados en capítulos previos:

- HT-c
- HT-rl
- HT-rl<sub>US</sub>

Durante la evolución de la reacción, se extrajeron distintas muestras a distintos tiempos, y se analizaron *off-line*, mediante cromatografía de gases (CG).

Además, se han estudiado distintos parámetros que pudieran afectar a la actividad catalítica y selectividad hacia los productos: la temperatura de reacción, el peso de catalizador, la relación de reactivos MEK/canfolenal, y las propiedades de los materiales calcinados/rehidratados.

### 6.2.2 Caracterización de productos de reacción

La reacción de condensación entre canfolenal y MEK se llevó a cabo usando distintas condiciones de reacción, y durante su transcurso, se extrajeron varias muestras y se analizaron mediante cromatografía de gases. El detector utilizado fue de tipo FID, y una columna capilar ULTRA2 (15m\*0.32 mm\*0.25  $\mu$ m). Como patrón interno se usó tetradecano.

El canfolenal fue sintetizado en el laboratorio a partir de óxido de  $\alpha$ -pineno (Aldrich, 97 %), via catálisis homogénea, usando  $ZnI_2$  (182). La MEK (2-butanona) (99 %) se adquirió en Aldrich y se usó sin ningún proceso de purificación previo. Las muestras de reacción obtenidas, conteniendo los productos **A** y **B**, se identificaron paralelamente mediante espectrometría de masas cuadrupolar (HP5989A).

En la figura 6.3 se muestra el cromatograma típico de un análisis por CG de la reacción de condensación entre canfolenal y MEK.

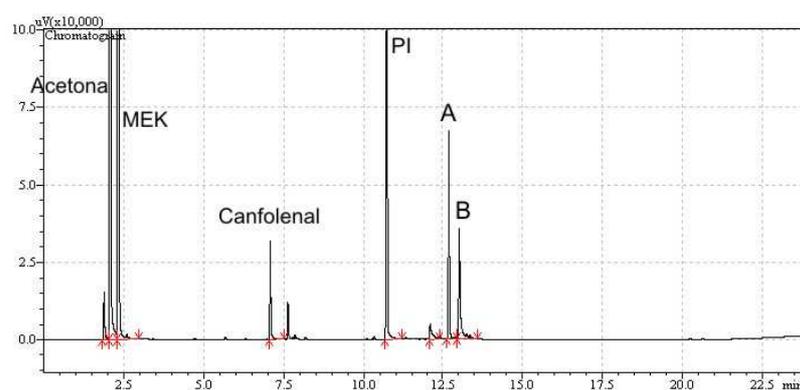
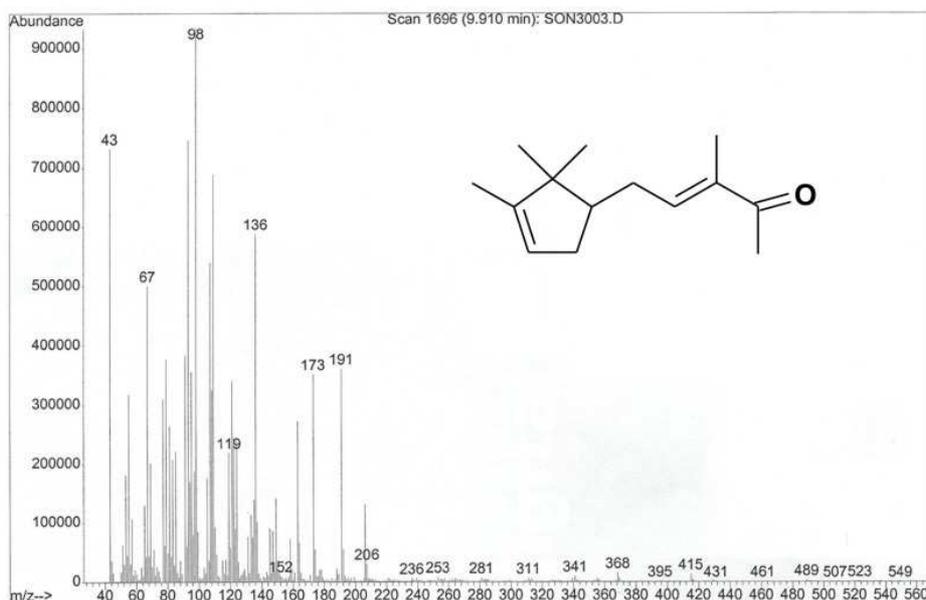


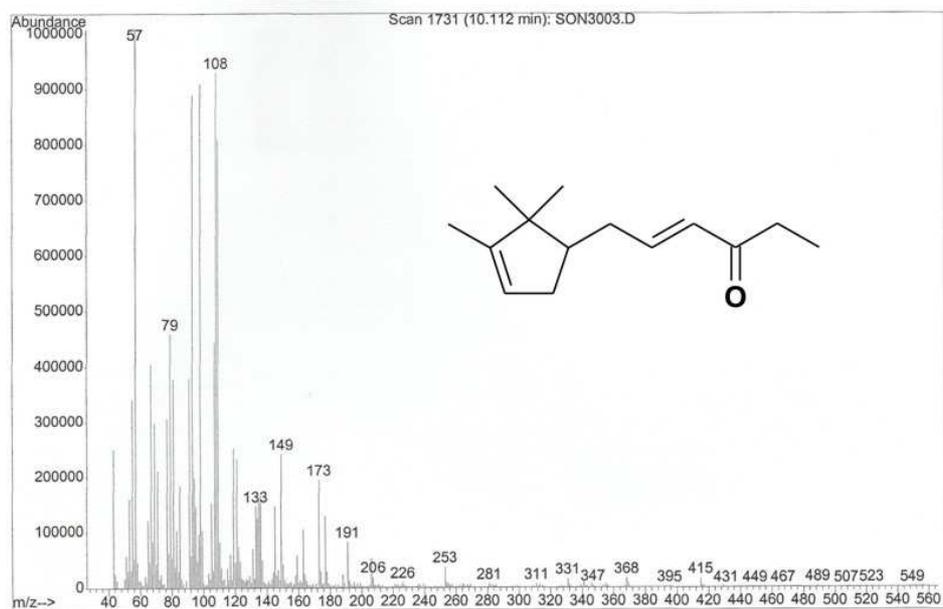
Figura 6.3. Cromatograma de condensación canfolenal-MEK.

En las figuras 6.4 y 6.5 se muestran los espectros de masas de los isómeros **A** y **B** obtenidos, para la identificación de ambos isómeros. Así, los fragmentos principales obtenidos detallan las roturas más probables. La distribución de fragmentaciones de los grupos carbonilo resultan útiles para la identificación de estructuras. La ruta predominante de fragmentación es la rotura en  $\alpha$  del carbonilo, para generar el catión acilio y un radical alquilo (189). Los cationes acilio se forman fácilmente debido a su estabilización por resonancia.

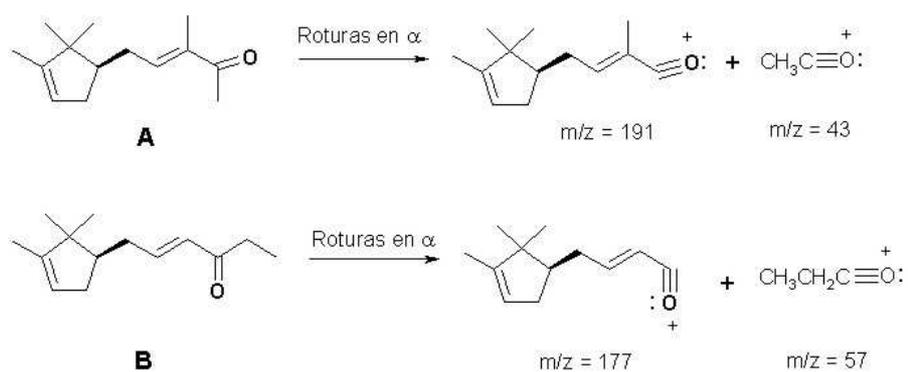


**Figura 6.4.** Espectro de masas de **A**: 3-metil-5-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)pent-3-en-2-ona.

La distinción entre los isómeros **A** y **B** es posible a partir de la rotura en  $\alpha$  al carbonilo, lo cual produce 2 iones acilio para cada uno de ellos. El isómero **A** genera los iones  $m/z=43$  y  $m/z=191$ , mientras que el isómero **B** da lugar al ión  $m/z=57$ . En ambos casos se obtienen otros fragmentos, aunque los decisivos para la identificación son los que se muestran en la figura 6.6.



**Figura 6.5.** Espectro de masas de **B**: 6-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)hex-4-en-3-ona.



**Figura 6.6.** Fragmentación de isómeros en **A** y **B**.

### 6.2.3 Resultados

A continuación se presentan los resultados obtenidos con los distintos catalizadores empleados, así como los parámetros que influyen en la selectividad hacia los productos obtenidos.

#### 6.2.3.1 Influencia de la activación de HT

La actividad catalítica de HT-as, HT-c, HT-rl y HT-rl<sub>US</sub> se obtuvo en la reacción de condensación de canfolenal y MEK a 333 K, con una relación molar MEK/canfolenal = 15, usando un 30 % de catalizador respecto a la cantidad de canfolenal. HT-as no mostró conversión después de un periodo de 24 h.

**Tabla 6.1.** Actividad catalítica en la condensación de canfolenal y MEK<sup>[a]</sup>.

Muestra	$r_0^{[c]} / \text{mmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	Tiempo / h	Conversión <sup>[d]</sup> / %	Selectividad <sup>[e]</sup> / %	
				<b>A</b>	<b>B</b>
HT-as	-	24	0	-	-
HT-c	0.065	20	57	39.8	60.1
HT-rl	1.62	1	70.5	56	44
HT-rl <sup>[b]</sup>	1.11	1	91.4	49.8	50.2
HT-rl <sub>US</sub>	2.06	1	79.4	52	48

<sup>[a]</sup> Condiciones de reacción: 6.6 mmol (canfolenal), 99 mmol (MEK), 333 K, 0.3 g catalizador, <sup>[b]</sup> mismas condiciones usando 0.6 g de catalizador, <sup>[c]</sup> determinada a los 5 min de reacción, <sup>[d]</sup> conversión de canfolenal,

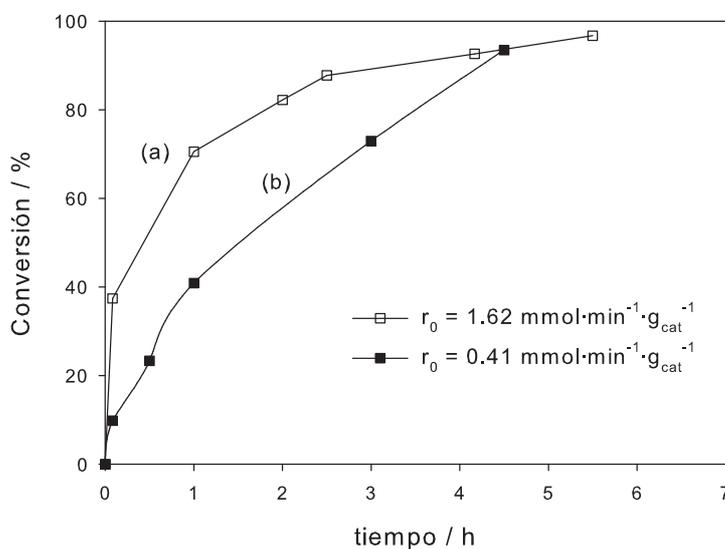
<sup>[e]</sup> (**A**) 3-metil-5-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil) pent-3-en-2-ona, (**B**) 6-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil) hex-4-en-3-ona.

En la tabla 6.1 se muestran los resultados de todas las reacciones. Como se puede observar, la conversión empleando HT-c es considerablemente más baja que para los catalizadores rehidratados y conlleva a una selectividad ligeramente más alta hacia el producto **B** no deseado. Corma *et al.* llevaron a cabo la misma reacción de condensación a 357 K, usando una relación molar MEK/canfolenal = 10, y un 85 % de catalizador respecto al canfolenal (144). En ese caso, el rendimiento hacia la combinación de productos **A** y **B** fue del 97 %, después de 1 h, lo cual es considerablemente distinto respecto a los resultados obtenidos en este trabajo. Esto se explicaría por la mayor cantidad de catalizador utilizado en (144), así como por la mayor temperatura de reacción.

Cuando se utilizaron hidrotalcitas rehidratadas, se consiguieron elevadas actividades a 1 h de reacción. Asimismo, cuando se empleó la hidrotalcita rehidratada mediante ultrasonidos (HT-rl<sub>US</sub>), la velocidad inicial de la reacción fue superior debido a la elevada área superficial ( $440 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) y a la presencia de láminas más finas en el catalizador. Este efecto se ha observado también en la condensación aldólica de citral y acetona, atribuido a la mayor cantidad de  $\text{OH}^-$ , localizados en los bordes de las láminas (§5.2.4.2). Como es de esperar, una mayor relación catalizador/canfolenal aumenta la actividad de la reacción, pero la selectividad se mantiene en equilibrio entre ambos productos. Este hecho se debe a la presencia de una mayor cantidad de centros activos, que favorecen la formación tanto del producto de control termodinámico como del producto de control cinético.

### 6.2.3.2 Influencia de la relación molar inicial de reactivos

La figura 6.7 muestra los resultados obtenidos para dos relaciones MEK/canfolenal diferentes, usando HT-rl como catalizador a 333 K.

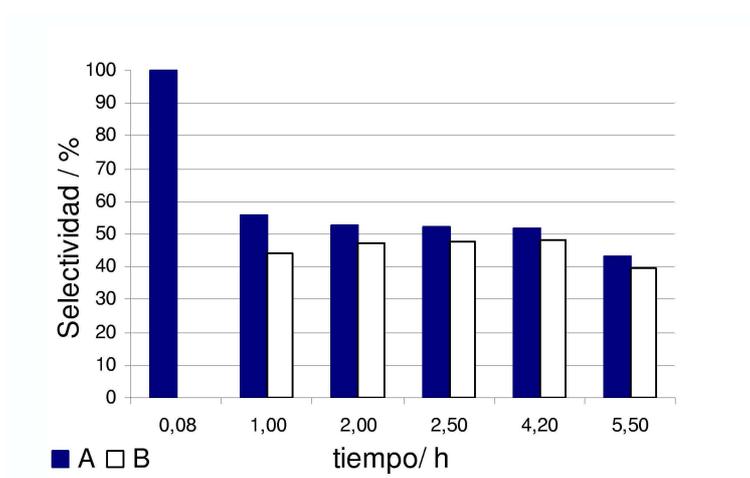


**Figura 6.7.** Influencia relación MEK/canfolenal a 333 K: (a) 15 y (b) 5.

Los dos reactivos se mezclaron simultáneamente antes de la adición del catalizador, en ambos casos. Las dos experiencias realizadas se llevaron

a cabo con las proporciones MEK/canfolenal 15:1 y 5:1. La velocidad de reacción aumenta con la concentración de MEK, como se observa por los valores iniciales de conversión, en la misma figura. Esto nos incitó a trabajar posteriormente, con una relación molar entre reactivos de 15, para obtener una mayor actividad.

Los resultados presentados en las figuras 6.8 y 6.9 concluyen que la presencia de una mayor cantidad de MEK aumenta la producción del isómero ramificado **A**, el cual proviene del ataque del carbanión formado en el grupo etilcetona de la MEK.



**Figura 6.8.** Selectividad vs. tiempo hacia productos con MEK/canfolenal = 15

### 6.2.3.3 Influencia de la temperatura de reacción

La reacción de condensación se llevó a cabo a 278, 298 y 333 K, manteniendo los demás parámetros constantes, con una relación molar MEK/canfolenal = 15. Los resultados se presentan en la figura 6.10, donde se muestra un aumento de la velocidad inicial en función de la temperatura.

En la figura 6.11 se muestran los resultados de selectividad de la reacción llevada a cabo a 298 K. En este caso se observó una conversión de canfolenal del 40 % después de 23 h, aunque la selectividad hacia el isómero ramifi-

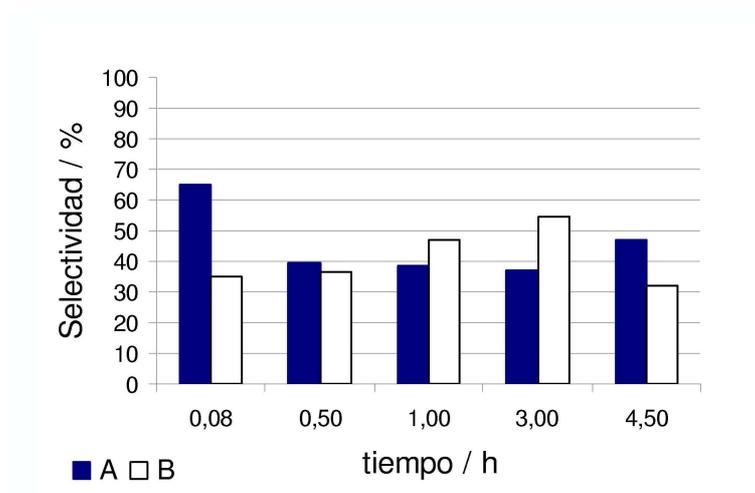


Figura 6.9. Selectividad vs. tiempo hacia productos con MEK/canfolenal = 5

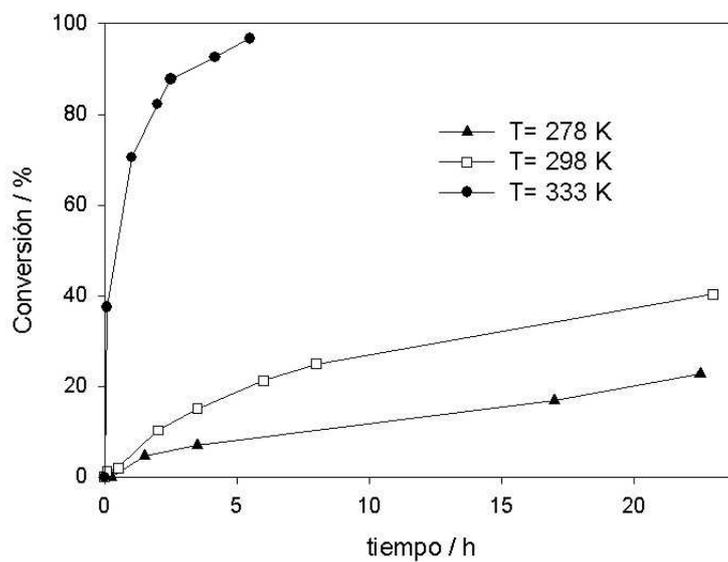


Figura 6.10. Influencia de la temperatura en la condensación MEK-canfolenal

cado **A** fue de un 80 % aproximadamente. Esto significa que el canfolenal reacciona de forma más preferencial con el grupo metileno más reactivo de la MEK que con el metil menos reactivo. Si la reacción se realiza a temperaturas bajas, la producción de **A** está favorecida respecto a **B**.

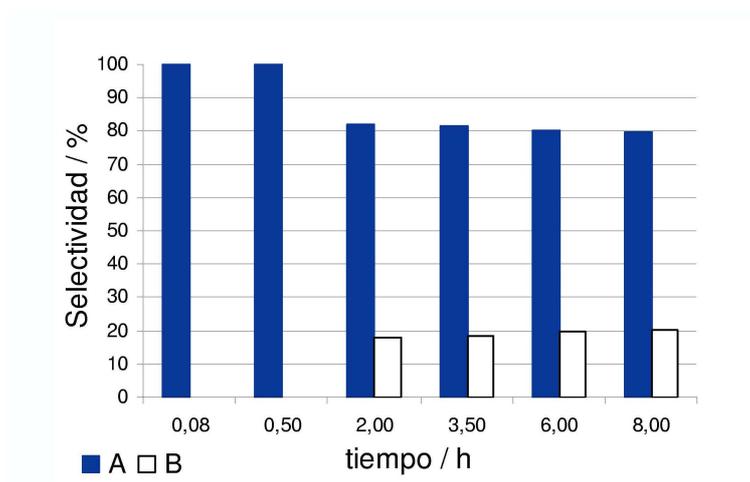


Figura 6.11. Selectividad vs. tiempo hacia productos a  $T = 298 K$

A bajas temperaturas, la formación del carbanión en el grupo metileno, lo cual genera el enolato más sustituido, está termodinámicamente controlada por la regla de Saytzeff, produciendo **A** como principal producto (189). Cuando la temperatura aumenta, la formación del carbanión sobre el grupo metilo está controlada cinéticamente, y en ese caso, favorece también la formación del isómero **B**.

### 6.3 Conclusiones

Las hidrotalcitas de Mg-Al activadas son catalizadores eficientes en la reacción de condensación aldólica entre canfolenal y MEK. La muestra sintetizada es inactiva, contrariamente a lo que ocurre con el sólido obtenido por descomposición térmica, y particularmente, por rehidratación en fase líquida, usando agitación mecánica elevada o ultrasonidos.

Las muestras rehidratadas consisten en nanoláminas muy finas, con una

elevada cantidad de centros básicos accesibles, que son activos en este tipo de reacción. Los resultados obtenidos en esta reacción confirman la elevada actividad de los grupos hidroxilos de Brønsted, presentes en las muestras rehidratadas, comparado con los grupos  $O^{2-}$ , presentes en el material calcinado.

La formación preferencial de un isómero puede obtenerse considerando la competencia entre la cinética y la termodinámica del proceso. La formación del carbanión más reactivo en el grupo metileno, el cual genera el isómero ramificado **A**, está favorecida cuando la reacción se lleva a cabo a bajas temperaturas.

Este capítulo ilustra, por los resultados obtenidos en la reacción de condensación de canfolenal y MEK, la importancia del estudio de optimización de los catalizadores de tipo hidrotalcita, efectuado en capítulos precedentes. En efecto, se ha mostrado que el proceso de rehidratación en fase líquida y bajo ultrasonidos conduce a catalizadores básicos de tipo Brønsted, susceptibles de sustituir a las bases líquidas, en reacciones de condensación. El caso de la reacción entre canfolenal y la MEK muestra que estos catalizadores pueden ser utilizados ciertamente en procesos industriales, satisfaciendo las normativas ambientales requeridas.



*Parte II*

*LÍQUIDOS IÓNICOS BÁSICOS*



## *Capítulo 7*

# *Líquidos iónicos (LI)*

### *7.1 Introducción*

Actualmente es un reto importante encontrar nuevos sólidos con carácter básico, que sean capaces de llevar a cabo distintas reacciones de condensación. En los últimos años, diferentes sólidos básicos se han situado en el foco de mira de una gran variedad de reacciones, debido a las numerosas ventajas que aportan como catalizadores básicos heterogéneos (ver §1).

En este capítulo se describe la aproximación que hemos desarrollado, para obtener un nuevo tipo de catalizador básico, con la finalidad de cubrir una mayor gama de propiedades. Para ello, se han utilizado los líquidos iónicos, más bien conocidos por sus aplicaciones como solventes. Una de las originalidades de este trabajo de tesis consiste en soportar estos compuestos a fin de obtener catalizadores básicos heterogéneos. Esto nos conduce, en un primer momento, a visualizar los antecedentes bibliográficos de los líquidos iónicos.

Recientes estudios sobre los líquidos iónicos han generado un amplio número de trabajos en distintos campos. En general, han surgido como medios de reacción alternativos, aplicados a distintas reacciones orgánicas (12; 190; 191), tales como las reacciones catalizadas por metales de transición (11), hidrogenación, hidroformilación, dimerización y oligomerización de olefinas, alcoxicarbonilación, reacciones de Heck (192), epoxidación (193), Diels-Alder (194) y biocatálisis. A continuación se detalla la definición de

líquido iónico, así como los estudios más relevantes realizados hasta el momento para este tipo de compuestos.

### 7.1.1 *Definición de líquido iónico*

Los líquidos iónicos se definen como sales que funden a temperatura igual o inferior a los 373 K, para generar líquidos formados únicamente por cationes y aniones. En algunos casos, los líquidos iónicos son líquidos a temperatura ambiente. Este tipo de compuestos presentan ventajas respecto a las sales que funden a elevada temperatura, en términos de facilidad de manejo. Por ejemplo, el NaCl fundido (p.f. 1073 K) es un líquido iónico, pero una solución de NaCl en agua, es una solución iónica. Por tanto, el término de líquido iónico implica a un material que es un fluido a temperatura ambiente o cercana a ella, con una baja viscosidad y de fácil manejo. En general, un líquido iónico es un compuesto que presenta propiedades bien atractivas para ser utilizado como solvente. De hecho, cada vez más, los líquidos iónicos se presentan como sustitutos de los solventes orgánicos tradicionales en reacciones químicas (190; 195–198).

Los líquidos iónicos presentan una amplia relación de propiedades químicas y físicas que los hacen útiles para las diversas aplicaciones que presentan, principalmente como solventes en catálisis homogénea (192; 199). Están formados por cationes orgánicos y aniones orgánicos o inorgánicos. Las sales resultantes son no volátiles, estables y su miscibilidad puede alterarse variando la longitud de la cadena alquílica del catión, o la naturaleza del anión. Los cationes orgánicos son los responsables del bajo punto de fusión de las sales finales. Para su posterior aplicación como solventes en reacciones catalíticas, una de las propiedades requeridas es su habilidad en la coordinación, y la reactividad del solvente hacia el catalizador. La coordinación depende esencialmente de la naturaleza de los aniones (tamaño y carga). Las características principales de los líquidos iónicos se detallan a continuación, aunque algunas de ellas se han ido enumerando previamente.

- a) Son buenos solventes de un amplio rango de compuestos orgánicos e inorgánicos.
- b) Están formados por iones de pobre coordinación, y por tanto, suelen ser altamente polares.

- c) Son inmiscibles en una gran cantidad de solventes orgánicos, y proporcionan una alternativa no acuosa y polar en sistemas de dos fases. En general, presentan densidades superiores a 1.
- d) No son volátiles y por tanto, no se evaporan, pudiéndose utilizar en sistemas de alto vacío.
- e) Acidez de Lewis controlable.
- f) Estabilidad hacia distintos compuestos orgánicos.

### 7.1.2 Antecedentes

Los líquidos iónicos no son nuevos; algunos de ellos se conocen desde hace muchos años, como es el caso de la sal de nitrato de etilamonio  $[\text{EtNH}_3]^+[\text{NO}_3]^-$ , cuyo punto de fusión es de 285 K, y fue descubierta en 1914 (200). En los años 40, las sales de cloroaluminato de n-alquilpiridinio se estudiaron como electrolitos en baterías y en celdas fotoelectroquímicas. En los años 60 y en los años que siguieron, aunque la mayor parte de trabajos sobre sales fundidas incluyeron el uso del nitrato de etilamonio, destacó una gran cantidad de trabajos por el uso de sales fundidas como solventes en reacciones orgánicas (190). Posteriormente, a finales de los 70 fueron reestudiadas por diversos grupos, las mezclas de  $\text{AlCl}_3$  y cloruros de alquilpiridinio, que configuran una gran parte de las sales fundidas a temperatura ambiente. Una característica importante de las mismas sales es su amplio rango de acidez de Lewis (201).

Las sales de cloruro de 1,3-dialquilimidazolio, también denominadas MeEtImCl, se revelaron como candidatas atractivas hacia las propiedades físicas y electroquímicas buscadas, además de su facilidad de preparación. De este tipo de compuestos se han publicado varios trabajos donde se detallan las propiedades físicas: conductividad, viscosidad, densidad, etc., así como su comportamiento como sales fundidas, (202; 203). Hacia 1992 se estudiaron los mismos compuestos, usando  $[\text{BF}_4]^-$  y  $[\text{PF}_6]^-$  como aniones de compensación, en lugar de  $\text{Cl}^-$ , siendo eficaces como solventes de complejos de metales de transición, y con facilidad para ser reciclados. A lo largo de los años, se han usado como solventes y catalizadores ácidos en reacciones de formación de enlaces C-C (204), como es el caso de las adiciones

de Michael (205), condensaciones de Knoevenagel (206) o condensaciones aldólicas (207). En todos estos casos, los líquidos iónicos han resultado ser solventes eficaces para obtener buenos resultados en las reacciones mencionadas, o incluso, como catalizadores ácidos.

El principal inconveniente de usar líquidos iónicos basados en sales de imidazolio consiste en su elevado coste; los líquidos iónicos basados en cloroaluminatos tienen el problema adicional de su poca tolerancia a la humedad, siendo necesario el uso de técnicas Schlenk y de campanas inertes, para su preparación e investigación (190). Esto puede resolverse usando sales de amonio, las cuales resultan más económicas, así como metales menos reactivos, en lugar del aluminio.

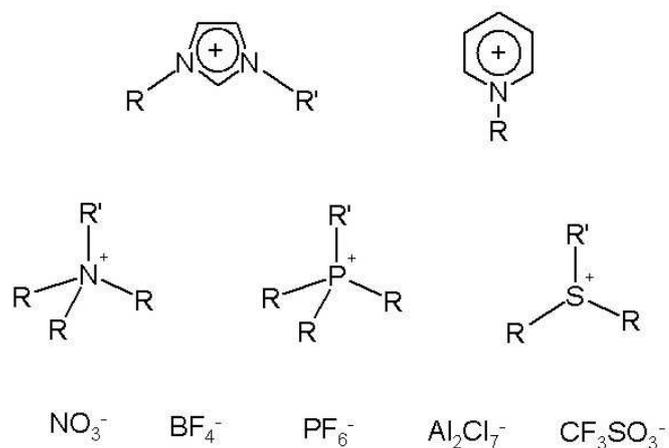
Desde entonces, el número de líquidos iónicos se ha expandido enormemente, aplicándose en distintos campos, a parte de la catálisis bifásica y de la síntesis orgánica.

El progreso en el uso de líquidos iónicos se ha detallado en diversos trabajos en la literatura, que tratan de revisar sus aspectos más importantes, así como las aplicaciones potenciales como solventes en síntesis y en catálisis (11; 12; 190; 191; 199; 208; 209).

Durante mucho tiempo se ha observado que los líquidos iónicos proporcionan un amplio rango de solventes útiles en química sintética. Sin embargo, es en los últimos años en los que han aparecido un gran número de publicaciones en este ámbito. Cabe destacar que el 2005, dado el enorme interés suscitado por este tipo de compuestos, ha sido el primer año en organizarse el Congreso Internacional de Líquidos Iónicos. En los últimos años se ha generalizado el objetivo de soportar catalizadores homogéneos en líquidos iónicos (210; 211), habitualmente metales de transición (212). En otros casos también se ha logrado usar un catalizador soportado, en presencia de un líquido iónico. Es el caso de la N-metilaminopropilamina unida a una sílica amorfa, en presencia del líquido iónico [bmim]PF<sub>6</sub> (hexafluorofosfato de butilmetilimidazolio), en la reacción de auto-condensación de aldehídos (207). Con este sistema, se consigue una elevada actividad, pudiéndose reciclar varias veces.

## 7.1.3 Tipos de líquidos iónicos

Los líquidos iónicos más comunes son los derivados de las sales de imidazolio o piridinio, aunque los compuestos de fosfonio o tetraalquilamonio pueden emplearse con el mismo propósito. Los aniones más comunes son el  $[\text{PF}_6]^-$  o el  $[\text{BF}_4]^-$ . La figura 7.1 muestra los cationes orgánicos y aniones de los líquidos iónicos más empleados.



**Figura 7.1.** Cationes y aniones usuales en líquidos iónicos.

La mayoría de líquidos iónicos presentan densidades de hasta  $1 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$  y son bastante viscosos, lo que permite una eficiente separación. Son poco miscibles en compuestos orgánicos apolares y presentan estabilidad térmica y química. Algunos estudios demuestran que las sales de amonio cuaternarias pueden usarse como líquidos iónicos con acidez de Lewis (213). Así, Abbott *et al.* investigaron los parámetros necesarios para que una sal fuera líquida a temperaturas cercanas a la ambiental, mezclando una gran variedad de sales de amonio con  $\text{MCl}_2$  ( $\text{M}=\text{Zn}, \text{Sn}$ ), en una relación molar 1:2. Así, pudieron comprobar que los compuestos simétricos, del tipo  $\text{H}_4\text{NCl}$  o  $\text{Me}_4\text{NCl}$  no llegan a formar un líquido por debajo de los 473 K, mientras que con cadenas más largas como en el caso del  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , se consigue rebajar su punto de fusión hacia 363 K. La reducción de simetría en líquidos iónicos basados en cationes imidazolio conduce a menores puntos de fusión. Por ello, los autores del mismo trabajo examinaron cationes con la fórmula

general  $\text{Me}_3\text{NR}^+$ . Además, la incorporación de grupos etilo funcionalizados en el propio catión, del tipo  $\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{Y}^+$ , siendo  $\text{Y} = \text{OH}$  o  $\text{Cl}$ , reduce incluso de forma más considerable el punto de fusión, hacia valores de 296-298 K. Los líquidos iónicos creados mediante estas consideraciones son viscosos e higroscópicos, pero se pueden preparar y almacenar sin necesidad de equipos especiales.

Una de las moléculas empleadas, que presenta un bajo punto de fusión, es el cloruro de colina  $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{Cl}$  (cloruro de 2-hidroxietil trimetilamonio). Calentar mezclas de cloruro de colina y  $\text{ZnCl}_2$  en proporciones entre 1:1 y 1:3, genera líquidos iónicos incoloros, cuyos puntos de fusión varían entre 338 K (1:1), 298 K (1:2) y 318 K (1:3). Las ventajas de utilizar este tipo de líquidos iónicos es la facilidad de preparación y su acidez modulable, variando el cloruro de metal utilizado ( $\text{Zn}$  o  $\text{Sn}$ ). Esto permite su utilización como catalizadores ácidos de Lewis en reacciones Diels-Alder (213). Además, el cloruro de colina es una sal de amonio cuaternaria relativamente económica.

La molécula de cloruro de colina ha sido estudiada por sus propiedades de formación de líquidos iónicos, y por su aplicación mayoritaria como solvente, cuando se encuentra en mezclas con  $\text{ZnCl}_2$  (214). Calderón *et al.* utilizaron también la mezcla consistente en el cloruro de colina: $2\text{ZnCl}_2$ , en la reacción de Fischer de alquilmetilcetonas (215).

La mayoría de trabajos en este ámbito se han centrado en las reacciones catalizadas por ácidos de Lewis o bien por metales nobles. En comparación, pocos trabajos inciden en la catálisis básica mediante líquidos iónicos, aunque recientemente están acogiendo un interés creciente. Estas aplicaciones están limitadas a la O-alkilación de fenol (216), a la condensación de benzoína (217), y más recientemente, a la anelación de Robinson y condensación de Knoevenagel (218). En este último caso, se utiliza glicina o etilamonio como base, en presencia de líquidos iónicos del tipo [bmim] (218). Formentín *et al.* (219) llevaron a cabo reacciones Knoevenagel y Claisen-Schmidt utilizando el hidróxido de metal alcalino como base y líquidos iónicos de tipo imidazolio, como solvente. Por lo que se refiere a reacciones de condensación aldólica, se han publicado resultados de la

auto-condensación de propanal, para la producción de 2-metil-2-pentenal. En este caso, también se utiliza como solvente el líquido iónico [bmim], ya sea con anión  $\text{BF}_4^-$  o  $\text{PF}_6^-$ , y una solución al 4 % de NaOH como catalizador (220; 221). Las reacciones estudiadas mostraron conversiones cuantitativas a las 3 h de reacción. Los productos pueden separarse mediante destilación, pero los autores observan una importante caída de la actividad debido a la acumulación de productos más pesados en el líquido iónico.

Hamaya *et al.* realizaron la auto-condensación de aldehídos  $\text{R-CH}_2\text{CHO}$  hacia enales, utilizando el líquido iónico [bmim] $\text{PF}_6$  y una amina secundaria heterogeneizada en sílica como catalizador. El líquido iónico presenta un efecto acelerador de la actividad, superior a la utilización de otros solventes orgánicos ordinarios como el acetonitrilo, y además, permite la reutilización del catalizador (207).

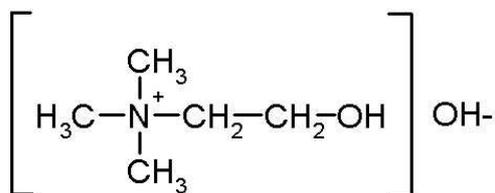
#### 7.1.4 Derivados de colina

Considerando los antecedentes encontrados en la literatura, la idea consistió en intentar aportar un catalizador basado en un líquido iónico, cuya función fuera la de catalizador. Puesto que la mayor parte de líquidos iónicos se han utilizado únicamente como solventes, fue pues particularmente interesante sintetizar un líquido iónico con propiedades básicas. Se escogió como material interesante para este objetivo, la molécula de colina, debido a varias razones. En primer lugar es un compuesto comercial, económicamente asequible. Por otro lado, se conoce por los antecedentes encontrados, que cuando el cloruro de colina se encuentra como mezcla junto a compuestos del tipo  $\text{ZnCl}_2$ , forma líquidos iónicos. Inicialmente se pensó en la molécula utilizada en la literatura (214), el cloruro de 2-hidroxietil trimetilamonio (cloruro de colina), aunque la presencia de centros básicos sólo podía generarse, cuando el anión de compensación del grupo amonio fuera un hidróxido.

Además, para proporcionar un catalizador heterogéneo, hábil para llevar a cabo reacciones de condensación y superar las ventajas que supone trabajar con un catalizador homogéneo, se decidió soportar la molécula de Hidróxido de Colina en distintos sólidos:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , SBA-16, hidrotalcita, MgO o CaO. Esta gama de materiales fue escogida para obtener nuevos

catalizadores básicos heterogéneos, que pudieran ser reciclados fácilmente. Los resultados de actividad catalítica de los mismos fueron comparados con resultados obtenidos por métodos convencionales homogéneos y con otros catalizadores conocidos, como las hidrotalcitas rehidratadas.

En la actualidad, la industria alimentaria y de cosméticos ha aumentado su interés en la molécula de colina, para producir agentes tensioactivos menos nocivos (222). La colina presenta una baja toxicidad. Así por ejemplo, el cloruro de colina presenta un valor de toxicidad LD50 de 3-6 g/Kg, administrando estas dosis oralmente en ratones (223). La molécula de colina, se puede visualizar en la figura 7.2.



**Figura 7.2.** Molécula de hidróxido de colina.

## 7.2 *Objetivos Parte II*

El principal objetivo de la segunda parte de este trabajo, consiste en el estudio sistemático de los materiales sintetizados a partir de la molécula de colina, impregnada en distintos soportes: MgO, hidrotalcita,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o SBA-16. A partir de estos sólidos básicos generados, se ha planteado la caracterización de los mismos y su posterior aplicación en reacciones de condensación. Así, se puede comparar de forma bien justificada, la actividad obtenida mediante este tipo de materiales, con los estudiados en la parte I de esta tesis.

En primer lugar, la primera aplicación de estos sólidos básicos ha considerado la bien conocida condensación aldólica entre citral y cetonas, para la obtención de pseudoiononas. Se han aplicado también a la autocondensación de acetona y la condensación de benzaldehído y acetona.

Por otro lado, se ha ejemplificado la condensación entre benzaldehído e hidroxiacetofenona, para producir moléculas más voluminosas denominadas hidroxichalconas, las cuales son precursoras de las flavanonas (compuestos utilizados en la industria farmacéutica o como fotoprotectores). La correlación de los datos de actividad con las propiedades básicas de los catalizadores es otra de las finalidades que se persiguen.

Los resultados preliminares obtenidos empleando estos sólidos básicos permiten aportar nuevas perspectivas en cuanto a la obtención de materiales más activos, y por tanto, ampliar las posibilidades referentes a reacciones de formación de enlaces C-C, en particular, o en general, en reacciones que requieran un medio básico fuerte.



## *Capítulo 8*

# *Síntesis y Caracterización de LI soportados*

El estudio realizado incluye tanto el uso de la molécula de colina en las distintas reacciones de formación de enlaces C-C, como de la colina heterogeneizada en distintos soportes. En este capítulo se detalla la metodología empleada en la síntesis de estos materiales, así como la descripción de su nomenclatura. La caracterización de los materiales mediante distintas técnicas también se incorpora en secciones posteriores.

### *8.1 Síntesis de materiales*

La molécula de hidróxido de colina es de origen comercial, proporcionada por Aldrich, con una composición al 50 % en peso en agua. Debido a su fuerte carácter básico ( $pK_a = 5.06$ ) (224), y para evitar la presencia de  $CO_2$ , el envase se mantuvo cerrado con un séptum en atmósfera inerte. La extracción de las cantidades necesarias de colina se realizó mediante una jeringa.

Por sus propiedades básicas, la colina se utilizó en algunos casos, directamente como catalizador de las reacciones de condensación. Este compuesto es soluble en agua, lo que favorece la separación de fases en reacciones en las que habitualmente se emplean solventes o compuestos no solubles en soluciones acuosas. Esto permite la reutilización del catalizador, ya que la separación puede efectuarse simplemente por decantación.

### 8.1.1 Preparación de LI soportados

Los soportes utilizados en este trabajo son mayoritariamente sólidos comerciales o bien sintetizados en el laboratorio, como es el caso de la hidrotalcita, todos ellos con un distinto rango de basicidad. La idea consistió en intentar correlacionar las propiedades básicas con la actividad catalítica obtenida, en presencia de colina heterogeneizada en los distintos materiales. Los soportes empleados en este trabajo fueron los siguientes:

- MgO
- CaO
- Hidrotalcita Mg/Al=3 (HT)
- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- SBA-16

El objetivo consistió en obtener materiales con un diferente grado de dispersión de la fase activa, en este caso, la molécula de colina, así como diferentes morfologías y propiedades básicas en los sólidos finales. En la tabla 8.1 se encuentran los catalizadores sintetizados y la denominación que reciben.

**Tabla 8.1.** Catalizadores del tipo colina/soporte.

Denominación	Soporte	T calcinación / K	Cantidad colina/ml	Cantidad colina / mmol OH <sup>-</sup>
CHCaO4.4	CaO	573	0.5	4.43
CHMgO4.4	MgO	573	0.5	4.43
CHMgO2.2	MgO	573	0.25	2.21
CHMgO1.1	MgO	573	0.125	1.11
CHHT4.4	HT <sup>[a]</sup>	723	0.5	4.43
CHHT2.2	HT	723	0.25	2.21
CHHT1.1	HT	723	0.125	1.11
CHAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4.4	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	573	0.5	4.43
CHSBA4.4	SBA-16 <sup>[b]</sup>	823	0.5	4.43

<sup>[a]</sup> Preparación según §4.1.1. <sup>[b]</sup> Preparación según (225)

Todos los sólidos, previa calcinación a 573 K (723 K en el caso de la hidrotalcita, o 823 K en la SBA-16), fueron impregnados mediante una solución de hidróxido de colina (CH) en metanol, y bajo atmósfera inerte. El método empleado consistió en la introducción de la cantidad de colina deseada en 25 ml de metanol, en un matraz adaptado a una entrada de Ar. Previa adición de 1 g del soporte, la mezcla se agitó durante 0.25 h y se evaporó el solvente (metanol) mediante bomba de vacío, hasta obtener el sólido final seco. Los materiales así sintetizados fueron almacenados en atmósfera inerte de Ar, y utilizados posteriormente en las reacciones de condensación sin ningún pretratamiento previo.

## 8.2 *Caracterización de LI soportados*

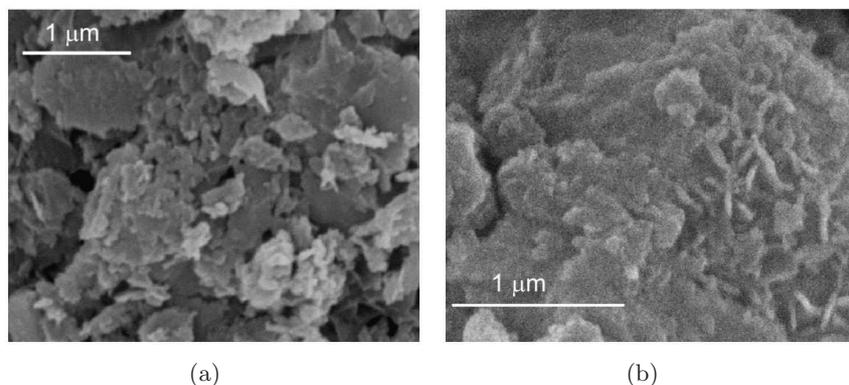
Para obtener información textural de los materiales, así como de las propiedades básicas que puede aportar la molécula de colina en el sólido, se llevaron a cabo distintas caracterizaciones mediante algunas de las técnicas habituales. Se hizo especial inciso en cuanto a las propiedades básicas de los sólidos generados, para obtener una escala de basicidad de los mismos. Por otro lado, como se desarrollará en el capítulo 9, la actividad catalítica es también una medida de la basicidad de los materiales, por comparación de los mismos en distintas reacciones de condensación. En esta sección se detallan los principales resultados obtenidos, referentes a basicidad y morfología. Para ello, se emplearon técnicas de medida de la basicidad, de forma cualitativa, mediante el método de los indicadores coloreados, así como mediante el uso de análisis FT-IR, previa adsorción de moléculas sonda. En cuanto a las propiedades texturales, se realizaron algunas micrografías SEM de los sólidos impregnados.

### 8.2.1 *Microscopía electrónica de barrido (SEM)*

Cada uno de los sólidos impregnados con colina fueron analizados mediante microscopía electrónica de barrido, obteniéndose las micrografías que se muestran a continuación.

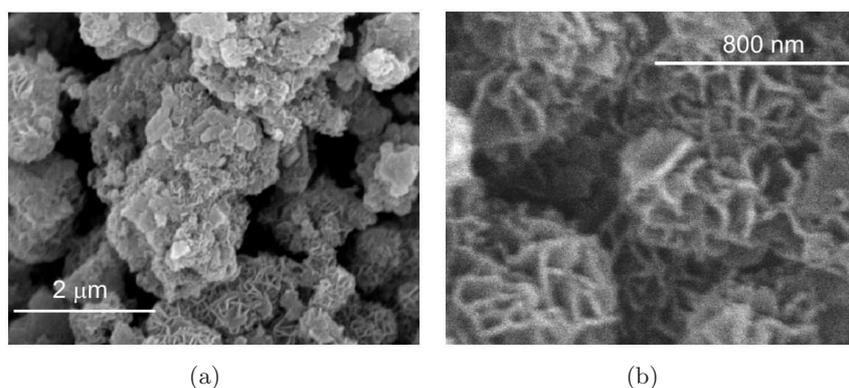
La morfología obtenida en todas las muestras es muy diferente, hecho que se puede observar inicialmente en la figura 8.1 para las muestras CHMgO<sub>4.4</sub> y CHAl<sub>2</sub>O<sub>3.4</sub>. En ambos casos, la morfología no es uniforme.

El recubrimiento de colina generado en la superficie de los sólidos permite observar las irregularidades de la superficie, así como la distinta dispersión en ambos sólidos.



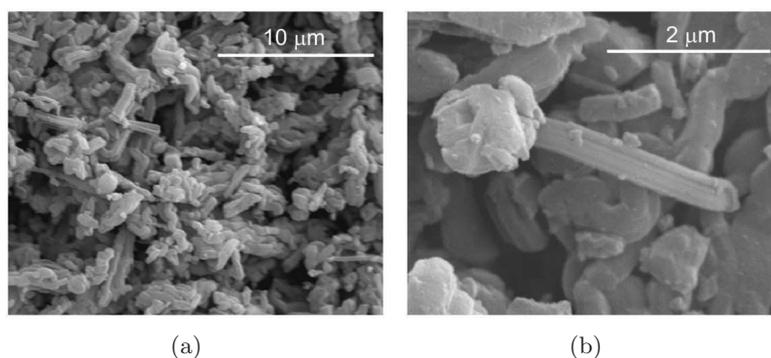
**Figura 8.1.** Imágenes SEM de (a)  $CHMgO_{4.4}$ , (b)  $CHAl_2O_{34.4}$ .

En la figura 8.2 se muestran las micrografías de la HT impregnada con colina, a bajos y altos aumentos, donde se puede observar la estructura típica laminar de este material. Cabe destacar, que después de la adición de colina, el sólido final parece presentar la misma morfología que tenía previamente a la impregnación. Véase para ello, la figura 4.10 de la parte I (§4.2.5).



**Figura 8.2.** Imágenes SEM de  $CHHT_{4.4}$  (a) Bajos aumentos, (b) Altos aumentos.

En el material CHSBA4.4, se observa una morfología irregular, con partículas más grandes que en los casos anteriores (ver figura 8.3).



**Figura 8.3.** Imágenes SEM de CHSBA4.4 (a) Bajos aumentos, (b) Altos aumentos.

### 8.2.2 Método de los indicadores coloreados

Para determinar la fuerza básica de los distintos materiales sintetizados, se empleó el método de los indicadores coloreados con distinto  $pK_a$  (80). Los resultados se muestran en la tabla 8.2.

**Tabla 8.2.** Propiedades básicas de colina, soportes y colina heterogeneizada (226).

Catalizador	Función Hammett ( $H_0$ ) <sup>[a]</sup>					
	7.2	9.3	15	17.2	18.4	26.5
Colina	○	○	○	×	×	×
MgO	○	○	○	○	×	×
CaO	○	○	○	○	×	×
HT-c	○	○	○	×	×	×
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	○	×	×	×	×	×
CHSBA4.4	○	○	×	×	×	×
CHAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4.4	○	○	×	×	×	×
CHHT4.4	○	○	○	○	×	×
CHMgO4.4	○	○	○	○	○	×
CHMgO1.1	○	○	○	○	○	×
CHCaO4.4	○	○	○	○	○	×

○ cambio color, × no hay cambio.

De forma cualitativa, el procedimiento consistió en la mezcla de 0.1 g del sólido, en un tubo de ensayo con 2 ml de tolueno, que contenía previamente 0.2 mg del indicador (ver §3.1.4.2). La mezcla se agitó vigorosamente y se observaron los cambios de color entre las formas ácidas y básicas del indicador. En todos los casos se han comparado los soportes y los mismos materiales con colina impregnada. Esto ha permitido detectar si el soporte puede influenciar en la basicidad final del material sintetizado. En general, la basicidad es más elevada sea cual sea el soporte, después de la impregnación con colina.

Las propiedades básicas determinadas por este método demuestran que tanto los soportes MgO y CaO, con una misma cantidad de colina, presentan centros básicos en el rango ( $7.2 < \text{pK}_a \leq 26.5$ ). Esto implica la presencia de centros básicos más fuertes en los soportes cuya basicidad es mayor. Di Cosimo *et al.* realizaron experimentos similares en MgO puro o HT, calcinados a 673 K y determinaron la basicidad mediante el mismo método (164). Sus resultados demuestran que el MgO puro, presenta centros básicos en el rango ( $4.5 < \text{pK}_a < 18.4$ ), de forma similar a los resultados obtenidos en nuestro caso, cuando el sólido contiene colina. Además, concluyen que MgO presenta centros básicos más fuertes que los existentes en HT, cuyo rango se centra entre ( $4.5 < \text{pK}_a < 9.3$ ). Este último resultado difiere del obtenido en nuestro caso, para la misma muestra en la tabla 8.2, debido a la distinta temperatura de calcinación. En  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , únicamente existen centros básicos débiles, y la adición de colina aumenta poco significativamente la basicidad ( $7.2 < \text{pK}_a < 15$ ).

### 8.2.3 FT-IR

Los sólidos sintetizados fueron analizados mediante FT-IR para detectar la presencia de colina en los distintos soportes. A modo comparativo, se obtuvo el espectro IR existente en la base de datos <sup>1</sup>, donde se presentan las bandas principales<sup>2</sup> (figura 8.4).

En la figura 8.5 se observa el espectro IR de KBr impregnado con un 5 % de colina. La idea consistió en determinar las bandas propias de la co-

<sup>1</sup><http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/menu-e.html>

<sup>2</sup><http://chemeth.chemexper.com>

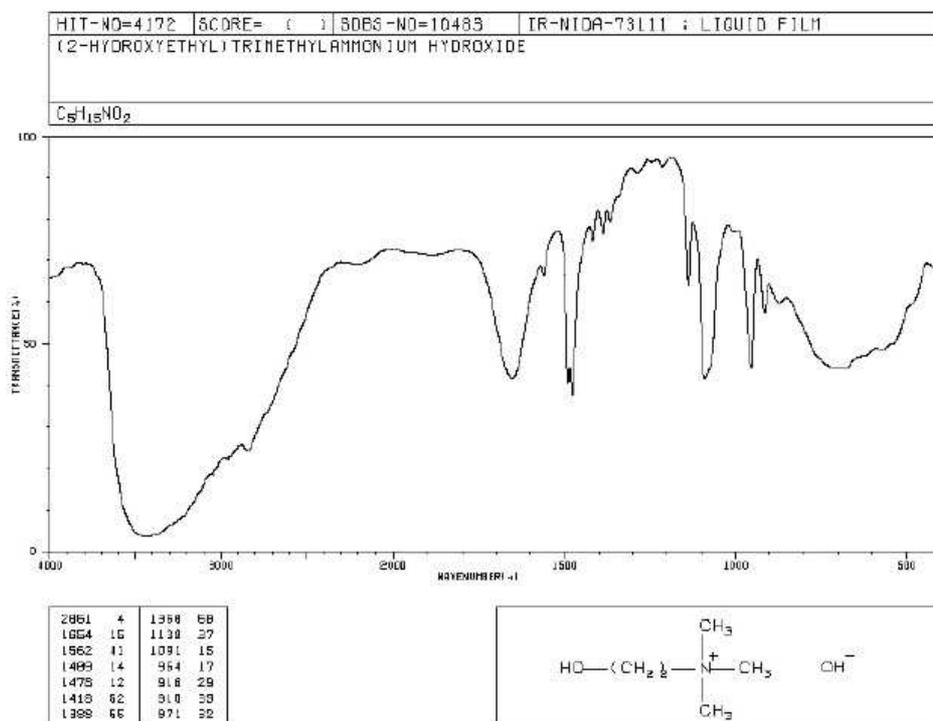


Figura 8.4. IR de Colina.

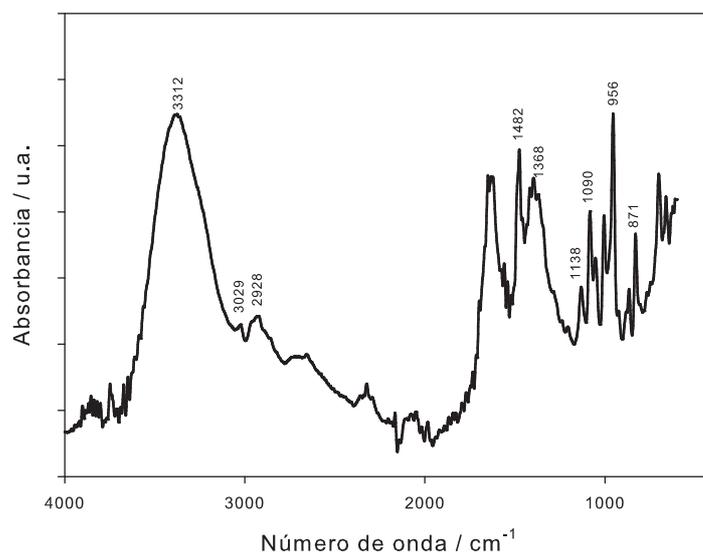


Figura 8.5. Espectro KBr impregnado en colina.

lina, sin utilizar ningún soporte, únicamente con el propio blanco de KBr. A modo de ejemplo, en la figura 8.6 se muestra el espectro de infrarrojo obtenido en la muestra CHMgO4.4, así como la descomposición de la misma muestra a temperaturas crecientes, desde temperatura ambiente hasta los 573 K.

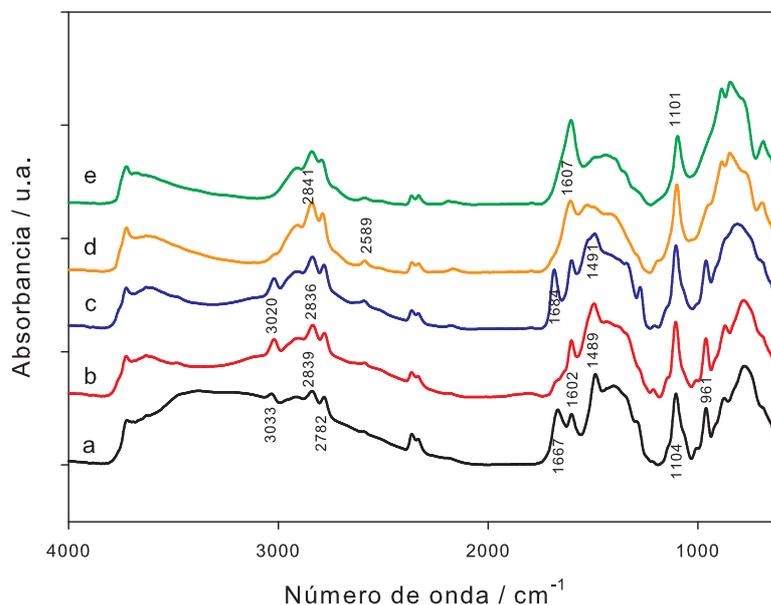
En la tabla 8.3 se muestra la asignación de cada una de las bandas detectadas en la molécula de colina (227), así como la comparación de las bandas obtenidas en el espectro IR de la muestra CHMgO4.4, obtenido a temperatura ambiente (figura 8.6).

**Tabla 8.3.** *Asignación de picos observados en el IR de CH y comparación con CHMgO4.4.*

Bandas CH /cm <sup>-1</sup>	Asignación	CHMgO4.4 / cm <sup>-1</sup>
956	Tensión $\nu_{asim}(\text{N-C}_4)$	961
1041	Tensión $\nu_{asim}(\text{N-CH}_2\text{-CH}_2)$	1063
1090	Alcohol primario (OH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> )	1104
1482	Flexión asimétrica-tijereteo CH <sub>2</sub>	1489
2582	C-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2589
2817	Tensión $\nu_{sim}(\text{CH}_2)$	2836
2896	Tensión $\nu_{sim}(\text{CH}_3)$	2908
2928	Tensión $\nu_{asim}(\text{CH}_2)$	
3029	Tensión $\nu_{asim}(\text{CH}_3)$	3033
3312	OH	

Los resultados demuestran que en el material CHMgO4.4 aparecen bandas de colina que presentan las mismas vibraciones que las correspondientes en la molécula no soportada (CH). Sin embargo, todas las bandas están ligeramente desplazadas hacia frecuencias más altas, debido a la interacción de la colina con el soporte.

Para poder realizar medidas de basicidad en todos los sólidos, se consideró la posibilidad de adsorber una molécula sonda, como es el nitrometano (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>), de la misma forma como se realizó en la sección §5.1 para el caso de hidrotalcitas.

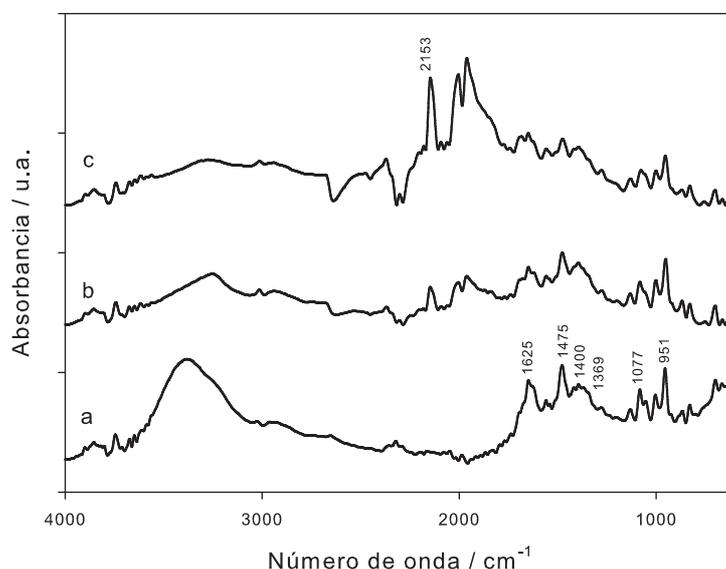


**Figura 8.6.** Espectro de infrarrojo de  $CHMgO_{4.4}$ : (a) 298 K; (b) 323 K; (c) 373 K; (d) 473 K; (e) 573 K.

### 8.2.3.1 Adsorción de $CH_3NO_2$

El nitrometano ( $CH_3NO_2$ ) puede utilizarse como molécula sonda para estudiar las propiedades ácido-básicas de los sólidos. El  $CH_3NO_2$  adsorbido en sólidos básicos muestra la formación de distintas especies fuertemente influenciadas por la naturaleza de la superficie. Para estudiar la basicidad de la colina soportada, en comparación con el óxido mixto HT-c y los óxidos MgO y  $Al_2O_3$ , se llevaron a cabo experimentos de adsorción *in situ* de  $CH_3NO_2$ .

El modo de operación (ver §5.1.4.1) consistió en la introducción de un flujo de Ar de  $5 \text{ cm}^3 \text{ STP} \cdot \text{min}^{-1}$ , a través de un saturador que contenía nitrometano, hacia la celda DRIFT, donde se encontraban las muestras (utilizando siempre la misma cantidad en todas ellas). Posteriormente, el exceso de nitrometano se eliminó por evacuación a temperatura ambiente durante 1 h. Las muestras de colina soportadas no fueron pretratadas anteriormente a la introducción de  $CH_3NO_2$ , para no alterar la interacción colina-soporte con la temperatura.



**Figura 8.7.** *Descomposición de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  en  $\text{KBr}+\text{colina}$ : (a) introducción y evacuación a 298 K; (b) evacuación durante 30 min a 373 K; (c) evacuación a 448 K.*

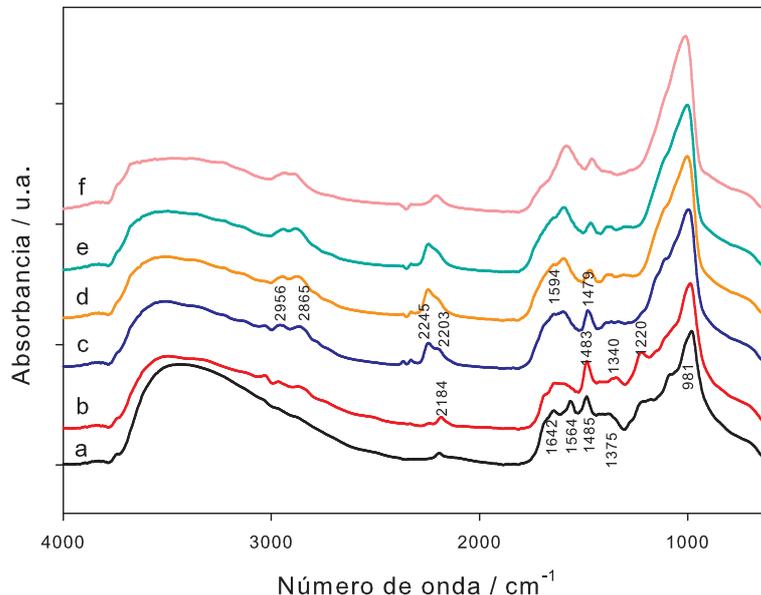
La descomposición de nitrometano adsorbido, a temperaturas entre 473 y 673 K, genera especies de ácido isocianico (81). Estas especies adsorbidas muestran bandas características en el infrarrojo, en el rango  $2200\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ , cuyas frecuencias dependen de la naturaleza del sólido, y de la fuerza de los centros básicos. Considerando este aspecto, se realizó la adsorción de nitrometano en algunas de las muestras con una cantidad determinada de colina, para posteriormente, determinar la posición de las bandas de formación de isocianato, por descomposición de nitrometano.

A modo comparativo respecto a los materiales impregnados con colina, se realizó un experimento individual, consistente en la impregnación de KBr con colina, para posteriormente, llevar a cabo la adsorción de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ . Con ello se pretendía determinar la basicidad de la propia colina, observando las bandas características de la formación de especies isocianato. En la figura 8.7 se presenta el espectro IR de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  de esta muestra y su descomposición térmica a temperaturas crecientes.

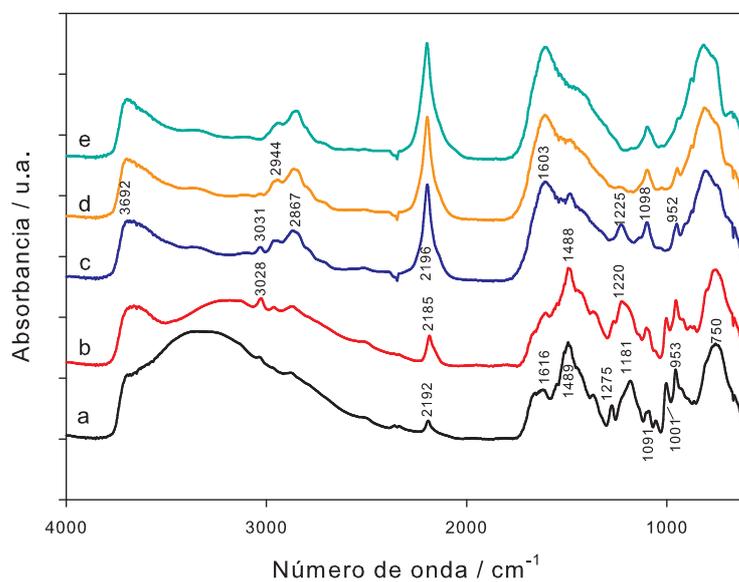
Si comparamos los datos mostrados en §5.1.4.1 con la banda obtenida

en  $2153\text{ cm}^{-1}$  (figura 8.7), en este último caso, se podría atribuir a vibraciones CN de los productos de descomposición del sólido impregnado (81; 104; 228). Los grupos CN se encuentran desplazados a menor número de onda respecto al isocianato NCO, y es probable su formación, como otros autores también observaron.

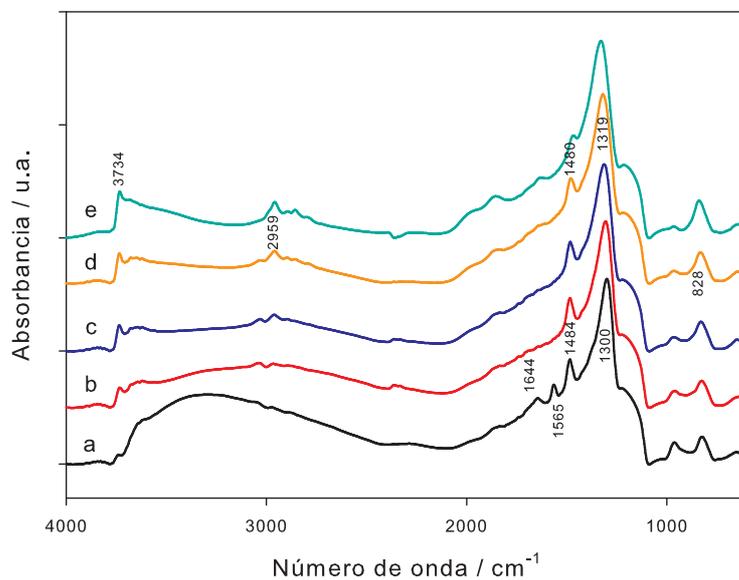
Las figuras 8.8, 8.9 y 8.10 muestran los espectros FT-IR de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  adsorbido en  $\text{CHA}_2\text{O}_3$ 4.4,  $\text{CHMgO}$ 4.4 y  $\text{CHSBA}$ 4.4, respectivamente. El nitrometano adsorbido a temperatura ambiente, lleva a la formación de distintas bandas, correspondientes a la presencia del propio  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  y del aci-anión  $\text{CH}_2\text{NO}_2^-$ . Se observa también la presencia de bandas de colina soportada en MgO, por comparación con las bandas de la molécula de colina (ver figura 8.4). Después de la evacuación a temperaturas crecientes, aparece una nueva señal hacia  $2200\text{ cm}^{-1}$ , consistente en dos picos correspondientes a la tensión asimétrica de especies aniónicas o covalentes de isocianato, respectivamente (102).



**Figura 8.8.** Espectro de infrarrojo de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  en  $\text{CHA}_2\text{O}_3$ 4.4: (a) introducción y evacuación a 298 K; (b) evacuación durante 30 min a 373 K; (c) 473 K; (d) 523 K; (e) 573 K; (f) 673 K.

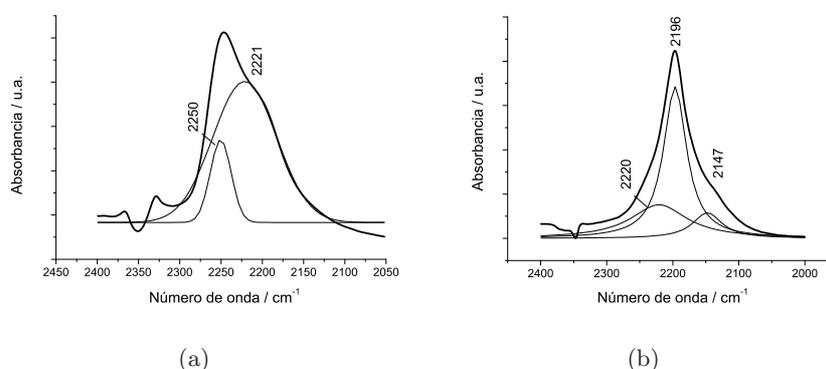


**Figura 8.9.** Espectro de infrarrojo de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  en  $\text{CHMgO}_4.4$ : (a) introducción y evacuación a 298 K; (b) evacuación durante 30 min a 373 K; (c) 473 K; (d) 523 K; (e) 573 K.



**Figura 8.10.** Espectro de infrarrojo de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  en  $\text{CHSBA}_4.4$ : (a) introducción y evacuación a 298 K; (b) evacuación durante 30 min a 373 K; (c) 423 K; (d) 473 K; (e) 523 K.

En la figura 8.11 se observa la ampliación de estas bandas, en las muestras  $\text{CHAl}_2\text{O}_34.4$  y  $\text{CHMgO}4.4$ , en el rango  $2000\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ . Se observa la formación de especies isocianato paralelamente en ambas muestras, exceptuando a la muestra  $\text{CHSBA}4.4$ , en la cual no se observa ninguna de las especies previamente enumeradas. Este hecho coincide con el trabajo de (81), para muestras de tipo zeolita USY, que no muestran la formación de especies isocianato aniónicas. En la muestra  $\text{CHSBA}4.4$  no aparecen ni las bandas correspondientes a especies isocianato aniónicas ni covalentes. Por tanto, la adición de colina en SBA-16 no genera basicidad apreciable ni detectable mediante adsorción de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ .



**Figura 8.11.** Rango  $2000\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$  en (a)  $\text{CHAl}_2\text{O}_34.4$  y (b)  $\text{CHMgO}4.4$ .

La estabilidad de las especies isocianato adsorbidas y su posición en el espectro infrarrojo dependen de la naturaleza de la superficie del sólido (81). Como se puede observar en la figura 8.11, la posición de las especies isocianato aniónica y covalente, se detectan a  $2196$  y  $2220\text{ cm}^{-1}$  en  $\text{CHMgO}4.4$ , y  $2221$  y  $2250\text{ cm}^{-1}$  en  $\text{CHAl}_2\text{O}_34.4$ , respectivamente. La tabla 8.4 muestra la asignación de las bandas en ambos soportes (ver §5.1.4.1) y en las muestras que contienen colina.

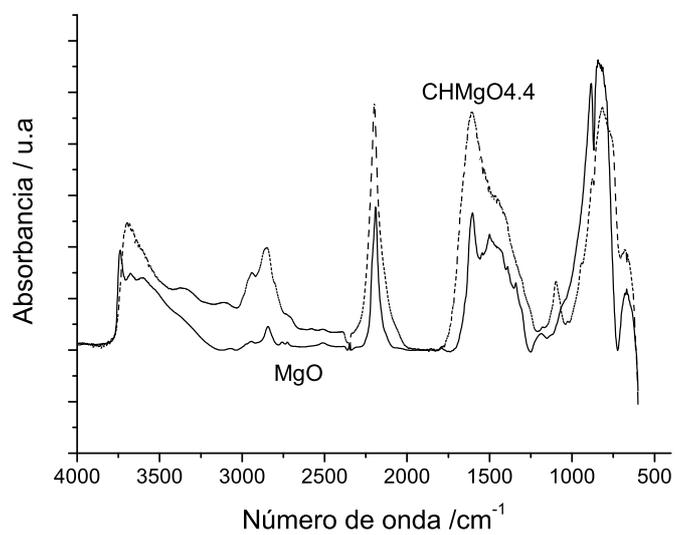
**Tabla 8.4.** Frecuencias de vibración de  $\text{NCO}^-$  y  $\text{NCO}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$\text{Al}_2\text{O}_3$		$\text{CHAl}_2\text{O}_34.4$		$\text{MgO}$		$\text{CHMgO}4.4$	
$\text{NCO}^-$	$\text{NCO}$	$\text{NCO}^-$	$\text{NCO}$	$\text{NCO}^-$	$\text{NCO}$	$\text{NCO}^-$	$\text{NCO}$
2227	2270	2221	2250	2192	2213	2196	2220

La adsorción de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  pone en evidencia de nuevo, que la descomposición del mismo sobre sólidos de distinto carácter básico, conduce a la

formación de especies isocianato, con frecuencias de vibración variables. Comparando los sólidos MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se observa el desplazamiento de ambas bandas a menores frecuencias cuando la basicidad del soporte aumenta. Además, en la muestra CHMgO4.4 se observa una banda a 2147 cm<sup>-1</sup> asignada provisionalmente a vibraciones CN de los productos de descomposición del sólido (81). Cuando los materiales contienen una cierta cantidad de colina, el sólido final, previa adsorción y descomposición de CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> genera el mismo tipo de especies isocianato. Sin embargo, las diferencias en las frecuencias detectadas respecto al soporte no muestran cambios significativos, contrariamente al método de los indicadores coloreados (§8.2.2). El método de los indicadores mostraba un aumento de basicidad para todos los soportes, después de la adición de colina. Únicamente la banda correspondiente a la tensión de isocianato covalente (NCO) muestra un ligero descenso en la frecuencia de la muestra CHAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>4.4 (2250 cm<sup>-1</sup>) respecto al soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo cual es indicativo de un aumento ligero de basicidad.

En la figura 8.12 se muestran los espectros IR de los sólidos MgO y CHMgO4.4, a la temperatura de descomposición de 573 K. Los resultados corresponden a la misma cantidad en peso de catalizador. En ella se puede apreciar que las especies formadas de isocianato son cualitativamente iguales, pero la cantidad de las mismas es mayor en la muestra CHMgO4.4. Esto implica una mayor cantidad de centros básicos debidos a la presencia de OH<sup>-</sup> de la colina en el soporte. Este hecho se pone en evidencia por la banda relativa a los grupos hidroxilo en la zona entre 3200 y 3000 cm<sup>-1</sup>. También se puede apreciar la desaparición de las bandas de OH con interacción débil y fuertemente básicos ( $\approx 3750$  cm<sup>-1</sup>) cuando se pasa de MgO a CHMgO4.4, y un desplazamiento del máximo hacia 3650 cm<sup>-1</sup>. Esto parece indicar que en la muestra CHMgO4.4 existe un mayor número de grupos hidroxilo, aunque de fuerza básica media más débil que en MgO.



**Figura 8.12.** Comparación de especies isocianato en MgO y CHMgO<sub>4.4</sub>.



## *Capítulo 9*

# *Actividad catalítica de LI soportados*

La importancia de las reacciones de condensación aldólica en la industria de aromas o fragancias se debe al continuo interés en el desarrollo de este tipo de sustancias. En este capítulo se presentan una gran variedad de reacciones entre distintos sustratos, todas ellas consistentes en la formación de enlaces C-C: condensación aldólica y condensación de Claisen-Schmidt. La mayoría de los productos obtenidos son interesantes por sus aplicaciones en farmacia o en aromas. Los sólidos preparados, así como la propia molécula de colina, fueron empleados como catalizadores de estas reacciones de condensación. Con la finalidad de comparar los requerimientos de cada una de estas reacciones, en algunos casos se compararon los resultados con soluciones acuosas de NaOH. Además, las condiciones empleadas en muchas de estas reacciones fueron similares a las llevadas a cabo usando hidrotalcitas, de manera que eso permitió comparar mejor los resultados, con los obtenidos en la Parte I de esta tesis.

### *9.1 Condiciones de operación*

Todas las reacciones de condensación se llevaron a cabo en un matraz de 100 ml, equipado con un refrigerante de reflujo y una entrada de argón, para mantener el sistema en condiciones libres de CO<sub>2</sub>. Para una reacción típica se añaden las cantidades deseadas de reactivos, y el baño se mantiene a la temperatura de reacción deseada. En general, se empleó una relación

cetona(aldehído)/sustrato = 4.4. La solución se agita a una cierta temperatura y se añade el catalizador, ya sea 0.5 ml de colina (CH) o bien colina soportada (1 g de soporte con distintas cantidades de colina) (ver §8.1.1). Para controlar el progreso de las reacciones, se realizaron extracciones a distintos tiempos y se analizaron *off-line*, mediante cromatografía de gases (CG). El detector utilizado fue de tipo FID, y la columna capilar ULTRA2 (15m\*0.32 mm\*0.25  $\mu$ m). Como patrón interno se usó tetradecano. La identificación de los productos de reacción se llevó a cabo mediante espectrometría de masas cuadrupolar (HP5989A).

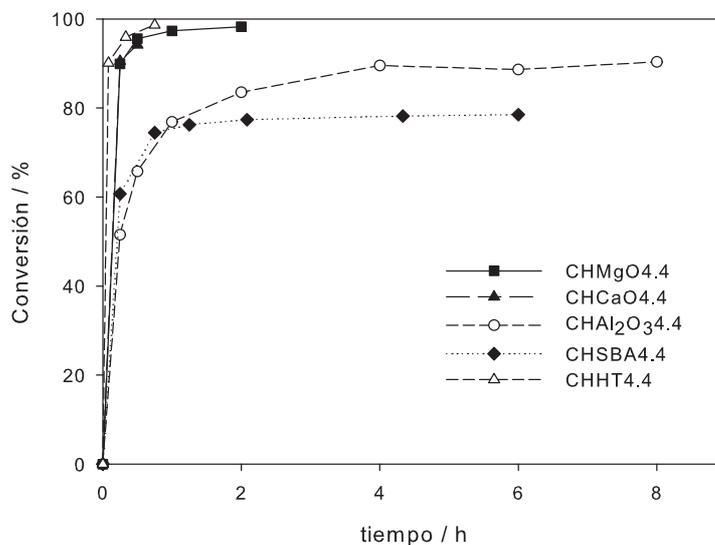
## 9.2 Resultados

En las siguientes secciones se muestran los resultados de actividad obtenidos en las distintas reacciones, usando los distintos catalizadores sintetizados. En paralelo, se muestran también los resultados empleando la molécula de colina sin soportar.

### 9.2.1 Comparación de la actividad catalítica de colina soportada.

Como se ha detallado en la parte experimental, la molécula de colina fue impregnada en soportes con distinto grado de basicidad. Para establecer una escala de actividad, adecuada para llevar a cabo reacciones de condensación aldólica, se utilizó en todos los casos, la misma cantidad de soporte, con la misma cantidad de colina. En la figura 9.1 se muestran los resultados obtenidos en la reacción de condensación de citral-acetona a 333 K, para los distintos materiales estudiados en esta sección: CHMgO4.4, CHCaO4.4, CHHT4.4, CHAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>4.4 y CHSBA4.4.

Como se puede evidenciar en el gráfico, los mejores resultados hacia la producción de pseudoionona (PS), se obtuvieron con los catalizadores cuyo soporte presenta una basicidad mayor. En todos los casos, la selectividad a PS fue superior al 95 %, observándose como sub-producto, la formación de óxido de mesitilo (MO), a partir de la auto-condensación de acetona y posterior deshidratación. Los sólidos del tipo MgO, CaO e hidrotalcita, fueron los más activos, generando conversiones del 90 % hacia los 15 minutos de reacción. A medida que la basicidad del soporte disminuye, esto



**Figura 9.1.** Actividad catalítica de CH-soportada en la condensación citral-acetona a 333 K.

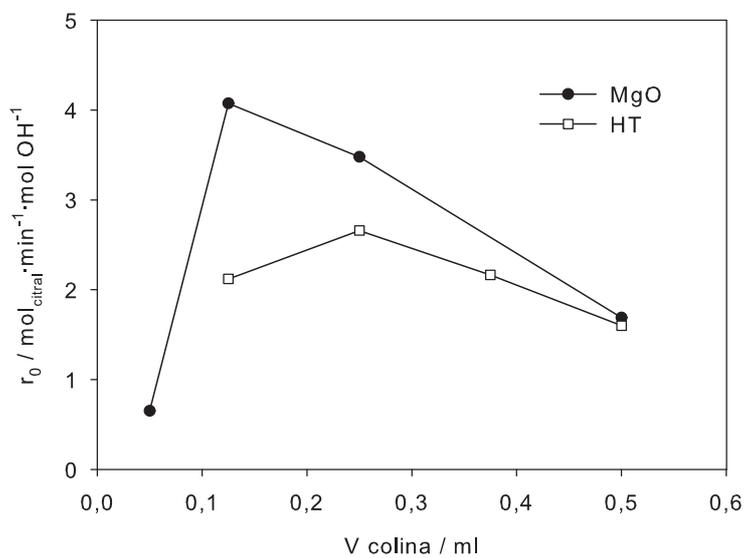
es, en el caso de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o SBA-16, la actividad decrece, necesitando casi 8 horas, para generar una conversión del orden del 90 %, para CHAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>4.4.

En la tabla 9.1 se muestran los resultados obtenidos en la reacción de condensación aldólica de citral-acetona a 333 K, así como los valores de  $r_0$ , expresados como velocidad de desaparición de citral en  $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}_{OH}^{-1}$ , siendo  $\text{mol}_{OH}^{-1}$ , la cantidad de colina en moles. Expresando la velocidad en función de la cantidad de OH en la colina, se puede observar el efecto que genera una menor o mayor cantidad de colina en el soporte.

Se puede evidenciar un claro comportamiento favorable hacia la reacción de condensación, cuando el soporte presenta propiedades básicas, siendo CHMgO4.4, CHCaO4.4 y CHHT4.4, los materiales más activos. Cabe destacar que cada soporte presenta una distinta área superficial, y la dispersión de colina en él varía de un material a otro. Sin embargo, la influencia de la colina en el carácter ácido-básico del soporte provoca un efecto beneficioso en la actividad catalítica. Además, la actividad de estos tres catalizadores es superior a la de la propia molécula de colina (CH).

**Tabla 9.1.** Velocidades de reacción  $r_0$  y conversión a 5 min en la condensación de citral/acetona con CH-soportada a 333 K.

Muestra	Conversión / citral / %	Velocidad inicial <sup>[a]</sup> $\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mol}_{OH}^{-1}$
CH (4.4)	50.7	0.739
CHMgO4.4	76.6	1.69
CHHT4.4	90.1	1.6
CHCaO4.4	84.4	1.68
CHAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4.4	21.5	0.49
CHSBA4.4	41.8	0.85
CHMgO2.2	89.8	3.48
CHMgO1.1	54.0	4.07
CHHT3.3	87.1	2.16
CHHT2.2	70.3	2.66
CHHT1.1	27.1	2.12
HT <sup>[b]</sup>	81	1.94

<sup>[a]</sup> Determinada a los 5 minutos de reacción.<sup>[b]</sup> Hidrotalcita rehidratada según §5.2.**Figura 9.2.** Efecto de la cantidad de colina en MgO y HT.

Comparando las velocidades iniciales en MgO y HT, impregnados con distintas cantidades de colina, se puede observar un comportamiento, cuyos resultados se presentan en la figura 9.2. La mayor actividad se muestra para CHMgO, consiguiendo un valor máximo hacia 0.125 ml de colina (equivalente a 1.1 mmol OH<sup>-</sup>), mientras que el máximo en la muestra CHHT se consigue con 0.25 ml de colina (2.2 mmol OH<sup>-</sup>). La diferencia en área superficial, y la basicidad de ambos soportes puede explicar estos distintos resultados. El valor máximo puede considerarse como el valor a recubrimiento total del soporte, o formación de una monocapa de colina. En este punto, el valor de actividad consigue su máximo.

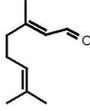
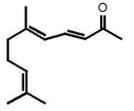
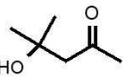
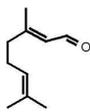
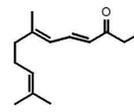
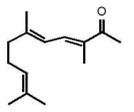
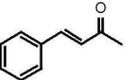
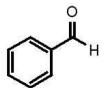
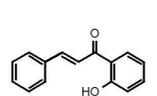
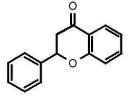
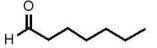
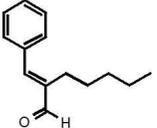
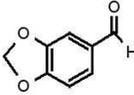
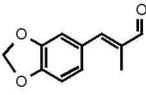
Por todo ello, y dado que los resultados fueron mejores empleando MgO como soporte, se llevaron a cabo distintas reacciones de condensación, con el catalizador CHMgO1.1, y comparado con otros conocidos catalizadores como la HT rehidratada o las soluciones acuosas de NaOH.

#### 9.2.1.1 *Actividad de la Colina soportada en MgO en distintas reacciones de condensación.*

En la tabla 9.2 se resumen los resultados obtenidos en las distintas reacciones de condensación. En ella destaca tanto el tipo de catalizador empleado, como la conversión de sustratos y selectividad hacia los distintos productos. En el pie de tabla se expresan también las cantidades de colina del sólido heterogeneizado, expresadas como mmol OH<sup>-</sup> (mmol colina). Véase nomenclatura de los catalizadores en §8.1.1. Por otro lado, y a modo comparativo, se presenta cada una de las reacciones estudiadas con los catalizadores empleados.

Los dos isómeros del citral (neral y geranial) (entrada 1) pueden condensar con acetona para formar los dos isómeros de pseudoionona con una conversión del 93 % a 1 h de reacción, usando CH (4.43 mmol OH<sup>-</sup>) como catalizador. La selectividad hacia pseudoionona es excelente. Los resultados de la misma reacción mejoran cuando se utiliza CHMgO1.1 (1.1 mmol OH<sup>-</sup>), siendo incluso más activo que en presencia de una solución acuosa de NaOH (2.2 mmol OH<sup>-</sup>). Se puede observar una ligera disminución de la selectividad con relación a CH. Por el contrario, el valor de TOF aumenta considerablemente de CH a CHMgO1.1

Tabla 9.2. Reacciones de condensación<sup>[a]</sup>

Entrada	Sustrato	Cetona	Productos	Catalizador	Tiempo/h	Conversión/% <sup>[b]</sup> (TOF <sup>[c]</sup> )	Selectividad/%
1				CH	1	93.3(15.7)	98.2
				CHMgO1.1	1	94.2(66.8)	95.5
				NaOH <sup>[d]</sup>	1	80.1(29.2)	87
2 <sup>[e]</sup>				CHMgO1.1	0.4	23(14.25)	90
3			 	CH	2.5	90.2(17.8)	94.3
				CHMgO1.1	2.5	90.6(82.3)	94.2
				HT <sup>[f]</sup>	2.5	57.0(12.3)	94.0
4				CH	0.03	28.2(14.57)	89.7
				CHMgO1.1	0.03	39.1(80.7)	90.2
				MgO	4	30.3	88.2
5			 	CH	2.5	99.4(2.5)	58.2
6 <sup>[g]</sup>				CH	1.9	95.8(19.7) <sup>[h]</sup>	83.7
				CHMgO1.1	1	87.2(72.6) <sup>[h]</sup>	84
7 <sup>[i]</sup>				CH	5	78.8(1.2)	85.2

<sup>[a]</sup> Condiciones reacción: relación cetona/sustrato 4.4, T=333 K, CH = 0.5 ml colina (4.43 mmol OH<sup>-</sup>), CHMgO1.1 = 0.125 ml (1.11 mmol OH<sup>-</sup>) en 1g MgO; <sup>[b]</sup> Conversión de sustrato; <sup>[c]</sup> TOF inicial (mmol sustrato·mmol<sub>OH<sup>-</sup></sub><sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>)·10<sup>3</sup>; <sup>[d]</sup> Solución de NaOH (2.21 mmol OH<sup>-</sup>); <sup>[e]</sup> Realizado a 274 K; <sup>[f]</sup> HT rehidratada(3.4 mmol OH<sup>-</sup> en 1g); <sup>[g]</sup> Relación aldehído/sustrato (Heptanal/benzaldehído)= 0.23; <sup>[h]</sup> Conversión de heptanal;

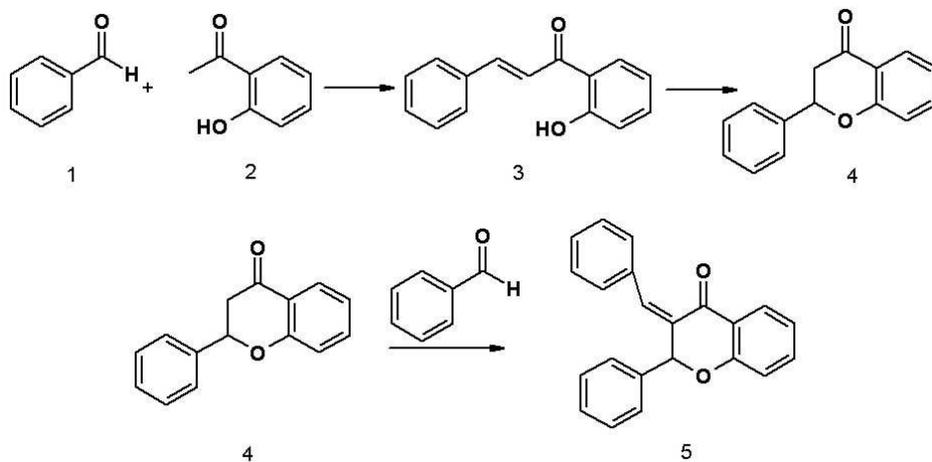
<sup>[i]</sup> Relación Aldehído/sustrato (propanal/piperonal)=2, T=303 K.

La auto-condensación de acetona (entrada 2) se realizó a 274 K, para evitar la formación del producto deshidratado (óxido de mesitilo). El equilibrio termodinámico hacia alcohol diacetona (DAA) se obtuvo a las 0.4 h de reacción, con CHMgO1.1 como catalizador. Los resultados son comparables a los obtenidos mediante hidrotalcitas rehidratadas HT $reh$ , en numerosos trabajos existentes en la literatura (67; 79; 180).

En la síntesis de metil-pseudoionona, a 2.5 h de reacción (entrada 3), el citral generó una elevada conversión cercana al 90 % en la condensación con 2-butanona (MEK), con una selectividad del 94 %, usando tanto CH como CHMgO1.1 como catalizadores. En este caso, la selectividad se expresa para los 4 isómeros (iso- y n-metil pseudoionona, a partir de neral y geranial), generados por la formación de los dos posibles carbaniones en la 2-butanona. Si se compara con los resultados obtenidos con una hidrotalcita rehidratada (§5.2.4.2), que contiene una cantidad teórica de 3.4 mmol OH<sup>-</sup>, únicamente se obtiene una conversión del 57 % al mismo tiempo de reacción. Por tanto, se obtiene un valor de TOF alrededor de 7 veces más elevado en CHMgO1.1 que en HT $reh$ .

De forma similar, se obtiene una mejor actividad en la reacción de condensación de acetona y benzaldehído (entrada 4), en la producción de 4-fenil-3-buten-2-ona, usando CH o CHMgO1.1, respecto a MgO. Además, en este caso, CHMgO1.1 presenta una mayor actividad, con un valor de TOF 5 veces superior al de CH. La selectividad inicial hacia el producto es cercano al 90 %. Sin embargo, en las condiciones de reacción, la conversión total de benzaldehído se consigue rápidamente, a 0.10 h de reacción, pero la selectividad se ve reducida a un 77 %. Esto se debe al doble ataque de la molécula de acetona a dos moléculas de benzaldehído.

A partir de la condensación de benzaldehído (**1**) y 2'-hidroxiacetofenona (**2**) (entrada 5), se produce 2'-hidroxichalcona (**3**), el cual isomeriza directamente hacia flavanona (**4**) (ver también figura 9.3). Después de 2.5 h de reacción, la conversión de 2'-hidroxiacetofenona es prácticamente del 99 %, usando CH como catalizador. La selectividad se expresa como 2'-hidroxichalcona junto con su isómero flavanona.

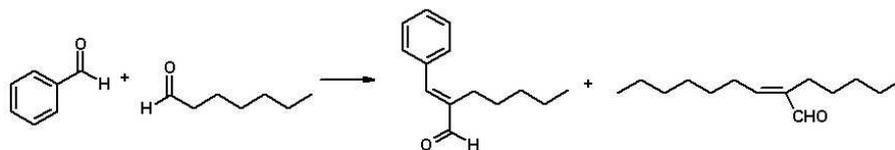


**Figura 9.3.** Condensación de 2'-hidroxiacetofenona y benzaldehído.

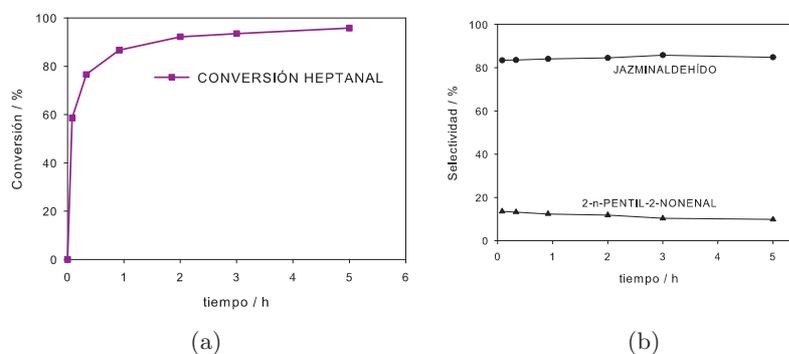
Al iniciar la reacción, se obtienen rendimientos elevados de ambos productos, llegando a un 90 % de selectividad a una conversión del 56 %. Cuando la conversión de 2'-hidroxiacetofenona es total, a tiempos de reacción más largos, la selectividad se ve drásticamente reducida por la formación del sub-producto (5) de la figura 9.3. Este sub-producto se obtiene debido a la condensación de flavanona y el benzaldehído restante.

El jazminaldehído (entrada 6) está considerado como un producto relacionado con la química fina, de elevado interés comercial, debido a su esencia a violetas (229). Una de las limitaciones de esta reacción, y, en general de muchas reacciones de condensación, es la formación de sub-productos que reducen el rendimiento del producto deseado, en este caso, hacia valores del 70 %. El sub-producto no deseado proviene de la reacción de auto-condensación de heptanal, para formar 2-n-pentil-2-n-nonenal (ver figura 9.4). Por tanto, el procedimiento general en la producción selectiva de jazminaldehído, requiere bajas concentraciones de heptanal respecto al benzaldehído en la mezcla de reacción, o bien la adición lenta de heptanal en el medio. En este caso, se empleó una relación heptanal/benzaldehído = 0.23. Ambos catalizadores, CH y CHMgO generaron excelentes conversiones en un relativo corto espacio de tiempo (< 2h), y con selectividades alrededor del 84 % (ver figura 9.5). Este valor de selectividad podría incluso

mejorar adicionando lentamente el heptanal al medio de reacción.



**Figura 9.4.** Condensación de benzaldehído y heptanal.



**Figura 9.5.** Evolución de la condensación heptanal-benzaldehído con CHMgO1.1: (a) Conversión de heptanal y (b) selectividad a jazminaldehído.

Los resultados en la condensación de piperonal (también conocido como heliotropina) con propanal (entrada 7) muestran una conversión del 79 % a las 5 h de reacción, y una selectividad del 85 % hacia el producto principal (metilendioxfenilmetaacroleína). La conversión total de piperonal se consigue a las 7 h de reacción, usando CH como catalizador, pero la selectividad hacia el producto deseado queda reducida al 76 %; en este caso se genera 2-metil-2-pentenal como sub-producto por la auto-condensación de propanal. Del mismo modo que en la reacción anterior, la formación de éste puede evitarse por la adición lenta de propanal. La ventaja más importante en esta reacción es la baja solubilidad del producto en el solvente empleado en la reacción (metanol), respecto a su precursor piperonal, lo que permite la separación del producto respecto a los sub-productos obtenidos.

### 9.3 Conclusiones

Para finalizar, se ha introducido la posibilidad de generar nuevos catalizadores básicos heterogéneos, a partir de la molécula de hidróxido de colina, cuyo comportamiento se rige como el de un líquido iónico. Además, la inmovilización de colina en un soporte básico, como el MgO, genera valores de TOF más elevados en distintas reacciones de condensación aldólica entre cetonas y aldehídos.

La basicidad de estos materiales, determinada mediante descomposición de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , y analizando los espectros FT-IR, pone en evidencia la formación de especies isocianato, con frecuencias de vibración variables. Esta variación queda reflejada en función de las propiedades básicas del material, generando bandas a menores frecuencias cuando la basicidad aumenta. Esta idea queda visualizada para los materiales estudiados. En un soporte básico como MgO, se observa un aumento del número de centros básicos. Ello permite obtener una mayor actividad catalítica.

Este hecho abre nuevas expectativas de gran interés para las reacciones catalizadas en medio básico, aportando materiales muy activos.

*Parte III*

## ***CONCLUSIONES GENERALES***



## Capítulo 10

### Conclusiones generales

El objetivo de esta tesis consistía en la utilización de catalizadores básicos heterogéneos, adecuados para la sustitución de las bases alcalinas habituales en reacciones homogéneas en fase líquida. Se ha dedicado una especial atención a importantes procesos industriales tales como la condensación entre citral y cetonas, como reacciones modelo. Aunque éstas son reacciones estudiadas previamente por otros autores, conseguir catalizadores muy activos solamente puede realizarse por comparación con los ya existentes, además de su aplicación en el mismo tipo de reacción. Las alternativas propuestas a estudio fueron los hidróxidos dobles laminares o hidrotalcitas, y los líquidos iónicos soportados.

En un primer momento, se ha estudiado la gama de materiales derivados de estructuras de tipo hidrotalcita (HT), con propiedades básicas bien reconocidas. Se han explorado las propiedades texturales y propiedades básicas, con el objetivo de entender el comportamiento de estos materiales frente a reacciones conocidas. Como las hidrotalcitas recién sintetizadas no presentan actividad catalítica en este tipo de reacción, se requiere cierta activación. Esta activación consiste en dos pasos, empezando por una descomposición térmica, lo cual conlleva la formación de un óxido mixto  $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ . El siguiente paso se basa en una de las peculiaridades de las HT, a recuperar su estructura laminar durante la exposición del óxido mixto con agua (*efecto memoria*). En ausencia de  $\text{CO}_2$  o carbonatos, esto resulta en la recuperación de la estructura laminar conteniendo  $\text{OH}^-$  en el espacio interlaminar. Aunque estos efectos son bien conocidos, existen

diferencias importantes en la literatura, por lo que concierne a los resultados catalíticos. Esto hace que en algunos casos, los resultados obtenidos sean incluso contradictorios, por lo que indica que el estudio de activación no sea del todo entendido. Nuestro estudio se ha centrado en el método de rehidratación de los óxidos mixtos de Mg/Al, derivados de hidrotalcita, bien en fase gas o en fase líquida y se ha correlacionado con la actividad catalítica de la reacción de condensación modelo entre citral y cetonas.

Se han empleado distintas técnicas de caracterización, que han permitido detectar diferencias importantes entre ambos tipos de materiales rehidratados. Por un lado, la rehidratación en fase líquida, genera materiales con elevadas áreas superficiales, aumentando el número de centros básicos activos accesibles. De este modo, se confirma la elevada actividad de los grupos hidroxilo situados en los bordes de las láminas de hidrotalcita. El aumento de grupos  $\text{OH}^-$  en los bordes, por ruptura de partículas, mediante elevada agitación o ultrasonidos, conduce a una mayor desagregación de los aglomerados de cristalitos de HT, y en último término, a una mayor actividad catalítica.

La naturaleza de los centros básicos no depende de las condiciones de rehidratación empleadas, como se ha demostrado por experimentos de TPD, usando diferentes moléculas sonda. La diferencia en la área superficial de los sólidos rehidratados, el número de centros básicos y su accesibilidad son los factores determinantes de la actividad. En este sentido, nuestros resultados muestran que es esencial llevar a cabo los experimentos en atmósfera inerte, ya que los compuestos rehidratados son especialmente sensibles.

Las hidrotalcitas rehidratadas en fase líquida se pueden aplicar de forma sencilla en todo tipo de reacciones de condensación, como se ilustra en la reacción de condensación de canfolenal y MEK.

La actividad catalítica de los óxidos mixtos, reconstruidos en fase gas, se ha modificado mediante la presencia de metales alcalinos. En presencia de alcalino, en función de la naturaleza del mismo o de su cantidad, la actividad catalítica en reacciones de condensación, mejora notablemente. El alcalino, incorporado en el sólido por impregnación, o como residuo durante

el lavado del material sintetizado, ha demostrado introducir centros básicos de basicidad media a fuerte en las hidrotalcitas, después de la calcinación y rehidratación.

Por otro lado, se han obtenido resultados prometedores mediante la utilización de líquidos iónicos soportados, del tipo colina, como materiales muy activos en las reacciones de formación de enlaces C-C. La presencia de colina en un soporte como el MgO genera un aumento del número de centros básicos, y por tanto, un aumento de la actividad catalítica. Es por tanto de gran interés la utilización de este tipo de catalizadores, abriéndose nuevas vías y generando alternativas a los sólidos ya existentes.

En este trabajo se ha podido aumentar notablemente la actividad catalítica, comparando con los resultados existentes en la literatura. Esta mejora en la actividad se ha podido establecer gracias a los aspectos anteriormente comentados. Además, la reutilización de los catalizadores puede ser fácilmente llevada a cabo mediante decantación o filtración, y por la posibilidad de reactivación mediante calcinación/rehidratación en hidrotalcitas. Las ventajas de trabajar con los catalizadores heterogéneos empleados en esta tesis, ponen de manifiesto las futuras aplicaciones a considerar, relacionadas con una amplia gama de reacciones que requieran distintos grados de basicidad.



## *Bibliografía*

- [1] K. Tanabe, W. F. Hölderich, *Appl. Catal. A* 181 (1999) 399–434.
- [2] H. Hattori, *Chem. Rev.* 95 (1995) 537–558.
- [3] Y. Ono, T. Baba, *Catal. Today* 38 (1997) 321–337.
- [4] H. Hattori, *Appl. Catal. A* 222 (2001) 247–259.
- [5] W. F. Hölderich, *Catal. Today* 62 (2000) 115–130.
- [6] H. Pines, J. A. Veseley, V. N. Ipatieff, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 6314–6321.
- [7] H. Gorzawski, W. F. Hölderich, *J. Mol. Catal. A* 144 (1999) 181–187.
- [8] Y. Ono, *J. Catal.* 216 (2003) 406–415.
- [9] L. P. Somogyi, *Chem. Ind.* 5 (1996) 170–173.
- [10] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today* 11 (2) (1991) 173–301.
- [11] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 3772–3789.
- [12] R. Sheldon, *Chem. Commun.* (2001) 2399–2407.
- [13] S. Brunauer, P. H. Hemmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.
- [14] B. C. Lippens, J. H. de Boer, *J. Catal.* 4 (1965) 319–323.
- [15] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373–380.

- [16] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, in: Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 2, VCH, Weinheim, 1997.
- [17] D. A. Skoog, J. J. Leary, in: I. Capella (Ed.), Análisis Instrumental, 4th Edition, McGraw-Hill, Madrid, 1994.
- [18] A. H. Padmasri, A. Venugopal, V. Durga Kumari, K. S. Rama Rao, P. Kanta Rao, *J. Mol. Catal. A* 188 (2002) 255–265.
- [19] C. Hochstetter, *J. Prakt. Chem.* 27 (1842) 375.
- [20] W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta* 25 (1942) 131–137.
- [21] R. Allmann, *Acta Crystallogr.* 24 (1968) 972–977.
- [22] R. Allmann, *Amer. Min.* 53 (1968) 1057–1060.
- [23] F. J. Bröcker, L. Kainer, (BASF AG), US Patent 1,342,020 (1971).
- [24] S. Miyata, *Clays Clay Miner.* 23 (1975) 369–375.
- [25] S. Miyata, *Clays Clay Miner.* 31 (1983) 305–311.
- [26] P. K. Dutta, M. Puri, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 376–381.
- [27] A. M. Fogg, J. S. Dunn, S. G. Shyu, D. R. Cary, D. O'Hare, *Chem. Mater.* 10 (1998) 351–355.
- [28] M. A. Ulibarri, M. J. Hernández, J. Cornejo, C. J. Serna, *Mat. Chem. Phys.* 14 (1986) 569–579.
- [29] I. C. Chisem, W. Jones, I. Martín, C. Martín, V. Rives, *J. Mater. Chem.* 8 (8) (1998) 1917–1925.
- [30] I. Rousselot, C. Taviot-Guého, F. Leroux, P. Léone, P. Palvadeu, J.-P. Besse, *J. Solid State Chem.* 167 (2002) 137–144.
- [31] D. Tichit, S. Ribet, B. Coq, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001 (2) (2001) 539–546.
- [32] M. J. Holgado, V. Rives, M. S. San Román, *Appl. Catal. A* 214 (2001) 219–228.
- [33] S. Casenave, H. Martínez, C. Guimon, A. Auroux, V. Hulea, E. Dumitriu, *J. Therm. Anal. Calorim.* 72 (2003) 191–198.

- [34] R. Allmann, *Chimia* 24 (1970) 99–108.
- [35] A. Vaccari, *Catal. Today* 41 (1998) 53–71.
- [36] R. Allmann, *N. Jhb. Miner. Mh* 3 (1977) 136–144.
- [37] R. Segni, C. Taviot-Guého, S. Abelló, F. Medina, D. Tichit, in: *GFECI2004*, Lacanau, 2004.
- [38] J. J. Bravo-Suárez, E. A. Páez-Mozo, S. T. Oyama, *Quim. Nova* 27 (4) (2004) 601–614.
- [39] W. T. Reichle, *J. Catal.* 94 (1985) 547–557.
- [40] M. A. Aramendía, V. Borau, C. Jimenez, J. M. Luque, J. M. Marinas, J. R. Ruiz, F. J. Urbano, *Appl. Catal. A* 216 (2001) 257–265.
- [41] A. Corma, V. Fornés, F. Rey, *J. Catal.* 148 (1994) 205–212.
- [42] L. Lopez, P. Bosch, E. Ramos, R. Gomez, O. Novaro, D. Acosta, F. Figueras, A. Tuel, *Langmuir* 12 (1996) 189–192.
- [43] F. Prinetto, G. Ghiotti, R. Durand, D. Tichit, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 11117–11126.
- [44] M. Bolognini, F. Cavani, D. Scagliarini, C. Flego, C. Perego, M. Saba, *Microporous Mesoporous Mater.* 66 (2003) 77–89.
- [45] V. Rives, M. A. Ulibarri, *Coord. Chem. Rev.* 181 (1999) 61–120.
- [46] M. del Arco, S. Gutiérrez, C. Martín, V. Rives, J. Rocha, *J. Solid State Chem.* 151 (2000) 272–280.
- [47] F. Leroux, P. Aranda, J.-P. Besse, E. Ruiz-Hitzky, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 1242–1251.
- [48] H. Nakayama, N. Wada, M. Tsuchioka, *Int. J. Pharm.* 269 (2004) 469–478.
- [49] F. Millange, R. I. Walton, L. Lei, D. O'Hare, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1990–1994.
- [50] V. Prévot, C. Forano, J. P. Besse, *J. Solid State Chem.* 153 (2000) 301–309.

- [51] F. Kooli, V. Rives, M. A. Ulibarri, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 5114–5121.
- [52] J. I. Di Cosimo, V. K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C. R. Apesteguía, *J. Catal.* 178 (1998) 499–510.
- [53] W. Kagunya, Z. Hassan, W. Jones, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 5970–5974.
- [54] R. Bastiani, I. V. Zonno, I. A. V. Santos, C. A. Henriques, J. L. F. Monteiro, *Braz. J. Chem. Eng* 21 (2) (2004) 193–202.
- [55] M. Bolognini, F. Cavani, D. Scagliarini, C. Flego, C. Perego, M. Saba, *Catal. Today* 75 (2002) 103–111.
- [56] G. Carja, R. Nakamura, T. Aida, H. Niiyama, *J. Catal.* 218 (2003) 104–110.
- [57] J. A. van Bokhoven, J. C. A. A. Roelofs, K. P. de Jong, D. C. Koningsberger, *Chem. Eur. J.* 7 (6) (2001) 1258–1265.
- [58] K. K. Rao, M. Gravelle, J. Sanchez Valente, F. Figueras, *J. Catal.* 173 (1998) 115–121.
- [59] A. Béres, I. Pálinkó, J.-C. Bertrand, J. B. Nagy, I. Kiricsi, *J. Molec. Struct.* 410-411 (1997) 13–16.
- [60] T. Stanimirova, G. Kirov, *Ann. Univ. Sofia* 92 (2000) 121–130.
- [61] J. Rocha, M. del Arco, V. Rives, M. A. Ulibarri, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 2499–2503.
- [62] K. L. Erickson, T. E. Bostroma, R. L. Frost, *Mater. Letters* 59 (2005) 226–229.
- [63] M. Rajamathi, G. D. Nataraja, S. Ananthamurthy, P. V. Kamath, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 2754–2757.
- [64] F. Prinetto, D. Tichit, R. Teissier, B. Coq, *Catal. Today* 55 (2000) 103–116.
- [65] J. C. A. A. Roelofs, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, *Catal. Lett.* 74 (1-2) (2001) 91–94.

- [66] T. Hibino, A. Tsunashima, *J. Mater. Sci. Lett* 19 (2000) 1403–1405.
- [67] D. Tichit, M. N. Bennani, F. Figueras, R. Tessier, J. Kervennal, *Appl. Clay Sci.* 13 (1998) 401–415.
- [68] B. M. Choudary, M. L. Kantam, C. R. V. Reddy, K. K. Rao, F. Figueras, *J. Mol. Catal. A* 146 (1999) 279–284.
- [69] V. Rives, *Mat. Chem. Phys.* 75 (2002) 19–25.
- [70] E. Lima, Caractérisation de la basicité de solides par spectroscopie RMN et IRTF au moyen du nitrométhane comme molécule sonde. Corrélation avec l'activité catalytique dans la réaction de Michael., Ph.D. thesis, Université de Montpellier II (2001).
- [71] J. C. A. A. Roelofs, Activated Hydrotalcites as Solid Base Catalysts in Aldol Condensations, Ph.D. thesis, Utrecht University (2002).
- [72] J. T. Klopogge, R. L. Frost, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 1641–1647.
- [73] J. Pérez-Ramírez, G. Mul, J. A. Moulijn, *Vib. Spectroscop.* 27 (2001) 75–88.
- [74] E. Kanazaki, *Solid State Ionics* 106 (1998) 279–284.
- [75] N. S. Puttaswamy, P. V. Kamath, *J. Mater. Chem.* 7 (9) (1997) 1941–1945.
- [76] J. C. A. A. Roelofs, J. A. van Bokhoven, A. J. van Dillen, J. W. Geus, K. P. de Jong, *Chem. Eur. J.* 8 (24) (2002) 5571–5579.
- [77] J. T. Klopogge, R. L. Frost, *Appl. Catal. A* 184 (1) (1999) 61–71.
- [78] F. Millange, R. I. Walton, D. O'Hare, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 1713–1720.
- [79] J. C. A. A. Roelofs, D. J. Lensveld, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, *J. Catal.* 203 (2001) 184–191.
- [80] K. Tanabe, *New Solid Acids and Bases. Their Catalytic Properties*, in: J. R. Anderson, M. Boudart (Eds.), *Catalysis-Science and Technology*, Vol. 2, Springer, New York, 1981, p. 231.

- [81] N. Nesterenko, E. Lima, P. Graffin, L. C. de Ménorval, M. Laspéras, D. Tichit, F. Fajula, *New J. Chem.* 23 (1999) 665–666.
- [82] E. Lima, L. C. de Ménorval, D. Tichit, M. Laspéras, P. Graffin, F. Fajula, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4070–4073.
- [83] P. Kustrowski, L. Chmielarz, E. Bozek, M. Sawalha, F. Roessner, *Mater. Res. Bull.* 39 (2004) 263–281.
- [84] F. Figueras, J. Lopez, J. Sanchez-Valente, T. T. H. Vu, J.-M. Clacens, J. Palomeque, *J. Catal.* 211 (2002) 144–149.
- [85] F. Prinetto, M. Manzoli, G. Ghiotti, M. D. M. Ortiz, D. Tichit, B. Coq, *J. Catal.* 222 (1) (2004) 238–249.
- [86] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *J. Mol. Catal. A* 182–183 (2002) 327–342.
- [87] F. M. P. R. van Laar, D. E. De Vos, F. Pierard, A. Kirsch-De Mesmaeker, L. Fiermans, P. A. Jacobs, *J. Catal.* 197 (2001) 139–150.
- [88] H.-C. Wu, L.-C. Liu, S.-M. Yang, *Appl. Catal. A* 211 (2001) 159–165.
- [89] H. Handa, Y. Fu, T. Baba, Y. Ono, *Catal. Lett.* 59 (1999) 195–200.
- [90] E. Dumitriu, V. Hulea, C. Chelaru, C. Catrinescu, D. Tichit, R. Durand, *Appl. Catal. A* 178 (1999) 145–157.
- [91] J. C. Lavalley, *Catal. Today* 27 (1996) 377–401.
- [92] E. Lima, M. Laspéras, L. C. de Ménorval, D. Tichit, F. Fajula, *J. Catal.* 223 (2004) 28–35.
- [93] Y. Wang, X. W. Han, A. Ji, L. Y. Shi, S. Hayashi, *Microporous and Mesoporous Mater.* 77 (2005) 139–145.
- [94] D. Tichit, M. H. Lhouty, A. Guida, B. H. Chiche, F. Figueras, A. Auroux, D. Bartalini, E. Garrone, *J. Catal.* 151 (1995) 50–59.
- [95] V. Solinas, I. Ferino, *Catal. Today* 41 (1998) 179–189.
- [96] B. Coq, D. Tichit, R. Solange, *J. Catal.* 189 (2000) 117–128.

- [97] P. Davit, G. Martra, S. Coluccia, V. Augugliario, E. G. López, V. Loddo, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello, *J. Mol. Catal. A* 204-205 (2003) 693–701.
- [98] N. T. Dung, D. Tichit, B. H. Chiche, B. Coq, *Appl. Catal. A* 169 (1998) 179–187.
- [99] O. Lorret, Synthèses par voie sol-gel et caractérisations approfondies par spectroscopie infra-rouge de matériaux multifonctionnels obtenus à partir de précurseurs hydroxydes doubles lamellaires (Mg/Al, Pt/Mg/Al, Zn/Al, Pt/Zn/Al)., Ph.D. thesis, Université de Montpellier II (2004).
- [100] H. Knözinger, H. Krietenbrink, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 71 (1975) 2421.
- [101] A. A. Kheir, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 817–818.
- [102] Y. Ukisu, S. Sato, G. Muramatsu, K. Yoshida, *Catal. Lett.* 11 (1991) 177–182.
- [103] Y. Ukisu, S. Sato, G. Muramatsu, K. Yoshida, *Catal. Lett.* 16 (1992) 11–16.
- [104] M. Yamaguchi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (19) (1997) 3581–3586.
- [105] S. Kameoka, T. Chafik, Y. Ukisu, T. Miyadera, *Catal. Lett.* 51 (1998) 11–14.
- [106] N. W. Cant, D. C. Chambers, A. D. Cowan, I. O. Y. Liu, A. Satsuma, *Top. Catal.* 10 (2000) 13–20.
- [107] A. Obuchi, C. Wögerbauer, R. Köppel, A. Baiker, *Appl. Catal. B* 19 (1998) 9–22.
- [108] S. Velu, C. S. Swamy, *Appl. Catal. A* 119 (1994) 241–252.
- [109] B. M. Choudary, M. L. Kantam, B. Kavita, C. V. Reddy, K. K. Rao, *Tetrahedron Lett.* 39 (21) (1998) 3555–3558.
- [110] M. J. Climent, A. Corma, R. Guil-Lopez, S. Iborra, J. Primo, *Catal. Lett.* 59 (1999) 33–38.

- [111] I. Rousselot, C. Taviot-Guého, J. P. Besse, *Int. J. Inorg. Mater.* 1 (2) (1999) 165–174.
- [112] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, J. Primo, *J. Catal.* 151 (1995) 60–66.
- [113] A. Guida, M. H. Lhouty, D. Tichit, F. Figueras, P. Geneste, *Appl. Catal. A* 164 (1997) 251–264.
- [114] B. M. Choudary, M. L. Kantam, C. V. Reddy, S. Aranganathan, P. L. Santhi, F. Figueras, *J. Mol. Catal. A* 159 (2000) 411–416.
- [115] M. A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, J. R. Ruiz, F. J. Urbano, *Appl. Catal. A* 206 (2001) 95–101.
- [116] A. Maltha, H. F. Kist, B. Brunet, J. Ziolkowski, H. Onishi, Y. Iwasawa, V. Ponec, *J. Catal.* 149 (1994) 356–363.
- [117] S. Meijers, T. P. P. v. d. Hoeven, V. Ponec, J. P. Jacobs, H. H. Brongersma, *J. Catal.* 161 (1996) 459–464.
- [118] D. Tichit, R. Durand, A. Rolland, B. Coq, J. Lopez, P. Marion, *J. Catal.* 211 (2002) 511–520.
- [119] F. Medina, D. Tichit, B. Coq, A. Vaccari, N. T. Dung, *J. Catal.* 167 (1997) 142–152.
- [120] S. Velu, N. Shah, T. M. Jyothi, S. Sivasanker, *Microporous and Mesoporous Mater.* 33 (1999) 61–75.
- [121] F. Malherbe, J. P. Besse, S. R. Wade, W. J. Smith, *Catal. Lett.* 67 (2000) 197–202.
- [122] D. Tichit, B. Coq, *CATTECH* 7 (3) (2003) 206–217.
- [123] F. Figueras, *Top. Catal.* 29 (3-4) (2004) 189–196.
- [124] V. R. L. Constantino, T. J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 883–892.
- [125] J. Sanchez Valente, F. Figueras, M. Gravelle, P. Kumbhar, J. Lopez, J. P. Besse, *J. Catal.* 189 (2000) 370–381.

- [126] W. T. Reichle, (Union Carbide Corporation), US Patent 4,476,324 (1984).
- [127] A. Corma, R. M. Martín-Aranda, *Appl. Catal. A* 105 (1993) 271–279.
- [128] S. Ueno, K. Yamaguchi, K. Yoshida, K. Ebitani, K. Kaneda, *Chem. Commun.* (1988) 295–296.
- [129] J. Palomeque, J. Lopez, F. Figueras, *J. Catal.* 211 (2002) 150–156.
- [130] J. C. A. A. Roelofs, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, *Catal. Today* 60 (2000) 297–303.
- [131] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Catal. Lett.* 79 (1-4) (2002) 157–163.
- [132] M. L. Kantam, B. M. Choudary, C. V. Reddy, K. K. Rao, F. Figueras, *Chem. Commun.* 9 (1998) 1033–1034.
- [133] M. J. Climent, A. Corma, V. Fornés, R. Guil-Lopez, S. Iborra, *Adv. Synth. Catal.* 344 (10) (2002) 1090–1096.
- [134] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *J. Catal.* 221 (2) (2004) 474–482.
- [135] B. M. Choudary, M. L. Kantam, B. Kavita, *Green Chem.* (1999) 289–292.
- [136] P. S. Kumbhar, J. Sanchez-Valente, F. Figueras, *Chem. Commun.*, 10 (1998) 1091–1092.
- [137] B. M. Choudary, M. L. Kantam, C. R. V. Reddy, B. Bharatti, F. Figueras, *J. Catal.* 218 (2003) 191–200.
- [138] P. Kumbhar, J. Sanchez Valente, J. Lopez, F. Figueras, *Chem. Commun.* (1998) 535–536.
- [139] D. Tichit, D. Lutic, B. Coq, R. Durand, R. Teissier, *J. Catal.* 219 (1) (2003) 167–175.
- [140] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, K. Epping, A. Velty, *J. Catal.* 225 (2) (2004) 316–326.

- [141] C. Noda, G. P. Alt, R. M. Werneck, C. A. Henriques, J. L. F. Monteiro, *Braz. J. Chem. Eng* 15 (2) (1998) 120–125.
- [142] P. W. D. Mitchell, (Union Camp Corporation), US Patent 4,874,900 (1989).
- [143] P. S. Gradeff, (Rhodia Inc.), US Patent 3,840,601 (1974).
- [144] A. Corma, M. J. Climent, A. Velty, S. Iborra, M. Susarte, (UPV-CSIC), WO 01/38278A1 (2001).
- [145] R. T  ssier, D. Tichit, F. Figueras, J. Kervennal, (Elf Atochem S.A), US Patent 5,672,764 (1997).
- [146] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Green Chem.* 4 (2002) 474–480.
- [147] C. Noda, C. A. Pérez, C. A. Henriques, J. L. F. Monteiro, *Appl. Catal. A* 272 (2004) 229–240.
- [148] S. Abelló, F. Medina, D. Tichit, J. Pérez-Ramírez, X. Rodríguez, J. E. Sueiras, P. Salagre, Y. Cesteros, *Appl. Catal. A* 281 (2005) 191–198.
- [149] W. T. Reichle, S. Y. Kang, D. S. Everhardt, *J. Catal.* 101 (1986) 352–359.
- [150] F. Cataldo, *Ultrason. Sonochem.* 7 (2000) 35–43.
- [151] F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, D. Tichit, *Microporous Mesoporous Mater.* 39 (2000) 229–247.
- [152] A. Morato, C. Alonso, F. Medina, Y. Cesteros, P. Salagre, J. E. Sueiras, D. Tichit, B. Coq, *Appl. Catal. B* 32 (2001) 167–179.
- [153] J. Pérez-Ramírez, G. Mul, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 821–830.
- [154] W. Yang, Y. Kim, P. K. Liu, M. Sahimi, T. Tsotsis, *Chem. Eng. Sci.* 57 (15) (2002) 2945–2953.
- [155] J. Pérez-Ramírez, G. Mul, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 1767–1775.

- [156] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, in: *Chemistry of the elements*, Pergamon Press, New York, 1984, p. 329.
- [157] M. Bellotto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, *J. Phys. Chem. B* 100 (1996) 8535–8542.
- [158] D. Tichit, M. Naciri Bennani, F. Figueras, J. R. Ruiz, *Langmuir* 14 (1998) 2086–2091.
- [159] M. L. Occelli, J. P. Olivier, A. Auroux, M. Kalwei, H. Eckert, *Chem. Mater.* 15 (22) (2003) 4231–4238.
- [160] J. M. Hur, B. Y. Coh, H. I. Lee, *Catal. Today* 63 (2000) 189–195.
- [161] V. K. Díez, C. R. Apesteguía, J. I. Di Cosimo, *Catal. Today* 63 (2000) 53–62.
- [162] S. Kus, M. Taniewski, *Fuel Process. Technol.* 76 (2002) 41–49.
- [163] L. Hickey, J. T. Klopogge, R. Frost, *J. Mater. Sci.* 35 (17) (2000) 4347–4355.
- [164] J. I. Di Cosimo, V. K. Díez, C. R. Apesteguía, *Appl. Clay Sci.* 13 (1998) 433–449.
- [165] R. Prihod'ko, M. Sychev, I. Kolomitsyn, P. J. Stobbelaar, E. J. M. Hensen, R. A. Santen, *Microporous and Mesoporous Mater.* 56 (2002) 241–255.
- [166] J. Shen, M. Tu, C. Hu, *J. Solid State Chem.* 137 (1998) 295–301.
- [167] J. I. Di Cosimo, C. R. Apesteguía, M. J. L. Ginés, E. Iglesia, *J. Catal.* 190 (2000) 261–275.
- [168] M. A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, J. R. Ruiz, F. J. Urbano, *Appl. Catal. A* 255 (2003) 301–308.
- [169] V. K. Díez, C. R. Apesteguía, J. I. Di Cosimo, *Lat. Amer. Appl. Res.* 33 (2003) 79–86.
- [170] P. Kustrowski, D. Sulkowska, L. Chmielarz, A. Rafalska-Lasocha, B. Dudek, R. Dziembaj, *Microporous and Mesoporous Mater.* 78 (2005) 11–22.

- [171] C. J. Serna, J. L. Rendon, J. E. Iglesia, *Clays Clay Miner.* 30 (3) (1982) 180–184.
- [172] J. I. Di Cosimo, C. R. Apesteguía, V. K. Díez, *Appl. Catal. A* 137 (1996) 149–166.
- [173] V. Hoffman, V. Klemen, *Z. Anorg. Allgem. Chem* 262 (1950) 95–99.
- [174] F. Medina, P. Salagre, J. E. Sueiras, J. L. G. Fierro, *J. Mol. Catal. A* 61 (1990) 197–205.
- [175] E. A. Lombardo, G. A. Sill, J. L. d'Itri, W. K. Hall, *J. Catal.* 173 (1998) 440–449.
- [176] D. Jacoby, (Firmenich SA), US Patent 6,838,575 B2 (2005).
- [177] M. J. Climent, A. Corma, R. Guil-López, S. Iborra, J. Primo, *J. Catal.* 175 (1998) 70–79.
- [178] E. C. Craven, *J. Appl. Chem.* 13 (1963) 71–77.
- [179] S. Abelló, F. Medina, D. Tichit, J. Pérez-Ramírez, Y. Cesteros, P. Salagre, J. E. Sueiras, *Chem. Commun.* (2005) 1453–1455.
- [180] S. Abelló, F. Medina, D. Tichit, J. Pérez-Ramírez, J. C. Groen, J. E. Sueiras, P. Salagre, Y. Cesteros, *Chem. Eur. J.* 11 (2) (2005) 728–739.
- [181] J. I. Di Cosimo, C. R. Apesteguía, *J. Mol. Catal. A* 130 (1998) 177–185.
- [182] W. F. Hölderich, J. Röseler, G. Heitmann, A. T. Liebens, *Catal. Today* 37 (1997) 353–366.
- [183] T. Yoshida, J. B. Hall, (International Flavors and Fragrances Inc.), US Patent 4,169,109 (1979).
- [184] T. Yoshida, B. D. Mookherjee, V. Kamath, J. B. Hall, W. I. Taylor, F. L. Schmitt, (International Flavors and Fragrances Inc.), US Patent 4,219,451 (1980).
- [185] T. Yoshida, B. D. Mookherjee, V. Kamath, J. B. Hall, W. I. Taylor, F. L. Schmitt, (International Flavors and Fragrances Inc.), US Patent 4,241,228 (1980).

- [186] T. Yoshida, B. D. Mookherjee, V. Kamath, J. B. Hall, W. I. Taylor, F. L. Schmitt, (International Flavors and Fragrances Inc.), US Patent 4,210,767 (1980).
- [187] R. E. Naipawer, W. M. Easter, (Givaudan Corp.), US Patent 4,052,341 (1977).
- [188] R. E. Naipawer, (Givaudan Corp.), US Patent 4,696,766 (1987).
- [189] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, in: *Organic Chemistry*, 1st Edition, Omega, New York, 1994.
- [190] T. Welton, *Chem. Rev.* 99 (1999) 2071–2083.
- [191] C. M. Gordon, *Appl. Catal. A* 222 (2001) 101–117.
- [192] H. Hagiwara, Y. Shimizu, T. Hoshi, T. Suzuki, M. Ando, K. Ohkubo, C. Yokoyama, *Tetrahedron Lett.* 42 (2001) 4349–4351.
- [193] B. Wang, Y.-R. Kang, L.-M. Yang, J.-S. Suo, *J. Mol. Catal. A* 203 (2003) 29–36.
- [194] F. Zulfiqar, T. Kitazume, *Green Chem.* 2 (2000) 137–139.
- [195] J. Peng, Y. Deng, *Tetrahedron Lett.* 42 (2001) 5917–5919.
- [196] M. Picquet, D. Poinso, S. Stutzmann, I. Tkatchenko, I. Tommasi, P. Wasserscheid, J. Zimmermann, *Top. Catal.* 29 (3-4) (2004) 139–143.
- [197] J. S. Wilkes, *J. Mol. Catal. A* 214 (2004) 11–17.
- [198] G. W. V. Cave, C. L. Raston, J. L. Scott, *Chem. Commun.* (2001) 2159–2169.
- [199] J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3667–3692.
- [200] P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)* (1914) 1800.
- [201] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* 21 (1263-1264).

- [202] A. A. Fannin, L. A. King, J. A. Levisky, J. S. Wilkes, *J. Phys. Chem* 88 (1984) 2609–2614.
- [203] A. A. Fannin, L. A. King, J. A. Levisky, J. S. Wilkes, *J. Phys. Chem* 88 (1984) 2614–2621.
- [204] V. Calò, A. Nacci, A. Monopoli, *J. Mol. Catal. A* 214 (2004) 45–56.
- [205] R. T. Dere, R. R. Pal, P. S. Patil, M. M. Salunkhe, *Tetrahedron Lett.* 44 (2003) 5351–5353.
- [206] J. R. Harjani, S. J. Nara, M. M. Salunkhe, *Tetrahedron Lett.* 43 (2002) 1127–1130.
- [207] J. Hamaya, T. Suzuki, T. Hoshi, K.-i. Shimizu, Y. Kitayama, H. Hagiwara, *Synlett* 6 (2003) 873–875.
- [208] T. Welton, *Coordin. Chem. Rev.* 248 (2004) 2459–2477.
- [209] H. Olivier, *J. Mol. Catal. A* 146 (1999) 285–289.
- [210] C. P. Mehnert, *Chem. Eur. J.* 11 (2005) 50–56.
- [211] C. P. Mehnert, R. A. Cook, N. C. Dispenziere, M. Afeworki, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 12932–12933.
- [212] S. Breitenlechner, M. Fleck, T. E. Muller, A. Suppan, *J. Mol. Catal. A* 214 (2004) 175–179.
- [213] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, H. L. Munro, R. K. Rasheed, V. Tambyrajah, *Chem. Commun.* (2001) 2010–2011.
- [214] A. P. Abbott, D. L. Davies, (Scionix Limited), US Patent 6,573,405 (2003).
- [215] R. Calderon Morales, V. Tambyrajah, P. R. Jenkins, D. L. Davies, A. P. Abbott, *Chem. Commun.* (2004) 158–159.
- [216] M. J. Earle, P. B. McCorma, K. R. Seddon, *Chem. Commun.* (1998) 2245–2246.
- [217] J. H. J. Davis, K. J. Forrester, *Tetrahedron Lett.* (1999) 1621–1622.

- [218] D. W. Morrison, D. C. Forbesa, J. H. J. Davis, *Tetrahedron Lett.* 42 (2001) 6053–6055.
- [219] P. Formentín, H. García, A. Leyva, *J. Mol. Catal. A* 214 (2004) 137–142.
- [220] C. P. Mehnert, E. J. Mozeleski, R. A. Cook, *Chem. Commun.* (2002) 3010–3011.
- [221] C. P. Mehnert, N. C. Dispenziere, R. H. Schlosberg, (ExxonMobil), US Patent 6552232B2 (2003).
- [222] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th Edition, WILEY-VCH, USA, 1998.
- [223] M. W. Neuman, H. C. Hodge, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* 58 (1945) 87.
- [224] C. W. Price, W. C. M. Lewis, *Trans. Faraday Soc.* 29 (1933) 775.
- [225] C. Herdes, M. A. Santos, S. Abelló, F. Medina, L. Vega, *Appl. Surf. Sci.* (2005) in press.
- [226] S. Abelló, F. Medina, X. Rodríguez, Y. Cesteros, P. Salagre, J. E. Sueiras, D. Tichit, B. Coq, in: *13th International Congress on Catalysis*, Paris, 2004.
- [227] G. Socrates, in: *Infrared characteristic group frequencies*, John Wiley, Great Britain, 1980.
- [228] V. Zuzaniuk, F. C. Meunier, J. R. H. Ross, *J. Catal.* 202 (2001) 340–353.
- [229] M. J. Climent, A. Corma, H. Garcia, R. Guil-Lopez, S. Iborra, V. Fornés, *J. Catal.* 193 (2001) 385–393.



## Publicaciones

- S. Abelló, F. Medina, X. Rodríguez, Y. Cesteros, P. Salagre, J. E. Sueiras, D. Tichit, B. Coq. *Supported Choline Hydroxide (ionic liquid) as Heterogeneous Catalyst for Aldol Condensation Reactions*. Chem. Commun. (2004) 1096-1097.
- S. Abelló, F. Medina, D. Tichit, J. Pérez-Ramírez, J. C. Groen, J. E. Sueiras, P. Salagre, Y. Cesteros. *Aldol condensations over reconstructed Mg-Al hydrotalcites. Structure-activity relationships related to the rehydration method*. Chem. Eur. J., 11 (2005) 728-739.
- S. Abelló, F. Medina, D. Tichit, J. Pérez-Ramírez, X. Rodríguez, J. E. Sueiras, P. Salagre, Y. Cesteros. *Study of alkaline-doping agents on the performance of reconstructed Mg-Al hydrotalcites in aldol condensations*. Appl. Catal. A., 281 (2005) 191-198.
- S. Abelló, F. Medina, D. Tichit, J. Pérez-Ramírez, Y. Cesteros, P. Salagre, J. E. Sueiras. *Nanoplatelet-based reconstructed hydrotalcites: towards more efficient solid base catalysts in aldol condensations*. Chem. Commun. (2005) 1453-1455.
- C. Herdes, M. A. Santos, S. Abelló, F. Medina, L. F. Vega. *Search for a reliable methodology for PSD determination based on a combined molecular simulation-regularization-experimental approach. The case of PHTS materials*. Appl. Surf. Sci. (in press).
- S. Abelló, F. Medina, D. Tichit, J. Pérez-Ramírez, J. E. Sueiras, P. Salagre, Y. Cesteros. *Aldol condensation of campholenic aldehyde over activated hydrotalcites*. Appl. Catal. B (2005) (submitted).



## *Publicaciones a congresos*

- S. Abelló, F. Medina, X. Rodríguez, A. Alejandre, J. E. Sueiras, Y. Cesteros, P. Salagre. *Utilización de hidrotalcitas de cobre y níquel en oxidación catalítica en medio acuoso (CWAO) para el tratamiento de aguas residuales industriales*. Congreso de la Sociedad Española de Catálisis SECAT'01, 25-27 Junio 2001 (Alicante).
- S. Abelló, F. Medina, X. Rodríguez, Y. Cesteros, P. Salagre, J. E. Sueiras, D. Tichit, B. Coq. *Hidrotalcitas modificadas para reacciones de condensación aldólica*. Congreso de la Sociedad Española de Catálisis SECAT'03, 22-25 Junio 2003 (Torremolinos).
- S. Abelló, F. Medina, X. Rodríguez, Y. Cesteros, P. Salagre, J. E. Sueiras, D. Tichit, B. Coq. *Solid base catalysts for aldol condensation of fine chemicals*. 6th. EuropaCat congress, September 2003 (Innsbruck, Àustria).
- S. Abelló, F. Medina, X. Rodríguez, Y. Cesteros, P. Salagre, J. E. Sueiras, D. Tichit, B. Coq. *Hydrotalcite-like catalysts for aldol condensation of citral-ketones*. 4th. European Congress of Chemical Engineering (ECCE-4), September 2003 (Granada).
- S. Abelló, F. Medina, X. Rodríguez, Y. Cesteros, P. Salagre, J. E. Sueiras, D. Tichit, B. Coq. *Choline Hydroxide: A powerful ionic liquid for aldol condensation reactions*. 13th. International Congress on Catalysis, July 2004 (Paris, France).
- R. Segni, C. Taviot-Guého, S. Abelló, F. Medina, D. Tichit. *Caractérisation de la basicité et de l'activité dans une réaction de con-*

*densation aldolique de catalyseurs obtenus à partir de composés de type hydrocalumite et hydrotalcite.* GFECI 2004: Reunión annuelle du Groupe Français d'Étude des composés d'insertion, Mars 2004 (Lacanau, France).

- S. Abelló, F. Medina, D. Tichit, J. Pérez-Ramírez, J. E. Sueiras, P. Salagre, Y. Cesteros. *Novel rehydration approaches to maximize the catalytic performance of hydrotalcites in aldol condensations.* 4th. International Conference on Environmental Catalysis, 5-8 June 2005, (Heidelberg, Germany).
- S. Abelló, F. Medina, D. Tichit, Y. Cesteros, P. Salagre, J. E. Sueiras. *Catalizadores básicos tipo hidrotalcita en la síntesis de derivados de aldehído canfolénico mediante aldolización.* Congreso de la Sociedad Española de Catálisis SECAT'05, 27-29 Junio 2005 (Móstoles).