



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN

Facultad de Ciencias Químicas

Doctorado en Ciencias con Mención en Química

CATALIZADORES BIMETÁLICOS EN BASE A COBALTO Y NIQUEL
PARA AMINACIÓN REDUCTIVA DE NITROARENOS EMPLEADOS
EN LA SÍNTESIS DE BENZIMIDAZOLES DE INTERÉS
FARMACÉUTICO

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de
Concepción para optar al grado académico de Doctor en Ciencias con
mención en Química

Por:

DANIELA GONZÁLEZ VERA

Profesor Guía: Dr. Cristian H. Campos Figueroa

Co-Guía: Dra. Cecilia C. Torres Muñoz

Concepción, 2024

Se autoriza al reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

*Dedicado a mi familia,
A mis padres y hermanos, las personas más importantes de mi vida.*

*A la niña curiosa que mezcló tantas veces todos los perfumes de la casa y
terminó en un laboratorio haciendo algo parecido.*

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a mi familia, en especial a mis papás, Donal y Olguis, son mi fuente de inspiración diaria y mi más grande apoyo. Me dieron el mejor regalo de vida, a Kate y Alejo, y por supuesto a Sofi, sin ustedes yo no podría soñar tanto, los amo. Se merecen el cielo por aguantarme durante la pandemia en el primer año del doctorado.

A mis amados compañeros y amigos de Nanocat, hicieron de esta aventura una inolvidable. A mis PPGs Capi y Santi, todo mi amor para ustedes. A Bebo y sus ocurrencias. A Ibis, Tefa, Henry y Alex, su compañía hizo mis días llevaderos y muy divertidos. A Coti por su apoyo en el laboratorio y por priorizar siempre mis muestras. A Tati, por su valiosa amistad y enseñanzas, todo este sueño comenzó en una charla contigo en el 2018.

A los compañeros y amigos que hice en mis estadías en Francia y España, me hicieron sentir siempre parte de su grupo. A mi querido amigo Jérémy por ser la mejor compañía en Toulouse. Al Dr. Marcelo Domine por recibirme y apoyarme durante mi pasantía en Valencia, a Eli y Luci por su compañía y amistad, tuve la mejor experiencia gracias a ustedes.

A mis directores de tesis, pero sobre todo amigos, el Dr. Cristian Campos y la Dra. Cecilia Torres, que afortunada fui de ser acompañada y guiada en este camino por ustedes dos. El apoyo y cercanía que me brindaron desde el primer día lo guardaré en mi corazón siempre, pero lo que más recordaré será su presencia en los días difíciles. Gracias por compartir su conocimiento conmigo (científico y personal), por permitirme viajar, conocer el mundo y, sobre todo a mí misma.

Finalmente, a la Universidad de Concepción por la formación y apoyo durante el desarrollo de este trabajo. A la Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo de Chile (ANID) por la beca de Doctorado Nacional 21200167. A los proyectos FONDECYT 1191465, 1231352 y 1231395, y ECOS210036.

TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE FIGURAS	VII
ÍNDICE DE TABLAS	X
LISTA DE ABREVIATURAS	XI
RESUMEN.....	XII
ABSTRACT	XIII
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. BENZIMIDAZOLES	1
1.2. CATALIZADORES HETEROGÉNEOS.....	3
1.3. CATALIZADORES HETEROGÉNEOS PREPARADOS A PARTIR DE ÓXIDOS MIXTOS	5
1.4. CATALIZADORES SOPORTADOS EN ÓXIDOS MESOPOROSOS	7
2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	10
2.1. HIPÓTESIS.....	10
2.2. OBJETIVO GENERAL.....	11
2.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3. METODOLOGÍA	12
3.1. SÍNTESIS METODOLOGÍA SOL-GEL.....	12
3.1.1. Precursores $Ni_xCo_{1-x}TiO_3$	12
3.1.2. Catalizadores Ni_xCo_{1-x}/TiO_2	12
3.2. SÍNTESIS METODOLOGÍA SOPORTADA	13
3.2.1. Síntesis del soporte SBA-15.....	13
3.2.2. Síntesis del soporte KIT-6	14
3.2.3. Síntesis del soporte MCM-41.....	14
3.2.4. Precursores $Ni_xCo_{1-x}TiO_3/SOPORTE$	15
3.2.5. Catalizadores $Ni_xCo_{1-x}/TiO_2/SOPORTE$	15
3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	16
3.3.1. Microscopía Electrónica de Transmisión.....	16
3.3.2. Reducción a temperatura programada de H_2	17
3.3.3. Desorción a Temperatura Programada de NH_3	18
3.3.4. Difracción de rayos X	19
3.3.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	19
3.3.6. Espectrometría de Plasma Inducido	20
3.3.7. Adsorción-desorción N_2	21
3.4. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	21
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
4.1. CARACTERIZACIÓN PRECURSORES $Ni_xCo_{1-x}TiO_3$ METODOLOGÍA SOL-GEL	23
4.1.1. Microscopía electrónica de transmisión	23
4.1.2. Espectrometría de emisión por plasma de acoplamiento inductivo	24
4.1.3. Propiedades texturales	24

4.1.4.	<i>Reducción a temperatura programada</i>	26
4.1.5.	<i>Difracción de rayos X</i>	27
4.2.	CARACTERIZACIÓN CATALIZADORES Ni_xCo_{1-x}/TiO_2 METODOLOGÍA SOL-GEL ...	29
4.2.1.	<i>Microscopía electrónica de transmisión</i>	29
4.2.2.	<i>Difracción de rayos X</i>	29
4.2.3.	<i>Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X</i>	31
4.2.4.	<i>Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución</i>	34
4.2.5.	<i>Desorción a temperatura programada de NH_3</i>	36
4.3.	ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES Ni_xCo_{1-x}/TiO_2	37
4.3.1.	<i>Evaluación de reciclabilidad para $Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO_2$</i>	44
4.4.	CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE SBA-15	47
4.5.	CARACTERIZACIÓN PRECURSORES $Ni_xCo_{1-x}TiO_3/SBA-15$	49
4.5.1.	<i>Propiedades texturales: área superficial y distribución de tamaño de poro</i>	49
4.5.2.	<i>Espectrometría de emisión por plasma de acoplamiento inductivo</i>	51
4.5.3.	<i>Difracción de rayos X</i>	51
4.5.4.	<i>Reducción a temperatura programada</i>	52
4.6.	CARACTERIZACIÓN CATALIZADORES $Ni_xCo_{1-x}/TiO_2/SBA-15$	54
4.6.1.	<i>Difracción de rayos X</i>	54
4.6.2.	<i>Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución</i>	55
4.6.3.	<i>Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X</i>	57
4.6.4.	<i>Desorción a temperatura programada de NH_3</i>	59
4.7.	ACTIVIDAD CATALÍTICA SISTEMAS SOPORTADOS EN SBA-15.....	60
4.7.1.	<i>Evaluación de reciclabilidad para $Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO_2/SBA-15$</i>	63
4.8.	SISTEMAS SOPORTADOS MCM-41 Y KIT-6	65
4.8.1.	<i>Caracterización KIT-6 y $Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO_2/KIT-6$</i>	65
4.8.2.	<i>Caracterización MCM-41 y $Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO_2/MCM-41$</i>	69
4.8.3.	<i>Actividad catalítica sistemas soportados KIT-6 y MCM-41</i>	73
4.8.4.	<i>Evaluación de la reciclabilidad para $Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO_2/SOPORTE$</i>	75
5.	CONCLUSIONES	77
6.	PRODUCTIVIDAD.....	78
6.1.	PARTICIPACIÓN EN PUBLICACIONES.....	78
6.2.	PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS	79
7.	BIBLIOGRAFÍA	81
8.	ANEXOS	90

ÍNDICE FIGURAS

Figura 1. Fármacos derivados del núcleo heterocíclico de benzimidazol [3].	1
Figura 2. Síntesis de benzimidazoles a partir de aminación reductiva de 2-nitroanilina y benzaldehído.	2
Figura 3. Celda unitaria de la ilmenita de NiTiO_3 [50].	6
Figura 4. Ilustración esquemática de la formación del efecto SMSI [53].	6
Figura 5. Tipos de materiales mesoporosos de sílice. Adaptado de [64].	8
Figura 6. Micrografías TEM de los precursores de (a) CoTiO_3 , (b) $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{TiO}_3$, (c) $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{TiO}_3$, (d) $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{TiO}_3$, (e) $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{TiO}_3$, (f) $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{TiO}_3$ y (g) NiTiO_3 .	23
Figura 7. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los precursores $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$. (Interior) distribución de tamaño de poro determinado por el método DFT.	25
Figura 8. Perfiles de reducción térmica programada de los sistemas de $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ (a) H_2 -TPR-1 y (b) H_2 -TPR-2. (Condiciones de reducción in situ: 550°C por 5h con un flujo de H_2 puro de 30 mL min^{-1}).	26
Figura 9. Patrones de difracción de los precursores $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$.	28
Figura 10. Micrografías TEM de los catalizadores reducidos de (a) Co/TiO_2 , (b) $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2$, (c) $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}/\text{TiO}_2$, (d) $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}/\text{TiO}_2$, (e) $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}/\text{TiO}_2$, (f) $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}/\text{TiO}_2$ y (g) Ni/TiO_2 .	29
Figura 11. Patrones de difracción de los catalizadores $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}/\text{TiO}_2$. Zoom para las señales principales de Ni y Co. Condiciones de reducción: 550°C durante 5h con un flujo puro de H_2 de 30 mL min^{-1} . \blacklozenge Ni^0 (ICSD 5-2231) o Co^0 (ICSD 4-4989) y \circ TiO_2 -rutilo (ICSD 0-9161).	30
Figura 12. Espectros XPS para (a) Co 2p y (b) Ni 2p para los sistemas de $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}/\text{TiO}_2$.	33
Figura 13. HR-TEM de los catalizadores a) Co/TiO_2 , b) Ni/TiO_2 , c) $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2$, d) <i>line-scan</i> de $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2$ y e) mapeo elemental de $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2$ (verde: Ti, rojo: O, azul: Co y amarillo: Ni).	35
Figura 14. Reacción de aminación reductiva de 2-NA+BZ para producir BZI.	37
Figura 15. Conversión y distribución de productos de los sistemas $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}/\text{TiO}_2$ en la aminación reductiva de 2-NA con BZ. Condiciones de reacción: 25 mg de catalizador, 2 mmol 2-NA, 2 mmol aldehído, 50 mL de acetato de etilo, 700 rpm, 10 bar de H_2 , 150°C , 24 h.	39
Figura 16. Ajuste de pseudo-primer orden para el catalizador $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2$ en la hidrogenación de 2-NA.	40
Figura 17. Determinación de la Energía de activación aparente para el catalizador $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2$.	42
Figura 18. Reciclos catalíticos para $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2$ en la aminación reductiva de 2-NA con BZ.	45
Figura 19. Patrones de difracción del catalizador $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2$ fresco y después de 10 ciclos continuos de operación. \circ TiO_2 -rutilo (ICSD 0-9161) y \blacktriangleright Ni-Co aleación (ICSD 10-8308).	46

Figura 20. Micrografías TEM del catalizador $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2$ después de 10 ciclos continuos de operación.....	46
Figura 21. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 del soporte SBA-15. Interior: distribución de tamaño de poro.....	47
Figura 22. Patrones de difracción de ángulos bajos del soporte SBA-15. Interior: difractograma con $2\theta > 10^\circ$	48
Figura 23. Micrografía (a) TEM y (b) HR-TEM del soporte SBA-15.....	48
Figura 24. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a -196°C de $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3/\text{SBA-15}$. Interior: distribución de tamaño de poro.....	50
Figura 25. Patrones de difracción de los precursores $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3/\text{SBA-15}$	51
Figura 26. Patrones de difracción de bajo ángulo de los precursores $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3/\text{SBA-15}$	52
Figura 27. Perfiles de reducción térmica programada de los sistemas de $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3/\text{SBA-15}$	53
Figura 28. Patrones de difracción de los catalizadores $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}/\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$	54
Figura 29. Micrografías de alta resolución HR-TEM de los catalizadores reducidos de (a) $\text{Co}/\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$, (b) $\text{Ni}/\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ y (c) $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$	56
Figura 30. Micrografía TEM con análisis composicional semi-cualitativo (EDX) de $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$	57
Figura 31. Espectros XPS para $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ de (a) Ni 2p, (b) Co 2p y (c) O 1s.....	58
Figura 32. Perfiles de desorción a temperatura programada de NH_3 para los sistemas de $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}/\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$	59
Figura 33. Conversión y distribución de productos de los sistemas $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}/\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ en la aminación reductiva de 2-NA con BZ. Condiciones de reacción: 25 mg de catalizador, 2 mmol 2-NA, 2 mmol BZ, 50 mL de acetato de etilo, 700 rpm, 10 bar de H_2 , 150°C , 6 h.....	60
Figura 34. Reciclos catalíticos del catalizador $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ en la aminación reductiva de 2-NA + BZ. a) Estabilidad operacional y b) Imágenes TEM del catalizador post-reacción ciclo 6.....	64
Figura 35. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 de KIT-6 y de $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2/\text{KIT-6}$. Interior: distribución de tamaño de poro.....	65
Figura 36. Perfil de reducción térmica programada de $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{TiO}_3/\text{KIT-6}$	66
Figura 37. Micrografías TEM a) KIT-6, b) y c) $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2/\text{KIT-6}$	66
Figura 38. Patrones de difracción de KIT-6 y $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2/\text{KIT-6}$ en (a) bajo ángulo y (b) ángulos $> 10^\circ$	67
Figura 39. Espectros XPS para $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2/\text{KIT-6}$ de (a) Ni 2p, (b) Co 2p y (c) O 1s.....	68
Figura 40. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 de MCM-41 y de $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$. Interior: distribución de tamaño de poro.....	69
Figura 41. Perfiles de reducción térmica programada de los sistemas de $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{TiO}_3/\text{KIT-6}$, $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{TiO}_3/\text{MCM-41}$ y $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{TiO}_3/\text{SiO}_2$	70
Figura 42. Patrones de difracción de MCM-41 y $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ en (a) bajo ángulo y (b) ángulos $> 10^\circ$	71

Figura 43. Micrografías TEM (a) MCM-41, (b) y (c) Ni _{0.1} Co _{0.9} /TiO ₂ /MCM-41.	71
Figura 44. Espectros XPS de (a) Ni 2p, (b) Co 2p y (c) O 1s para Ni _{0.1} Co _{0.9} /TiO ₂ /MCM-41.....	72
Figura 45. Conversión y distribución de productos de los sistemas Ni _{0.1} Co _{0.9} /TiO ₂ /soportados en la aminación reductiva de 2-NA con BZ. Condiciones de reacción: 25 mg de catalizador, 2 mmol 2-NA, 2 mmol BZ, 50 mL de acetato de etilo, 700 rpm, 10 bar de H ₂ , 150°C, 6 h.	74
Figura 46. Reciclos catalíticos del catalizador Ni _{0.1} Co _{0.9} /TiO ₂ /KIT-6 en la aminación reductiva de 2-NA + BZ. a) Estabilidad operacional b) Imágenes TEM del catalizador post-reacción ciclo 8.	75
Figura 47. Reciclos catalíticos del catalizador Ni _{0.1} Co _{0.9} /TiO ₂ /MCM-41 en la aminación reductiva de 2-NA + BZ. a) Estabilidad operacional b) Imágenes TEM del catalizador post-reacción ciclo 4.	76

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Denominación de los materiales preparados con la metodología sol-gel.	13
Tabla 2. Denominación de los materiales preparados con la metodología soportada.	15
Tabla 3. Tiempo de retención de los reactivos y productos.	22
Tabla 4. Área superficial específica (S_{BET}), diámetro y longitud (d_{TEM}) y composición química (ICP) de los precursores $Ni_xCo_{1-x}TiO_3$	24
Tabla 5. Resultados XPS, de $Ni2p_{3/2}$, $Co2p_{3/2}$, $Ti2p$ y $O1s$. Energías de ligadura de niveles internos de catalizadores de la serie Ni_xCo_{1-x}/TiO_2	32
Tabla 6. Actividad catalítica del catalizador de $Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO_2$ en la síntesis de 2-fenilbenzimidazoles sustituidos.	43
Tabla 7. Propiedades texturales de $Ni_xCo_{1-x}TiO_3/SBA-15$	49
Tabla 8. Actividad catalítica del catalizador de $Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO_2/SBA-15$ en la síntesis de 2-fenilbenzimidazoles sustituidos.	62
Tabla 9. Actividad catalítica del catalizador de $Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO_2/KIT-6$ en la síntesis de 2-fenilbenzimidazoles sustituidos.	74

LISTA DE ABREVIATURAS

BZI	2-fenil benzimidazol
2-NA	2-nitroanilina
BZ	Benzaldehído
o-FEN	<i>o</i> -fenilendiamina
IMI	Imina
NPs	Nanopartículas
SBA-15	<i>Santa Barbara Amorphous-15</i>
MCM-41	<i>Mobil Crystalline Material N° 41</i>
KIT-6	<i>Korea Advanced Institute of Science and Technology N° 6</i>
XRD	Difracción de rayos X
H ₂ -TPR	Reducción a temperatura programada de hidrógeno
H ₂ -TPR-1	Reducción a temperatura programada de hidrógeno realizada a los precursores calcinados
H ₂ -TPR-2	Reducción a temperatura programada de hidrógeno realizada a los catalizadores reducidos
TPD	Desorción a temperatura programada
XPS	Espectroscopía electrónica de rayos X
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
HR-TEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
STEM	Escaneo por Microscopía electrónica de transmisión
EDX	Espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X
BET	Método Brunauer-Emmett-Teller
ICP	Espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo
GC	Cromatografía de gases
TCD	Detector de conductividad térmica

RESUMEN

Los benzimidazoles son bloques de construcción relevantes para la preparación de una amplia gama de fármacos. En los últimos años, los catalizadores metálicos heterogéneos han surgido como una alternativa sustentable en la preparación de benzimidazoles a partir de aminación reductiva de 2-nitroanilina y aldehídos. De los metales comúnmente utilizados, Ni y Co han mostrado características promisorias para ser empleados como fases activas en este tipo de reacción. No obstante, aleaciones bi-metálicas Ni-Co podrían producir catalizadores superiores en eficiencia y reciclabilidad para la producción de benzimidazoles.

Es por lo anterior, que se propuso en esta tesis doctoral obtener catalizadores mono- y bi-metálicos mediante reducción asistida por H₂ de óxidos mixtos del tipo Ni_xCo_{1-x}TiO₃ que generen catalizadores del tipo Ni_xCo_{1-x}/TiO₂ (x : 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1) para utilizarlos en la aminación reductiva de 2-nitroanilina con diversos benzaldehídos para producir 2-fenilbenzimidazoles. El diseño de los catalizadores involucró un proceso de reducción térmica que indujo el colapso de la estructura cristalina del óxido mixto produciendo la formación de nanopartículas mono- o bi-metálicas soportadas sobre TiO₂, lo cual fue confirmado mediante diversas técnicas de caracterización fisicoquímica. Además, con el fin de incrementar la eficiencia de los catalizadores, la formulación más activa y selectiva fue soportada en materiales mesoestructurados del tipo SBA-15, KIT-6 y MCM-41. Los resultados catalíticos para la síntesis *one-pot* de 2-fenilbenzimidazol evidencian una correlación de actividad-selectividad en función del contenido de Ni-Co, donde el sistema Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO₂ mostró la máxima eficiencia alcanzando una selectividad del 85% al producto de interés y elevada versatilidad a la producción de otros 2-fenilbenzimidazoles. La reciclabilidad de Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO₂ alcanzó 10 ciclos de operación y mostró una discreta desactivación atribuida a procesos de oxidación y lixiviación de la aleación. En los sistemas soportados en SBA-15 y KIT-6 se observó una eficiencia catalítica superior comparada con Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO₂ gracias al efecto confinamiento que confiere la estructura mesoporosa del soporte. Finalmente, la reciclabilidad de los sistemas soportados disminuye drásticamente posterior al tercer ciclo de operación, lo cual se atribuyó a la escasa estabilidad que muestran los soportes mesoestructurados en base a SiO₂ en el ambiente de la reacción.

ABSTRACT

Benzimidazoles are relevant building blocks for the preparation of a wide range of drugs. In recent years, heterogeneous metal catalysts have emerged as a sustainable alternative in the preparation of benzimidazoles from reductive amination of 2-nitroaniline and aldehydes. Among the commonly used metals, Ni and Co have shown promising characteristics to be used as active phases in this type of reaction. However, bi-metallic Ni-Co alloys could produce catalysts superior in efficiency and recyclability for the production of benzimidazoles.

Therefore, it was proposed in this doctoral thesis to obtain mono- and bi-metallic catalysts through H₂-assisted reduction of mixed oxides of the Ni_xCo_{1-x}TiO₃ type that generate catalysts of the Ni_xCo_{1-x}/TiO₂ type (x: 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1) to be used in the reductive amination of 2-nitroaniline with various benzaldehydes to produce 2-phenylbenzimidazoles. The design of the catalysts involved a thermal reduction process that induced the collapse of the crystalline structure of the mixed oxide, producing the formation of mono- or bi-metallic nanoparticles supported on TiO₂, which was confirmed by several physicochemical characterization techniques. Furthermore, in order to increase the efficiency of the catalysts, the most active and selective formulation was supported on mesostructured materials like SBA-15, KIT-6 and MCM-41. The catalytic results for the one-step synthesis of 2-phenylbenzimidazole show a correlation of activity-selectivity by the Ni-Co content, where the Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO₂ system showed the maximum efficiency, reaching a selectivity of 85% for the product of interest and high versatility for the production of other 2-phenylbenzimidazoles. The recyclability of Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO₂ reached 10 operation cycles and showed a discrete deactivation attributed to oxidation and leaching processes of the alloy. In the systems supported on SBA-15 and KIT-6, a higher catalytic efficiency was observed compared to Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO₂ attributed to the confinement effect conferred by the mesoporous structure of the support. Finally, the recyclability of the supported systems decreases drastically after the third cycle of operation, which was attributed to the poor stability shown by the mesostructured supports based on SiO₂ in the reaction.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Benzimidazoles

Los benzimidazoles son compuestos aromáticos heterocíclicos que contienen en su estructura un anillo de benceno unido a un anillo imidazol, que contiene dos átomos de nitrógeno en las posiciones 1 y 3 del anillo de cinco miembros [1]. Estas moléculas son de gran importancia en la industria farmacéutica actuando como bloques de construcción para la preparación de fármacos antivirales, anticancerígenos, antiulcerosos, antihipertensivos, antifúngicos, y antihistamínicos, entre otros (Figura 1) [2-4].

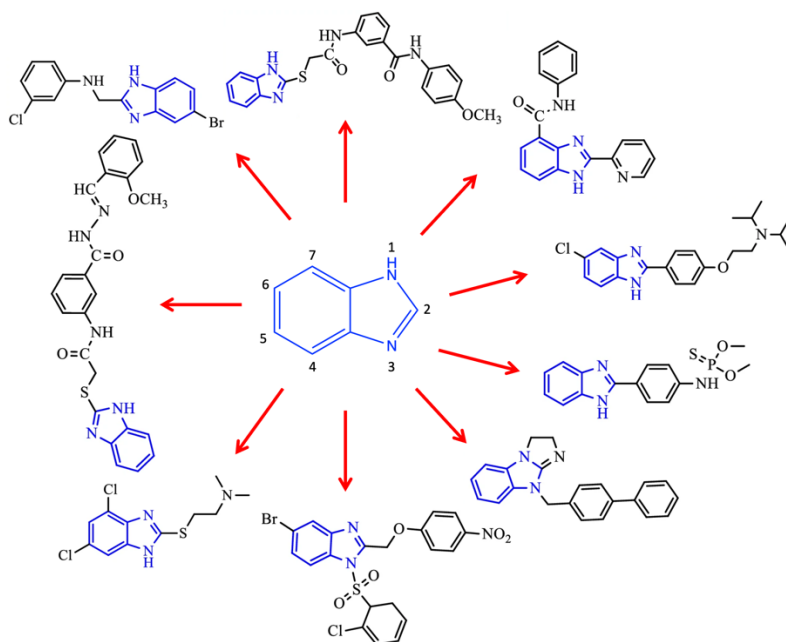


Figura 1. Fármacos derivados del núcleo heterocíclico de benzimidazol [3].

Tradicionalmente, estos compuestos se obtienen mediante dos rutas sintéticas principales: (1) a través del acoplamiento de *o*-fenilendiaminas con ácidos carboxílicos o sus derivados empleando condiciones que requieren altas temperaturas y fuertes condiciones ácidas [5] o (2) a partir de la deshidrogenación de intermedios de benzimidazolina generados a partir de la

condensación de *o*-arilendiaminas con aldehídos, proceso que utiliza oxidantes estequiométricos en exceso [6]. Una ruta alternativa que se ha desarrollado es la síntesis catalítica de benzimidazoles a partir de aminación reductiva empleando derivados de 2-nitroanilinas y un aldehído [7], lo que implica procesos consecutivos de hidrogenación y ciclación/deshidrogenación tal como se muestra en las rutas de reacción que se resume en el esquema de la Figura 2.

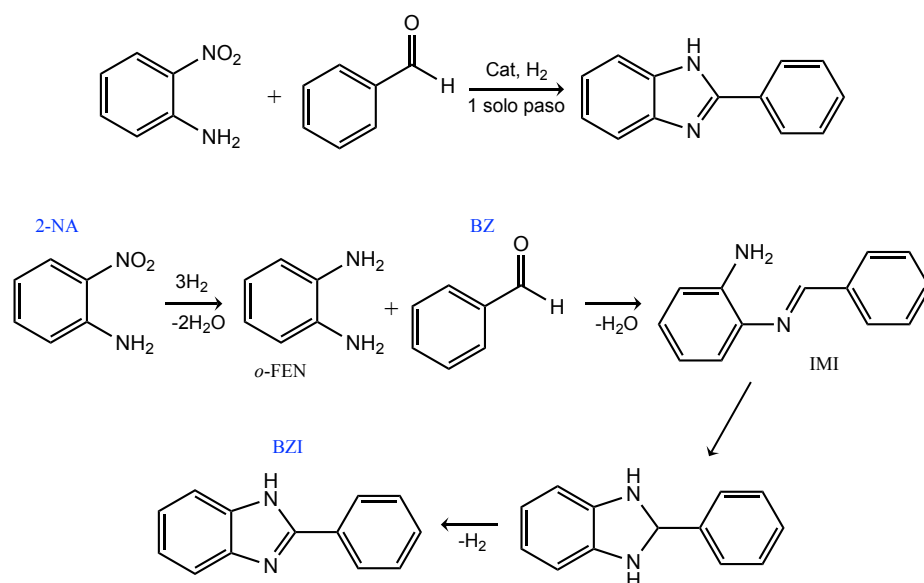


Figura 2. Síntesis de benzimidazoles a partir de aminación reductiva de 2-nitroanilina y benzaldehído.

Esta ruta sintética consta de dos etapas, primero ocurre la hidrogenación del nitrocompuesto 2-nitroanilina (2-NA) para producir *o*-fenilendiamina (*o*-FEN), este producto se acopla y condensa con el benzaldehído (BZ) para la formación de un intermediario del tipo base de Schiff o imina (IMI) en un proceso de deshidratación. Finalmente, la imina sufre una ciclación intramolecular para la obtención del intermediario del tipo benzimidazolina, que posteriormente se deshidrogena para la formación del benzimidazol (BZI). Esta estrategia implica la aminación reductiva en un solo paso, lo cual evita realizar una hidrogenación independiente del grupo -NO₂, permitiendo obtener de manera más competente el heterociclo de benzimidazol sin la necesidad de procesos de separación y purificación de la amina obtenida *in*

situ, lo que se traduce en una mejora de costo-eficiencia del proceso desde la perspectiva industrial y de la química verde [8].

Diversos autores han estudiado esta aminación reductiva de nitrocompuestos y un aldehído empleando trietilfosfito [9], dodecacarbonilo de trirutenio en presencia de monóxido de carbono [10] y el cloruro de fenilmagnesio [11], los cuales se han utilizado con éxito como agentes reductores para esta transformación. Sin embargo, estos procedimientos suelen obtener una baja selectividad hacia el heterociclo de benzimidazol debido a procesos de hidrogenación competitiva del grupo C=O del aldehído [12], sobre-hidrogenación del enlace C=N de la imina formada para dar aminas N-alquiladas [13] y/o obtención de benzimidazoles 1,2-disustituídos por el acoplamiento con un segundo aldehído [14].

Una de las alternativas para la preparación de estos compuestos es el desarrollo de catalizadores en fase heterogénea que aceleren eficientemente la reducción del grupo $-\text{NO}_2$ y permitan el acoplamiento con un aldehído para la síntesis de benzimidazoles.

1.2. Catalizadores heterogéneos

En la actualidad, se han reportado una variedad de catalizadores heterogéneos empleando fases activas con nanopartículas (NPs) basadas en metales nobles como Au, Ru, Pt, Pd [15-18] y/o metales de transición como Co, Ni, Fe [19-22] para diversas aplicaciones. En la búsqueda de alternativas económicas y sostenibles, los catalizadores heterogéneos basados en metales de transición no-nobles han atraído considerable atención debido a su gran abundancia, bajo costo, baja toxicidad y facilidad de separación [23, 24].

Los materiales basados en metales como Co han surgido como fases activas para la aminación reductiva de nitroarenos [25-27], siendo una alternativa prometedora y de bajo costo para preparación de heterociclos de benzimidazol. Gong y colaboradores [28] encontraron que un catalizador monometálico a base de Co facilitó la iminación reductiva en un solo paso de aldehídos con nitroarenos en condiciones suaves de reacción y donde la fase activa de Co previno la hidrogenación de C=O en la producción del alcohol bencílico. Por otro lado, Schwob y colaboradores [29] reportan la síntesis de

un nanocomposito de Co para la hidrogenación selectiva de nitroarenos funcionalizados, así como la síntesis directa de iminas a partir de nitroarenos y aldehídos o cetonas además de la preparación de benzimidazoles.

Desafortunadamente, los catalizadores que emplean fases activas con metales no-nobles como Co se desactivan fácilmente en las condiciones de reacción debido a la deposición de carbono, sinterización y/o oxidación [30]. Una variable importante para lograr una mejora en el rendimiento catalítico de Co como fase activa en la aminación reductiva de nitrocompuestos y aldehídos, es la capacidad de controlar la química de la superficie de estos materiales para aumentar la actividad, la selectividad y la estabilidad operativa. Para este propósito, estrategias como emplear un segundo metal ha demostrado lograr un mejoramiento en la *performance* catalítica.

La adición un segundo metal en el sistema catalítico ha logrado promover mejoras estructurales y/o electrónicas en el diseño de catalizadores soportados. En este contexto, los promotores del tipo electrónicos, son de gran importancia ya que pueden modular el ambiente electrónico del sitio activo a través de la donación o sustracción de densidad electrónica, dando como resultado la modificación de las propiedades de quimisorción del metal causando incrementos en la actividad normalizada por número de sitios activos y cambios en la selectividad de productos; además, puede lograr una disminución en la desactivación por re-oxidación y aumenta la estabilidad en general [31]. De hecho, el cobalto y un metal promotor pueden formar una partícula metálica integral (aleación), alterando las propiedades electrónicas de los átomos del metal cobalto de la superficie. Dependiendo del elemento promotor agregado al Co, la aleación puede conducir a una mayor actividad, selectividad y estabilidad del catalizador [32-34].

En la literatura se han encontrado materiales bi-metálicos que han logrado la obtención de heterociclos del tipo benzimidazol basados en mezclas metálicas de Co y Ni [35-37]. Chen y colaboradores probaron aleaciones de NiCo soportadas sobre La_2O_3 para la iminación reductiva de nitrobenzoceno y benzaldehído, demostrando una clara dependencia del contenido metálico de Co en la formulación y las condiciones de operación en la selectividad hacia la formación de imina [38]. Así mismo, Karimian y colaboradores sintetizaron benzimidazoles mediante la condensación de *o*-fenilendiamina y

diferentes benzaldehídos mediante el uso de NPs magnéticas de Ni-CoFe₂O₄ como catalizador, donde los autores destacan su capacidad reutilizable y eficiente en varios ciclos de reacción [39].

Los catalizadores heterogéneos normalmente son preparados empleando metodologías tradicionales como impregnación, co-precipitación, deposición-precipitación, entre otros [40-43]. En estas técnicas, se obtiene usualmente tamaños de fases activas no uniformes, las cuales tienden a aglomerarse y pueden sufrir procesos de lixiviación [44, 45]. Para resolver esos problemas, es necesario el desarrollo de nuevos catalizadores que sean activos, estables y selectivos al producto deseado, de manera tal que el sistema catalítico escogido sea capaz de producir el benzimidazol de forma selectiva, evitando las sobre-alquilaciones e hidrogenación de aldehídos sin perder sus propiedades fisicoquímicas en el proceso.

1.3.Catalizadores heterogéneos preparados a partir de óxidos mixtos

Una de las metodologías para obtener catalizadores heterogéneos con fases activas dispersas y de tamaño de partícula homogéneo se basa en la cristalización en fase sólida (SPC por sus siglas en inglés) [46]. En este método de síntesis se emplean óxidos mixtos como los titanatos metálicos MTiO₃ [47] donde el metal es distribuido homogéneamente en la estructura del sólido, para ser extraído de la estructura del óxido a través de un proceso de reducción controlada, permitiendo obtener sistemas de M/TiO₂ [48]. Los titanatos metálicos de Ni y Co cristalizan en estructuras del tipo ilmenita, donde los átomos de Co (y/o Ni) y Ti prefieren la coordinación octaédrica con capas catiónicas alternas ocupadas únicamente por Co-Ni o Ti (Figura 3) [49].

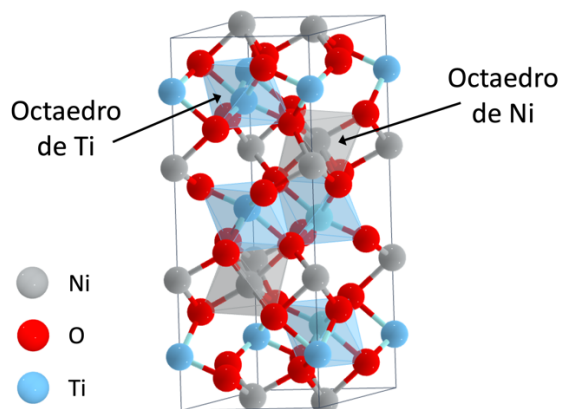


Figura 3. Celda unitaria de la ilmenita de NiTiO₃ [50].

El uso de materiales soportados de este tipo presentan el denominado efecto SMSI (del inglés *Strong Metal Support Interaction*) [51] que se observa en metales que interactúan con óxidos parcialmente reducibles como el TiO₂ que, cuando se preparan en una atmósfera reductora a temperaturas > 300 °C cubren parcialmente la fase metálica (Figura 4) [52, 53].

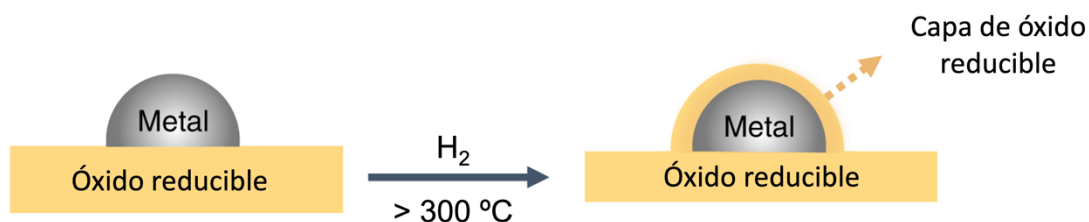


Figura 4. Ilustración esquemática de la formación del efecto SMSI [53].

Para la síntesis de óxidos metálicos y nanocompuestos de óxidos metálicos mixtos, el método sol gel es una ruta excepcional y ampliamente utilizada [54]. Este método se basa en la hidrólisis y policondensación de precursores moleculares que conducen a la formación gradual de una red en fase sólida [55]. Esta forma de preparación de materiales permite un alto grado de control de las propiedades estructurales tales como la porosidad y la morfología de las nanopartículas obtenidas [56, 57]. Debido a sus características, tales como estabilidad química, estabilidad térmica y

propiedades electrónicas [58], el TiO_2 es uno de los óxidos reducibles más reportados a pesar de tener una baja área superficial.

En base a lo anterior, en la presente tesis doctoral se estudiaron materiales del tipo $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}/\text{TiO}_2$ obtenidos a partir de reducción térmica asistida de titanatos mono- y bi-metálicos de Ni y/o Co para la síntesis de benzimidazoles de interés farmacéutico a partir de la aminación reductiva de nitroarenos y aldehídos.

Además de esto, es de gran interés en esta investigación evaluar el efecto de propiedades fisicoquímicas como el área superficial y porosidad de diferentes materiales en la *performance* catalítica de la reacción de interés.

1.4. Catalizadores soportados en óxidos mesoporosos

Los materiales porosos han llamado la atención debido a sus múltiples aplicaciones, poseen una gran área superficial combinada con poros bien definidos, de tamaño grande y uniforme, así como su capacidad de ser funcionalizados superficialmente [59]. Los materiales porosos se clasifican en tres categorías según la nomenclatura IUPAC [60] y el tamaño de poro; materiales microporosos (< 2 nm), mesoporosos (2–50 nm) y macroporosos (> 50 nm) [61]. En las últimas dos décadas, los materiales porosos han experimentado un crecimiento notable y se han introducido con éxito varios materiales microporosos y mesoporosos [62]. De estos, se ha prestado mucha atención a explorar las aplicaciones catalíticas de los materiales mesoporosos de sílice como los presentados en el esquema de la Figura 5, los cuales permiten que moléculas relativamente grandes entren en el sistema de poros y se pueda llevar a cabo la reacción [63].

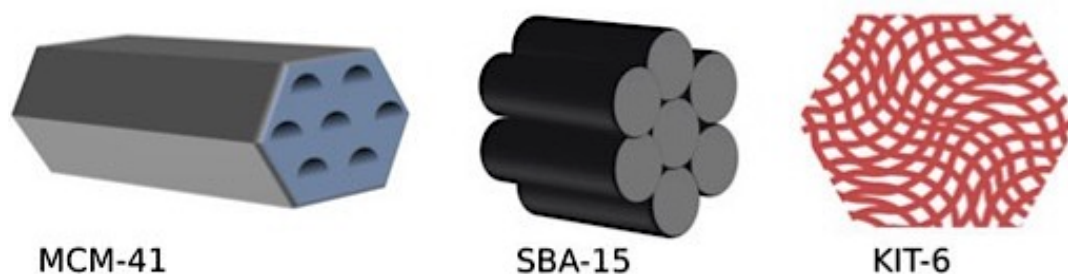


Figura 5. Tipos de materiales mesoporosos de sílice. Adaptado de [64].

Uno de los materiales mesoporosos más estudiados en los últimos tiempos son las sílices mesoestructuradas como la SBA-15, que fue sintetizada en 1998 en la Universidad de California, en Santa Bárbara por los profesores D. Zhao y G. Stucky [65]. Este material ha atraído el interés de muchos investigadores debido a su estructura periódica en arreglo hexagonal bidimensional, de poros cilíndricos rectos y de tamaño uniforme (4–30 nm), estructura inerte, pared de poro gruesa y alta estabilidad térmica, lo que hace de este material un candidato óptimo para aplicaciones en catálisis y adsorción [66].

De este modo, varios autores han utilizado estos materiales como soporte de NPs metálicas en aminación reductiva de nitroarenos para la síntesis de benzimidazoles. Por ejemplo, Kalhor y colaboradores prepararon nano-compositos de TCH/Ni soportados en SBA-15 para obtener heterociclos de benzimidazol en tiempos cortos de reacción y con altos rendimientos [67]. Así mismo, Rajabi y colaboradores lograron obtener catalizadores de Co soportados en SBA-15 con una baja carga metálica que fueron activos y selectivos para obtener compuestos de benzimidazol en condiciones de reacción suaves [68]. Es por esto que emplear soportes mesoporosos de sílice como la SBA-15 para ser utilizados como catalizadores de Ni y/o Co en la aminación reductiva de nitroarenos para producir benzimidazoles es un campo de gran interés para seguir explorando. A partir de lo anterior es que es una alternativa novedosa evaluar el uso de estos materiales como soporte en la forma de nano-compositos del tipo $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}/\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ y determinar su comportamiento catalítico la síntesis de benzimidazoles.

Finalmente, durante el desarrollo de esta investigación se planteó emplear materiales mesoporosos con características similares a la SBA-15 y correlacionar sus propiedades como soporte para el catalizador con el mejor desempeño catalítico en la aminación reductiva de 2-nitroanilina y aldehídos para la obtención de benzimidazoles. Específicamente, soportes del tipo MCM-41 [69] y KIT-6 [70]. Estos materiales se han reportado como soporte de catalizadores para la síntesis de benzimidazoles en diferentes condiciones de reacción [71-74].

En este sentido y por los fundamentos anteriormente expuestos, se propuso en esta tesis doctoral la síntesis y caracterización de materiales mono- y bi-metálicos de formulación $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}/\text{TiO}_2$ con $x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ y 1.0 para ser utilizados como catalizadores heterogéneos en la obtención de heterociclos en base a BZI a partir de la reacción de aminación reductiva de 2-NA con diversos benzaldehídos. El diseño catalítico se ha planteado a partir de la síntesis de sistemas con estructura cristalina del tipo titanatos mixtos $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$. Con el fin de incrementar la eficiencia de los catalizadores se ha probado soportar los catalizadores $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}/\text{TiO}_2$ en el soporte mesoestructurado de SBA-15. Se evaluó la actividad, selectividad y reciclabilidad en la aminación de 2-NA con BZ para producir BZI como reacción test. Se encontró una composición bimetalica Ni-Co óptima que confirió un efecto sinérgico entre ambos metales para la producción selectiva de 2-fenilbenzimidazoles a partir de la hidrogenación selectiva del grupo $-\text{NO}_2$ de la 2-NA, evitando la hidrogenación del grupo $\text{C}=\text{O}$ del BZ y que el confinamiento de la fase activa en la superficie porosa fue capaz de mejorar la actividad del sistema catalítico. Adicionalmente, se realizó un estudio del sistema catalítico con el mejor desempeño catalítico para ser soportado en materiales mesoporosos de sílice como MCM-41 y KIT-6, de manera tal que se pueda relacionar los resultados con las propiedades del soporte como la elevada superficie específica. Además, fue de gran interés lograr un entendimiento de las propiedades fisicoquímicas de los materiales obtenidos a partir de las diferentes técnicas de caracterización, factor fundamental para correlacionarlas con la *performance* catalítica en la aminación reductiva de las moléculas de interés.

2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1.Hipótesis

Titanatos dobles de Co y Ni con diferente composición en los metales, morfología y porosidad serán capaces producir, mediante una reducción térmica asistida por H₂, catalizadores soportados bi-metálicos de Co-Ni en TiO₂ que sean activos, selectivos y estables operacionalmente en reacciones de aminación reductiva de nitroarenos y aldehídos para producir los correspondientes benzimidazoles. La composición óptima entre Ni-Co debería generar un sistema catalítico selectivo en la hidrogenación del grupo -NO₂, mientras que la porosidad y naturaleza del soporte deberían promover la actividad y la estabilidad operacional del catalizador en las condiciones óptimas de reacción.

2.2. Objetivo general

Desarrollar titanatos dobles de Co y Ni con diferente composición en los metales como agentes de sacrificio para preparar catalizadores bi-metálicos de Co-Ni soportados en TiO₂ que sean eficientes para reacciones de aminación reductiva de nitroarenos con aldehídos para producir los correspondientes benzimidazoles.

2.3. Objetivos específicos

- (i) Sintetizar los precursores de catalizadores mono y bi-metálicos Ni_xCo_{1-x}TiO₃ con x: 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 y 1.0 empleando metodologías sol-gel y soportados en SBA-15.
- (ii) Sintetizar catalizadores por reducción térmica asistida por H₂ mono y bi-metálicos Ni_xCo_{1-x}/TiO₂ y Ni_xCo_{1-x}/TiO₂/SBA-15 con x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 y 1.0.
- (iii) Caracterizar fisicoquímicamente los sistemas preparados.
- (iv) Evaluar la actividad y selectividad de los catalizadores en la aminación reductiva de 2-nitroanilina y benzaldehído para producir 2-fenil-benzimidazol como reacción test.
- (v) Determinar la estabilidad operacional de los catalizadores preparados en condiciones óptimas de reacción, mediante ciclos de reacción consecutivos y caracterización post-reacción.
- (vi) Evaluar la eficiencia en la aminación reductiva para producir benzimidazoles de interés farmacéutico en condiciones de operación optimizadas, para los mejores sistemas catalíticos.

3. METODOLOGÍA

3.1. Síntesis metodología sol-gel

Esta metodología está compuesta por dos etapas fundamentales, la preparación del precursor del tipo $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ y, a partir de un tratamiento térmico, los catalizadores $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}/\text{TiO}_2$.

3.1.1. Precursores $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$

Los materiales fueron preparados a través del método reportado previamente por nuestro grupo de investigación [46, 75]. Para esto los precursores de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y $\text{Ti}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O})_4$ con una relación molar de $(\text{Ni} + \text{Co})/\text{Ti} = 1$ se disolvieron en una proporción mezcla 1:1 (v/v) de etilenglicol e isopropanol. La mezcla se agitó durante 24 h hasta formar una dispersión que se envejece por 48 h. Posteriormente se lleva a estufa a 70 °C hasta la formación de un gel y se lava con etanol 3 veces. El sólido resultante se seca durante la noche y se calcina en atmósfera de aire estático desde temperatura ambiente hasta 700 °C a una velocidad de 5° min⁻¹ durante 6 horas.

3.1.2. Catalizadores $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}/\text{TiO}_2$

Los precursores de $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ se sometieron a un tratamiento térmico previo a cada reacción para obtener los catalizadores $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}/\text{TiO}_2$. Los sólidos calcinados se llevaron a un equipo de reducción a 550 °C empleando un flujo de H_2 puro de 30 mL min⁻¹ con una velocidad de calentamiento de 5°C min⁻¹ y un tiempo isotérmico de 5 h. La temperatura de reducción fue escogida a partir de los resultados de H_2 -TPR.

Para esta metodología los materiales se denominaron en función del contenido nominal de Ni y Co, con valores de x: 1.0, 0.9, 0.7, 0.5, 0.3, 0.1 y 0.0. Para cada etapa se utilizó la nomenclatura que se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Denominación de los materiales preparados con la metodología sol-gel.

x	Material	Tipo de tratamiento
1.0	NiTiO ₃	Calcinado a 700°C durante 6 h
0.9	Ni _{0.9} Co _{0.1} TiO ₃	
0.7	Ni _{0.7} Co _{0.3} TiO ₃	
0.5	Ni _{0.5} Co _{0.5} TiO ₃	
0.3	Ni _{0.3} Co _{0.7} TiO ₃	
0.1	Ni _{0.1} Co _{0.9} TiO ₃	
0.0	CoTiO ₂	
1.0	Ni/TiO ₂	Reducidos a 550 °C en H ₂ durante 5 h
0.9	Ni _{0.9} Co _{0.1} /TiO ₂	
0.7	Ni _{0.7} Co _{0.3} /TiO ₂	
0.5	Ni _{0.5} Co _{0.5} /TiO ₂	
0.3	Ni _{0.3} Co _{0.7} /TiO ₂	
0.1	Ni _{0.1} Co _{0.9} /TiO ₂	
0.0	Co/TiO ₂	

Una vez obtenido el catalizador reducido se realizó un tratamiento de pasivación controlada antes de la caracterización para evitar una oxidación violenta de la fase activa, empleando una mezcla gaseosa de 5 % O₂/ N₂ con un flujo de 30 mL min⁻¹ en un baño criostático a -70 °C durante 1 h, según el procedimiento reportado por Morales y colaboradores [76].

3.2. Síntesis metodología soportada

3.2.1. Síntesis del soporte SBA-15

La sílice mesoporosa SBA-15 se sintetizó utilizando la metodología reportada por Rivoira y colaboradores [77]. Se empleó el surfactante Pluoronic P123 como agente director estructural y tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de sílice. La síntesis se inició disolviendo 6 g de P123 en 225 mL de HCl 2 mol L⁻¹, con una agitación de 450 rpm a 35 °C durante 6 h. Se agregó el TEOS gota a gota (13.37 mL) y se dejó durante 24 h en

agitación para completar la hidrólisis y policondensación del material. Posterior a esto, la mezcla es transferida a una autoclave con vaso de teflón y tratada a 100 °C durante 24 h. Después, el sólido es filtrado y lavado con abundante agua, y secado durante la noche a 60 °C. Finalmente, el material se calcina a 550 °C durante 6 h para eliminar los restos orgánicos.

3.2.2. Síntesis del soporte KIT-6

El material mesoporoso KIT-6 se preparó utilizando una metodología hidrotermal reportada previamente [78]. Se empleó el surfactante Pluoronic P123 como agente director estructural y tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de sílice. La síntesis se inició disolviendo 6 g de P123 en 220 mL de HCl 2 mol L⁻¹, con una agitación de 450 rpm a 35 °C durante 6 h. Posteriormente, se adicionaron 7.41 mL de n-butanol. Pasada 1h se agregó el TEOS gota a gota (13.3 mL) y se dejó durante 24 h en agitación para completar la hidrólisis y policondensación del material. Posterior a esto, la mezcla es transferida a una autoclave con vaso de teflón y tratada a 100 °C durante 24 h. Después, el sólido es filtrado y lavado con abundante agua, y secado durante la noche a 60 °C. Finalmente, el material se calcina a 550 °C durante 6 h para eliminar los restos orgánicos.

3.2.3. Síntesis del soporte MCM-41

El soporte MCM-41 fue sintetizado empleando Se utilizó el surfactante bromuro de cetil-trimetil-amonio (CTAB) como surfactante y agente estructural, tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de sílice [79]. Se disolvieron 1.95 g de CTAB en 100 mL de una solución de NaOH 2 mol L⁻¹, con una agitación de 450 rpm a 40 °C durante 20 min. Se agregó el TEOS (10 mL) y se dejó durante 3 h en agitación, posteriormente se aumentó la temperatura a 70 °C durante otras 3 h para completar la hidrólisis y policondensación del material. Después de esto, la mezcla obtenida es filtrada y lavada con abundante agua hasta obtener un pH de 7, y es secada durante la noche a 60 °C. Finalmente, el material se calcina a 500 °C durante 12 h en atmosfera dinámica empleando N₂ (g) durante 6 h y aire sintético en las siguientes 6 h, con un flujo de 30 mL min⁻¹ para eliminar los restos orgánicos.

3.2.4. Precursores $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3/\text{SOPORTE}$

Los materiales mesoporosos preparados se utilizaron como soporte para los sistemas de $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$. Se disolvieron los precursores $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y $\text{Ti}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O})_4$ con relación molar de $(\text{Ni} + \text{Co})/\text{Ti} = 1$ en una solución de metanol con 1 g de soporte disperso, a través de 8 impregnaciones sucesivas (cada una con 10% en masa). El sólido se seca durante la noche y se calcina en atmósfera de aire estático desde temperatura ambiente hasta $700\text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de $5\text{ }^\circ\text{ min}^{-1}$ durante 6 horas.

3.2.5. Catalizadores $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}/\text{TiO}_2/\text{SOPORTE}$

Los materiales se sometieron a un tratamiento térmico previo a cada reacción. Los sólidos calcinados se llevaron a un equipo de reducción a $550\text{ }^\circ\text{C}$ empleando un flujo de H_2 puro de 30 mL min^{-1} durante 5h con una velocidad de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Al igual que en la metodología anterior, los materiales se denominaron en función del contenido nominal de Ni y Co (con valores de x: 1.0, 0.9, 0.7, 0.5, 0.3, 0.1 y 0.0) y el soporte. Además, con el mejor sistema catalítico de la serie TiO_2 y soportado en SBA-15 se evaluó el estudio del soporte utilizando empleando MCM-41 y KIT-6. Para cada etapa se utilizó la nomenclatura que se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Denominación de los materiales preparados con la metodología soportada.

x	Material	Tipo de tratamiento
1.0	$\text{NiTiO}_3/\text{SBA-15}$	
0.9	$\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{TiO}_3/\text{SBA-15}$	
0.7	$\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{TiO}_3/\text{SBA-15}$	Calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 h
0.5	$\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{TiO}_3/\text{SBA-15}$	
0.3	$\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{TiO}_3/\text{SBA-15}$	
0.1	$\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{TiO}_3/\text{SBA-15}$	
0.0	$\text{CoTiO}_2/\text{SBA-15}$	
1.0	$\text{Ni}/\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$	Reducido a $550\text{ }^\circ\text{C}$ en H_2 puro durante 5 h
0.9	$\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}/\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$	

0.7	Ni _{0.7} Co _{0.3} /TiO ₂ /SBA-15	
0.5	Ni _{0.5} Co _{0.5} /TiO ₂ /SBA-15	
0.3	Ni _{0.3} Co _{0.7} /TiO ₂ /SBA-15	
0.1	Ni _{0.1} Co _{0.9} /TiO ₂ /SBA-15	
0.0	Co/TiO ₂ /SBA-15	
0.1	Ni _{0.1} Co _{0.9} TiO ₃ /KIT-6	Calcinado a 700 °C
0.1	Ni _{0.1} Co _{0.9} TiO ₃ /MCM-41	durante 6 h
0.1	Ni _{0.1} Co _{0.9} /TiO ₂ /KIT-6	Reducido a 550 °C en
0.1	Ni _{0.1} Co _{0.9} /TiO ₂ /MCM-41	H _{2(g)} puro durante 5 h

De igual forma, los catalizadores sintetizados se sometieron a un tratamiento de pasivación controlada antes de la caracterización para evitar una oxidación violenta de la fase activa, empleando una mezcla gaseosa de 5 % O₂/ N₂ con un flujo de 30 mL min⁻¹ en un baño criostático a -70 °C durante 1 h.

3.3. Técnicas de caracterización

3.3.1. Microscopía Electrónica de Transmisión

El estudio morfológico de los materiales se realizó empleando microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés). La técnica consiste en un haz de electrones que es transmitido a una muestra a medida que pasa a través de ella. Una imagen es formada a partir de la transmisión de electrones que atraviesa la muestra, magnificada y enfocada por una lente objetivo brindando la imagen de la muestra [80]. Las medidas se realizaron utilizando un microscopio JEOL con sistema JEM-1200 EXII. Las muestras en polvo fueron dispersadas en una solución alcohólica que se recupera en una grilla de Cu cubierta de celulosa para su posterior medición.

Además, se realizó un estudio morfológico y determinación de la composición a través de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) en un microscopio JEOL JEM-300F equipado con modo STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*) y detector EDS (*Energy-dispersive X-ray Spectroscopy*). La modalidad STEM del equipo

está compuesta por un microscopio de transmisión acoplado a un sistema de bobinas deflectoras, que permiten barrer el haz sobre la superficie de la muestra, obteniendo una sonda de electrones muy focalizada que atraviesa la muestra, generando distintas señales que pueden ser detectadas y monitorizadas en función de la posición del haz. Esta característica permite combinar la alta resolución de un microscopio de transmisión convencional para formar imágenes nítidas y realizar microanálisis, espectroscopía y otros análisis de más complejidad que los de un microscopio de barrido.

Las imágenes fueron procesadas en el programa *Gatan Microscopy Suite Software* a través de la simplificación de la imagen por la aplicación de una transformada de Fourier, permitiendo la medición de las distancias interplanares de las estructuras cristalinas [81]. Para una zona en observación, es posible determinar la distancia entre los planos adyacentes y luego relacionar este valor con planos específicos de la estructura cristalina por comparación con las cartas cristalográficas. Adicionalmente, con el modo STEM y detector EDS se realizó un análisis *line scan* para la medición de la composición en una zona delimitada, donde el haz de electrones se escanea a través de la muestra de modo que se pueda obtener información química junto con información estructural [82].

Las micrografías TEM y HR-TEM para los precursores se realizó después de la calcinación y para los catalizadores se realizó posterior al tratamiento térmico de reducción-pasivación.

3.3.2. Reducción a temperatura programada de H₂

La reducibilidad de los materiales se determinó a través de reducción a temperatura programada de H₂ (H₂-TPR por sus siglas en inglés). Las medidas se realizaron en un equipo Micromeritics TPD/TPR 2900 con un detector de conductividad térmica (TCD). Se utilizaron 50 mg de cada catalizador y previo al análisis, se somete a un procedimiento de secado a 120 °C con un flujo de He de 50 mL min⁻¹ durante 30 min. Posterior a esto, se enfría a temperatura ambiente y se pasa un flujo de 50 mL min⁻¹ de una mezcla gaseosa reductora compuesta por hidrógeno diluido en un gas inerte (5% H₂/Ar), calentando con una velocidad de 10 °C min⁻¹ hasta 800 °C. El equipo detecta la diferencia entre la concentración del gas que entra y sale en

el TCD, además, se emplea una trampa de alcohol isopropílico en nitrógeno líquido, la cual retiene el agua formada durante la reducción evitando interferencia en el análisis. Esta técnica permite obtener información sobre especies reducibles presentes en los materiales preparados, además, puede proporcionar información sobre la interacción con otros componentes de la muestra y el grado de reducción de las fases a diferentes temperaturas [83]. Este procedimiento convencional se realiza a los precursores se denomina H₂-TPR-1.

Con el fin de conocer el grado de reducibilidad de los materiales sintetizados, se realiza un segundo tratamiento térmico independiente llamado H₂-TPR-2, el cual consiste en una reducción *in situ* de los precursores con un flujo de 30 mL min⁻¹ de H₂ puro a 550 °C durante 5 h (temperatura de reducción escogida para los materiales). Posterior a esta reducción, se enfría el sistema a temperatura ambiente y se cambia a la mezcla de H₂/Ar seguido de un análisis convencional de H₂-TPR.

3.3.3. Desorción a Temperatura Programada de NH₃

Se realizaron experimentos de desorción a temperatura programada (TPD por sus siglas en inglés) utilizando NH₃ como moléculas sonda. Esta técnica de caracterización es común para medir las propiedades ácidas superficiales en catalizadores sólidos. La molécula utilizada para TPD es el NH₃ para los sitios ácidos. Las medidas se realizaron en el mismo equipo del H₂-TPR, un Micromeritics TPD/TPR 2900 con un detector de conductividad térmica (TCD). Se utilizaron 50 mg de catalizador y previo a cada análisis, se somete a un procedimiento de secado a 120 °C con un flujo de He de 50 mL min⁻¹ durante 30 min. Posteriormente, el NH₃ es quimisorbido mediante pulsos a 100 °C hasta alcanzar el equilibrio, el exceso de esta molécula sonda asegura la población de todos los sitios. Luego, se hace pasar un flujo de He durante 15 min para eliminar las especies adsorbidas débilmente y el exceso, antes de aumentar la temperatura hasta 500 °C en una corriente de He de 100 mL min⁻¹ con una velocidad de calentamiento de 10 °C min. La desorción de NH₃ se determinó con un detector de conductividad térmica (TCD), donde la tasa de desorción se mide en función de la temperatura. Con esta técnica se puede determinar el número total de sitios ácidos bajo condiciones determinadas y

proporciona información sobre la distribución de las fortalezas de estos sitios [84].

3.3.4. Difracción de rayos X

La estructura cristalina de los materiales se estudia por difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés). El análisis se realiza en un difractómetro de rayos X, Bruker modelo D4 Endeavor utilizando la radiación correspondiente a la línea $K\alpha_1$ del anticátodo de cobre ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ CuK_α) para ángulos $2\theta > 8^\circ$ y en un PANalytical Cubix equipado con un detector PANalytical X-Celerator, utilizando radiación $\text{Cu K}\alpha$ y un monocromador de grafito, para ángulos $2\theta < 8^\circ$. El sólido se dispone sobre un porta-muestra por compactación, donde es sometido a un barrido de radiación en el rango $8^\circ < 2\theta < 80^\circ$ (para ángulos altos) y $1^\circ < 2\theta < 8^\circ$ (para ángulos bajos) en intervalos de 2° min^{-1} . La identificación de las fases cristalinas se realiza mediante la comparación de las líneas de difracción obtenidas con la base de datos ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). Esta técnica no destructiva proporciona información detallada sobre la estructura cristalográfica, la composición química y las propiedades físicas del material [85].

Los difractogramas de rayos X para los precursores se realizó después de la calcinación y para los catalizadores se realizó posterior al tratamiento térmico de reducción-pasivación.

3.3.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La superficie de los materiales se analiza por Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS por sus siglas en inglés). Los espectros se registraron utilizando un espectrómetro SPECS® con un analizador de energía hemisférica PHOIBOS® 150 WAL con resolución angular (<0.5 grados), equipado con una fuente de rayos-X de Al ($h\nu$ 1486 eV) y un monocromador μ -FOCUS 500. Para proteger las muestras reducidas del contacto con el aire, se mantuvieron bajo atmósfera de Ar antes de ser transferidas a una cámara móvil y finalmente al equipo XPS. Las muestras se desgasificaron a 10^{-5} mbar en la cámara de pretratamiento antes de ser transferidas a la cámara de análisis, donde la presión residual se mantuvo por debajo de 7×10^{-9} mbar durante la adquisición de datos. Se hace incidir radiación monocromática a

la muestra, donde los fotones de rayos X interactúan con los elementos de la superficie, los electrones se mueven a bandas de energía internas y, en consecuencia, emiten una energía característica. Los electrones emitidos son detectados por un espectrómetro que se encuentra a la salida del instrumento. A partir de la energía de la radiación incidente empleada y de la energía cinética de los electrones obtenida a partir de los espectros se determina la energía de unión del electrón, B.E. (del inglés *binding energy*), la cual se referencia al pico de C 1s (284.8 eV) para tener en cuenta los efectos de carga. Se puede obtener información cuantitativa y cualitativa sobre las especies químicas en la superficie de catalizadores sólidos mediante esta técnica.

Los espectros XPS para los catalizadores se realizó posterior al tratamiento térmico de reducción-pasivación.

3.3.6. Espectrometría de Plasma Inducido

El contenido de Ni y Co en los catalizadores se determinó por espectrometría de Plasma Inducido (ICP por sus siglas en inglés). La cuantificación fue realizada en un equipo ICP-OES Varian 715-ES. Cada muestra (30-50 mg) es disuelta previamente en una mezcla de $\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{HF}=1:1:1$ y diluida con agua destilada hasta obtener una concentración dentro del rango de detección del equipo. La muestra se bombea al nebulizador mediante una bomba peristáltica, generando una neblina de aerosol, mientras que se inyecta una corriente de Ar en la cámara junto con la muestra. Las partículas de niebla más grandes se depositan, mientras que las partículas más finas (1-2%) se transfieren posteriormente al soplete. Se forma un plasma de Ar generado por radiofrecuencia, que provoca la excitación de los electrones, que al regresar a su estado basal emiten luz con una longitud de onda característica. La intensidad de la luz emitida es proporcional al número de átomos del elemento presente, y es cuantificada por un espectrofotómetro de emisión óptico (OES). Esta técnica analítica permite una rápida identificación y detección de la mayoría de los elementos de la tabla periódica.

3.3.7. Adsorción-desorción N₂

El estudio textural de los materiales se realizó mediante isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196°C. Las medidas fueron realizadas en un equipo Micromeritics TriStar II 3020. Previamente, las muestras se someten a un tratamiento de limpieza superficial por un proceso de desgasificación con flujo de N₂ a 120°C durante 3 h. Luego de esto, los tubos son llevados a temperatura ambiente y enfriados a la temperatura de evaporación del nitrógeno líquido (-196°C). Debido al proceso de adsorción de N₂ en la superficie de la muestra se genera una diferencia de presión respecto al tubo de referencia, la cual es registrada por el equipo, y permite detectar los cambios de presión y el volumen adsorbido. Utilizando el modelo de adsorción desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (BET) [86], se obtiene la capacidad de la monocapa, y la superficie específica del material. La variación del volumen de poros en función del tamaño se obtiene utilizando el método B.J.H. (Barret, Joyner y Halenda) [87], que considera el espesor de la capa adsorbida en el momento de la condensación o la desorción capilar. Los métodos empleados poseen restricciones de aplicación los cuales son procesados por el software y entregados directamente por el equipo.

3.4. Evaluación de la actividad catalítica

La actividad catalítica fue evaluada en la reacción de aminación reductiva de 2-nitroanilina y benzaldehído para producir 2-fenilbenzimidazol como reacción test. Las medidas se llevaron a cabo en un reactor tipo Parr. Previo a cada test, el catalizador es reducido térmicamente en un flujo de 30 mL min⁻¹ de H₂ con un incremento de 5°C min⁻¹ hasta 550°C durante 5 h. Se utilizan 25 mg de catalizador y una relación molar sustrato/catalizador de 100 en 50 mL acetato de etilo, 150°C y 10 bar de H₂. Periódicamente se recolectan muestras que son llevadas a un cromatógrafo de gases Nexis 2030 equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna Rtx-5. Para la separación de los productos de reacción se empleó un método cromatográfico con 3 etapas, la primera a 180 °C durante 3 min, seguido por un calentamiento con una velocidad de 20 °C hasta llegar a 250 °C durante 5 min y finalmente a 300 °C durante 5 min más, para un total de 23 min. Bajo estas condiciones, en la

Tabla 3 se especifican los tiempos de retención observados para los diferentes reactivos y productos de la reacción modelo.

Tabla 3. Tiempo de retención de los reactivos y productos.

Especie	Tiempo de retención (min)
Benzaldehído (BZ)	4.6
Alcohol bencílico (BOH)	4.9
<i>o</i> -fenilendiamina (<i>o</i> -FEN)	6.5
2-nitroanilina (2-NA)	8.5
Imina (IMI)	15.0
2-fenilbenzimidazol (BZI)	18.0

Para determinar la variación en la concentración en el tiempo de los reactivos y productos se realizaron curvas de calibración con los patrones de cada uno de los compuestos. Posteriormente, la conversión de 2-NA (X_{2-NA}) descrita en la Ecuación 1 y selectividad hacia la producción de BZI (S_{BZI}) en la Ecuación 2 se obtienen de la siguiente forma:

$$X_{2-NA}(\%) = \frac{[2-NA]_i - [2-NA]_t}{[2-NA]_i} \times 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

$$S_{BZI}(\%) = \frac{[BZI]_t}{[2-NA]_i - [2-NA]_t} \times 100 \quad \text{Ecuación 2}$$

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización precursores $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ metodología sol-gel

4.1.1. Microscopía electrónica de transmisión

Para los sistemas preparados a partir de la metodología de síntesis sol-gel se obtuvieron los titanatos de los metales de transición de Ni y/o Co tal como se observa en la Figura 6. Los precursores poseen una morfología de micro-rods característica al método de preparación empleado [88, 89]. Estos materiales están compuestos por nanopartículas de un tamaño alrededor de 30 nm aglomeradas y que tienen un crecimiento unidimensional para formar la estructura principal, gracias al empleo de etilenglicol como agente director de estructura durante su síntesis, manteniendo un tamaño de longitud (L) y diámetro (D) aproximado de 1.3 y 0.4 μm , respectivamente en todos los sistemas (Tabla 4).

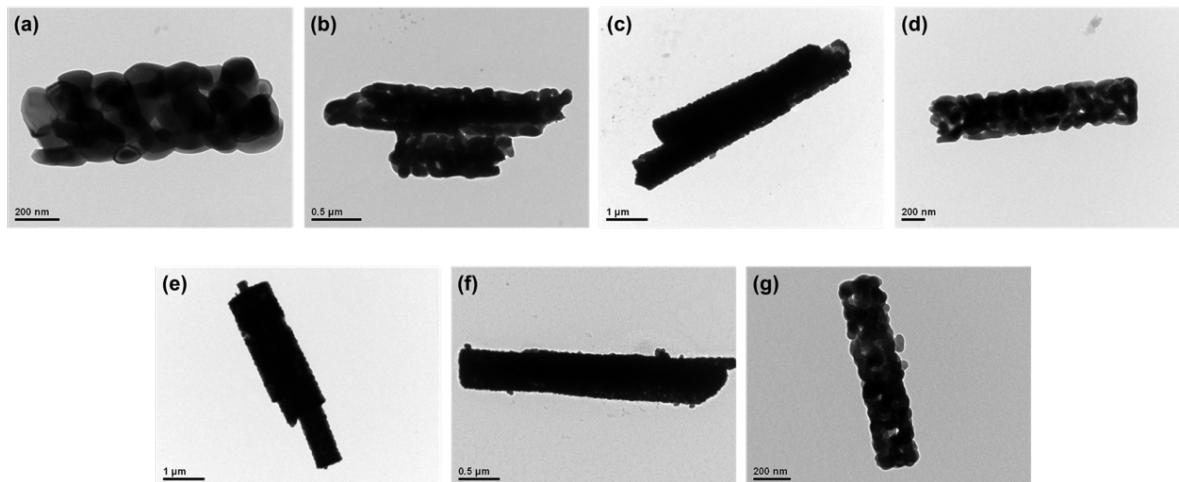


Figura 6. Micrografías TEM de los precursores de (a) CoTiO_3 , (b) $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{TiO}_3$, (c) $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{TiO}_3$, (d) $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{TiO}_3$, (e) $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{TiO}_3$, (f) $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{TiO}_3$ y (g) NiTiO_3 .

Tabla 4. Área superficial específica (S_{BET}), diámetro y longitud (d_{TEM}) y composición química (ICP) de los precursores $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$.

Sistema	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	d_{TEM} (μm)		ICP*	
		D	L	% Ni	% Co
CoTiO_3	5	0.44	1.09	-	38.8 (37.8)
$\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{TiO}_3$	5	0.47	1.14	4.1 (3.9)	35.9 (34.1)
$\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{TiO}_3$	6	0.41	1.47	11.7 (11.3)	28.1 (26.5)
$\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{TiO}_3$	8	0.39	1.36	20.0 (18.9)	19.9 (18.9)
$\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{TiO}_3$	7	0.42	1.22	28.4 (26.5)	11.6 (11.3)
$\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{TiO}_3$	6	0.40	1.30	35.6 (34.1)	4.0 (3.9)
NiTiO_3	9	0.35	1.19	39.0 (37.8)	-

*: valores nominales entre paréntesis

4.1.2. Espectrometría de emisión por plasma de acoplamiento inductivo

El análisis químico elemental de todos los materiales fue realizado por ICP, el porcentaje de Ni y Co son reportados en la Tabla 4. Para todos los sistemas se presenta una similitud del porcentaje atómico experimental y nominal de las especies, indicando que no hay pérdida de metal durante la síntesis y confirma la composición química de los sistemas mono- y bi-metálicos.

4.1.3. Propiedades texturales

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los precursores $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ se muestran en la Figura 7. Todos los materiales exhiben isothermas tipo III de acuerdo a la clasificación IUPAC [60], este comportamiento es característico de materiales no porosos. El área superficial específica fue calculada usando la metodología BET con valores entre 5 - 9 m^2/g (Tabla 4).

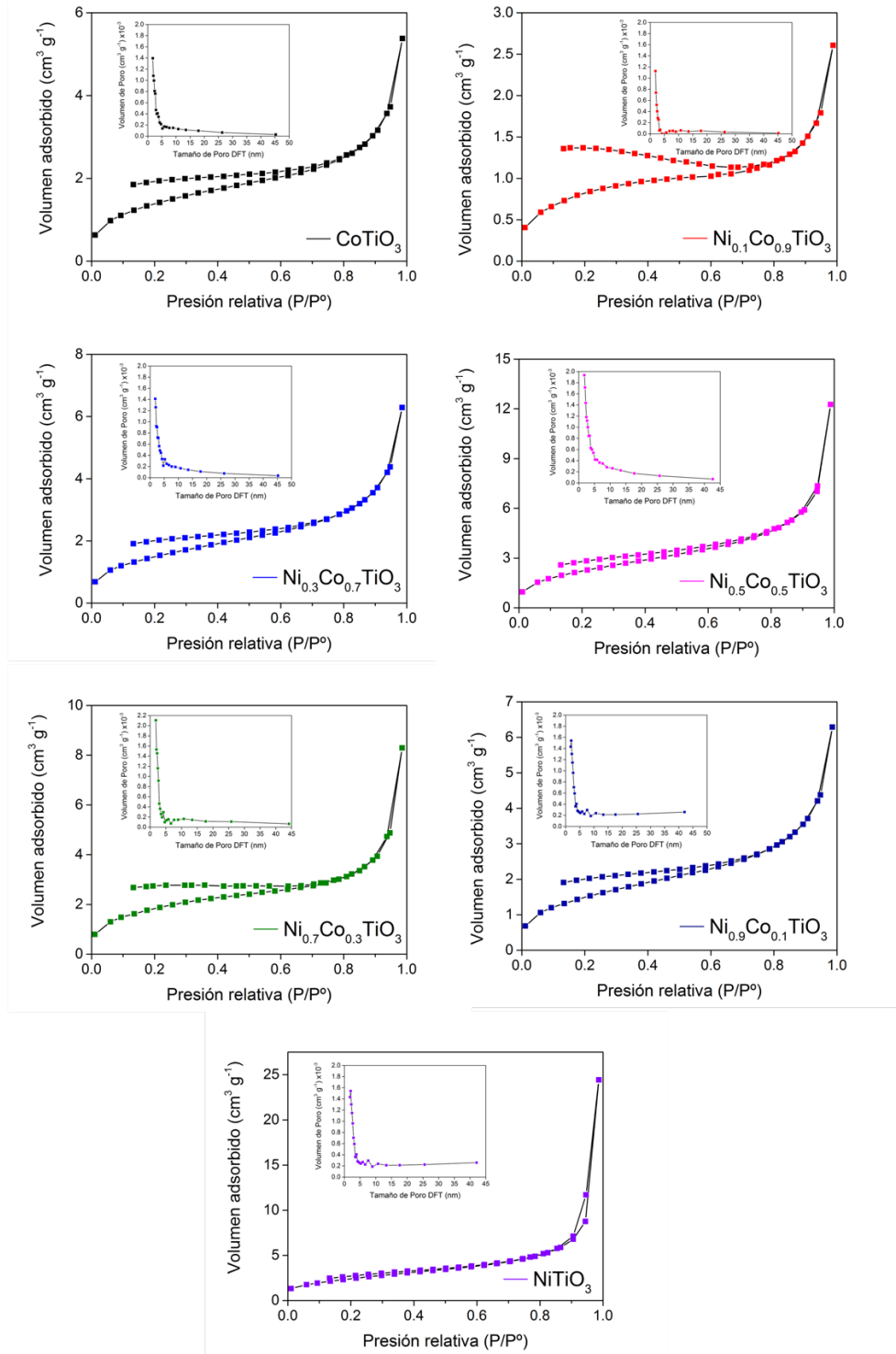


Figura 7. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los precursores $Ni_xCo_{1-x}TiO_3$. (Interior) distribución de tamaño de poro determinado por el método DFT.

4.1.4. Reducción a temperatura programada

La Figura 8 presenta los perfiles de reducción a temperatura programada de H_2 , realizada a los precursores calcinados (H_2 -TPR-1) y a los catalizadores reducidos (H_2 -TPR-2).

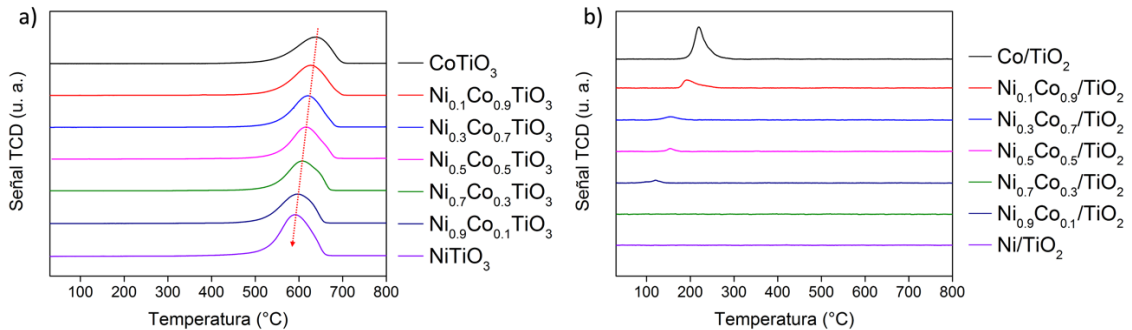


Figura 8. Perfiles de reducción térmica programada de los sistemas de $Ni_xCo_{1-x}TiO_3$ (a) H_2 -TPR-1 y (b) H_2 -TPR-2. (Condiciones de reducción in situ: 550°C por 5h con un flujo de H_2 puro de 30 mL min^{-1}).

Los precursores de $Ni_xCo_{1-x}TiO_3$ muestran una única señal de reducción centrada entre 590°C y 640°C aproximadamente (Figura 8a), la cual es atribuida a la reducción de Ni y/o Co en la estructura de los óxidos. Para el sistema de mono-metálico de Ni se presenta una señal a 590 °C atribuida a la reducción de Ni^{2+} a Ni^0 y para el sistema mono-metálico de Co, se observa la reducción del Co iónico en la red cristalina a especies CoO_x y posteriormente a Co^0 en un solo paso [75]. En los sistemas bi-metálicos existe un desplazamiento de la señal de reducción hacia una menor temperatura con el incremento de Ni en el óxido mixto, mostrando un efecto promotor en la reducibilidad de los sistemas en comparación con el sistema monometálico de Co. A bajos contenidos de Ni en los sistemas bi-metálicos se reduce preferentemente el Ni en la superficie generando sitios metálicos Ni^0 los cuales promueven la reducción del segundo metal por efecto de H_2 *spill-over* tal como ha sido reportado por diversos autores [90, 91]. Este proceso hace referencia a la migración de átomos de H desde una especie metálica hacia un soporte u óxido. Cuando el Ni es incorporado se puede generar un aumento directo en el número de sitios de nucleación y/o proporcionar una mayor concentración de hidrógeno activo, eficiente en la nucleación y posterior reducción del Co [92].

Luego, para estudiar la estabilidad y naturaleza química de los catalizadores propuestos, se realizó un segundo tratamiento térmico para los sistemas previamente reducidos. En este tratamiento se llevó a cabo una reducción *in situ* de los precursores a 550°C por 5h con un flujo de H₂ puro para obtener los sistemas Ni_xCo_{1-x}/TiO₂, a los cuales se les realiza el H₂-TPR-2 observado en la Figura 8b. Estos perfiles de reducción muestran que los catalizadores con mayor contenido de Ni ($x > 0.3$) poseen una reducibilidad máxima luego de ser sometidos al tratamiento de reducción. Sin embargo, en los sistemas con menor contenido de Ni ($x < 0.3$) se detectan señales de consumo de H₂ atribuidas a la reducción de especies oxidadas remanentes o parcialmente oxidadas de Ni-Co. Este resultado confirma el efecto de la incorporación de Ni en la estructura de Ni_xCo_{1-x}TiO₃, mostrando un efecto promotor en la reducibilidad del sistema como consecuencia del incremento en la adsorción de H₂, lo cual va en línea con los resultados de XRD y XPS tal como se discutirá posteriormente.

4.1.5. Difracción de rayos X

Los sistemas precursores Ni_xCo_{1-x}TiO₃ fueron sometidos a caracterización por XRD tal como se muestra en la Figura 9. En todos ellos se confirmó la formación de la estructura tipo ilmenita pues se observan los patrones de difracción típico para este tipo de materiales a ángulos 2θ: 24.2°, 33.2°, 35.7°, 40.9°, 49.5°, 54.11°, 57.5°, 62.55° y 64.17°, que fueron asignados a los planos (012), (104), (110), (113), (024), (118), (211), (214) y (300) de la ilmenita de NiTiO₃ (ICSD 1-5988) y de CoTiO₃ (ICSD 1-6548). La incorporación del segundo metal en la estructura de la ilmenita no muestra diferencias significativas en las señales de difracción, sólo se encuentra un desplazamiento de las señales más intensas en ángulos 2θ de 33.2° y 35.7° hacia mayores ángulos a medida que aumenta el contenido de Ni en la estructura, indicando una inserción controlada de átomos del segundo metal en la estructura cristalina de la ilmenita.

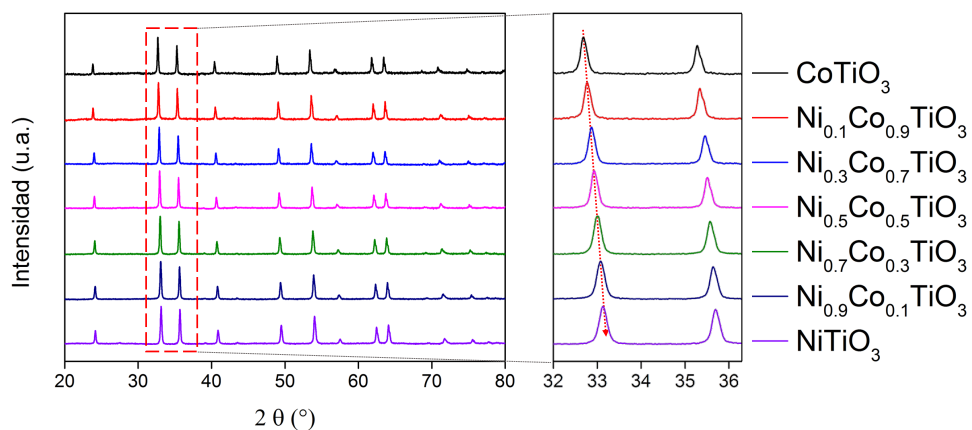


Figura 9. Patrones de difracción de los precursores Ni_xCo_{1-x}TiO₃.

Además, no se evidencia la presencia de fases segregadas de NiO_x, TiO_x o Co_xO_y lo cual es atribuido a una alta dispersión de los metales Ni-Co en la estructura y/o que estas fases segregadas se forman con tamaños de cristal inferiores al límite de detección de la técnica (< 5.0 nm).

4.2. Caracterización catalizadores $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}/\text{TiO}_2$ metodología sol-gel

4.2.1. Microscopía electrónica de transmisión

Las micrografías de la Figura 10 evidencian que el tratamiento térmico no modifica significativamente la estructura tipo micro-rod de los materiales preparados. Se observa la presencia de nanopartículas de Ni y/o Co en todos los sistemas con un tamaño medio de partícula de 19 nm.

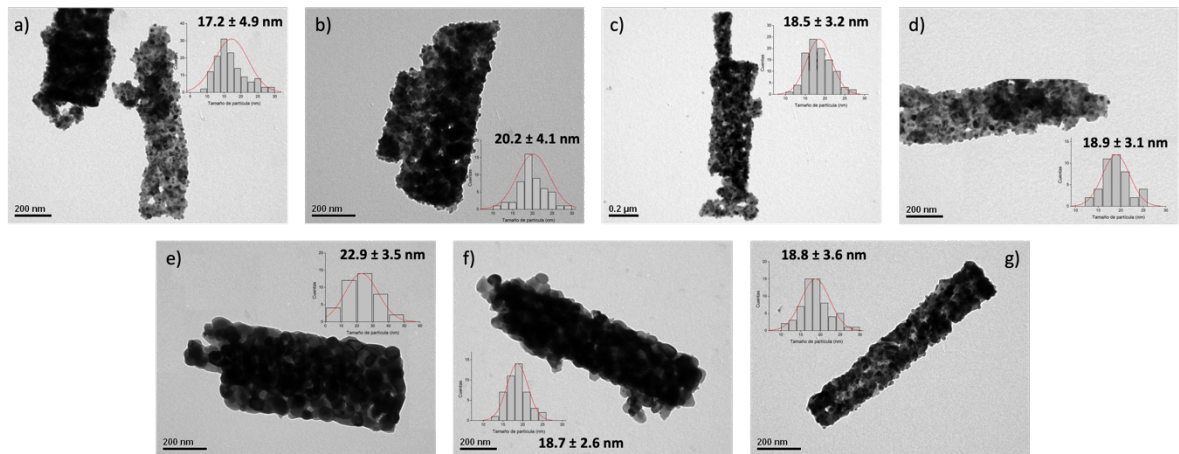


Figura 10. Micrografías TEM de los catalizadores reducidos de (a) Co/TiO_2 , (b) $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2$, (c) $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}/\text{TiO}_2$, (d) $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}/\text{TiO}_2$, (e) $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}/\text{TiO}_2$, (f) $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}/\text{TiO}_2$ y (g) Ni/TiO_2 .

4.2.2. Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de los materiales reducidos y pasivados (Figura 11) muestran dos contribuciones principales, atribuidas al soporte y el metal. En todos los catalizadores se encuentran señales de TiO_2 -rutilo (ICSD 0-9161) debido al colapso de la estructura para producir las NPs metálicas y el TiO_2 como soporte. La señal principal de los catalizadores corresponde a la contribución del metal en la estructura, en donde el catalizador Ni/TiO_2 presenta señales en un ángulo 2θ de 44.47° , 51.84° y 76.37° atribuido a los

planos (111), (002) y (022) del níquel metálico (ICSD 5-2231); así mismo, para Co/TiO₂ presenta las fases cristalinas del Co metálico (ICSD 4-4989) en un ángulo 2θ de 44.09°, 51.53° y 75.87° de los planos (111), (002) y (022). Para las muestras bimetalicas, se evidencia un desplazamiento hacia ángulos mayores de la señal principal a ~44° a medida que el contenido de Ni aumenta (ver zoom Figura 11), evidencia que permite inferir la formación de una aleación entre ambos metales durante el proceso de reducción. Lo anterior, está en línea con lo reportado por Guan y col [93], donde debido a la presencia de Ni en la estructura cristalina hay un aumento en los parámetros de celda unitaria, haciendo que el pico de difracción de Co-Ni/NCNF se desplace a un ángulo mayor que el de Co.

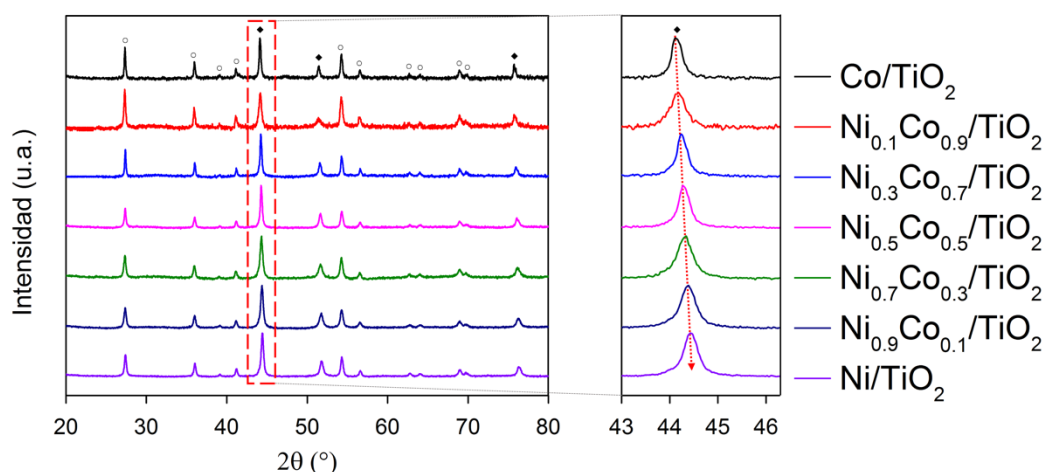


Figura 11. Patrones de difracción de los catalizadores Ni_xCo_{1-x}/TiO₂. Zoom para las señales principales de Ni y Co. Condiciones de reducción: 550°C durante 5h con un flujo puro de H₂ de 30 mL min⁻¹. ♦ Ni⁰ (ICSD 5-2231) o Co⁰ (ICSD 4-4989) y o TiO₂-rutilo (ICSD 0-9161).

No se detectaron señales atribuibles a la segregación de NiO y/o Co_xO_y en los catalizadores, hecho que permite sugerir que las fases segregadas poseen un tamaño inferior al límite de detección de la técnica y en baja cantidad, como se ha reportado anteriormente [52].

4.2.3. Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X

Se realizaron los espectros XPS de los catalizadores $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}/\text{TiO}_2$ (reducidos-pasivados) para obtener información de las características superficiales de los sistemas como se muestra en la Figura 12. Las energías de ligadura deconvolucionadas de Co $2p_{3/2}$ para el sistema mono-metálico de Co/TiO₂ se deconvolucionan en dos componentes, indicativo de dos especies de cobalto en la superficie con B.E. de 778.04 eV y 781.01 eV atribuidos a Co⁰ y Co²⁺, respectivamente [94]. Las diferencias en estas energías permiten diferenciar las contribuciones superficiales de las especies de Co oxidado (87%) y reducido (13%) como se presenta en la Tabla 5. El doblete de Ni $2p_{3/2}$ para el sistema mono-metálico de Ni/TiO₂ poseen un valor de 852.64 eV y 855.78 eV los cuales son atribuidos a las especies de Ni⁰ y Ni²⁺, respectivamente [94]. Para este catalizador se encuentra una contribución de Ni reducido y oxidado de 29% y 71%, respectivamente. En todos los espectros se mantiene una señal correspondiente a los satélites *shake up* típica para los metales Ni y Co.

En el caso de los catalizadores bi-metálicos se detectó la presencia de ambos metales en la superficie de los catalizadores, así como un cambio en intensidad relativa de sus señales y un desplazamiento de B.E. para ambos. Los espectros de Co 2p se desplaza hacia menores valores a medida que aumenta el contenido de Ni, las especies Co⁰ y Co²⁺ se desplazan desde 778.04 eV y 781.01 eV (Co/TiO₂) hasta 777.05 eV y 779.73 eV (Ni_{0.9}Co_{0.1}/TiO₂), respectivamente. Además de esto, las contribuciones de las especies de Co⁰ tuvieron un aumento gradual con la presencia de Ni, pasando de tener 13% a 37% de cobalto reducido en superficie, respaldando el efecto promotor en la reducibilidad de los catalizadores bi-metálicos en comparación con el sistema de Co, como se evidenció en los resultados de H₂-TPR.

De igual forma, los espectros de Ni 2p presentan un desplazamiento hacia mayores valores de B.E. a medida que el contenido de Co aumenta, desde 852.64 eV y 855.78 eV (Ni/TiO₂) para las especies de Ni⁰ y Ni²⁺ hasta 853.83 eV y 856.21 eV (Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO₂), respectivamente. Estos resultados evidencian una interacción electrónica fuerte entre ambos metales, lo que complementa la idea de la formación de una aleación entre los metales en la

estructura el catalizador, como ha sido reportado anteriormente y evidenciado por XRD [95-97]. Este desplazamiento se debe a la diferencia de densidad electrónica, la cual se transfiere desde el átomo más electronegativo, en este caso Ni, hacia el Co, como consecuencia de la modificación de la estructura electrónica este proceso es compensando con un desplazamiento del B.E. de cada uno [98].

Tabla 5. Resultados XPS, de Ni2p_{3/2}, Co 2p_{3/2}, Ti 2p y O 1s. Energías de ligadura de niveles internos de catalizadores de la serie Ni_xCo_{1-x}/TiO₂.

Catalizador	B.E. (eV)					
	*Ni 2p _{3/2}		*Co 2p _{3/2}		Ti 2p _{3/2}	O 1s
	Ni ⁰	Ni ²⁺	Co ⁰	Co ²⁺		
Co/TiO ₂	-	-	778.0 (13)	781.0 (87)	458.5	530.5
Ni _{0.1} Co _{0.9} /TiO ₂	853.8 (16)	856.2 (84)	777.9 (20)	780.3 (80)	458.5	530.5
Ni _{0.3} Co _{0.7} /TiO ₂	853.5 (22)	856.2 (78)	777.9 (28)	780.2 (72)	458.5	530.5
Ni _{0.5} Co _{0.5} /TiO ₂	853.3 (20)	856.1 (80)	777.7 (30)	780.2 (70)	458.5	530.5
Ni _{0.7} Co _{0.3} /TiO ₂	852.9 (33)	856.0 (67)	777.3 (35)	780.1 (65)	458.5	530.5
Ni _{0.9} Co _{0.1} /TiO ₂	852.8 (28)	855.8 (72)	777.1 (37)	779.7 (63)	458.5	530.5
Ni/TiO ₂	852.6 (29)	855.8 (71)	-	-	458.5	530.5

*Relación porcentual de Ni⁰ – Ni²⁺ y Co⁰ – Co²⁺ entre paréntesis.

Los espectros de Ti 2p_{3/2} y O 1s mostraron en todos los casos energías de ligadura de 458.5 eV para Ti y 530.5 eV para O, correspondiente a las especies de Ti⁴⁺ y O²⁻ de superficie asociadas al soporte de TiO₂ formado después del proceso de reducción térmica.

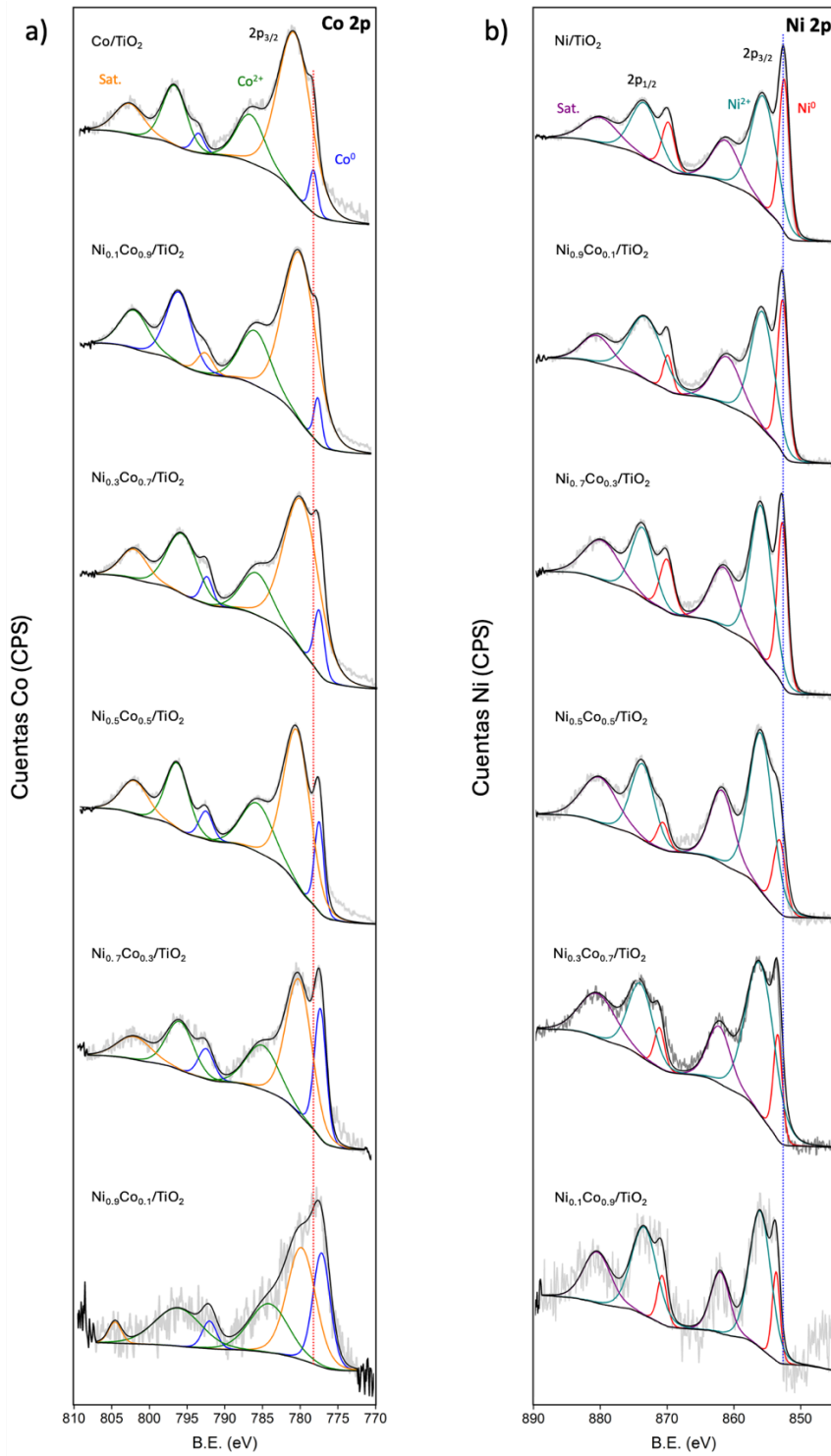


Figura 12. Espectros XPS para (a) Co 2p y (b) Ni 2p para los sistemas de $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}/\text{TiO}_2$.

4.2.4. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

Para los catalizadores monometálicos de Ni y Co, así como el bimetálico con x: 0.1 se realizó un estudio morfológico avanzado a través de micrografías de alta resolución (HR-TEM), las cuales ofrecen resolución hasta el nivel de Ångstrom y permiten obtener información sobre la estructura (empaquetamiento atómico) en lugar de solo la morfología de las nanopartículas [82]. Se eligieron los sistemas mono-metálicos como referencias y el catalizador $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2$ pues fue el sistema que mostró la mejor *performance* catalítica en la reacción de estudio (ver sección 4.3).

Se analizaron diferentes zonas de los catalizadores donde fue posible determinar la distancia entre los planos adyacentes (Figura 13). En todos los sistemas se confirma la presencia de TiO_2 -rutilo con una distancia interplanar entre 0.3213 a 0.3246 nm, característica de los planos (110) del soporte de titanio, en línea con los resultados de XRD y los patrones de ICSD 0-9161.

El análisis de la zona atribuible al metal, evidencian resultados importantes. En la Figura 13a se muestra la micrografía de alta resolución de Co/TiO_2 con una distancia interplanar de 0.2049 nm, la cual se asigna a los planos (111) de Co metálico como en los patrones de ICSD 4-4989. Para el catalizador de Ni/TiO_2 (Figura 13b) se observa una distancia interplanar de 0.2034 nm correspondiente a los planos (111) de Ni metálico ICSD 5-2231. Para el sistema bimetálico de $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2$ se encuentra una nueva distancia interplanar de 0.2039 nm, de los planos (111) atribuido a la aleación CoNi reportado por varios autores [90, 93, 99] y en línea con los patrones cristalográficos de la carta ICSD 10-8308. Durante la síntesis de este sistema bimetálico, el Ni sustituye átomos de Co en la red cristalina provocando una deformación del espaciamiento de la red, disminuyendo el tamaño. Esta evidencia microscópica reveló la configuración reticular de la aleación de Ni-Co y confirmó las fuertes interacciones entre los átomos de Ni y Co [100].

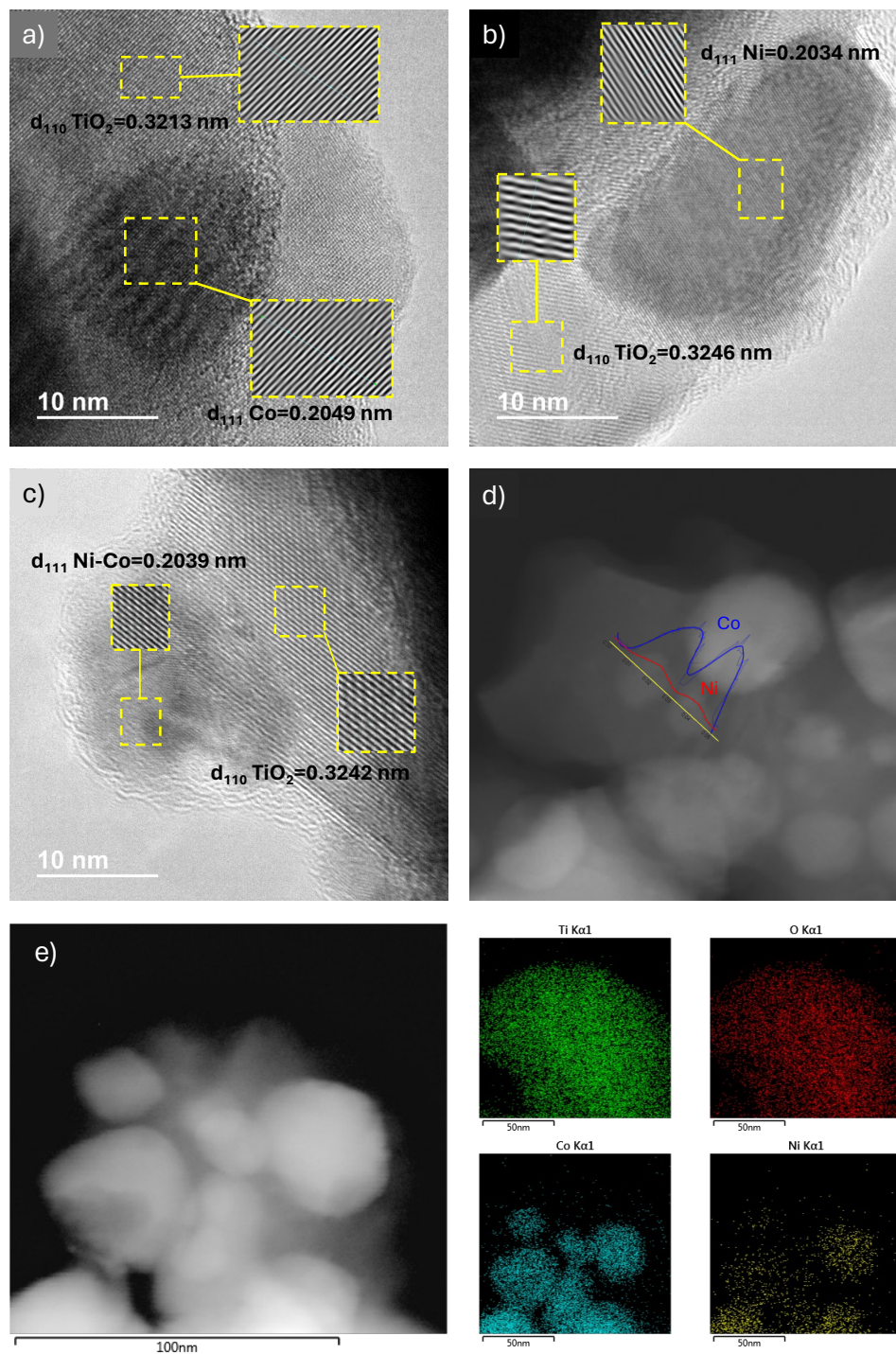


Figura 13. HR-TEM de los catalizadores a) Co/TiO₂, b) Ni/TiO₂, c) Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO₂, d) *line-scan* de Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO₂ y e) mapeo elemental de Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO₂ (verde: Ti, rojo: O, azul: Co y amarillo: Ni).

Adicionalmente, se realizó un análisis *line scan* al catalizador bi-metálico (Figura 13d), se observa la línea diametral trazada en la micrografía para la muestra de $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2$, donde los perfiles de intensidad de Ni y Co confirman la contribución de ambos metales en una proporción análoga al diseño del material. Igualmente, a este catalizador se le realizó el mapeo elemental EDS como se observa en la Figura 13e, donde la distribución espacial de los metales confirma la proporción de Ni-Co en el sistema.

Este importante resultado confirma la formación de una aleación de Co-Ni, lo que sustenta finalmente lo obtenido con H_2 -TPR, XRD y XPS, y que explica el efecto promotor de la presencia de Ni en la estructura cristalina de Co. La formación de una configuración de aleación de Ni-Co puede ejercer una influencia significativa en las propiedades electrónicas del metal Ni/Co y, por tanto, beneficiar el rendimiento catalítico.

4.2.5. Desorción a temperatura programada de NH_3

Se realizó caracterización de acidez total (TPD- NH_3) para evaluar este parámetro en los catalizadores $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}/\text{TiO}_2$ pues una de las etapas intermedias de la reacción podría verse catalizada por la presencia de este tipo de sitios. Cabe mencionar que esta caracterización se realizó sólo para los sistemas reducidos los cuales fueron reducidos *in situ* en el equipo en las condiciones en las que se preparan los catalizadores. La acidez de las muestras se midió a través de TPD- NH_3 (Anexo 1) para los sistemas mono- y bi-metálicos, los cuales no presentan acidez posterior al tratamiento de reducción lo que permite descartar un efecto de sitios ácidos del soporte en la reacción evaluada.

4.3. Actividad catalítica de los catalizadores $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}/\text{TiO}_2$

La reacción de aminación reductiva de 2-nitroanilina (2-NA) con benzaldehído (BZ) para producir 2-fenilbenzimidazol (BZI) es la reacción test empleada para evaluar el desempeño catalítico de los materiales de Ni y/o Co preparados. Este tipo de reacción es conocida por involucrar múltiples procesos en una sola reacción o en un solo paso, como: hidrogenación del grupo nitro ($-\text{NO}_2$), formación de nuevos enlaces C-N y ciclaciones oxidativas para la formación de BZI [101].

Diversos autores han reportado la síntesis de 2-fenilbenzimidazoles empleando como productos de partida 2-nitroanilina y benzaldehído mediante la ruta de reacción que se muestra en la Figura 14 [7, 101, 102]. Esta vía de reacción involucra la hidrogenación del grupo $-\text{NO}_2$ de la 2-NA para la formación de *o*-fenilendiamina (*o*-FEN), la cual se acopla y condensa con BZ dando como resultado la correspondiente imina (IMI). Finalmente, la imina sufre una ciclación intramolecular deshidrogenante, la cual permite la obtención de BZI.

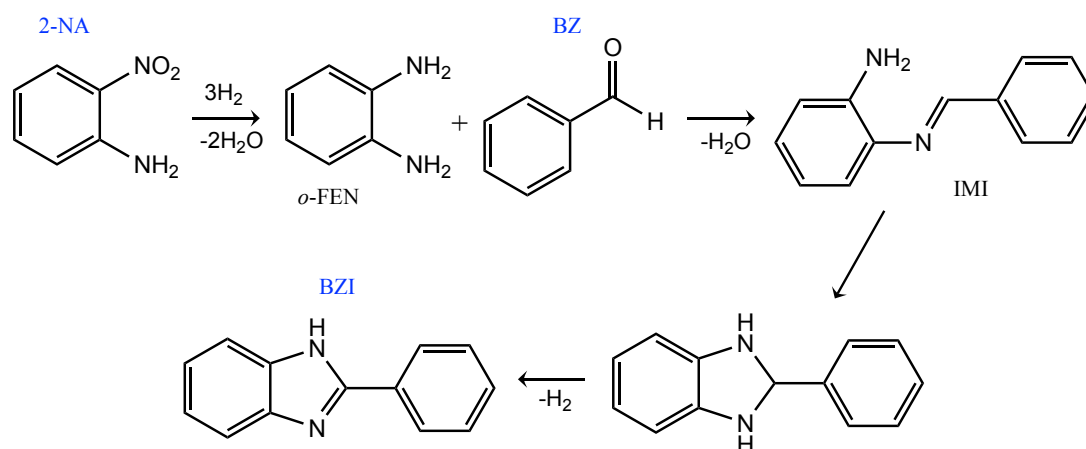


Figura 14. Reacción de aminación reductiva de 2-NA+BZ para producir BZI.

La conversión de 2-NA y la selectividad hacia cada producto se obtiene a partir de las ecuaciones (1) y (2) descritas previamente en la sección 3.4

donde la variación de la concentración se determinó a partir de curvas de calibración medidas en el GC.

Se realizaron ensayos preliminares con los sistemas mono-metálicos de Ni/TiO₂ y Co/TiO₂ los cuales permitieron encontrar las condiciones de operación adecuadas para llevar a cabo la reacción en estudio. Se utilizó una relación molar sustrato/catalizador de 100, empleando solventes con diferente naturaleza química, temperatura entre 80 °C y 150 °C y presión de H₂ entre 10 y 20 bar. Los resultados se resumen en el Anexo 2, donde los ensayos de las entradas 1-4 fueron importantes para encontrar el solvente óptimo para la reacción. Se determinó que el acetato de etilo, al ser un solvente polar aprótico, evita la producción y acumulación de alcohol bencílico a partir de la hidrogenación del benzaldehído y/o la formación de hemiacetales o acetales con el alcohol bencílico. El empleo de este solvente permitió obtener de manera exclusiva productos derivados de la hidrogenación de 2-NA como la *o*-FEN y su acoplamiento con BZ para la formación de la imina (IMI), para finalmente obtener el producto BZI deseado. Sin embargo, los resultados obtenidos con los sistemas mono-metálicos mostraron que las condiciones utilizadas permitían la acumulación de *o*-FEN e IMI, esto debido a un ambiente reductor alto que no permitía la ciclación y posterior deshidrogenación para la formación del BZI. Con los resultados de las entradas 5 y 6, se obtuvieron conversiones >90% para ambos sistemas al emplear 2-NA como único sustrato, de manera tal que ambos sistemas son activos para la hidrogenación del grupo -NO₂, paso significativo en la reacción. En las entradas 7 y 8 se realizó la reacción bajo una presión de 10 bar de H₂ durante los primeros 30 min de reacción, posteriormente se cambió el ambiente a 5 bar de Ar para evitar que la entrada de aire pudiera afectar la reacción, con estas condiciones se logró obtener selectividades mayores a 70% para BZI.

La Figura 15 muestra los resultados de conversión (C_{2-NA}) y distribución de productos (S_x) de la reacción de 2-NA con BZ empleando los catalizadores preparados de Ni_xCo_{1-x}/TiO₂. Todos los sistemas son activos con C_{2-NA} > 90% para la transformación de 2-nitroanilina después de 24h de reacción. Se evidencia que los catalizadores con mayores contenidos de Ni (x > 0.3) presentan una conversión total, sin embargo, esta transformación es poco selectiva hacia el producto de interés para estos sistemas con S_{BZI} < 40%

como consecuencia de la acumulación de *o*-FEN, IMI y otros productos. Los catalizadores con mayor contenido de Co ($x < 0.1$) lograron obtener de forma más eficiente el producto de interés con $S_{BZI} > 70\%$ y en donde la proporción metálica y aleación formada del catalizador $Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO_2$ evidenciaron un efecto promotor en la *performace* catalítica. De esta manera, se logró obtener selectivamente BZI gracias a la influencia del Ni en las propiedades electrónicas y estructurales del sistema, permitiendo generar una mayor cantidad de sitios activos, mientras que el Co desempeña un papel fundamental en la selectividad demostrando una sinergia producto de la influencia del segundo metal en la estructura del catalizador, en comparación con los sistemas mono-metálicos [82, 103]. Helal y colaboradores reportaron resultados similares, empleando catalizadores bi-metálicos de $CoNi@C$ para la síntesis de varios benzimidazoles, encontrando una mejora significativa en la actividad gracias a los efectos sinérgicos producidos por la presencia de ambos metales [104].

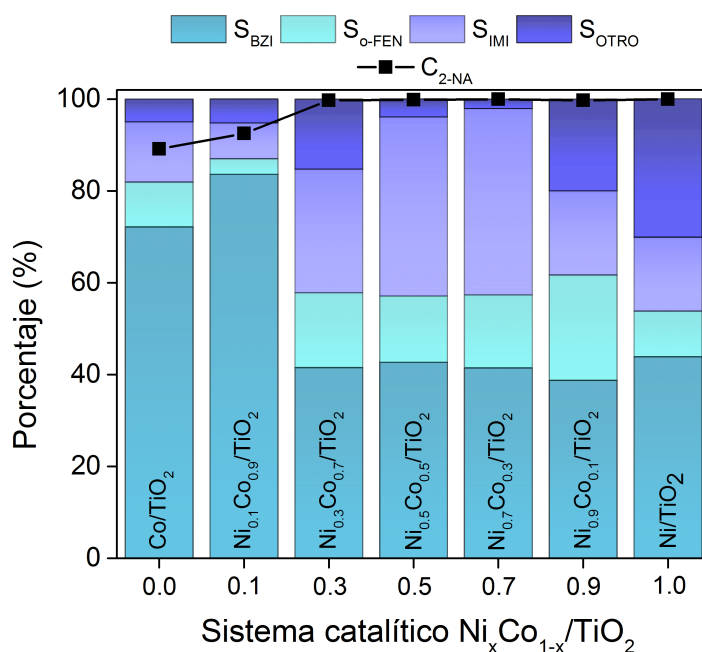


Figura 15. Conversión y distribución de productos de los sistemas Ni_xCo_{1-x}/TiO_2 en la aminación reductiva de 2-NA con BZ. Condiciones de reacción: 25 mg de catalizador, 2 mmol 2-NA, 2 mmol aldehído, 50 mL de acetato de etilo, 700 rpm, 10 bar de H_2 , $150^\circ C$, 24 h.

El sistema con el mejor desempeño catalítico ($\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2$) fue escogido para realizar estudios cinéticos más específicos. El proceso de hidrogenación de 2-NA es la etapa necesaria para lograr obtener benzimidazoles a partir de este reactivo, por lo que se evaluó la hidrogenación de 2-NA en presencia de y ausencia de BZ. La reacción se realizó recolectando muestras durante los primeros 30 min en presencia de un exceso de H_2 , y teniendo en consideración que la data cinética de la hidrogenación de nitroarenos puede ser tratada como una reacción de pseudo-primer orden [105-107]. En la Figura 16 se muestra el ajuste de los datos experimentales en términos de conversión fraccionaria $\text{Ln}(1-x)$ vs tiempo para determinar la constante de velocidad aparente (k') de pseudo-primer orden con respecto a la desaparición de reactante siguiendo el método integral (Ecuación 3), donde se obtuvieron factores de correlación R^2 cercanos a 1 con el ajuste de estas rectas.

$$\text{Ln}[1 - x] = -k't$$

Ecuación 3

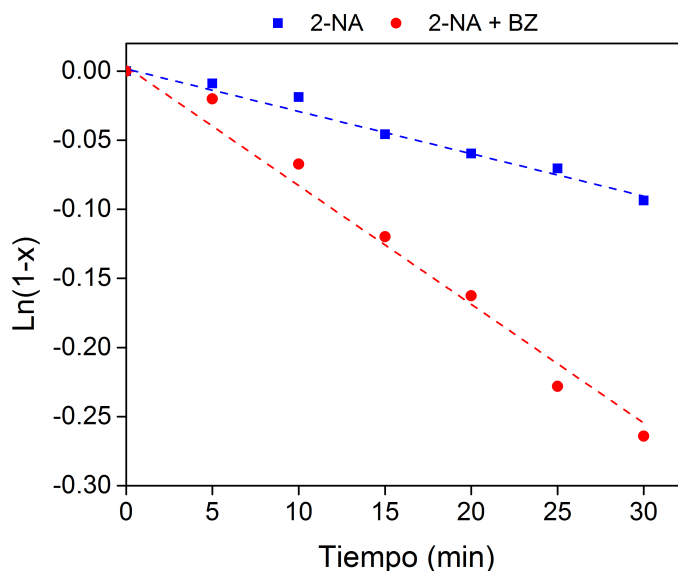


Figura 16. Ajuste de pseudo-primer orden para el catalizador $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2$ en la hidrogenación de 2-NA.

La constante de velocidad k' calculada para la hidrogenación del nitrocompuesto es de 0.0032 min^{-1} y 0.0093 min^{-1} usando como sustrato 2-

NA y 2-NA+BZ, respectivamente. Este resultado evidencia una diferencia significativa en la hidrogenación de 2-NA en presencia de BZ por un efecto sinérgico que permite la hidrogenación preferencial del grupo – NO₂ en comparación con el C=O durante la reacción catalítica. Algunos estudios han demostrado que este comportamiento es debido a una adsorción competitiva de los nitroarenos con aldehídos en el sitio activo del catalizador, lo que permite obtener selectivamente los productos de reacción provenientes de la hidrogenación de 2-NA [28, 108].

Además, se estudió el efecto de la temperatura de reacción para la producción de BZI mediante la determinación de la energía de activación aparente (E_{aa}) estimada gráficamente mediante la linealización de la ecuación de Arrhenius (Ecuación 4) [109].

$$\ln k' = \ln A - \frac{E_{aa}}{RT} \quad \text{Ecuación 4}$$

En la Figura 17a se muestra la evaluación cinética del catalizador Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO₂ en la aminación reductiva de 2-NA + BZ utilizando temperaturas de reacción entre 100 °C y 160 °C, las reacciones se ajustan a un modelo de pseudo-primer orden en términos de la C_{2-NA}, para finalmente obtener las constantes de velocidad aparente asociadas a cada temperatura (k'_T). Se observa una dependencia directa de la temperatura en la reacción en estudio, donde $k'_{160\text{ °C}} > k'_{140\text{ °C}} > k'_{120\text{ °C}} > k'_{100\text{ °C}}$. A partir de las constantes de velocidad determinadas se estima la energía de activación aparente asociada (Figura 17b) con un valor de E_{aa} de 47.17 kJ mol⁻¹. Esta energía es significativamente menor en comparación con lo reportado por Lin y colaboradores, quienes prepararon catalizadores de Co/CNT y obtuvieron E_{aa} de 65 kJ mol⁻¹ para la síntesis de benzimidazoles a partir de la aminación reductiva de 2-NA + BZ [110]. Este resultado sustenta el incremento de la *performance* catalítica al emplear el sistema bi-metálico con un bajo contenido de Ni.

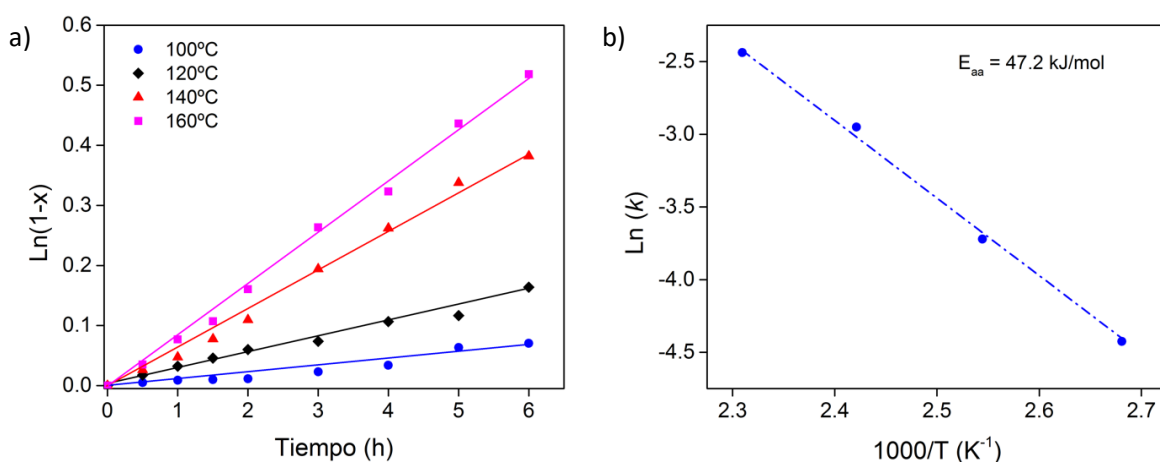


Figura 17. Determinación de la Energía de activación aparente para el catalizador $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2$.

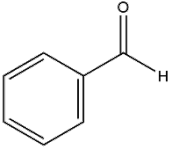
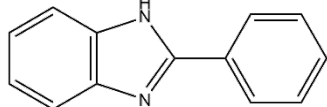
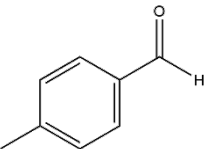
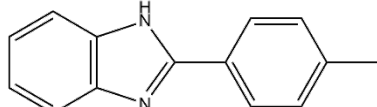
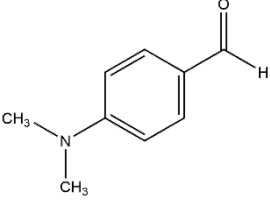
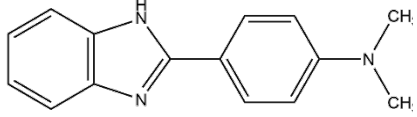
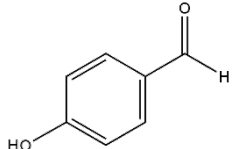
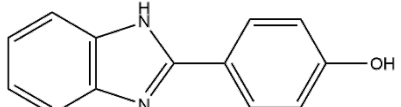
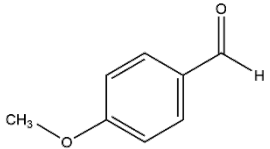
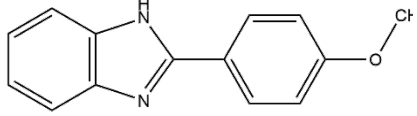
Para evaluar la versatilidad del sistema catalítico de $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2$ en la producción de derivados del 2-fenilbenzimidazol, se realizó la reacción de aminación reductiva de 2-NA y diferentes aldehídos aromáticos sustituidos. Para esto, los ensayos catalíticos se realizaron en las condiciones previas de reacción utilizando una relación estequiométrica de 2-NA y el respectivo aldehído. Los valores de conversión y selectividad hacia el benzimidazol sustituido se indican en la Tabla 6.

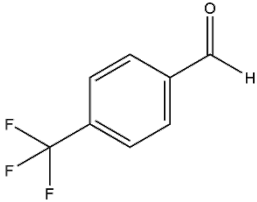
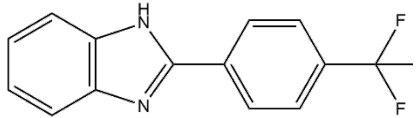
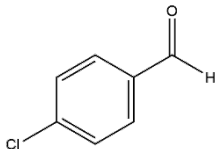
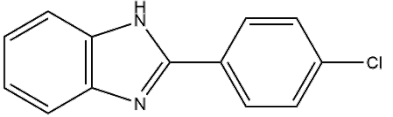
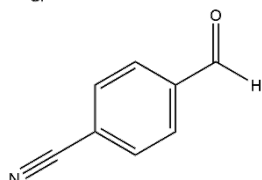
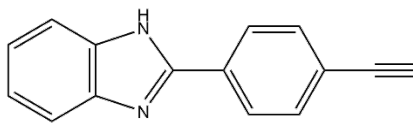
Se emplearon diferentes aldehídos aromáticos sustituidos en posición *para* (*p*-BZ) con grupos donadores y sustractores de densidad electrónica, y se encontró que la introducción de un grupo sustituyente (independiente de su naturaleza electrónica) permite obtener derivados del heterociclo sustituido (*p*-BZI). Los benzaldehídos sustituidos con grupos donadores de densidad electrónica ($-\text{CH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{OH}$ y $-\text{OCH}_3$) presentaron una disminución importante en la transformación del nitrocompuesto para la obtención del compuesto de interés (Entradas 2-5), con $C_{2\text{-NA}} < 75\%$ y $S_{p\text{-BZI}} < 64\%$, presentando acumulación del intermediario *o*-FEN durante el proceso, al emplear OH-BZ curiosamente se obtuvo una selectividad hacia el producto sustituido superior ($S_{\text{OH-BZI}}$ de 82 %), donde la IMI intermediaria permite la formación del enlace de hidrógeno intramolecular que estabiliza la estructura y promueve el ataque nucleofílico del segundo átomo de nitrógeno para la formación del benzimidazol sustituido. La introducción de grupos sustractores de densidad electrónica ($-\text{CF}_3$, $-\text{Cl}$ y $-\text{CN}$) en el aldehído

aromático permitió obtener $C_{2-NA} > 90\%$, sin embargo, el uso de estos dio como resultado una selectividad hacia la producción del *p*-BZI con valores de 72%, 64% y 53 % (Entradas 6-8), este cambio en la selectividad es producido por una disminución del carácter nucleofílico del grupo $-NH_2$ de la *o*-FEN provocando una acumulación de este intermediario y retrasando la formación de la IMI [111].

Los resultados anteriores indican que el catalizador de $Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO_2$ promueve la aminación reductiva de 2-NA con un amplio rango de aldehídos para la síntesis de derivados del benzimidazol.

Tabla 6. Actividad catalítica del catalizador de $Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO_2$ en la síntesis de 2-fenilbenzimidazoles sustituidos.

Entrada	Aldehído	C_{2-NA} (%)	Producto (BZI)	S_{BZI} (%)
1		92.5		83.6
2		75.4		66.1
3		72.6		63.5
4		41.2		81.7
5		74.0		53.7

6		91.4		53.5
7		98.6		64.3
8		95.9		72.2

Condiciones de reacción: 25 mg de catalizador, 2 mmol 2-NA, 2 mmol aldehído, 50 mL de acetato de etilo, 700 rpm, 10 bar de H₂, 150°C, 24 h.

4.3.1. Evaluación de reciclabilidad para Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO₂

Es importante evaluar la estabilidad y reciclabilidad del catalizador desde un punto de vista operacional y medioambiental, especialmente si su aplicación es a nivel industrial. Es por esto que se requieren materiales que mantengan su rendimiento durante ciclos continuos sin presentar cambios en sus propiedades después de ser empleado en una reacciones orgánicas en fase líquida, evitando que las especies metálicas activas del catalizador se filtren hacia la fase líquida [112].

El catalizador de Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO₂ se empleó en la aminación reductiva de 2-NA + BZ en 10 ciclos sucesivos en condiciones de reacción idénticas, el sólido se recuperó por centrifugación después cada ciclo de reacción. En la Figura 18 se puede observar el desempeño catalítico del sistema durante 10 ciclos de operación sin tratamientos de regeneración. El catalizador mostró que el nivel de conversión y la formación del respectivo heterociclo de interés se mantuvo sin cambios con C_{2-NA} y S_{BZI} > 90 % y > 80 %, respectivamente. Adicionalmente, se realizó una prueba de filtración caliente para evaluar la lixiviación del metal durante el primer ciclo de reacción (Anexo 3), después de 30 min de reacción se separó el catalizador y el filtrado de reacción se sometió a las condiciones de reacción manteniéndolo por 6 h adicionales, esta

prueba no mostró actividad posterior al retirar el catalizador, lo que sugiere que no hay pérdida del metal por lixiviación en este ciclo.

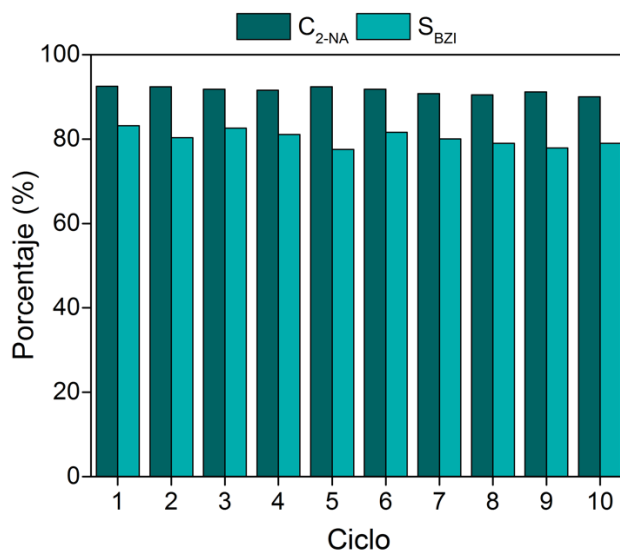


Figura 18. Reciclos catalíticos para $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2$ en la aminación reductiva de 2-NA con BZ.

Para completar el estudio de estabilidad operacional, se realizó caracterización post-reacción al catalizador de $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2$ después de 10 ciclos continuos de reacción. En la Figura 19 se observan los patrones de difracción del catalizador fresco y después de uso, donde se evidencia una clara pérdida de intensidad de las señales con ángulos 2θ de 44.36° , 51.69° y 76.12° atribuidas a la aleación Ni-Co (ICSD 10-8308), mientras que los picos de difracción correspondientes a TiO_2 -rutilo se mantienen. Teniendo en consideración estos resultados, se realizó un análisis por ICP adicional al catalizador recuperado en el último ciclo para determinar el contenido de metal posterior a la reacción, evidenciando una disminución de 4.1% a 2.7% y de 35.9% a 25.4%, para Ni y Co, respectivamente, indicando una lixiviación de los metales en la fase líquida en los ciclos superiores.

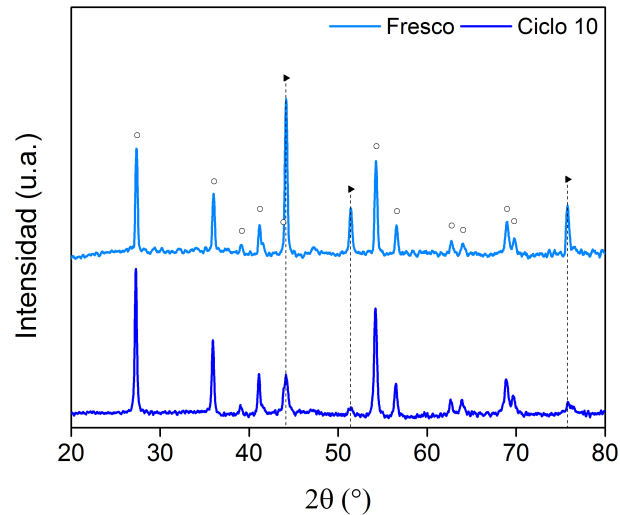


Figura 19. Patrones de difracción del catalizador $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2$ fresco y después de 10 ciclos continuos de operación. \circ TiO_2 -rutilo (ICSD 0-9161) y \blacktriangleright Ni-Co aleación (ICSD 10-8308).

Así mismo, las micrografías TEM del material post-reacción (Figura 20) muestran una pérdida de morfología del catalizador después de los 10 ciclos continuos. El material pasa de tener una estructura tipo micro-rod a una irregular, con tamaños de partícula entre 13 - 15 nm.

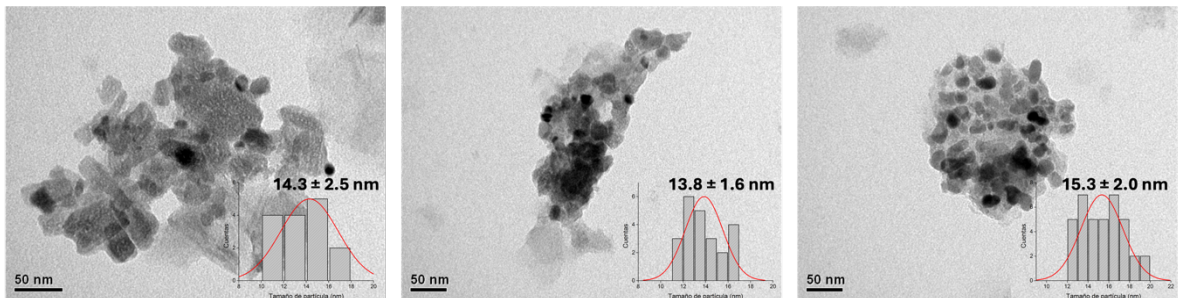


Figura 20. Micrografías TEM del catalizador $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2$ después de 10 ciclos continuos de operación.

Estos resultados sugieren que durante los ciclos de reacción consecutivos la fase activa de mayor tamaño se pierde y que la responsable de la actividad y selectividad de estos sistemas es debido a efectos SMSI entre las partículas de menor tamaño en contacto con el soporte de TiO_2 .

4.4. Caracterización del soporte SBA-15

La formación de la estructura tipo SBA-15 preparada es confirmada en los resultados de adsorción/desorción de N_2 de la Figura 21. Se obtiene una isoterma de tipo IV de acuerdo a la clasificación IUPAC [60], con curvas de adsorción y desorción pronunciada, donde la estrecha distribución del tamaño de poro en la estructura dentro del rango de presión de 0.5 a 0.8 es característica de sólidos mesoporosos, generando un ciclo de histéresis del tipo H1 [113] con diámetros entre 2 a 50 nm, consecuente con el diámetro de poro obtenido de 5.8 nm (Figura 10 interior). El área superficial específica del soporte sintetizado tiene un valor de $980.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, conveniente para aplicaciones catalíticas, debido a que los reactivos pueden entrar en contacto con los sitios activos del sistema y los productos puedan difundir a través de los canales mesoporosos fuera de este [114].

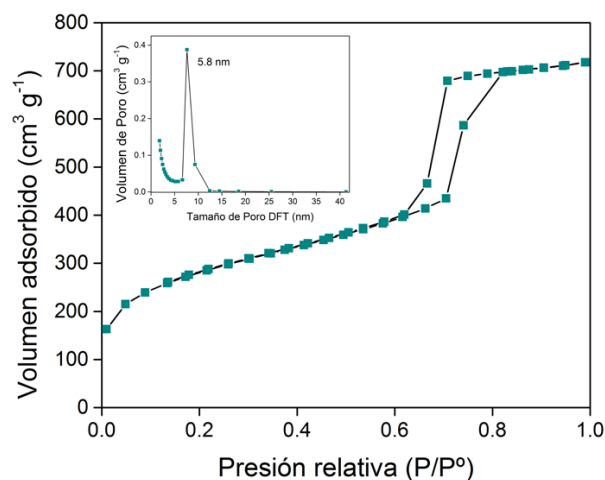


Figura 21. Isoterma de adsorción-desorción de N_2 del soporte SBA-15.
Interior: distribución de tamaño de poro.

Los patrones de difracción de ángulo bajo (Figura 22) muestran las señales bien definidas características de una nanoestructura 2D ordenada, estos picos se atribuyen a los planos (100), (110) y (200) debido a la formación de mesoporos de sílice en el material. El plano (100) es característico de materiales con una estructura mesoporosa ordenada hexagonalmente, el plano (110) se atribuye al ordenamiento de poros 2D y el plano (200) indica la periodicidad del ordenamiento de los poros [115]. Además, en el interior se observa el difractograma obtenido en ángulos $> 10^\circ$, el cual presenta una

señal intensa alrededor de $2\theta : 14^\circ$ que se atribuye a la sílice amorfa de la SBA-15 [116].

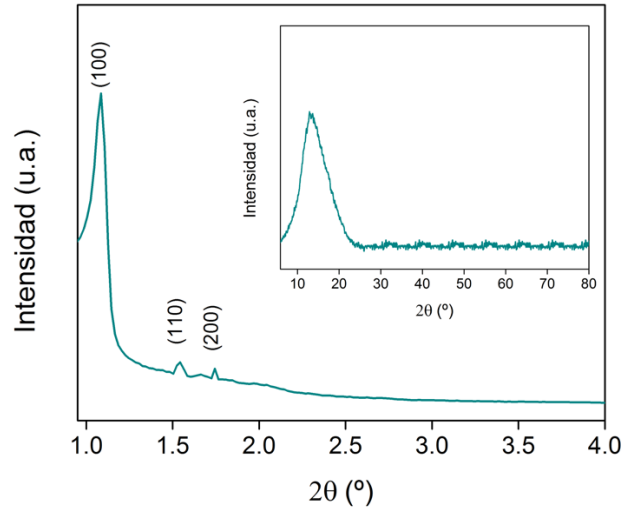


Figura 22. Patrones de difracción de ángulos bajos del soporte SBA-15.
Interior: difractograma con $2\theta > 10^\circ$.

Las micrografías TEM de la Figura 23 evidencian la formación de la estructura mesoporosa, con la presencia de canales de poros ordenados y bien definidos en forma de panel hexagonal bidimensional en la estructura de la SBA-15 con un tamaño aproximado de 5.6 nm (Figura 23b), consistente con la medida obtenida en la caracterización textural. Los resultados de adsorción-desorción de N_2 , XRD y TEM del soporte confirman una mesoestructura ordenada característica de la SBA-15.

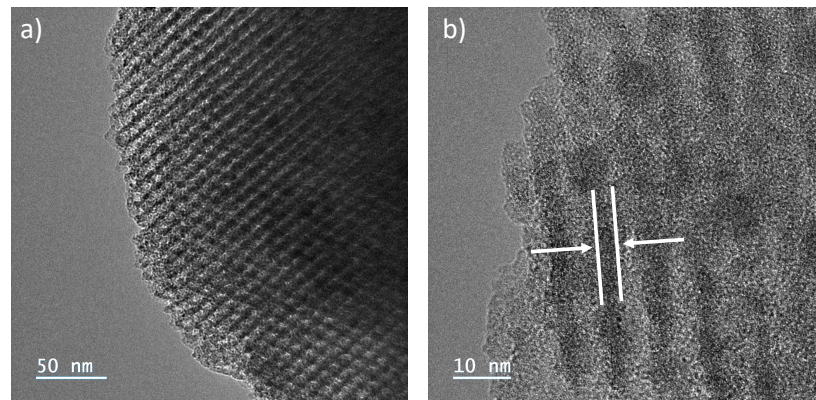


Figura 23. Micrografía (a) TEM y (b) HR-TEM del soporte SBA-15.

4.5. Caracterización precursores $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3/\text{SBA-15}$

4.5.1. Propiedades texturales: área superficial y distribución de tamaño de poro

Para los precursores $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3/\text{SBA-15}$ se ha caracterizado con isothermas de adsorción-desorción de N_2 a -196°C en donde se ha encontrado que la incorporación de los sistemas $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ en la estructura del soporte (Figura 24) no modifica el tipo de isoterma característico de la SBA-15. Todos los materiales presentan isothermas de tipo IV de acuerdo a la clasificación IUPAC [60], distintivos de materiales mesoporosos, además, poseen un ciclo de histéresis tipo H1 relacionado con la presencia de un rango estrecho de mesoporos uniformes con un mínimo de efectos de red [117]. Sin embargo, el área superficial específica (S_{BET}) disminuye significativamente al impregnar los sistemas debido al llenado de los poros con el precursor de $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ hasta valores de $\sim 300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Tabla 7), a pesar de esto, los valores de área superficial de los materiales calcinados siguen siendo provechosos en términos de una aplicación en catálisis heterogénea. Esto debido a que poseen una adecuada área superficial para que los reactivos puedan entrar en contacto con los sitios activos del sistema y los productos puedan difundir a través de los canales mesoporosos fuera de este.

Tabla 7. Propiedades texturales de $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3/\text{SBA-15}$.

Sistema	ICP*		S_{BET} (m^2g^{-1})	d_{poro} (nm)
	% Ni	% Co		
SBA-15	-	-	980	5.8
CoTiO ₃ /SBA-15	-	12.80 (12.61)	336	5.5
Ni _{0.1} Co _{0.9} TiO ₃ /SBA-15	1.34 (1.26)	11.40 (11.34)	289	5.6
Ni _{0.3} Co _{0.7} TiO ₃ /SBA-15	3.90 (3.78)	8.95 (8.82)	297	5.5
Ni _{0.5} Co _{0.5} TiO ₃ /SBA-15	6.32 (6.29)	6.26 (6.29)	283	5.7
Ni _{0.7} Co _{0.3} TiO ₃ /SBA-15	8.78 (8.82)	3.87 (3.78)	294	5.6
Ni _{0.9} Co _{0.1} TiO ₃ /SBA-15	11.43 (11.34)	1.30 (1.26)	323	5.4
NiTiO ₃ /SBA-15	12.57 (12.61)	-	344	5.4

*: valores nominales entre paréntesis

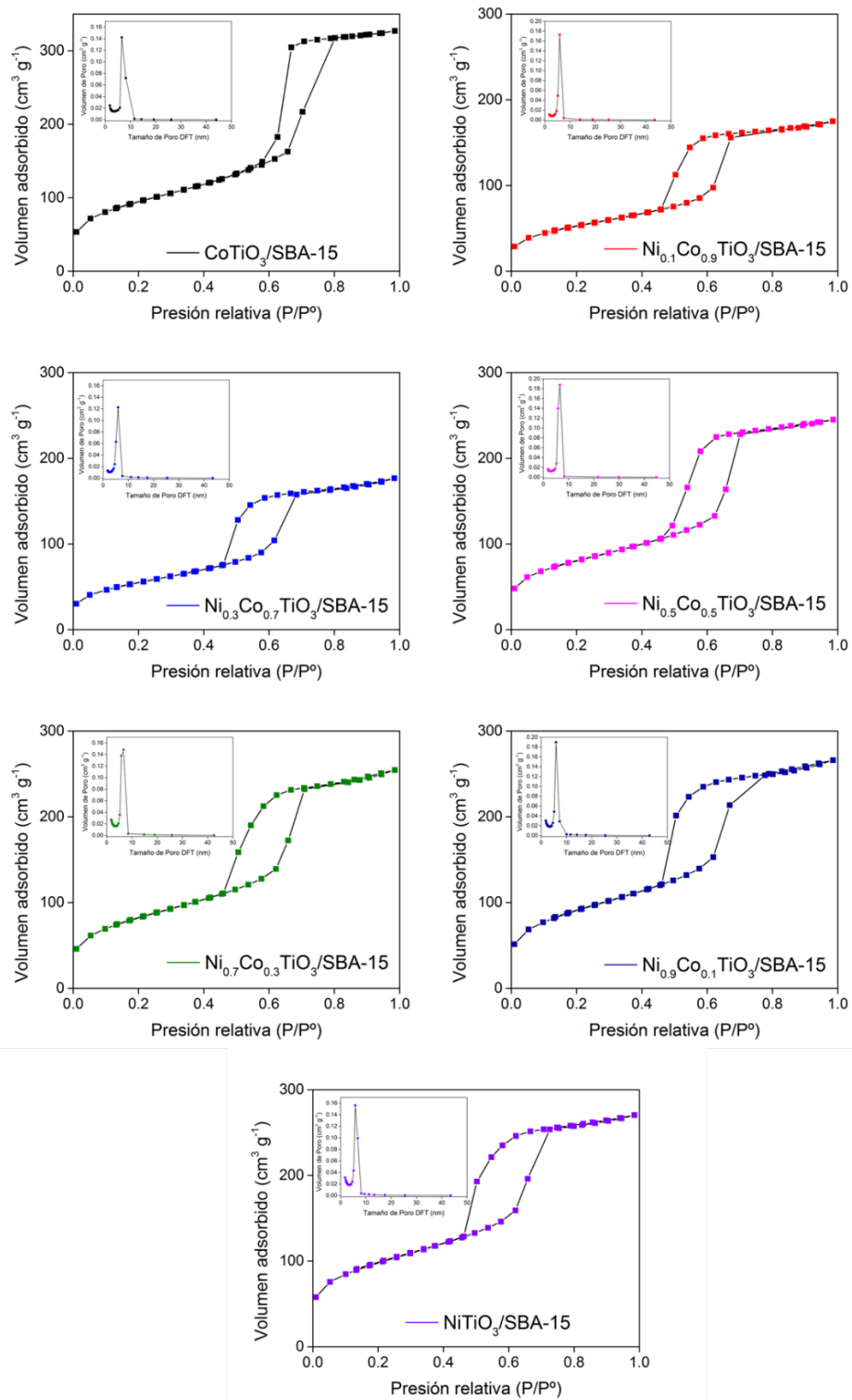


Figura 24. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a -196°C de $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3/\text{SBA-15}$. Interior: distribución de tamaño de poro.

4.5.2. Espectrometría de emisión por plasma de acoplamiento inductivo

Los materiales preparados se analizaron por ICP para obtener el análisis químico elemental, el porcentaje de Ni y Co son reportados en la Tabla 7. Para todos los sistemas se presenta una similitud del porcentaje atómico experimental y nominal de las especies, indicando que no hay pérdida de metal durante la síntesis y confirma la composición química de los sistemas mono- y bi-metálicos.

4.5.3. Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X se observan en la Figura 25, donde se observa que en todos los sistemas muestran una señal intensa alrededor de un ángulo de 2θ de 14° , que se atribuye a la sílice amorfa de la SBA-15 [116]. Además, se confirma que los sólidos $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3/\text{SBA-15}$ muestran las señales principales de los sistemas de NiTiO_3 (ICSD 1-5988) y de CoTiO_3 (ICSD 1-6548) en su estructura, en un ángulo de 2θ de 33.2° , 35.7° , 49.5° , 54.11° , 62.55° y 64.17° , que fueron asignados a los planos (104), (110), (113), (118), (214) y (300). Además, así como en la metodología sol-gel, estos materiales presentan un pequeño desplazamiento de las señales más intensas hacia ángulos mayores a medida que aumenta el contenido de Ni en la composición del sistema.

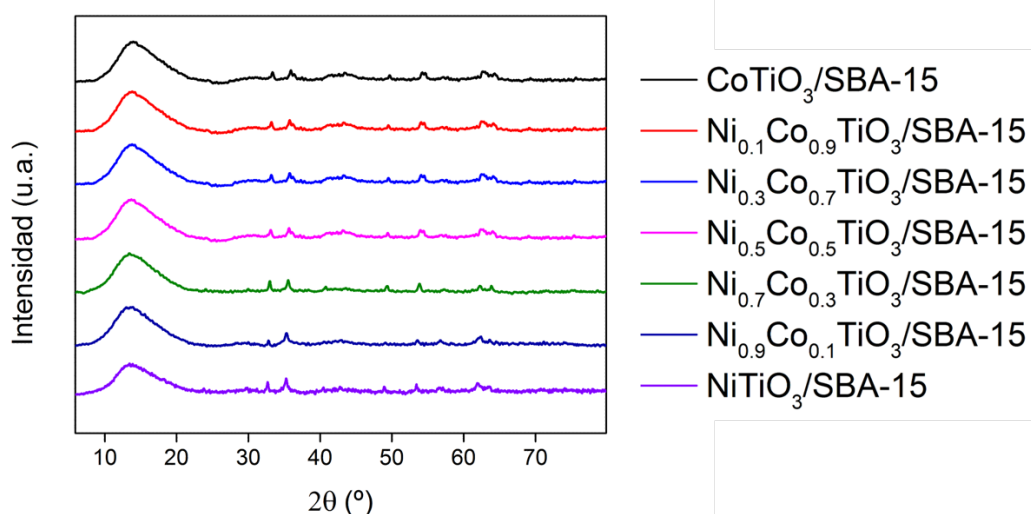


Figura 25. Patrones de difracción de los precursores $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3/\text{SBA-15}$.

A los materiales soportados se le realizó difracción de rayos X de ángulo bajo como se observa en la Figura 26. Los sistemas $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3/\text{SBA-15}$ presentan señales de difracción bien definidas asociados con la simetría hexagonal de la estructura de SBA-15 en ángulos entre 1.0° y 2.0° de 2θ , asignados a los planos (100), (110) y (200), por lo que las características de la nanoestructura se mantienen después del proceso de calcinación para obtener materiales altamente ordenados, con un arreglo hexagonal de poros en 2D.

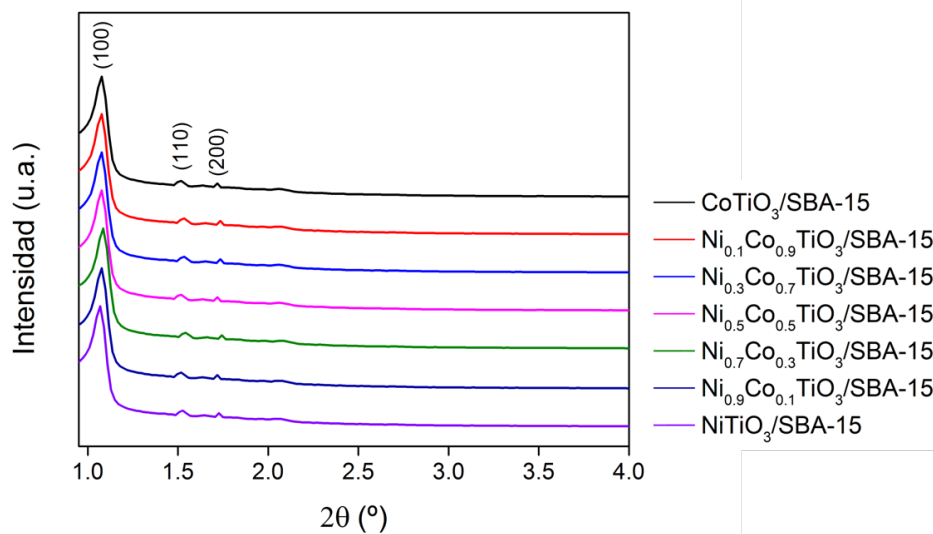


Figura 26. Patrones de difracción de bajo ángulo de los precursores $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3/\text{SBA-15}$.

4.5.4. Reducción a temperatura programada

Los perfiles de reducción de las muestras soportadas en SBA-15 de la Figura 27 muestran señales de reducción amplias a diferentes temperaturas entre 500°C y 900°C atribuidas a las diferentes especies reducibles en los sistemas de $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3/\text{SBA-15}$, donde los perfiles se mantienen en términos de la distribución de las señales obtenidas que podrían atribuirse a:

- La distribución de los óxidos $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ en la zona interna y externa del soporte SBA-15.
- La interacción de los precursores con el soporte de SBA-15, mostrando dos zonas de reducción que puede asignarse a la reducción de las NPs que interactúan débilmente con el soporte a bajas temperaturas, mientras que

la zona de alta temperatura considera la reducción de las especies con fuerte interacción con el soporte.

- El incremento en la reducibilidad de los metales por efecto de la presencia de Ni en los sistemas $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ con $x > 0$.

Para el precursor $\text{NiTiO}_3/\text{SBA-15}$ se observan señales de reducción amplias entre 450°C y 600°C , las cuales se atribuyen a la reducción directa de Ni^{2+} a Ni metálico, donde las especies que poseen una interacción más fuerte con el soporte requieren mayores temperaturas de reducción [118]. En el caso de $\text{CoTiO}_3/\text{SBA-15}$ se detectan las señales entre 600°C y 900°C que consideran la reducción de Co^{2+} a Co metálico, y de la misma forma, las señales se atribuyen a las especies reducibles con diferentes grados de interacción con el soporte [119]. Por otro lado, al analizar los perfiles de reducción de las especies bi-metálicas se evidencia que existe un desplazamiento hacia menores temperaturas de reducción a medida que aumenta el contenido de Ni, además, la señal alrededor de $\sim 850^\circ\text{C}$ atribuida a las especies de Co^{2+} que interactúan fuertemente con el soporte pierden intensidad a medida que el contenido de Ni aumenta ($x > 0$) en la composición metálica $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}$ [120].

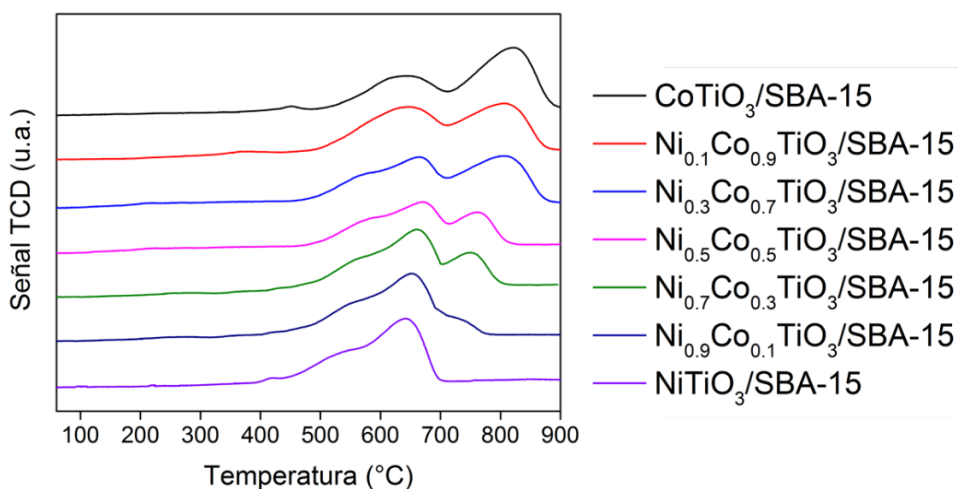


Figura 27. Perfiles de reducción térmica programada de los sistemas de $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3/\text{SBA-15}$.

4.6. Caracterización catalizadores $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}/\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$

4.6.1. Difracción de rayos X

La Figura 28 muestra las señales de difracción de los sistemas reducidos. La señal intensa y amplia alrededor de un ángulo de 2θ de 14° atribuida a la sílice amorfa de la SBA-15 que se mantiene en los materiales después del tratamiento térmico empleado. En todos los catalizadores se observan señales pequeñas en un ángulo 2θ de 43° , 51° y 75° , que es asignada a los planos de difracción (111), (200) y (220) de los metales Co y/o Ni (Co^0 ICSD 4-4989 - Ni^0 ICSD 5-2231). Igualmente en todos los sistemas se presentan señales en un ángulo 2θ de 27° , 36° , 54° y 69° que son asignados a los planos (110), (011), (121) y (031) del TiO_2 -rutilo. Se puede apreciar que la forma e intensidad de los picos de difracción obtenidos pertenecen a cristales formados en los poros del material con un tamaño cercano al límite de detección de la técnica (5 nm).

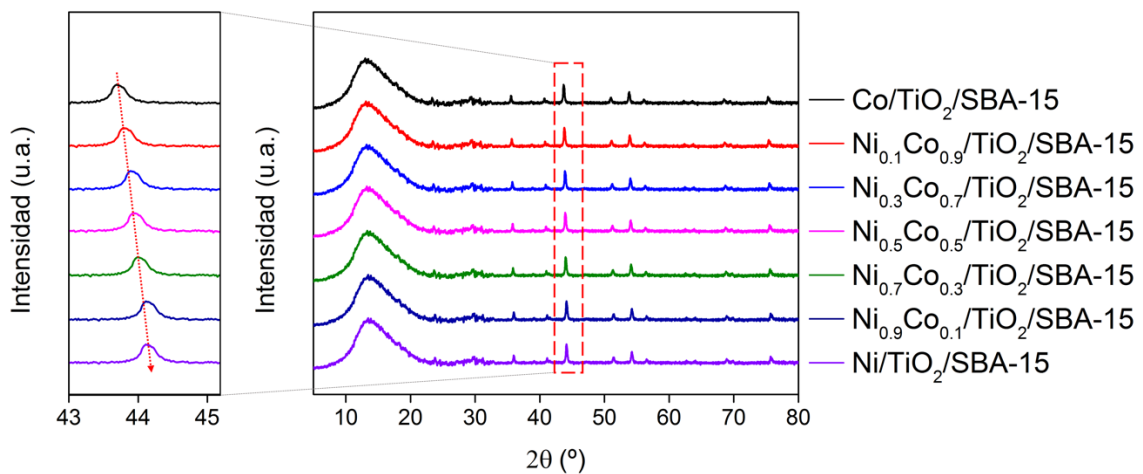


Figura 28. Patrones de difracción de los catalizadores $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}/\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$.

4.6.2. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

En las micrografías de alta resolución (HR-TEM) de la Figura 29 se evidencia que la morfología típica del soporte mesoporoso SBA-15 se mantiene después de los tratamientos térmicos empleados preservando el sistema hexagonal de poros. La metodología empleada para la síntesis de los catalizadores permitió obtener NPs homogéneas y con un tamaño (~ 8 nm) significativamente inferior en comparación con los sistemas preparados con la metodología sol-gel, al emplear como soporte un material como la SBA-15 los poros y canales actúan como sitios de confinamiento para las NPs.

Se midieron las dimensiones de las nanopartículas y las distancias interplanares en las micrografías con mayor resolución de los sistemas mono-metálicos y el sistema bi-metálico con $x : 0.1$ para complementar el estudio morfológico de los materiales. El catalizador de Co (Figura 29a) presenta un tamaño de NP de 8.1 ± 1.8 nm, presentando distancias interplanares asignadas a diferentes especies, en la imagen de la derecha se observa la presencia de dos NPs, las cuales muestran distancias de 0.2459 y 0.2045 nm asignadas a los planos (111) de CoO y (111) de Co^0 , además de la presencia de TiO_2 -rutilo con una distancia de 0.3248 nm de los planos (110) en línea con los patrones de ICSD 0-9865, 4-4989 y 0-9161, para CoO, Co y TiO_2 , respectivamente.

Para el sistema de Ni (Figura 29b) se puede observar que las NPs están distribuidas homogéneamente en la superficie del soporte con un tamaño de 7.9 ± 1.7 nm, y de igual forma se observan distancias interplanares para especies de Ni oxidadas y reducidas, de 0.2419 y 0.2039 nm correspondiente a los planos (111) de NiO y (111) de Ni^0 ICSD 0-9866 y 5-2231, respectivamente, además de TiO_2 -rutilo.

Finalmente, en la Figura 29c se presenta las micrografías del catalizador de $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$. Se eligió este sistema pues fue el que mostró la mejor actividad catalítica en la reacción estudiada (ver sección 4.7). Este sistema presenta un tamaño de partícula similar a sus análogos mono-metálicos con un valor de 7.5 ± 1.3 nm. La imagen presenta una distancia de 0.3245 nm atribuida a los planos (110) de TiO_2 -rutilo, además, no se evidencia aglomeración producto de deposición de los metales en superficie,

este catalizador tiene una distancia interplanar de 0.2462 y 0.2041 nm, de los planos (111) de CoO y (111) de Ni-Co (ICSD 10-8308). Estos resultados evidencian la presencia de una mezcla de fases (oxidada y reducida) para los sistemas mono- y bi-metálicos, además de la evidencia de la formación de una aleación entre los metales Ni y Co preparados a partir de la presente metodología.

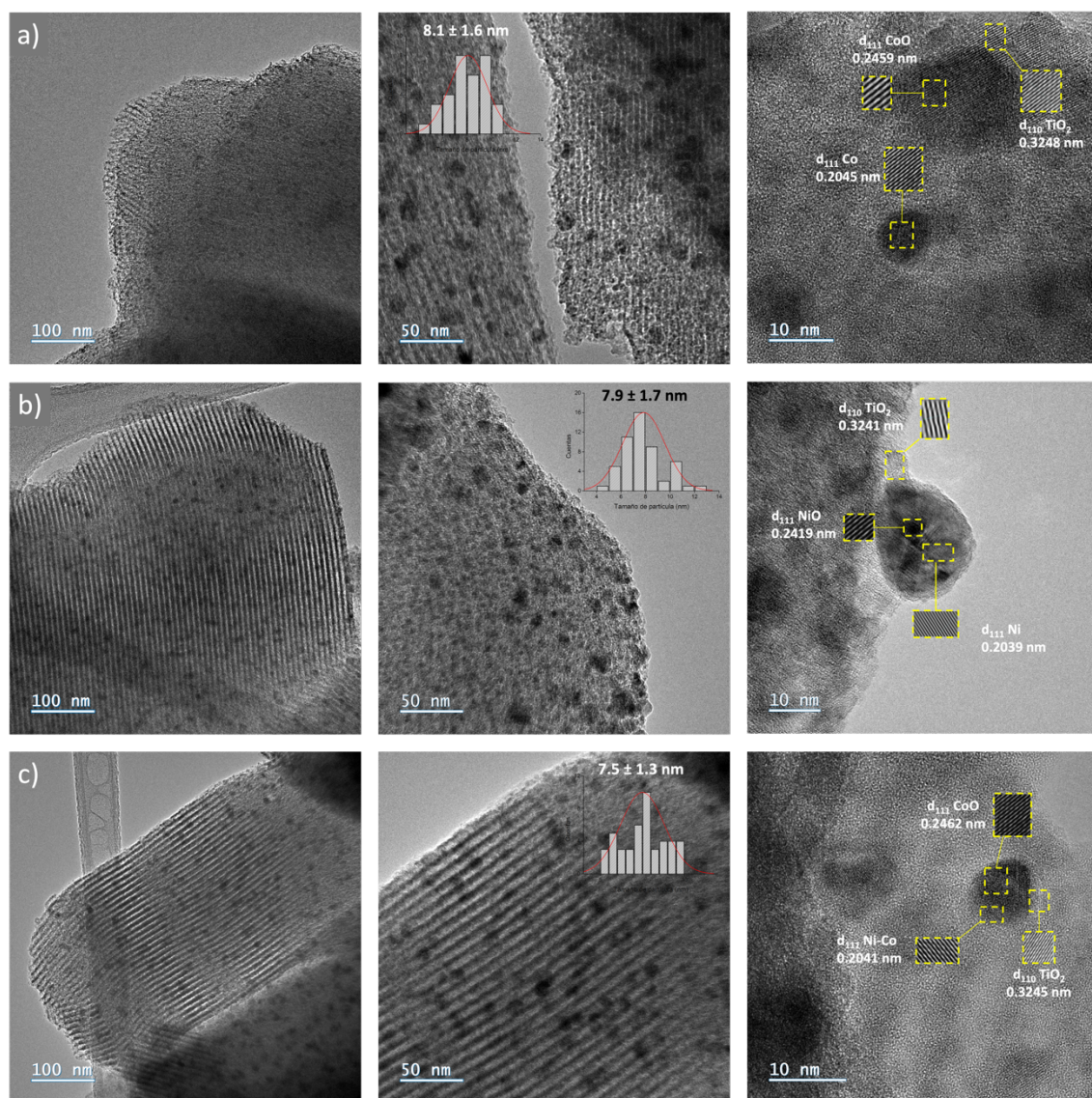


Figura 29. Micrografías de alta resolución HR-TEM de los catalizadores reducidos de (a) Co/TiO₂/SBA-15, (b) Ni/TiO₂/SBA-15 y (c) Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO₂/SBA-15.

Además, se realiza el análisis composicional semi-cualitativo de la muestra $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ (Figura 30), donde se confirma la presencia de Ni en el material y se observa una distribución homogénea - en línea con la formulación bi-metálica planteada en la síntesis del material - donde ambos metales están presentes en el mismo sitio metálico, respetando la relación Ni/Co utilizada en el diseño del catalizador.

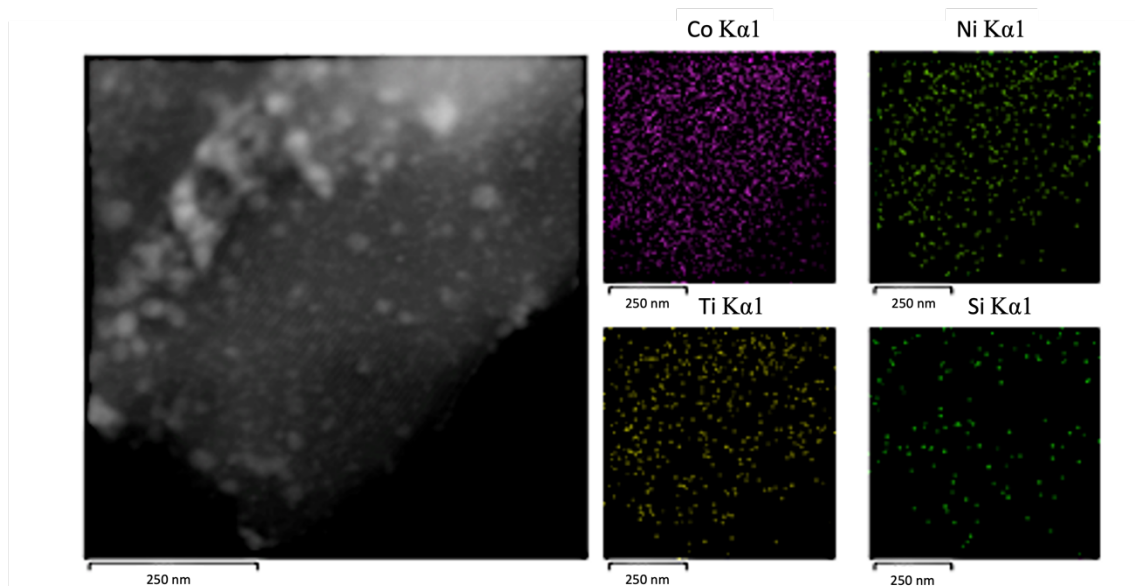


Figura 30. Micrografía TEM con análisis composicional semi-cualitativo (EDX) de $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$.

Con base en estos resultados, se obtuvieron con éxito nanopartículas de Ni y/o Co uniformes y altamente dispersas en SBA-15, gracias a un efecto de confinamiento de las NPs en el interior de los canales porosos del soporte [121].

4.6.3. Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X

Se realizó el análisis por XPS para obtener información de las características superficiales del catalizador que mostró los mejores resultados en la reacción estudiada, con una relación metálica de $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}$ como se muestra en la Figura 31. El doblete de Co $2p_{3/2}$ se deconvoluciona en dos componentes, indicativo de dos especies de cobalto en la superficie (Figura 31a) con B.E. de 777.51 eV y 780.57 eV atribuidos a Co^0 y Co^{2+} , respectivamente. Por otro

lado, las energías de ligadura deconvolucionadas de Ni $2p_{3/2}$ tienen un valor de 853.75 eV y 855.91 eV los cuales son atribuidos a las especies de Ni⁰ y Ni²⁺, respectivamente (Figura 31b). En ambos espectros se mantiene una señal correspondiente a los satélites *shake up* típica para los metales, las contribuciones principales son asociadas a las especies oxidadas de Co y Ni debido a la rápida oxidación superficial de los materiales al entrar en contacto con la atmósfera [122]. En la Figura 31c la especie de O presenta un espectro O 1s deconvolucionado en especies enlazadas con Ti, Si y el metal (M), con B.E. de 532.88 eV, 531.23 eV y 530.23 eV, que se atribuyen a los enlaces Si-O-Si [123], Ti-O-Ti y O-M, respectivamente. Estos resultados están en línea con las contribuciones de los planos cristalográficos obtenidos a partir de las micrografías HR-TEM de la Figura 29 que presentan una mezcla de estados de oxidación de los metales.

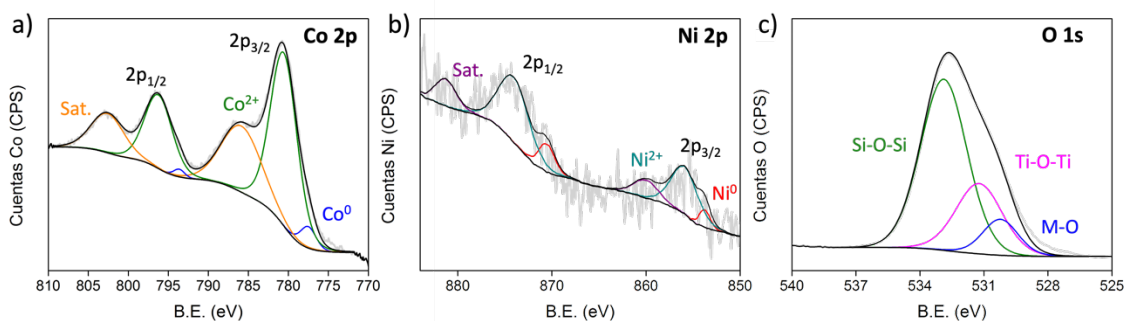


Figura 31. Espectros XPS para Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO₂/SBA-15 de (a) Ni 2p, (b) Co 2p y (c) O 1s.

Para las especies Ti y Si (Anexo 4) se obtuvo un espectro de Ti $2p_{3/2}$ con B.E. de 459.18 eV correspondiente a las especies de Ti⁴⁺ en superficie asociadas al enlace Ti-O-Ti formado después del proceso de reducción térmica [124]. La contribución de la especie Si 2p con una energía de ligadura 103.32 eV es característico de los enlaces Si-O-Si presentes en la estructura de la SBA-15 [122].

4.6.4. Desorción a temperatura programada de NH₃

Se llevó a cabo la desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH₃) para comparar la acidez de los materiales Ni_xCo_{1-x}/TiO₂/SBA-15, en la Figura 32 se muestran los perfiles de desorción de los sistemas preparados, el soporte de SBA-15 presenta señales de desorción de NH₃ en el rango de temperatura de 0-100°C y 100-200°C, atribuidos a la presencia de sitios ácidos débiles y medios en su estructura [125]. En los catalizadores mono- y bi-metálicos se observa un aumento en la intensidad de los sitios ácidos débiles y medios en todos los materiales, en conjunto se presenta una tendencia relacionada con el contenido de Ni, proporcionando sitios ácidos débiles y medios con mayor intensidad a medida que aumenta su contenido en el catalizador.

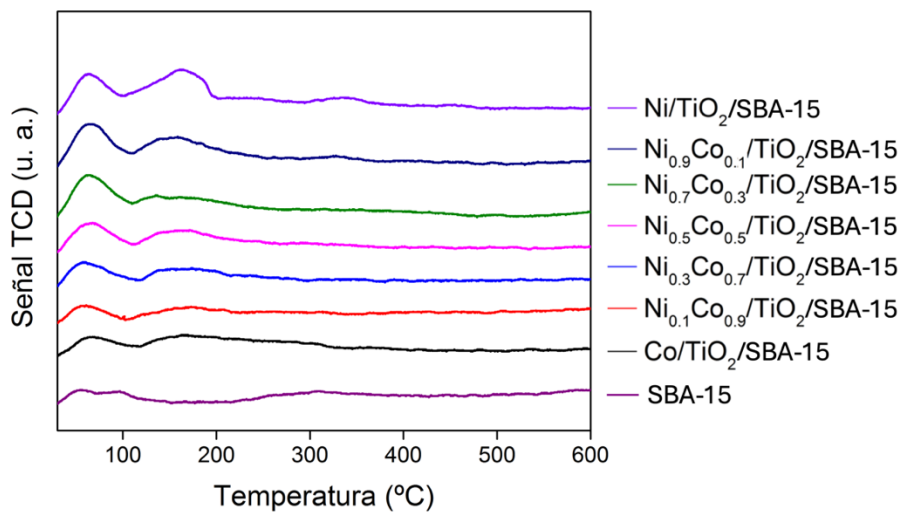


Figura 32. Perfiles de desorción a temperatura programada de NH₃ para los sistemas de Ni_xCo_{1-x}/TiO₂/SBA-15.

4.7. Actividad catalítica sistemas soportados en SBA-15

Los catalizadores soportados en los materiales mesoporosos fueron utilizados en la reacción test de aminación reductiva de 2-nitroanilina con benzaldehído para la síntesis del heterociclo 2-fenilbenzimidazol. En la Figura 33 se muestra los resultados de actividad catalítica para los catalizadores soportados de $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}/\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$. Todos los sistemas son activos en la transformación de 2-NA con $C_{2\text{-NA}} > 80\%$ después de 6 h de reacción. Los catalizadores con mayores contenidos de Ni ($x > 0.5$) a pesar de mostrar una conversión completa de 2-NA, presentan una poca selectividad hacia el BZI $S_{\text{BZI}} < 50\%$ como consecuencia de la acumulación de productos de reacción como *o*-FEN, IMI y otros. Por otro lado, durante el curso de la reacción, se encontró que la formación del heterociclo fue altamente favorecido con $S_{\text{BZI}} > 65\%$ para los catalizadores con mayor contenido de Co ($x < 0.3$) y, al igual que con la metodología sol-gel, el catalizador con una relación metálica de $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}$ logró un efecto promotor en el desempeño catalítico para la obtención selectiva de BZI.

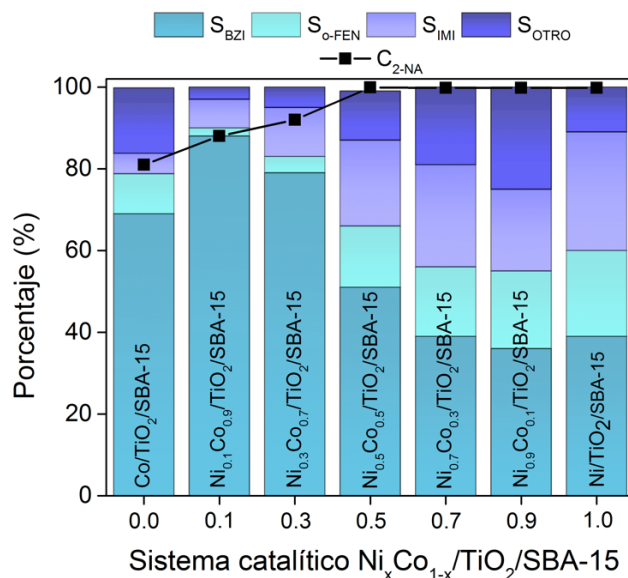


Figura 33. Conversión y distribución de productos de los sistemas $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}/\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ en la aminación reductiva de 2-NA con BZ. Condiciones de reacción: 25 mg de catalizador, 2 mmol 2-NA, 2 mmol BZ, 50 mL de acetato de etilo, 700 rpm, 10 bar de H_2 , 150°C , 6 h.

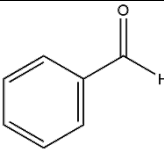
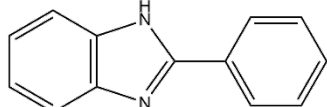
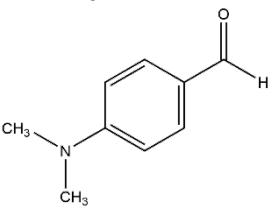
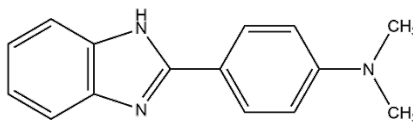
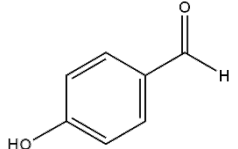
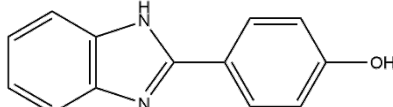
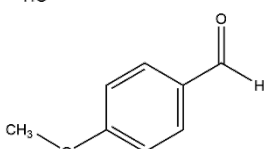
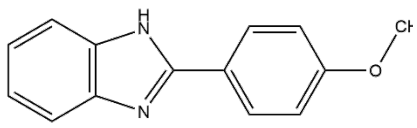
Es importante destacar que existe una relación directa entre las propiedades de estos sistemas y su *performance* catalítica, estos materiales lograron obtener resultados comparables con los sistemas no soportados en un tiempo de reacción significativamente menor, evidenciando que el empleo de soportes mesoporosos como la SBA-15 permite que las NPs metálicas brinden mejores resultados catalíticos debido a sus características particulares en la morfología, tamaño y dispersión, además de la acidez de los materiales como se evidenció en la caracterización por TPD-NH₃. Yang y colaboradores describieron la preparación de benzimidazoles mediante el uso de nanopartículas de CuFe₂O₄, donde propusieron que estas NPs actúan como un centro ácido de Lewis, activando el aldehído y promoviendo la formación de imina que se cicla intramolecularmente para la obtención del heterociclo benzimidazol [126].

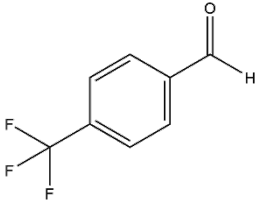
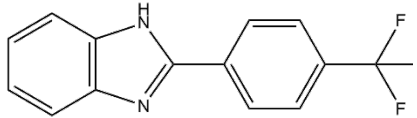
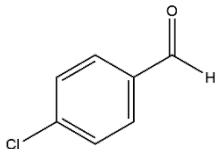
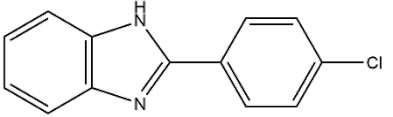
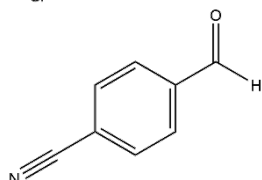
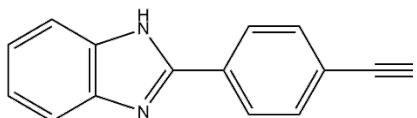
Después de 24 h de reacción (Anexo 5) se observa que todos los catalizadores lograron C_{2-NA} > 99 %. Sin embargo, la selectividad de la reacción hacia la formación del deseable heterociclo BZI se vio desfavorecida con los sistemas con mayor contenido de Ni (x > 0.3), logrando S_{BZI} < 40 % y evidenciando una acumulación significativa de otros compuestos de reacción, posiblemente mediante la formación de benzimidazoles N-alquilados producidos en una etapa intermedia. La acumulación de *o*-FEN puede formar una doble imina que se cicla para formar el respectivo producto 2-fenilimidazol N-alquilado [127]. El sistema con una relación metálica de Ni_{0.1}Co_{0.9} después de 24 h de reacción mantiene un desempeño catalítico óptimo con S_{BZI} > 80 % permitiendo la obtención del heterociclo de interés y confirmando la influencia del segundo metal en el catalizador permite obtener resultados mejorados en comparación con los sistemas mono-metálicos.

Teniendo en cuenta lo anterior, el catalizador de Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO₂/SBA-15 fue seleccionado para llevar a cabo el estudio de la síntesis de benzimidazoles sustituidos empleando benzaldehídos con grupos sustituyentes de diferente naturaleza en posición 4. En la Tabla 8 se muestran los resultados de conversión (C_{2-NA}) y selectividad (S_{BZI}) para estos ensayos. Independientemente de la naturaleza del grupo sustituyente del BZ, en todos los casos se obtuvieron derivados del heterociclo de benzimidazol. Sin embargo, se evidencia que los aldehídos con grupos donadores de densidad

electrónica lograron $C_{2-NA} < 64\%$, mientras que las reacciones en donde se emplearon aldehídos con grupos sustractores de densidad electrónica permitieron transformar en mayor cantidad 2-NA con $C_{2-NA} > 87\%$. Estos resultados están en línea con los resultados obtenidos por Rajabi y colaboradores, quienes reportaron el uso de catalizadores de Co/SBA-15 para la síntesis de compuestos de benzimidazol. En este estudio emplearon aldehídos sustituidos con grupos donadores y sustractores de densidad electrónica, al estudiar el efecto del grupo sustituyente encontraron que los aldehídos con grupos sustractores de electrones proporcionaron rendimientos relativamente más altos en comparación con los aldehídos con grupos donadores. La alta actividad del catalizador podría deberse a la posible coordinación de los sitios de Co con el átomo de oxígeno del carbonilo del aldehído aromático, activando así el grupo carbonilo [68].

Tabla 8. Actividad catalítica del catalizador de $Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO_2/SBA-15$ en la síntesis de 2-fenilbenzimidazoles sustituidos.

Entrada	Aldehído	C_{2-NA} (%)	Producto (BZI)	S_{BZI} (%)
1		99.1		80.9
2		59.6		58.1
3		52.2		73.3
4		64.0		44.9

5		98.4		59.1
6		87.1		60.9
7		94.9		69.1

Condiciones de reacción: 25 mg de catalizador, 2 mmol 2-NA, 2 mmol aldehído, 50 mL de acetato de etilo, 700 rpm, 10 bar de H₂, 150°C, 24 h.

4.7.1. Evaluación de reciclabilidad para Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO₂/SBA-15

Con relación al estudio de reciclabilidad para Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO₂/SBA-15 (Figura 34a), se puede observar que es posible reutilizar el catalizador hasta 4 veces, donde la actividad catalítica disminuyó con C_{2-NA} de 99.7% hasta 74.1% mientras que la selectividad hacia el producto de interés se mantiene con S_{BZI} > 71%. En los ciclos siguientes, el catalizador experimentó una disminución de la actividad catalítica con C_{2-NA} y S_{BZI} de 11.7% y 55.2% para el 6to y último ciclo. Las imágenes TEM del catalizador recuperado después del 6° ciclo (Figura 34b) evidencian un colapso parcial de la morfología ordenada y una aglomeración de las NPs, con un aumento de tamaño de partícula > 17 nm, este cambio estructural puede ser responsable de la pérdida de actividad catalítica.

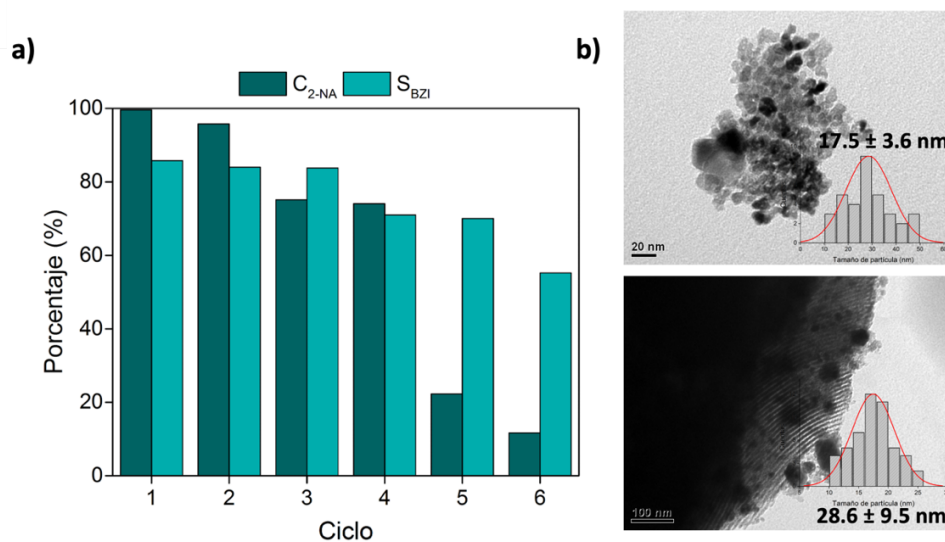


Figura 34. Reciclos catalíticos del catalizador $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ en la aminación reductiva de 2-NA + BZ. a) Estabilidad operacional y b) Imágenes TEM del catalizador post-reacción ciclo 6.

La reacción de hidrogenación produce agua como producto secundario como consecuencia de la reducción del grupo $-\text{NO}_2$ a $-\text{NH}_2$. En las condiciones operacionales en la que se desarrolla la reacción, la temperatura y la acumulación de agua en el medio de reacción podría ser un factor determinante en la estabilidad de este catalizador [75]. El H_2O producida probablemente se acumule en la superficie de SBA-15 pues es insoluble en el medio de reacción (acetato de etilo). Esta acumulación de H_2O podría promover reacciones hidrotermales que ayudarían al colapso de la mesoestructura del soporte SBA-15 [128].

4.8. Sistemas soportados MCM-41 y KIT-6

4.8.1. Caracterización KIT-6 y $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2/\text{KIT-6}$

El soporte KIT-6 posee una estructura cúbica tridimensional simétrica, compuesta por dos subredes de canales interconectadas por una pared de sílice amorfa [129, 130]. Este soporte proporciona una gran superficie específica y una estructura de poros bien desarrollada para el titanato de $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{TiO}_3$ cargado, promoviendo así la dispersión en la superficie. En la Figura 35 se observa la isoterma de adsorción/desorción de N_2 para el soporte KIT-6 y el catalizador soportado $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2/\text{KIT-6}$, se confirma la formación de la estructura mesoporosa de KIT-6 con una isoterma de tipo IV de acuerdo con la clasificación IUPAC [60], con una pronunciada adsorción y desorción y un ciclo de histéresis del tipo H1 [113], con diámetros de poro entre 4 a 12 nm, consecuente con el diámetro de poro obtenido de 7.3 nm (Figura 35 interior). Además, presenta un área superficial específica con un valor de $824 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Después de la preparación del catalizador $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2/\text{KIT-6}$, el material conserva la estructura mesoporosa característica, con una isoterma de tipo IV y el ciclo de histéresis H1. Sin embargo, el área superficial específica disminuye significativamente hasta $291 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ cuando se prepara $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{TiO}_3$ en la superficie del soporte. Además, el diámetro de poro obtenido es de 6.8 nm con un volumen inferior al obtenido previamente el soporte.

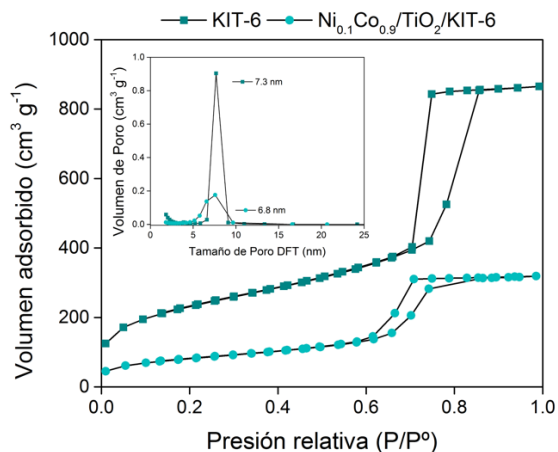


Figura 35. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 de KIT-6 y de $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2/\text{KIT-6}$. Interior: distribución de tamaño de poro.

En Figura 36 se presenta el perfil de reducción del sistema $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{TiO}_3/\text{KIT-6}$ con el fin de estudiar la reducibilidad del material soportado. Se evidencian dos señales $\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ y $\sim 870\text{ }^\circ\text{C}$, las cuales pueden atribuirse a la reducción de $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ a su estado metálico para la señal alrededor de $500\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que la señal a alta temperatura se atribuye a los iones $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ unidos a la estructura de SiO_2 del soporte [131, 132].

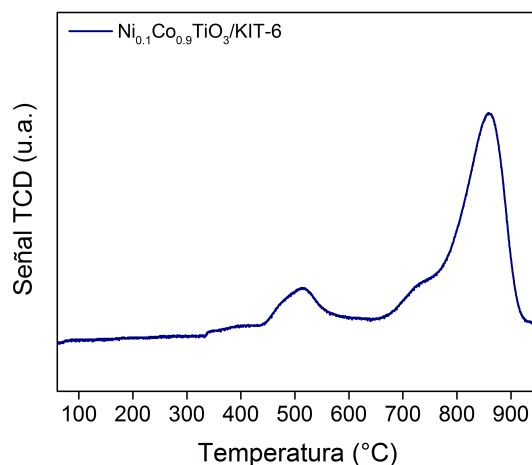


Figura 36. Perfil de reducción térmica programada de $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{TiO}_3/\text{KIT-6}$.

Las micrografías TEM de la Figura 37 evidencian una morfología porosa uniforme y confirma la formación de mesoestructuras cúbicas ordenadas para el soporte KIT-6 (Figura 37a) y el catalizador soportado de $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2/\text{KIT-6}$, este último presenta NPs dentro y fuera de los poros un tamaño de $\sim 3.7\text{ nm}$. Esto indica que no se presenta agregación de NPs en la superficie gracias al confinamiento ordenado de los poros del soporte y la estructura característica del material se mantiene después de ser sometido a los tratamientos térmicos requeridos para la síntesis del catalizador (Figura 37b).

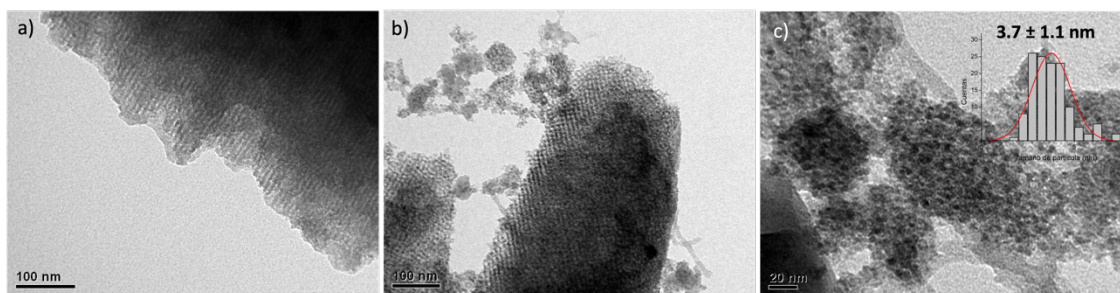


Figura 37. Micrografías TEM a) KIT-6, b) y c) $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2/\text{KIT-6}$.

Las señales de difracción de ángulo bajo que se observan en la Figura 38a muestran picos bien definidos en la región 2θ entre 1.0 y 2.5° asignado a los planos (211), (220) y (332) del material mesoporoso. No hay diferencias significativas en los patrones de difracción de ángulo bajo entre el soporte KIT-6 y el catalizador $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2/\text{KIT-6}$, en línea con los resultados obtenidos previamente en la caracterización textural y en las micrografías TEM, confirmando que la estructura porosa del soporte se conserva después de los tratamientos térmicos requeridos. En la Figura 38b se observa la presencia en ambos materiales de un pico de difracción amplio en un ángulo 2θ de $\sim 20^\circ$ atribuido a la presencia de sílice amorfa [133] que se mantiene después de la preparación del catalizador. Finalmente, el catalizador presenta señales de difracción en ángulos 2θ de 44.31° , 51.72° y 76.06° atribuidas a la formación de especies Ni-Co que se asignan a los planos (111), (002) y (022) de Ni-Co (ICSD 10-8308), además de señales en ángulos de 36.46° y 42.37° asignados a los planos (111) y (002) de la especie CoO (ICSD 0-9865), finalmente se presentan los picos en ángulos 2θ de 27.39° , 36.12° , 54.33° y 69.01° de TiO_2 -rutilo (ICSD 00-9161). La intensidad de estas señales de difracción está estrechamente relacionada con una fuerte interacción de los metales con el soporte, gracias a la estructura de poros bien definida la cual permite una dispersión eficaz de las fases activas de manera tal que se previene la sinterización y crecimiento de las NPs [134].

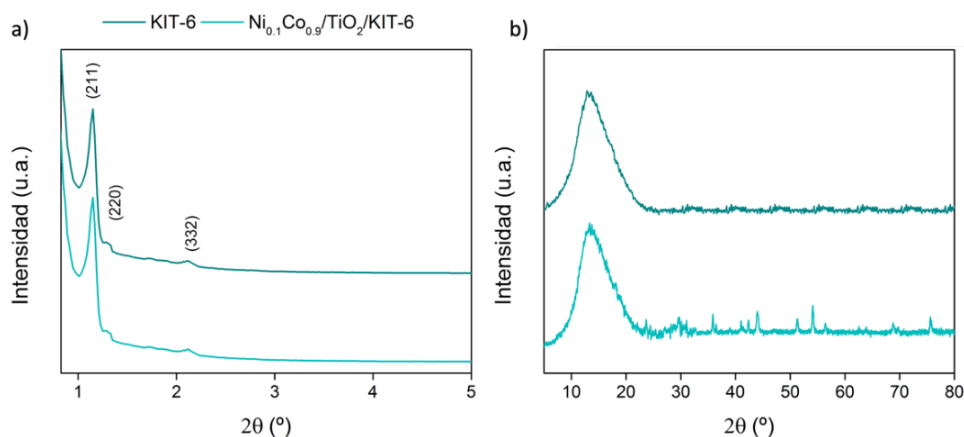


Figura 38. Patrones de difracción de KIT-6 y $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2/\text{KIT-6}$ en (a) bajo ángulo y (b) ángulos $> 10^\circ$.

Para concluir, se realizó la caracterización por XPS al catalizador preparado con la relación metálica de Ni_{0.1}Co_{0.9}. En la Figura 39a se presenta el doblete de Co 2p_{3/2} deconvolucionado en dos componentes con B.E. de 777.09 eV y 780.42 eV atribuidos a Co⁰ y Co²⁺, respectivamente. Por otro lado, las energías de ligadura deconvolucionadas de Ni 2p_{3/2} tienen un valor de 853.69 eV y 856.35 eV los cuales son atribuidos a las especies de Ni⁰ y Ni²⁺, respectivamente (Figura 39b). En ambos espectros se mantiene una señal correspondiente a los satélites *shake up* típica para los metales, y debido a la rápida oxidación superficial de los materiales al entrar en contacto con la atmosfera las contribuciones principales son asociadas a las especies Co²⁺ y Ni²⁺. En la Figura 39c la especie de O presenta un espectro O 1s deconvolucionado en especies enlazadas con Ti, Si y el metal (M), con B.E. de 532.99 eV, 531.53 eV y 529.99 eV, que se atribuyen a los enlaces Si-O-Si [123], Ti-O-Ti y O-M, respectivamente. Estos resultados están en línea con patrones de difracción donde se evidencia la presencia de una mezcla de especies metálicas en el catalizador. Finalmente, para las especies Ti Y Si (Anexo 4b) se obtuvo un espectro de Ti 2p_{3/2} con B.E. de 459.18 eV correspondiente a las especies de Ti⁴⁺ en superficie asociadas al enlace Ti-O-Ti y la contribución de la especie Si 2p con una energía de ligadura 103.62 eV característica de este tipo de materiales mesoporosos de sílice.

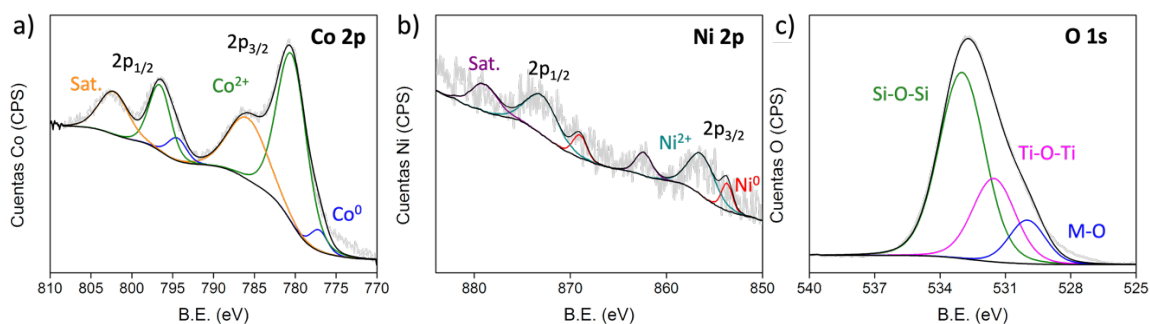


Figura 39. Espectros XPS para Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO₂/KIT-6 de (a) Ni 2p, (b) Co 2p y (c) O 1s.

Con los resultados anteriores se confirman las propiedades mesoporosas obtenidas para el soporte KIT-6, las cuales se conservan después de la síntesis del catalizador bi-metálico para ser empleado en la obtención de benzimidazoles a partir de la aminación reductiva de 2-nitroanilina y benzaldehído.

4.8.2. Caracterización MCM-41 y Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO₂/MCM-41

El soporte MCM-41 es un material con elevada área superficial con estructura 1D mesoporosa hexagonal bien definida [135]. En la Figura 40 se observa la isoterma de adsorción/desorción de N₂ para el soporte MCM-41 y el catalizador soportado Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO₂/MCM-41, se confirma la formación de la estructura mesoporosa del soporte con una isoterma de tipo IV de acuerdo con la clasificación IUPAC [60], con una pronunciada adsorción y desorción, estas isotermas no presentan ciclos de histéresis, lo que indica que el proceso de adsorción es completamente reversible, es característico de materiales mesoporosos con diámetros de poro inferiores a 4 nm [60], consecuente con el diámetro de poro obtenido de 2.5 nm presente en el interior de la Figura 40, el área superficial específica del soporte sintetizado tiene un valor de 1270 m² g⁻¹. Después de la preparación del catalizador Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO₂/MCM-41, el material conserva la forma de la isoterma, pero presenta una disminución drástica en el área superficial específica con un valor de 290 m² g⁻¹ debido al recubrimiento de los poros durante el proceso de síntesis y tratamiento térmico para la obtención del catalizador.

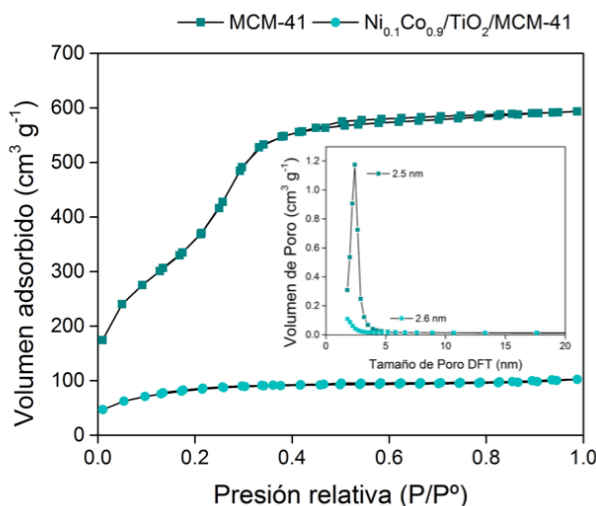


Figura 40. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ de MCM-41 y de Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO₂/MCM-41. Interior: distribución de tamaño de poro.

El perfil de reducción del sistema Ni_{0.1}Co_{0.9}TiO₃/MCM-41 se muestra en la Figura 41 donde se evidencian dos señales 600 °C y 870 °C, las cuales pueden

atribuirse a la reducción de $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ a su estado metálico en la superficie del del soporte. La señal alrededor de ~ 600 °C se asigna a la reducción de los iones metálicos alojados en la superficie externa del soporte, mientras que la señal a mayor temperatura se atribuye a los iones $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ alojado en la superficie interna del soporte [136].

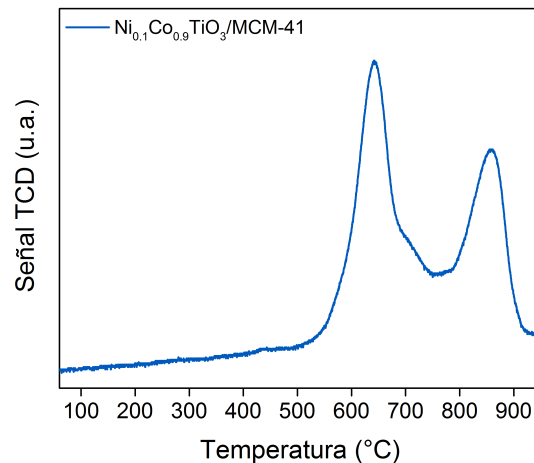


Figura 41. Perfiles de reducción térmica programada de los sistemas de $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{TiO}_3/\text{KIT-6}$, $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{TiO}_3/\text{MCM-41}$ y $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{TiO}_3/\text{SiO}_2$.

El soporte de MCM-41 preparado presenta patrones de difracción de ángulo bajo debido a su estructura mesoporosa y en la Figura 42a se observan señales definidas en un ángulo 2θ de 2.4, 4.5 y 5°, asignadas a los planos (100), (110) y (200), característico de los materiales mesoporosos hexagonales [137]. El catalizador soportado de $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ conserva únicamente la señal principal y más intensa en un ángulo $\sim 2^\circ$ atribuido al plano (100), la desaparición de las señales de difracción siguientes son el resultado del desorden en la disposición de los planos en la estructura de MCM-41 durante el tratamiento térmico empleado para la síntesis del material, conservando la estructura mesoporosa de MCM-41 [138]. Realizando un análisis en una zona con $2\theta > 10^\circ$ (Figura 42b) se detecta la presencia de un pico de difracción amplio en un ángulo 2θ de $\sim 20^\circ$ en ambos materiales atribuido a la presencia de sílice amorfa [133] que se mantiene después de la preparación del catalizador. Finalmente, el catalizador presenta señales de difracción en ángulos 2θ de 44.3°, 51.6° y 76.2° atribuidas a la presencia de Ni-Co asignados a los planos (111), (002) y (022) (ICSD 10-8308), asimismo las señales en ángulos 2θ de 36.5° y 42.3° se asignan a los planos (111) y (002)

de la especie CoO (ICSD 0-9865), y finalmente se confirma la presencia de TiO₂-rutilo con los picos de difracción en ángulos 2θ de 27.39°, 36.12°, 54.33° y 69.01° de TiO₂-rutilo (ICSD 00-9161).

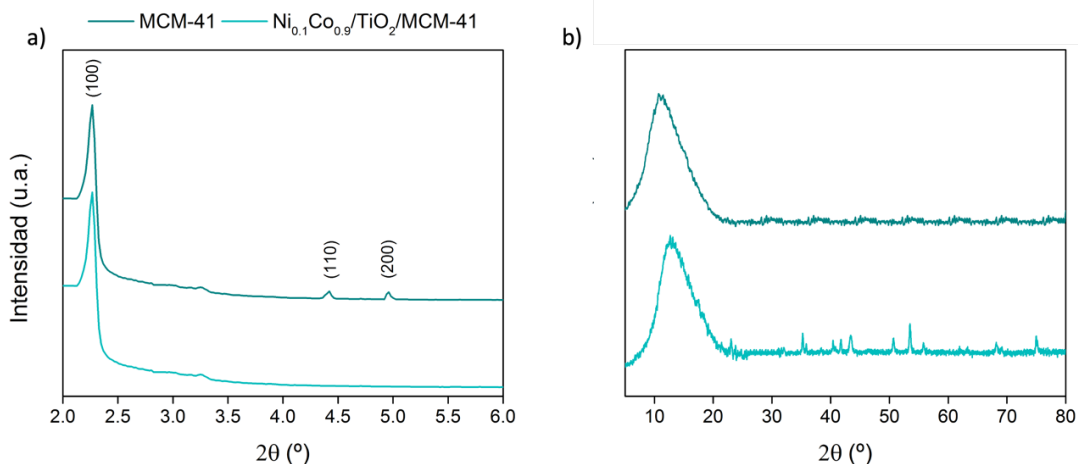


Figura 42. Patrones de difracción de MCM-41 y Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO₂/MCM-41 en (a) bajo ángulo y (b) ángulos > 10°.

En las micrografías de la Figura 43 se puede observar la morfología y tamaño de los materiales, el soporte de MCM-41 (Figura 43a) presenta unos canales bien definidos debido a la formación de mesoporos en la estructura del soporte. En contraste, en la Figura 43b-c muestra la micrografía del catalizador soportado, donde se evidencia la presencia de partículas de gran tamaño (> 11 nm) localizadas en la superficie del soporte, esto debido al tamaño pequeño de poro que posee este tipo de material.

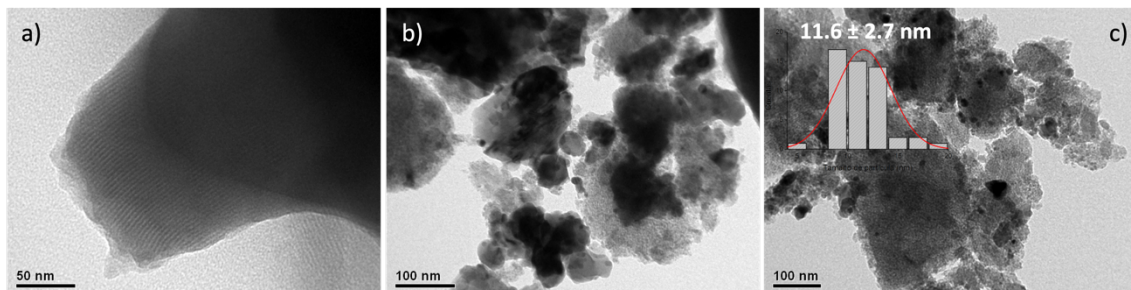


Figura 43. Micrografías TEM (a) MCM-41, (b) y (c) Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO₂/MCM-41.

En los espectros XPS del sistema soportado en MCM-41 se observa para el átomo de Co (Figura 44) un doblete de Co 2p_{3/2} deconvolucionado en dos

componentes con B.E. de 777.31 eV y 780.39 eV atribuidos a Co^0 y Co^{2+} , respectivamente, donde la contribución principal corresponde a la especie Co^{2+} como consecuencia de la oxidación superficial del catalizador. Las energías de ligadura deconvolucionadas de Ni $2p_{3/2}$ tienen un valor de 853.34 eV y 856.22 eV los cuales son atribuidos a las especies de Ni^0 y Ni^{2+} , respectivamente (Figura 44b), y así como el Co, en este espectro la especie con mayor contribución es la oxidada. Además, en ambos espectros se mantiene una señal correspondiente a los satélites *shake up* típica para los metales. En la Figura 44c la especie de O presenta un espectro O 1s deconvolucionado en especies enlazadas con Ti, Si y el metal (M), con B.E. de 532.81 eV, 531.81 eV y 530.16 eV, que se atribuyen a los enlaces Si-O-Si [123], Ti-O-Ti y O-M, respectivamente.

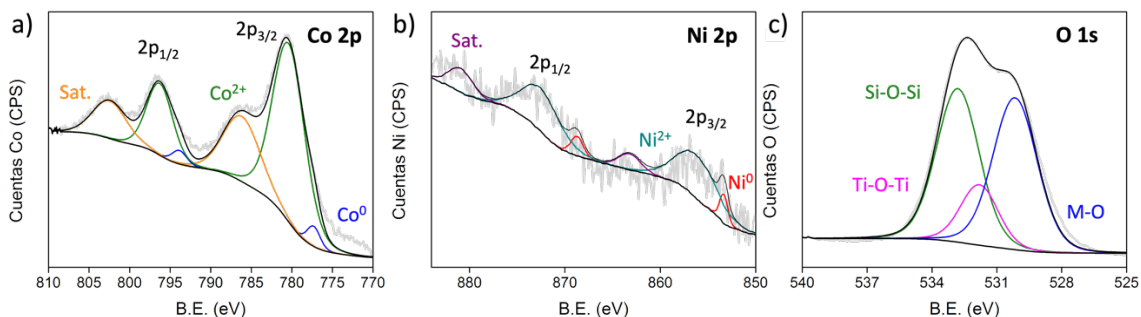


Figura 44. Espectros XPS de (a) Ni 2p, (b) Co 2p y (c) O 1s para $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$.

Los espectros de Ti y Si (ver Anexo 4c) muestran contribuciones de las especies Ti^{4+} con B.E. de 459.05 eV correspondiente al enlace Ti-O-Ti formado después del proceso de reducción térmica y la contribución de la especie Si 2p con una energía de ligadura 103.62 eV es característico de los enlaces Si-O-Si.

4.8.3. Actividad catalítica sistemas soportados KIT-6 y MCM-41

Los materiales con una relación metálica de $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}$ soportados en materiales mesoporosos de sílice se emplearon en la aminación reductiva de 2-NA con BZ para la síntesis de 2-fenilbenzimidazol. Además, con el fin de comparar la *performance* catalítica de los diferentes soportes empleados en este trabajo de investigación, se adicionan los resultados obtenidos con los catalizadores $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2$ y $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$. Además se utilizó SiO_2 comercial como sistema control, de manera tal que se pueda evidenciar directamente el efecto del confinamiento gracias a las propiedades texturales presentes en los sistemas mesoporosos.

En la Figura 45 se muestran los resultados de actividad catalítica para estos materiales en 6h de reacción. El sistema de $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2/\text{KIT-6}$ es activo para la transformación de 2-NA con $C_{2\text{-NA}} > 90 \%$, mientras que su selectividad hacia la formación del heterociclo de benzimidazol es de $S_{\text{BZI}} = 92 \%$, siendo este sistema comparable con el preparado inicialmente de SBA-15. El catalizador soportado en MCM-41 obtuvo $C_{2\text{-NA}}$ de 52 % y una S_{BZI} de 89 %, esta disminución en el desempeño catalítico está relacionada con las propiedades del material y el tamaño las NPs soportadas. Finalmente, el ensayo catalítico con el sistema de SiO_2 como soporte obtuvo una baja actividad para la transformación de 2-nitroanilina con $C_{2\text{-NA}}$ de 9 % y S_{BZI} de 19 %, presentando mayormente acumulación de o-FEN en el lecho de la reacción. De esta manera, se evidencia una tendencia de la actividad catalítica de los catalizadores empleados para esta reacción, donde $\text{SBA-15} \sim \text{KIT-6} > \text{no soportado} > \text{MCM-41} > \text{SiO}_2$. El aumento en la velocidad de reacción y el desempeño catalítico mejorado en los catalizadores es atribuido a la influencia de las propiedades del soporte en la síntesis de las NPs y donde se sugiere que los poros del soporte MCM-41 se ocluyen, por la presencia del sistema $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2$, lo que disminuye su capacidad catalítica.

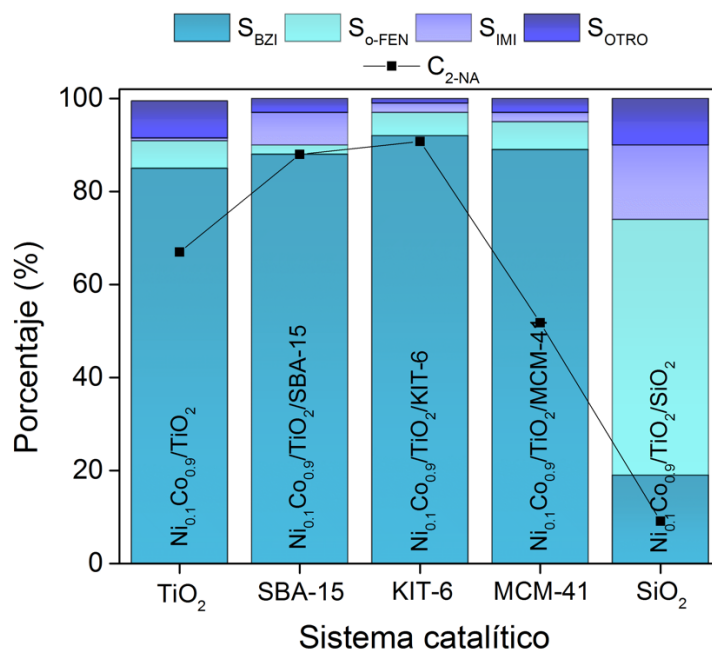


Figura 45. Conversión y distribución de productos de los sistemas $Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO_2$ /soportados en la aminación reductiva de 2-NA con BZ. Condiciones de reacción: 25 mg de catalizador, 2 mmol 2-NA, 2 mmol BZ, 50 mL de acetato de etilo, 700 rpm, 10 bar de H_2 , $150^\circ C$, 6 h.

Finalmente, el catalizador soportado en KIT-6 fue escogido para la producción de heterociclos de 2-fenilbenzimidazol sustituidos de manera eficiente (Tabla 9), se evidencia que este sistema tiene un comportamiento similar a los catalizadores utilizados previamente para estas transformaciones (metodología sol-gel y soportado en SBA-15), donde los aldehídos con grupos sustractores de densidad electrónica permiten la transformación de 2-NA en mayor proporción para la obtención de BZI, mientras que los ensayos donde se emplearon grupos donadores de densidad electrónica disminuyeron su desempeño catalítico.

Tabla 9. Actividad catalítica del catalizador de $Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO_2/KIT-6$ en la síntesis de 2-fenilbenzimidazoles sustituidos.

Entrada	Aldehído	C_{2-NA} (%)	S_{BZI} (%)
1	H	90.8	91.2
2	$N(CH_3)_2$	61.9	58.7
3	OH	53.3	74.9

4	OCH ₃	61.7	55.5
5	CF ₃	96.1	66.4
6	Cl	97.9	70.8
7	CN	92.4	69.2

4.8.4. Evaluación de la reciclabilidad para Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO₂/SOPORTE

El estudio de reciclabilidad del catalizador soportado en el material mesoporoso KIT-41 se muestra en la Figura 46a, este sistema presenta una estabilidad moderada hasta el sexto ciclo de reacción, posterior a este ciclo la actividad catalítica decae con C₂-NA hasta 38% mientras que la selectividad hacia el producto de interés presentó una disminución continua con S_{BZI} de hasta 31%, presentando una acumulación de los intermediarios de reacción o-FEN y la imina. Las imágenes TEM del catalizador recuperado después del 8° ciclo (Figura 46b) evidencian un colapso total de la morfología ordenada y una aglomeración de las NPs, con un aumento de tamaño de partícula entre 17 y 25 nm. Se hipotetiza que la estabilidad operacional de catalizador se ve afectada por la presencia de H₂O en el medio de reacción de forma análoga a lo detectado en el caso del catalizador soportado en SBA-15.

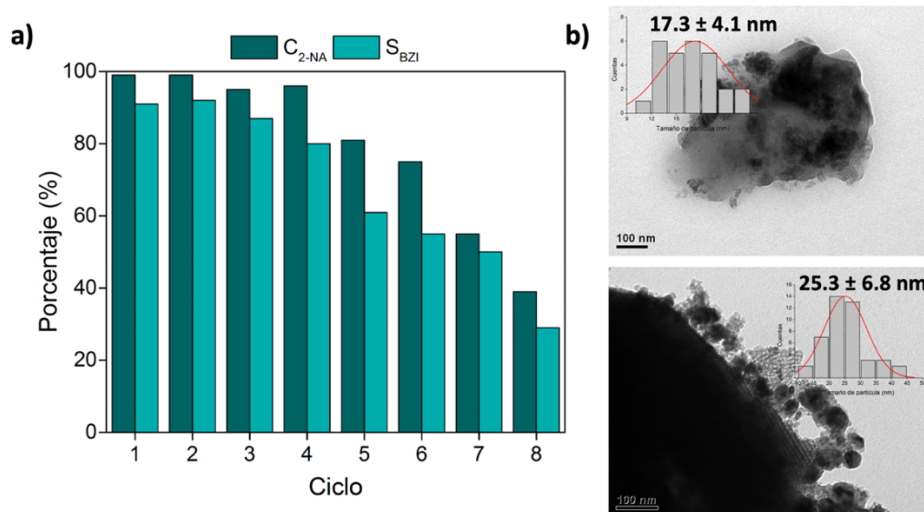


Figura 46. Reciclos catalíticos del catalizador Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO₂/KIT-6 en la aminación reductiva de 2-NA + BZ. a) Estabilidad operacional b) Imágenes TEM del catalizador post-reacción ciclo 8.

El estudio de reciclabilidad del catalizador soportado en el material mesoporoso MCM-41 se muestra en la Figura 47a, donde se observa que la actividad catalítica disminuyó en 4 ciclos de operación con C_{2-NA} de 77% hasta 21% mientras que la selectividad hacia el producto de interés presentó un cambio significativo con S_{BZI} de 91% hasta 26%, presentando una acumulación de los intermediarios de reacción o-FEN y la imina. Las imágenes TEM del catalizador recuperado después del 4º ciclo (Figura 47b) evidencian un colapso de la morfología ordenada y una aglomeración de las NPs, con un aumento de tamaño de partícula entre 16 y 18 nm. Al igual que en el caso de los soportes SBA-15 y KIT-6, la reciclabilidad puede verse afectada por las reacciones hidrotermales en las condiciones de operación en la que ocurre esta reacción. No obstante, se sabe que empaquetadura hexagonal de MCM-41 es significativamente más sensible a reacciones hidrotermales [139], lo que justificaría la desactivación incluso al segundo ciclo de operación.

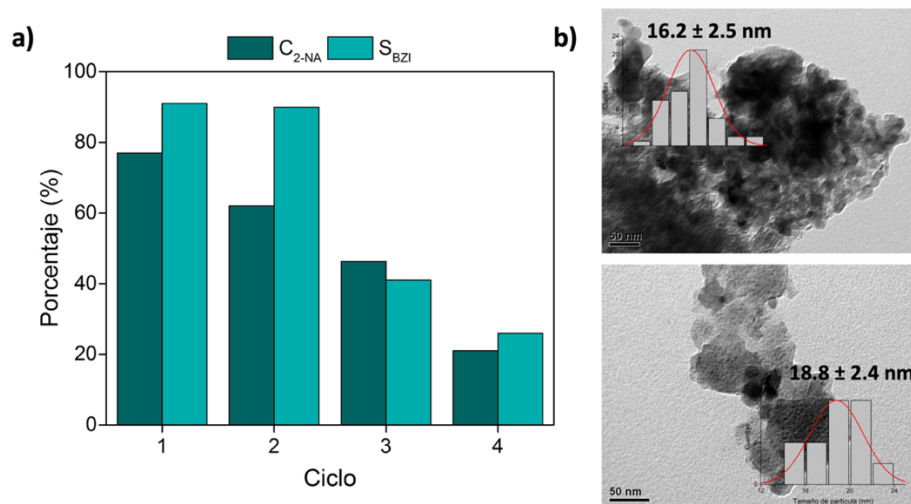


Figura 47. Reciclos catalíticos del catalizador $Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO_2/MCM-41$ en la aminación reductiva de 2-NA + BZ. a) Estabilidad operacional b) Imágenes TEM del catalizador post-reacción ciclo 4.

5. CONCLUSIONES

Las metodologías sol-gel empleando métodos de síntesis asistidos por etilenglicol permitieron obtener materiales micro-rods de ilmenitas del tipo $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ que posterior a su reducción térmica con H_2 produjeron catalizadores de Ni, Co y Ni-Co soportados en TiO_2 -rutilo. Los resultados de caracterización de los precursores y catalizadores mediante H_2 -TPR, XRD, XPS y HR-TEM demuestran que en los catalizadores muestran mayoritariamente la presencia Ni, Co y Ni-Co en estado metálico y que los sistemas bi-metálicos presentan la formación de aleaciones de Ni-Co, y además, existe un efecto promotor en la reducibilidad de los sistemas debido a la presencia de Ni en la estructura cristalina de los materiales bi-metálicos.

Todos los sistemas fueron eficientes en la reacción de aminación reductiva de 2-nitroanilina con benzaldehído para la producción de 2-fenilbenzimidazoles. De ellos, el catalizador con una relación metálica de $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}$ mostró la máxima selectividad al producto de interés en comparación a los mono-metálicos de Ni y Co, demostrando que el desempeño catalítico mejorado en este sistema es debido a la aleación formada, evidenciado por XRD, XPS, HR-TEM y actividad catalítica.

El mejor sistema catalítico se soportó en SBA-15, KIT-6 y MCM-41 con el fin de mejorar el desempeño catalítico. El empleo de soportes mesoporos en la síntesis de los catalizadores permitió obtener de manera uniforme y controlada nanopartículas de Ni-Co, las cuales presentaron importantes ventajas en el desempeño catalítico para la preparación de 2-fenilbenzimidazoles en comparación con los catalizadores soportados de TiO_2 únicamente. No obstante, la estabilidad operacional se ve afectada mayoritariamente por la inestabilidad de los soportes en base a SiO_2 en presencia de agua en las condiciones de operación de la reacción en estudio.

6. PRODUCTIVIDAD

6.1. Participación en publicaciones

Correa-Muriel, D., Valencia-Sánchez, H., Cortes-Hernández, H., **González-Vera, D.**, Herrera, J., Campos, C. H., Casella, M., Arteaga-Pérez, L., & Osorio-Vargas, P. (2022). Nickel and Cobalt Ilmenites-Based Catalysts for Upgrading Pyrolytic Oil during Pyrolysis of Waste Tires. *Catalysts*. DOI 10.3390/catal12111437.

González-Vera, D., Bustamante, T. M., Díaz de León, J. N., Torres, C. C., & Campos, C. H. (2024). Cobalt nanoparticles supported onto TiO₂ for highly selective formation of N-benzylideneanilines from nitroarenes and benzaldehyde via reductive imination reaction. *Catalysts*. DOI 10.3390/catal14040272.

Krishnamoorthy, S., Bedoya, S., **González-Vera, D.**, Viswanathan M. R., Díaz de León J.N., Herrera, C., Al-Sehemi, A. G. & Campos C. H. Palladium nanoparticles immobilized on TiO₂ nanosheets matrix for the valorization of furfural to produce tetrahydrofurfuryl alcohol. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. (Enviado).

González-Vera, D., Leal-Villarroel, E., Bustamante, T. M., Díaz de León, J. N., Camarena, L., Domine, M. E., Torres, C. C., & Campos, C. H. Bimetallic Ni-Co nanoparticles supported on TiO₂ as catalyst for the synthesis of 2-substituted benzimidazole by reductive amination-cyclization of 2-nitroaniline and aldehydes. *Materials*. (Enviado).

6.2.Participación en congresos

- Noviembre 2021 Nanopartículas metálicas de Ag estabilizadas con PAMAM-G3 y su aplicación como catalizadores para la reducción de nitroarenos de interés farmacéutico
Ponente – Oral (virtual)
IV Congreso Nacional de Nanotecnología
Chile
- Noviembre 2021 Hidrogenación catalítica de furfural sobre ilmenitas reducidas de Níquel o Cobalto
Co-autor
XI Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción
Chile
- Julio 2022 Bimetallic Ni-Co supported on TiO₂ as catalyst for the synthesis of 2-benzimidazole
Ponente - Oral (virtual)
19th International conference on Advanced Nanomaterials
Portugal
- Septiembre 2022 Hidroiminación reductiva de 4-nitrobenzenos con benzaldehído sobre catalizadores de Co: estudio de estructura-reactividad
Ponente – Oral (virtual)
XXVIII Congreso Ibero-Americano de Catálise
Brasil
- Agosto 2023 One-pot synthesis of 2-substituted benzimidazoles by bimetallic Ni-Co supported onto TiO₂ catalysts
Ponente - Poster
15th European Congress on Catalysis
Praga - República Checa

Noviembre 2023 Síntesis de 3-metilindol a partir de la hidrogenación-ciclación de Nitrobenceno y Acetol sobre Ni/TiO₂
Ponente – Poster
XII Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción
Linares - Chile

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Faheem, A. Rathaur, A. Pandey, V. Kumar Singh, A.K. Tiwari, A Review on the Modern Synthetic Approach of Benzimidazole Candidate, *ChemistrySelect*, 5 (2020) 3981-3994.
- [2] Salahuddin, M. Shaharyar, A. Mazumder, Benzimidazoles: A biologically active compounds, *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2017) S157-S173.
- [3] S. Tahlan, S. Kumar, B. Narasimhan, Pharmacological significance of heterocyclic 1H-benzimidazole scaffolds: a review, *BMC Chem*, 13 (2019) 101.
- [4] S. Tahlan, S. Kumar, S. Kakkar, B. Narasimhan, Benzimidazole scaffolds as promising antiproliferative agents: a review, *BMC Chemistry*, 13 (2019) 66.
- [5] Y. Wang, K. Sarris, D.R. Sauer, S.W. Djuric, A simple and efficient one step synthesis of benzoxazoles and benzimidazoles from carboxylic acids, *Tetrahedron Letters*, 47 (2006) 4823-4826.
- [6] N.A. Weires, J. Boster, J. Magolan, Combined Pd/C and Montmorillonite Catalysis for One-Pot Synthesis of Benzimidazoles, *European J Org Chem*, 2012 (2012) 6508-6512.
- [7] P.A. Rodríguez-Huerto, D. Peña-Solórzano, C. Ochoa-Puentes, Nitroarenes as versatile building blocks for the synthesis of unsymmetrical urea derivatives and N-Arylmethyl-2-substituted benzimidazoles, *Chemical Papers*, 75 (2021) 6275-6283.
- [8] A.Y. Sukhorukov, Catalytic Reductive Amination of Aldehydes and Ketones With Nitro Compounds: New Light on an Old Reaction, *Front Chem*, 8 (2020) 215.
- [9] J.I.G. Cadogan, R. Marshall, D.M. Smith, M.J. Todd, Reduction of nitro- and nitroso-compounds by tervalent phosphorus reagents. Part VIII. Syntheses of benzimidazoles and anthranils, *Journal of the Chemical Society C: Organic*, (1970) 2441-2443.
- [10] S. Tollari, S. Cenini, F. Ragaini, L. Cassar, Intramolecular amination of olefins. Synthesis of 2-substituted-4-quinolones from 2-nitrochalcones catalysed by ruthenium, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1994) 1741-1742.
- [11] W. Dohle, A. Staubitz, P. Knochel, Mild Synthesis of Polyfunctional Benzimidazoles and Indoles by the Reduction of Functionalized Nitroarenes with Phenylmagnesium Chloride, *Chemistry – A European Journal*, 9 (2003) 5323-5331.
- [12] R.J. Maya, S. Poulouse, J. John, R. Luxmi Varma, Direct Reductive Amination of Aldehydes via Environmentally Benign Bentonite-Gold Nanohybrid Catalysis, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 359 (2017) 1177-1184.
- [13] A.F. Abdel-Magid, K.G. Carson, B.D. Harris, C.A. Maryanoff, R.D. Shah, Reductive Amination of Aldehydes and Ketones with Sodium Triacetoxyborohydride. Studies on Direct and Indirect Reductive Amination Procedures¹, *The Journal of Organic Chemistry*, 61 (1996) 3849-3862.
- [14] G. Piccini, M.-S. Lee, S.F. Yuk, D. Zhang, G. Collinge, L. Kollias, M.-T. Nguyen, V.-A. Glezakou, R. Rousseau, Ab initio molecular dynamics with enhanced sampling in heterogeneous catalysis, *Catalysis Science & Technology*, 12 (2022) 12-37.
- [15] V. Kratky, M. Kralik, M. Mecarova, M. Stolcova, L. Zalibera, M. Hronec, Effect of catalyst and substituents on the hydrogenation of chloronitrobenzenes, *Applied Catalysis A: General*, 235 (2002) 225-231.
- [16] F. Cárdenas-Lizana, S. Gómez-Quero, N. Perret, M.A. Keane, Gold catalysis at the gas–solid interface: role of the support in determining activity and selectivity in the hydrogenation of m-dinitrobenzene, *Catalysis Science & Technology*, 1 (2011) 652-661.

- [17] I.M.J. Vilella, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, Pt, PtSn and PtGe catalysts supported on granular carbon for fine chemistry hydrogenation reactions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 284 (2008) 161-171.
- [18] B. Zuo, Y. Wang, Q. Wang, J. Zhang, N. Wu, L. Peng, L. Gui, X. Wang, R. Wang, D. Yu, An efficient ruthenium catalyst for selective hydrogenation of ortho-chloronitrobenzene prepared via assembling ruthenium and tin oxide nanoparticles, *Journal of Catalysis*, 222 (2004) 493-498.
- [19] Z.-N. Hu, Y. Ai, L. Liu, Y. Chen, X. Song, J. Li, J. Yu, H. Tian, R. Guo, H.-b. Sun, J. Hu, Q. Liang, A Predictable Catalyst Model for Highly Active and Selective Catalysis of Hydrogenation of Nitroarenes: Comprehension of Various Precious Metal Nanoparticles, *ChemistrySelect*, 4 (2019) 8960-8967.
- [20] K. Shanmugaraj, T.M. Bustamante, C.C. Torres, C.H. Campos, Gold nanoparticles supported on mesostructured oxides for the enhanced catalytic reduction of 4-nitrophenol in water, *Catalysis Today*, (2020).
- [21] S. Yue, X. Wang, S. Li, Y. Sheng, X. Zou, X. Lu, C. Zhang, Highly selective hydrogenation of halogenated nitroarenes over Ru/CN nanocomposites by in situ pyrolysis, *New Journal of Chemistry*, 44 (2020) 11861-11869.
- [22] D. Formenti, F. Ferretti, F.K. Scharnagl, M. Beller, Reduction of Nitro Compounds Using 3d-Non-Noble Metal Catalysts, *Chemical Reviews*, 119 (2019) 2611-2680.
- [23] M. Lewandowski, M. Bartoszewicz, K. Jaroszewska, G. Djéga-Mariadassou, Transition metal borides of Ni-B (Co-B) as alternative non-precious catalytic materials: Advances, potentials, and challenges. Short review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 116 (2022) 75-98.
- [24] J. Liu, Y. Song, L. Ma, Earth-abundant Metal-catalyzed Reductive Amination: Recent Advances and Prospect for Future Catalysis, *Chemistry – An Asian Journal*, 16 (2021) 2371-2391.
- [25] P. Zhou, C. Yu, L. Jiang, K. Lv, Z. Zhang, One-pot reductive amination of carbonyl compounds with nitro compounds with CO/H₂O as the hydrogen donor over non-noble cobalt catalyst, *Journal of Catalysis*, 352 (2017) 264-273.
- [26] F. Mao, D. Sui, Z. Qi, H. Fan, R. Chen, J. Huang, Heterogeneous cobalt catalysts for reductive amination with H₂: general synthesis of secondary and tertiary amines, *RSC Advances*, 6 (2016) 94068-94073.
- [27] K. Murugesan, V.G. Chandrashekar, T. Senthamarai, R.V. Jagadeesh, M. Beller, Reductive amination using cobalt-based nanoparticles for synthesis of amines, *Nature Protocols*, 15 (2020) 1313-1337.
- [28] W. Gong, M. Han, C. Chen, Y. Lin, G. Wang, H. Zhang, H. Zhao, Rational Design of Cobalt-Platinum Alloy Decorated Cobalt Nanoparticles for One-Pot Synthesis of Imines from Nitroarenes and Aldehydes, *ChemCatChem*, 12 (2020) 5948-5958.
- [29] T. Schwob, R. Kempe, A Reusable Co Catalyst for the Selective Hydrogenation of Functionalized Nitroarenes and the Direct Synthesis of Imines and Benzimidazoles from Nitroarenes and Aldehydes, *Angew Chem Int Ed Engl*, 55 (2016) 15175-15179.
- [30] P. Forzatti, L. Lietti, Catalyst deactivation, *Catal. Today*, 52 (1999) 165-181.
- [31] Promotion Effects in Co-based Fischer–Tropsch Catalysis, in: J.J. Spivey, K.M. Dooley, K.M. Dooley, J.J. Spivey (Eds.) *Catalysis*, The Royal Society of Chemistry 2006, pp. 0.
- [32] L. Gucci, G. Boskovic, E. Kiss, Bimetallic Cobalt Based Catalysts, *Catalysis Reviews*, 52 (2010) 133-203.
- [33] J.J. Spivey, K.M. Dooley, *Catalysis: Volume 19*, Royal Society of Chemistry 2007.

- [34] S. Gupta, R. Fernandes, R. Patel, M. Spreitzer, N. Patel, A review of cobalt-based catalysts for sustainable energy and environmental applications, *Applied Catalysis A: General*, 661 (2023) 119254.
- [35] S. Das, S. Mallick, S. De Sarkar, Cobalt-Catalyzed Sustainable Synthesis of Benzimidazoles by Redox-Economical Coupling of o-Nitroanilines and Alcohols, *J Org Chem*, 84 (2019) 12111-12119.
- [36] S.S. Mohire, G.D. Yadav, Bimetallic Cu–Ni Nanometal Supported over Mesocellular Silica Foam As a Novel Catalyst for One-Pot Synthesis of Benzimidazole in DMF As a Bifunctional Reagent, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61 (2022) 6909-6924.
- [37] A. Ramalingam, G.C. Senadi, Synthesis of Ni@C as a Magnetic Heterogeneous Catalyst: Application to Benzimidazoles and Quinoxalines from o-Phenylenediamines with Primary Amines, *Asian Journal of Organic Chemistry*, 12 (2023) e202300119.
- [38] C. Chen, R. Fan, M. Han, X. Zhu, Y. Zhang, H. Zhang, H. Zhao, G. Wang, Tunable synthesis of imines and secondary-amines from tandem hydrogenation-coupling of aromatic nitro and aldehyde over NiCo₅ bi-metallic catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 280 (2021).
- [39] A. Karimian, R. Mohammadzadeh Kakhki, H. Kargar Beidokhti, Magnetic Co-doped NiFe₂O₄ Nanocomposite: A Heterogeneous and Recyclable Catalyst for the One-Pot Synthesis of Benzimidazoles, Benzoxazoles and Benzothiazoles under Solvent-Free Conditions, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 64 (2017) 1316-1325.
- [40] S.-H. Oh, G.B. Hoflund, Chemical State Study of Palladium Powder and Ceria-Supported Palladium during Low-Temperature CO Oxidation, *J. Phys. Chem. A*, 110 (2006) 7609-7613.
- [41] K. Zorn, S. Giorgio, E. Halwax, C.R. Henry, H. Grönbeck, G. Rupprechter, CO Oxidation on Technological Pd–Al₂O₃ Catalysts: Oxidation State and Activity, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 1103-1111.
- [42] J. Guzman, S. Carrettin, J.C. Fierro-Gonzalez, Y. Hao, B.C. Gates, A. Corma, CO Oxidation Catalyzed by Supported Gold: Cooperation between Gold and Nanocrystalline Rare-Earth Supports Forms Reactive Surface Superoxide and Peroxide Species, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 (2005) 4778-4781.
- [43] Y. Wang, S. Van de Vyver, K.K. Sharma, Y. Roman-Leshkov, Insights into the stability of gold nanoparticles supported on metal oxides for the base-free oxidation of glucose to gluconic acid, *Green Chem.*, 16 (2014) 719-726.
- [44] A. Corma, H. Garcia, Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions, *Chem. Soc. Rev.*, 37 (2008) 2096-2126.
- [45] A. Cao, R. Lu, G. Vesper, Stabilizing metal nanoparticles for heterogeneous catalysis, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010) 13499-13510.
- [46] D. González-Vera, T.M. Bustamante, J.N.D. de León, R. Dinamarca, R. Morales, P.A. Osorio-Vargas, C.C. Torres, C.H. Campos, Chemoselective nitroarene hydrogenation over Ni-Pd alloy supported on TiO₂ prepared from ilmenite-type Pd_xNi_{1-x}TiO₃, *Materials Today Communications*, 24 (2020).
- [47] P. Chaudhari, S. Mishra, Ilmenite phase nickel titanate nanowhiskers as highly sensitive LPG sensor at room temperature, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29 (2017) 117-123.
- [48] R. Pereñíguez, V.M. Gonzalez-de-laCruz, A. Caballero, J.P. Holgado, LaNiO₃ as a precursor of Ni/La₂O₃ for CO₂ reforming of CH₄: Effect of the presence of an amorphous NiO phase, *Applied Catalysis B: Environmental*, 123-124 (2012) 324-332.

- [49] T.-D. Nguyen-Phan, C. Nguyen-Huy, E. Woo Shin, Morphological evolution of hierarchical nickel titanates by elevation of the solvothermal temperature, *Materials Letters*, 131 (2014) 217-221.
- [50] A. Jain, S.P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W.D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, K.A. Persson, Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation, *APL Materials*, 1 (2013).
- [51] Z. Luo, G. Zhao, H. Pan, W. Sun, Strong Metal–Support Interaction in Heterogeneous Catalysts, *Advanced Energy Materials*, 12 (2022) 2201395.
- [52] L. Liu, P. Concepción, A. Corma, Non-noble metal catalysts for hydrogenation: A facile method for preparing Co nanoparticles covered with thin layered carbon, *Journal of Catalysis*, 340 (2016) 1-9.
- [53] P. Wu, S. Tan, J. Moon, Z. Yan, V. Fung, N. Li, S.-Z. Yang, Y. Cheng, C.W. Abney, Z. Wu, A. Savara, A.M. Momen, D.-e. Jiang, D. Su, H. Li, W. Zhu, S. Dai, H. Zhu, Harnessing strong metal–support interactions via a reverse route, *Nature Communications*, 11 (2020) 3042.
- [54] P. Chaudhari, V. Chaudhari, S. Mishra, Low Temperature Synthesis of Mixed Phase Titania Nanoparticles with High Yield, its Mechanism and Enhanced Photoactivity, *Materials Research*, 19 (2016) 446-450.
- [55] A.E. Danks, S.R. Hall, Z. Schnepf, The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis, *Materials Horizons*, 3 (2016) 91-112.
- [56] J.A. Rodraíguez, M. Fernandez-Garcaia, *Synthesis, properties, and applications of oxide nanomaterials*, 2007.
- [57] P.-h. Yuan, C.-m. Fan, G.-y. Ding, Y.-f. Wang, X.-c. Zhang, Preparation and photocatalytic properties of ilmenite NiTiO₃ powders for degradation of humic acid in water, *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 19 (2012) 372-376.
- [58] Y. Aristanti, Y.I. Supriyatna, N.P. Masduki, S. Soepriyanto, Effect of calcination temperature on the characteristics of TiO₂ synthesized from ilmenite and its applications for photocatalysis, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 478 (2019) 012019.
- [59] A. Taguchi, F. Schüth, Ordered mesoporous materials in catalysis, *Microporous and Mesoporous Materials*, 77 (2005) 1-45.
- [60] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 87 (2015) 1051-1069.
- [61] A. Corma, From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis, *Chemical Reviews*, 97 (1997) 2373-2420.
- [62] V. Chaudhary, S. Sharma, An overview of ordered mesoporous material SBA-15: synthesis, functionalization and application in oxidation reactions, *Journal of Porous Materials*, 24 (2017) 741-749.
- [63] M.E. Davis, Ordered porous materials for emerging applications, *Nature*, 417 (2002) 813-821.
- [64] B.S. Sivamaruthi, S. Thangaleela, P. Kesika, N. Suganthy, C. Chaiyasut, Mesoporous Silica-Based Nanoplatforms Are Theranostic Agents for the Treatment of Inflammatory Disorders, *Pharmaceutics*, 15 (2023) 439.
- [65] D. Zhao, J. Sun, Q. Li, G.D. Stucky, Morphological Control of Highly Ordered Mesoporous Silica SBA-15, *Chemistry of Materials*, 12 (2000) 275-279.

- [66] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *Science*, 279 (1998) 548-552.
- [67] M. Kalhor, F. Rezaee-Baroonaghi, A. Dadras, Z. Zarnegar, Synthesis of new TCH/Ni-based nanocomposite supported on SBA-15 and its catalytic application for preparation of benzimidazole and perimidine derivatives, *Applied Organometallic Chemistry*, 33 (2019) e4784.
- [68] F. Rajabi, S. De, R. Luque, An Efficient and Green Synthesis of Benzimidazole Derivatives Using SBA-15 Supported Cobalt Nanocatalysts, *Catalysis Letters*, 145 (2015) 1566-1570.
- [69] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, 359 (1992) 710-712.
- [70] F. Kleitz, S. Hei Choi, R. Ryoo, Cubic Ia3d large mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes, *Chemical Communications*, (2003) 2136-2137.
- [71] M. Bharathi, S. Indira, G. Vinoth, K. Shanmuga Bharathi, Immobilized Ni-Schiff-base metal complex on MCM-41 as a heterogeneous catalyst for the green synthesis of benzimidazole derivatives using glycerol as a solvent, *Journal of Porous Materials*, 26 (2019) 1377-1390.
- [72] U.P. Singh, S. Sharma, A. Malik, Nickel(II) complex anchored on MCM-41, a reusable catalyst for the synthesis of benzimidazole and quinazolinone, *Journal of Coordination Chemistry*, 75 (2022) 2111-2123.
- [73] L.Z. Fekri, R. Maleki, KIT-6 Mesoporous Silica-coated Magnetite Nanoparticles: A Highly Efficient and Easily Reusable Catalyst for the Synthesis of Benzo[d]imidazole Derivatives, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 54 (2017) 1167-1171.
- [74] L.Z. Fekri, R. Maleki, KIT-6 Mesoporous Silica-coated Magnetite Nanoparticles: A Highly Efficient and Easily Reusable Catalyst for the Synthesis of Benzo[d]imidazole Derivatives, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 54 (2017) 1167-1171.
- [75] T.M. Bustamante, R. Dinamarca, C.C. Torres, G. Pecchi, C.H. Campos, Pd-Co catalysts prepared from palladium-doped cobalt titanate precursors for chemoselective hydrogenation of halonitroarenes, *Molecular Catalysis*, 482 (2020).
- [76] R. Morales, C.H. Campos, J.L.G. Fierro, M.A. Fraga, G. Pecchi, Stable reduced Ni catalysts for xylose hydrogenation in aqueous medium, *Catal. Today*, 310 (2018) 59-67.
- [77] L.P. Rivoira, J. Cussa, M.L. Martínez, A.R. Beltramone, Experimental design optimization of the ODS of DBT using vanadium oxide supported on mesoporous Ga-SBA-15, *Catal. Today*, 349 (2020) 68-80.
- [78] W. Wang, R. Qi, W. Shan, X. Wang, Q. Jia, J. Zhao, C. Zhang, H. Ru, Synthesis of KIT-6 type mesoporous silicas with tunable pore sizes, wall thickness and particle sizes via the partitioned cooperative self-assembly process, *Microporous and Mesoporous Materials*, 194 (2014) 167-173.
- [79] Q. Cai, W.-Y. Lin, F.-S. Xiao, W.-Q. Pang, X.-H. Chen, B.-S. Zou, The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration, *Microporous and Mesoporous Materials*, 32 (1999) 1-15.
- [80] D.B. Williams, C.B. Carter, *The Transmission Electron Microscope*, in: D.B. Williams, C.B. Carter (Eds.) *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Springer US, Boston, MA, 1996, pp. 3-17.

- [81] P.D. Nellist, S.J. Pennycook, Subangstrom Resolution by Underfocused Incoherent Transmission Electron Microscopy, *Physical Review Letters*, 81 (1998) 4156-4159.
- [82] R. Ferrando, J. Jellinek, R.L. Johnston, Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles, *Chemical Reviews*, 108 (2008) 845-910.
- [83] Y.J. Huang, J. Xue, J.A. Schwarz, Analysis of temperature-programmed reduction profiles from metal-supported catalysts, *Journal of Catalysis*, 111 (1988) 59-66.
- [84] F.C. Jentoft, Solid Acids and Bases, *Comprehensive Inorganic Chemistry II*2013, pp. 205-230.
- [85] A. Ali, Y.W. Chiang, R.M. Santos, X-ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions, *Minerals*, 12 (2022).
- [86] L.D. Gelb, K.E. Gubbins, Characterization of Porous Glasses: Simulation Models, Adsorption Isotherms, and the Brunauer–Emmett–Teller Analysis Method, *Langmuir*, 14 (1998) 2097-2111.
- [87] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *Journal of the American Chemical Society*, 73 (1951) 373-380.
- [88] X. Huang, X. Xiao, X. Wang, C. Wang, X. Fan, Z. Tang, C. Wang, Q. Wang, L. Chen, Synergistic Catalytic Activity of Porous Rod-like TMTiO₃ (TM = Ni and Co) for Reversible Hydrogen Storage of Magnesium Hydride, *The Journal of Physical Chemistry C*, 122 (2018) 27973-27982.
- [89] N.T.T. Trang, D.M. Khang, D.D. Dung, N.N. Trung, N.T. Phuong, L.H. Bac, Synthesis of Ilmenite NiTiO₃ Rods and Effect of pH on Rhodamine B Textile Dye Degradation under LED Visible-Light Irradiation, *Journal of Electronic Materials*, 50 (2021) 7188-7197.
- [90] J. Guo, Y. Hou, B. Li, Y. Liu, Novel Ni–Co–B hollow nanospheres promote hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (2018) 15245-15254.
- [91] G.J.B. Voss, J.B. Fløystad, A. Voronov, M. Rønning, The State of Nickel as Promotor in Cobalt Fischer–Tropsch Synthesis Catalysts, *Topics in Catalysis*, 58 (2015) 896-904.
- [92] Y. Yao, D.W. Goodman, Direct evidence of hydrogen spillover from Ni to Cu on Ni–Cu bimetallic catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 383-384 (2014) 239-242.
- [93] J. Guan, Y. Liu, Y. Fang, X. Du, Y. Fu, L. Wang, M. Zhang, Co-Ni alloy nanoparticles supported by carbon nanofibers for hydrogen evolution reaction, *Journal of Alloys and Compounds*, 868 (2021).
- [94] M. JF, S. WF, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp., Minneapolis, USA, 1992.
- [95] J. Zhang, H. Wang, A. Dalai, Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane, *Journal of Catalysis*, 249 (2007) 300-310.
- [96] J. Long, R. Li, X. Gou, Well-organized Co-Ni@NC material derived from heterodinuclear MOFs as efficient electrocatalysts for oxygen reduction, *Catalysis Communications*, 95 (2017) 31-35.
- [97] J. Long, K. Shen, L. Chen, Y. Li, Multimetal-MOF-derived transition metal alloy NPs embedded in an N-doped carbon matrix: highly active catalysts for hydrogenation reactions, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (2016) 10254-10262.
- [98] D.N.G. Krishna, J. Philip, Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges, *Applied Surface Science Advances*, 12 (2022).

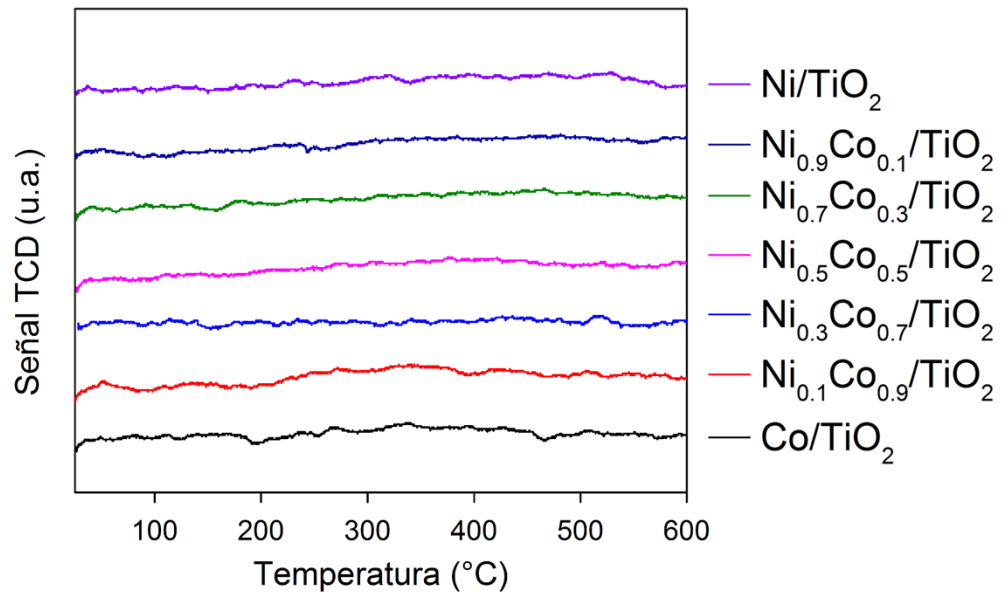
- [99] L. Liu, F. Gao, P. Concepción, A. Corma, A new strategy to transform mono and bimetallic non-noble metal nanoparticles into highly active and chemoselective hydrogenation catalysts, *Journal of Catalysis*, 350 (2017) 218-225.
- [100] Z. Wu, B. Yang, S. Miao, W. Liu, J. Xie, S. Lee, M.J. Pellin, D. Xiao, D. Su, D. Ma, Lattice Strained Ni-Co alloy as a High-Performance Catalyst for Catalytic Dry Reforming of Methane, *ACS Catalysis*, 9 (2019) 2693-2700.
- [101] H. Naeimi, N. Alishahi, Highly Efficient and Facile Method for Synthesis of 2-Substituted Benzimidazoles via Reductive Cyclization of O-Nitroaniline and Aryl Aldehydes, *Organic Chemistry International*, 2012 (2012) 1-5.
- [102] H. Naeimi, N. Alishahi, An efficient and one-pot reductive cyclization for synthesis of 2-substituted benzimidazoles from o-nitroaniline under microwave conditions, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (2014) 2543-2547.
- [103] B.H. Liu, Z.P. Li, S. Suda, Nickel- and cobalt-based catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of borohydride, *Journal of Alloys and Compounds*, 415 (2006) 288-293.
- [104] A. Helal, M.A. Sanhoob, B. Hoque, M. Usman, M.H. Zahir, Bimetallic Metal-Organic Framework Derived Nanocatalyst for CO₂ Fixation through Benzimidazole Formation and Methanation of CO₂, *Catalysts*, 13 (2023).
- [105] R. Millán, L. Liu, M. Boronat, A. Corma, A new molecular pathway allows the chemoselective reduction of nitroaromatics on non-noble metal catalysts, *Journal of Catalysis*, 364 (2018) 19-30.
- [106] H.-U. Blaser, H. Steiner, M. Studer, Selective Catalytic Hydrogenation of Functionalized Nitroarenes: An Update, *ChemCatChem*, 1 (2009) 210-221.
- [107] L.R. Sassykova, Y.A. Aubakirov, S. Sendilvelan, Z.K. Tashmukhambetova, N.K. Zhakirova, M.F. Faizullaeva, A.A. Batyrbayeva, R.G. Ryskaliyeva, B.B. Tyussyupova, T.S. Abildin, Studying the Mechanisms of Nitro Compounds Reduction (A-Review), *Oriental Journal of Chemistry*, 35 (2019) 22-38.
- [108] S. Zhang, Z. Xia, Y. Ma, J. Li, Y. Qu, Competitive adsorption on PtCo/CoBOx catalysts enables the selective hydrogen-reductive-amination of nitroarenes with aldehydes into imines, *Journal of Catalysis*, 374 (2019) 72-81.
- [109] F. Jensen, Activation energies and the arrhenius equation, *Quality and Reliability Engineering International*, 1 (1985) 13-17.
- [110] C. Lin, W. Wan, X. Wei, J. Chen, H₂ Activation with Co Nanoparticles Encapsulated in N-Doped Carbon Nanotubes for Green Synthesis of Benzimidazoles, *ChemSusChem*, 14 (2021) 709-720.
- [111] Y. Kita, S. Kai, L.B. Supriadi Rustad, K. Kamata, M. Hara, One-pot reductive amination of carbonyl compounds with nitro compounds over a Ni/NiO composite, *RSC Adv*, 10 (2020) 32296-32300.
- [112] M. Arai, F. Zhao, Metal Catalysts Recycling and Heterogeneous/Homogeneous Catalysis, *Catalysts*, 5 (2015) 868-870.
- [113] H. Tüysüz, C.W. Lehmann, H. Bongard, B. Tesche, R. Schmidt, F. Schüth, Direct Imaging of Surface Topology and Pore System of Ordered Mesoporous Silica (MCM-41, SBA-15, and KIT-6) and Nanocast Metal Oxides by High Resolution Scanning Electron Microscopy, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 11510-11517.
- [114] P. Verma, Y. Kuwahara, K. Mori, R. Raja, H. Yamashita, Functionalized mesoporous SBA-15 silica: recent trends and catalytic applications, *Nanoscale*, 12 (2020) 11333-11363.

- [115] M. Kruk, M. Jaroniec, C.H. Ko, R. Ryoo, Characterization of the Porous Structure of SBA-15, *Chemistry of Materials*, 12 (2000) 1961-1968.
- [116] O.A. Anunziata, A.R. Beltramone, M.L. Martinez, L.L. Belon, Synthesis and characterization of SBA-3, SBA-15, and SBA-1 nanostructured catalytic materials, *J Colloid Interface Sci*, 315 (2007) 184-190.
- [117] Z. Allothman, A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials, *Materials*, 5 (2012) 2874-2902.
- [118] H.-P. Ren, S.-P. Tian, S.-Y. Ding, Q. Ma, W.-Q. Song, Y.-Z. Zhao, Z. Zhang, Z. Miao, W. Wang, Dry Reforming of Methane over Ni-Supported SBA-15 Prepared with Physical Mixing Method by Complexing with Citric Acid, *Catalysts*, 13 (2023) 1252.
- [119] A.n. Martínez, C. López, F. Márquez, I. Díaz, Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: the influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters, *Journal of Catalysis*, 220 (2003) 486-499.
- [120] J.A. Calles, A. Carrero, A.J. Vizcaíno, L. García-Moreno, P.J. Megía, Steam Reforming of Model Bio-Oil Aqueous Fraction Using Ni-(Cu, Co, Cr)/SBA-15 Catalysts, *International Journal of Molecular Sciences*, 20 (2019) 512.
- [121] X. Li, X. Liu, L. Xu, Y. Wen, J. Ma, Z. Wu, Highly dispersed Pd/PdO/Fe₂O₃ nanoparticles in SBA-15 for Fenton-like processes: confinement and synergistic effects, *Applied Catalysis B: Environmental*, 165 (2015) 79-86.
- [122] N. Paengjun, K. Vibulyaseak, M. Ogawa, Heterostructural transformation of mesoporous silica–titania hybrids, *Scientific Reports*, 11 (2021) 3210.
- [123] S. Ntais, V. Dracopoulos, A. Siokou, TiCl₄(THF)₂ impregnation on a flat SiO_x/Si(100) and on polycrystalline Au foil: determination of surface species using XPS, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 220 (2004) 199-205.
- [124] H. Wu, Y. Yang, H. Suo, M. Qing, L. Yan, B. Wu, J. Xu, H. Xiang, Y. Li, Effect of TiO₂ promotion on the structure and performance of silica-supported cobalt-based catalysts for Fischer–Tropsch synthesis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 390 (2014) 52-62.
- [125] M.A. Raju, P. Gidyonu, P. Nagaiah, M.V. Rao, B.D. Raju, K.S.R. Rao, Mesoporous silica–supported copper catalysts for dehydrogenation of biomass-derived 1,4-butanediol to gamma butyrolactone in a continuous process at atmospheric pressure, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 9 (2019) 719-726.
- [126] D. Yang, X. Zhu, W. Wei, N. Sun, L. Yuan, M. Jiang, J. You, H. Wang, Magnetically recoverable and reusable CuFe₂O₄ nanoparticle-catalyzed synthesis of benzoxazoles, benzothiazoles and benzimidazoles using dioxygen as oxidant, *RSC Advances*, 4 (2014) 17832-17839.
- [127] B.F. Mirjalili, A. Bamoniri, M. Rahimi Kazerouni, One-Pot Synthesis of Benzimidazoles in Water in the Presence of SiO₂–OPO₃H, *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 50 (2014) 35-40.
- [128] W. Lin, H. Cheng, J. Ming, Y. Yu, F. Zhao, Deactivation of Ni/TiO₂ catalyst in the hydrogenation of nitrobenzene in water and improvement in its stability by coating a layer of hydrophobic carbon, *Journal of Catalysis*, 291 (2012) 149-154.
- [129] M. Suba, A. Popa, O. Verdeş, S. Borcănescu, P. Barvinschi, Ni and Ce Grafted Ordered Mesoporous Silica KIT-6 for CO₂ Adsorption, *Catalysts*, 12 (2022).
- [130] R. Guillet-Nicolas, R. Ahmad, K.A. Cychosz, F. Kleitz, M. Thommes, Insights into the pore structure of KIT-6 and SBA-15 ordered mesoporous silica – recent advances by combining physical adsorption with mercury porosimetry, *New Journal of Chemistry*, 40 (2016) 4351-4360.

- [131] Y.Y. Shen, M.Q. Zhu, J.P. Du, Y.Y. Yang, Y. Tang, Epoxidation of Styrene with Molecular Oxygen on Co₃O₄/SiO₂ Catalyst, *Advanced Materials Research*, 396-398 (2012) 1699-1702.
- [132] G. Bagnasco, C. Cammarano, M. Turco, S. Esposito, A. Aronne, P. Pernice, TPR/TPO characterization of cobalt–silicon mixed oxide nanocomposites prepared by sol–gel, *Thermochimica Acta*, 471 (2008) 51-54.
- [133] K. Chai, X. Yang, R. Shen, J. Chen, W. Su, A. Su, A high activity mesoporous Pt@KIT-6 nanocomposite for selective hydrogenation of halogenated nitroarenes in a continuous-flow microreactor, *Nanoscale Adv*, 5 (2023) 5649-5660.
- [134] S. Chen, X. Pan, C. Miao, H. Xie, G. Zhou, Z. Jiao, X. Zhang, Study of catalytic hydrodeoxygenation performance for the Ni/KIT-6 catalysts, *Journal of Saudi Chemical Society*, 22 (2018) 614-627.
- [135] S. Sharma, U.P. Singh, MCM-41 supported heterogeneous catalyst for the conversion of alkene to epoxide: Synthesis, characterization and catalytic studies, *Inorganic Chemistry Communications*, 139 (2022).
- [136] Y. Li, J. Wang, C. Ding, L. Ma, Y. Xue, J. Guo, S. Wang, Y. Meng, K. Zhang, P. Liu, Effect of cobalt addition on the structure and properties of Ni–MCM-41 for the partial oxidation of methane to syngas, *RSC Advances*, 9 (2019) 25508-25517.
- [137] P. Behrens, G.D. Stucky, Ordered Molecular Arrays as Templates: A New Approach to the Synthesis of Mesoporous Materials, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 32 (1993) 696-699.
- [138] S.D. Dhengale, V.M. Naik, G.B. Kolekar, C.V. Rode, P.V. Anbhule, Solvent free, environment benign synthesis of 1,4-dihydropyridines and polyhydroquinolines by using heterogeneous Zn/MCM-41 catalyst, *Research on Chemical Intermediates*, 47 (2021) 3263-3287.
- [139] F. Carniato, C. Bisio, G. Paul, G. Gatti, L. Bertinetti, S. Coluccia, L. Marchese, On the hydrothermal stability of MCM-41 mesoporous silica nanoparticles and the preparation of luminescent materials, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 5504-5509.

8. ANEXOS

Anexo 1. Perfil de TPD-NH₃ para los sistemas de Ni_xCo_{1-x}/TiO₂.

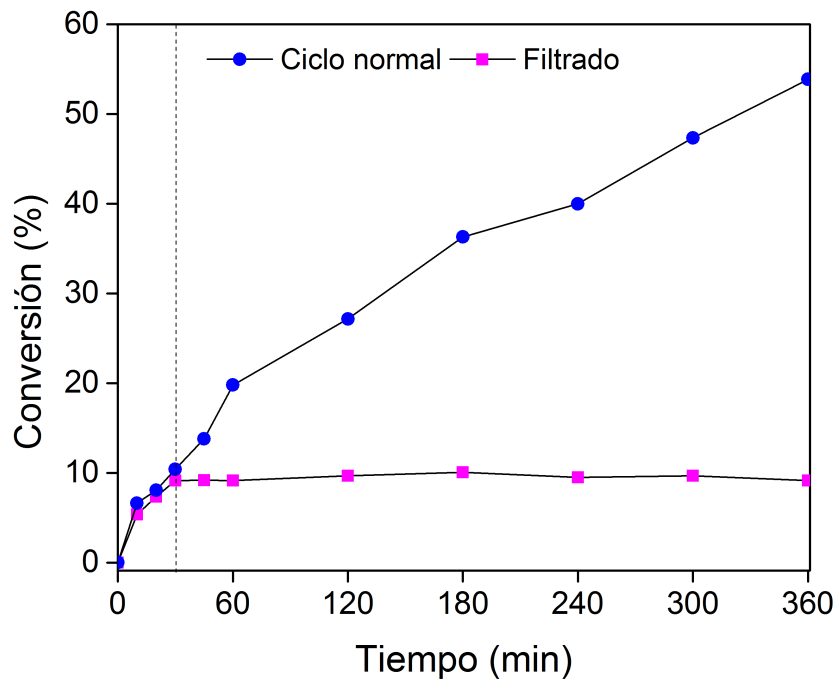


Anexo 2. Ensayos preliminares reacción test. (25 mg de catalizador, T, P, relación molar sustrato/catalizador de 100, 50 mL de solvente, 700 rpm, 24 h).

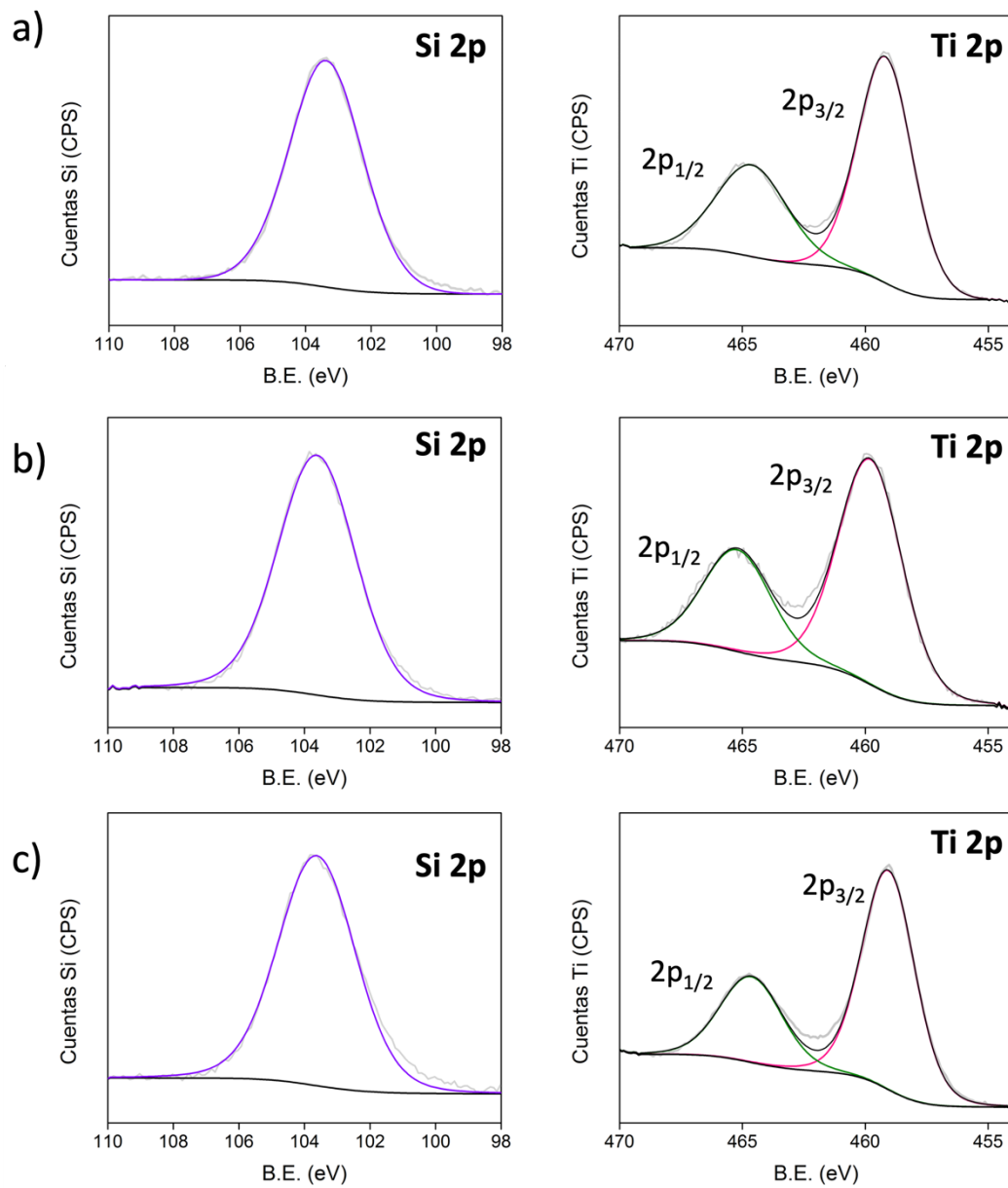
Entrada	Catalizador	Solvente	T (°C)	P (bar)	Selectividad		
					o-FEN	IMI	BZI
1 ^a	Ni/TiO ₂	Etanol	80	20	32.6	8.2	1.8
2 ^a	Ni/TiO ₂	Metanol	80	20	29.1	10.9	3.5
3 ^a	Ni/TiO ₂	Ciclohexano	80	20	43.1	7.3	5.0
4	Ni/TiO ₂	Acetato de Etilo	80	20	26.8	14.4	58.8
5 ^b	Ni/TiO ₂	Acetato de Etilo	100	20	100	-	-
6 ^b	Co/TiO ₂	Acetato de Etilo	100	20	100	-	-
7 ^c	Co/TiO ₂	Acetato de Etilo	150	20	24.5	17.9	57.6
8 ^c	Co/TiO ₂	Acetato de Etilo	150	10	11.8	15.1	73.1

^aFormación de alcohol bencílico
^b2-NA empleado como único sustrato
^cH₂ durante 30 min

Anexo 3. Ensayo de filtración en caliente para el catalizador $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}/\text{TiO}_2$.



Anexo 4. Espectro XPS de Si 2p y Ti 2p para (a) Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO₂/SBA-15, (b) Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO₂/KIT-6 y (c) Ni_{0.1}Co_{0.9}/TiO₂/MCM-41.



Anexo 5. Conversión y distribución de productos de los sistemas $Ni_xCo_{1-x}/TiO_2/SBA-15$ en la aminación reductiva de 2-NA + BZ. 24 h de reacción.

