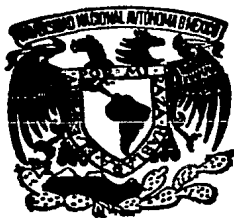


2017



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"CUAUTITLAN"**

**SINTESIS ORGANICA DE ALDEHIDOS Y CETONAS CON
CLORURO DE CROMILO ADSORBIDO EN SILICE
COMO AGENTE DESOXIMANTE**

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C O

P R E S E N T A

JESUS TORRES PADUA

DIRECTOR DE TESIS:

M. EN C. RENE MIRANDA RUVALCABA

CUAUTITLAN, IZCALLI

1987



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

T I T U L O

**SINTESIS ORGANICA DE ALDEHIDOS Y CETONAS CON CLORURO DE
CROMILO ADSORBIDO EN SILICE COMO AGENTE DESOXIMANTE**

TRABAJO DE TESIS QUE PARA OBTENER EL
TITULO DE QUIMICO PRESENTA:

JESUS TORRES PADUA

EL PRESENTE TRABAJO SE REALIZO EN EL -
LABORATORIO DE INVESTIGACION DE QUIMICA
ORGANICA (L-111) DEL DEPARTAMENTO DE -
QUIMICA DE LA FES-C UNAM, BAJO LA -
DIRECCION DEL M. EN C. RENE MIRANDA -
RUVALCABA Y CON LA ASESORIA DEL M. EN C.
ENRIQUE RAMON ANGELES ANGUIANO.

ABSTRAC.- Here we report for the first time the oxidative deblocking procedure of aldo and keto oximes - using chemisorbed Chromyl chloride on Silica - Gel. This reactive has the advantage of being more selective as oxidant with a smooth reactivity, also the supported oxidant is easy to - handle and store without any special caution at room Temperature, because no fumes are evolved. The reaction products were Characterized by - Spectroscopic means (I.R, M.S).

RESUMEN.- Se reporta por primera vez el procedimiento - oxidativo de aldo y ceto oximas usando Cloruro de cromilo adsorbido en Gel de Sílice. Este - reactivo tiene la ventaja de ser un oxidante - más selectivo con una reactividad suave, también el oxidante soportado es de fácil manejo y - puede ser almacenado sin especial cuidado, porque no produce gases. Los productos de reacción fueron caracterizados por medios Espectroscópicos (I.R, E,M).

I N D I C E

	PAGINA
INTRODUCCION	I
GENERALIDADES	2
a) Ejemplos de reactivos soportados	
b) Cloruro de cromilo	
c) Sílice	
PARTE EXPERIMENTAL	25
a) Preparación de cloruro de cromilo	
b) Preparación de cloruro de cromilo soportado en sílice	
c) Preparación de oximas no acetiladas	
d) Preparación de oximas acetiladas	
e) Desoximación oxidativa con cloruro de cromilo soportado en sílice	
RESULTADOS	28
a) Tabla experimental No 1	
b) Tabla experimental No 2	
DISCUSION	33
a) Formación de sustratos (oximas)	
b) Desoximación oxidativa	
CONCLUSIONES	39
APENDICE	40
BIBLIOGRAFIA	41

I N T R O D U C C I O N

En este trabajo se describe el uso de la sílice como un soporte versátil, particularmente del cloruro de cromilo, manifestándose la utilidad de dicho reactivo soportado en un proceso de desoximación oxidativa.

En cuanto a este proceso desoximativo que aquí se presenta es necesario resaltar que es de los primeros que implican el uso de un reactivo soportado.

Dentro de los avances más importantes en el campo de la síntesis orgánica resalta el uso de reactivos inorgánicos soportados, los cuales con ciertas restricciones puede decirse que tienen su inicio en 1968 con el reactivo de Fetizon. Sin embargo, es importante hacer notar que el concepto de "reactivo soportado" no es nuevo ya que basta recordar en este sentido la hidrogenación catalítica y las resinas de intercambio iónico entre otros; éstos per se no se contemplan en un sentido muy estricto como "reactivos soportados" ya que este término queda restringido para reactivos que deliberadamente se han soportado " en o sobre" un material inorgánico inerte.

G E N E R A L I D E S

En el campo de los reactivos soportados es necesario remarcar que dicho concepto implica el uso de reactivos adsorbidos o intercalados en un soporte inorgánico inerte, y que hasta el momento ha sido mínimo el trabajo realizado desde el punto de vista cinético y mecanístico, concerniente a este tipo de reacciones.

De cualquier forma, parece ser que la efectividad del tipo de procesos en discusión se debe a la combinación de varios factores: incremento del área efectiva de reacción, presencia de poros que de alguna manera acercan al sustrato y al reactivo, lo que consecuentemente implica una disminución en la energía de activación de la reacción y un sinergismo para el caso de procesos de desplazamiento que resulta de la aproximación del electrófilo y nucleófilo.

Es importante señalar algunas de las características más relevantes de los reactivos soportados como son: tanto el reactivo, el sustrato y finalmente el producto son fuertemente adsorbidos o intercalados en el soporte, teniendo esto por consecuencia que la contaminación de los productos orgánicos y de los disolventes es mínima; también es necesario indicar que dichas reacciones se realizan en disolventes comunes como: benceno, etanol, éter tetrahidrofurano, diclorometano, etc., las condiciones energéticas de la reacción suelen ser suaves; y el aislamiento de los productos en la mayoría de los casos implica simplemente una filtración para remover el soporte, seguido esto de la evaporación del disolvente.

A continuación se presenta una serie de ejemplos ilustrados que implican el uso de reactivos soportados con lo que se pone de manifiesto la calidad sintética de los mismos; y posteriormente un resumen alusivo al cloruro de cromilo y la sílice.

REACTIVOS SOPORTADOS

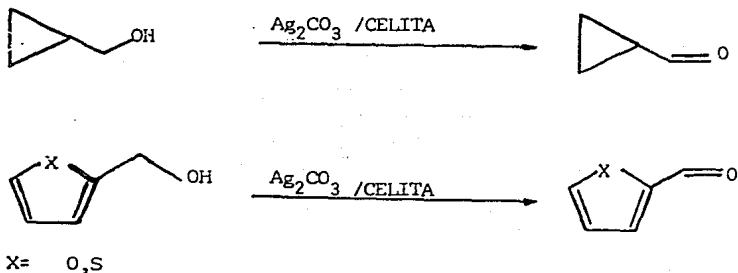
La literatura química¹ alusiva al uso de los reactivos soportados es amplia, siendo muy notorio el gran número de soportes, sustratos y reactivos utilizados; en la tabla No 1 se muestran algunas entidades de este tipo.

TABLA No 1

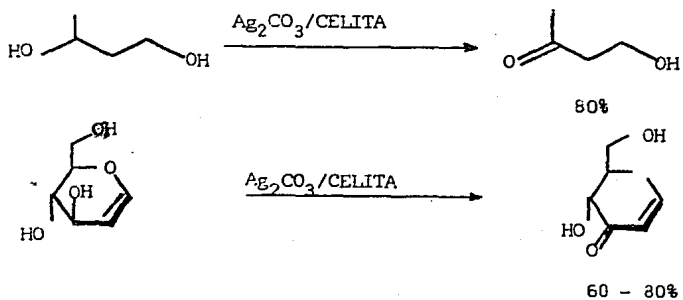
SOPORTES	REACTIVOS	SUSTRATOS
Celita	Ag_2CO_3	Alcoholes
Sílica	O_3	Fenoles
Alúmina	$CrO_3.Py$	Aminas
Grafito	MeONa	Oléfinas
Carbón activado	CrO_2Cl_2	Oxiranos
Montmorillonita K-10	MnO_2	Aldehídos

1.- Dentro de estos sistemas de reactivos soportados resalta particularmente el Ag_2CO_3 /Celita (Reactivo de Fetizon²), el cual se ha utilizado sobre una gran variedad de sustratos dando resultados tales como:

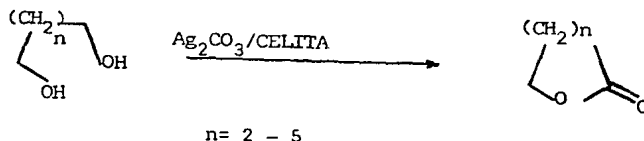
- a) El Ag_2CO_3 /Celita oxida alcoholes a los correspondientes -- compuestos carbonílicos^{3,4} muy en particular a alcoholes -- con grupos funcionales sensibles a los medios ácido y/o básico.



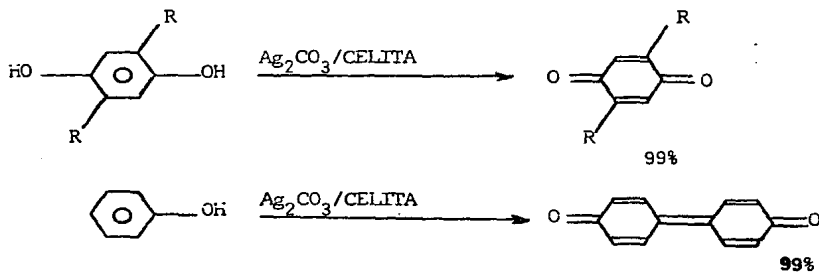
b) Un aspecto muy importante del $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Celita}$ es que oxida con -- diferente rapidez a los distintos tipos de alcoholes; los secundarios se oxidan más fácilmente que los primarios⁵ y de igual -- manera los alcoholes bencílicos y alílicos⁶ también son rápidamente oxidados a la correspondiente entidad carbonílica.



- c) Dentro de las reacciones más valiosas del reactivo de Fetizon está la oxidación de α, ω -dioles para dar lactonas⁷, vía formación y oxidación del lactol correspondiente:

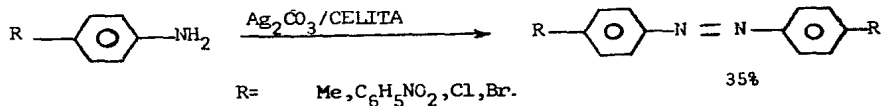


- d) El sistema $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Celita}$ ha mostrado ser un extraordinario reactivo para la oxidación de hidroquinonas a quinonas y de la misma manera para la oxidación copulativa de fenoles⁸:

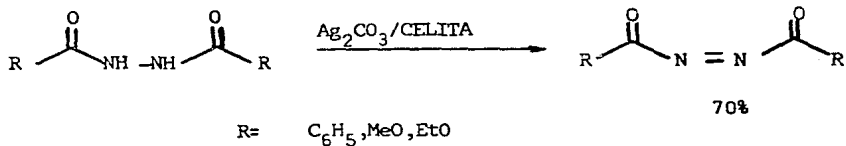


- e) La oxidación con $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Celita}$ de aminas y otras entidades nitrogenadas^{9,10} da resultados ampliamente predecibles y comparables a aquellos obtenidos con agentes oxidantes de un "solo electrón". Así por ejemplo:

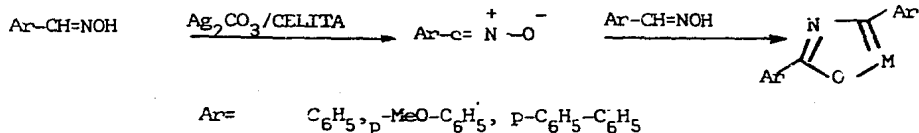
i) Las anilinas dan arilazocompuestos:



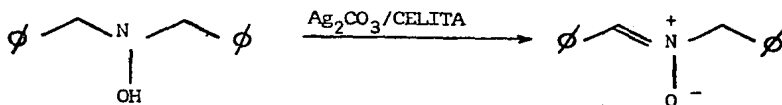
ii) Las hidrazinas generan el correspondiente azocompuesto:



iii) Las arilaloximas forman oxadiazoles:

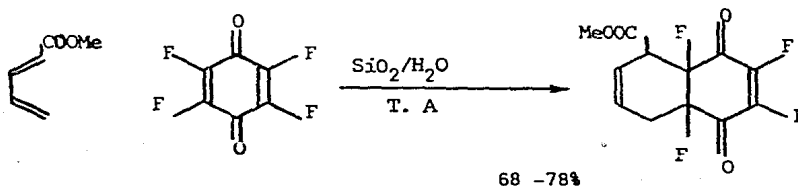


iv) Las hidroxilaminas producen nitronas:

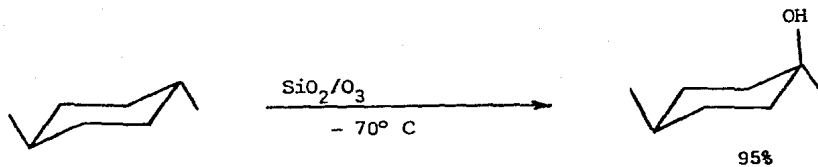


2.- Además del reactivo de Fetizon existen otros sistemas de reactivo-soporte, tal como se indicó en la tabla No 1. A continuación se presenta un vasto número de ejemplos de reactivos soportados, tratando de resaltar en cada uno de ellos su utilidad sintética.

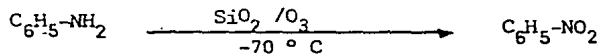
a) $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ¹¹. Este sistema implica de alguna manera la presencia de hidratos de silicio o ácidos silícicos los cuales - deben considerarse parte del reactivo soportado. Este es - responsable de reacciones tales como la de Diels y Alder - que se muestra a continuación:



b) O_3/SiO_2 . El ozono reacciona lentamente con hidrocarburos saturados para formar preferentemente alcoholes de tipo -- terciario. Sin embargo este proceso se ha utilizado poco -- debido a la baja solubilidad del ozono en los disolventes orgánicos comunes. Por otro lado, aprovechando la amplia -- tendencia a ser soportado por la sílice a muy bajas tempera -- turas (-70°C) se ha aprovechado dicho sistema para efectuar tales hidroxilaciones ¹², con excelentes resultados.

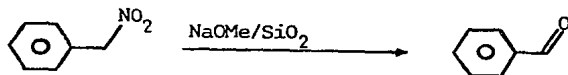


Este sistema ha sido utilizado para oxidar aminas ¹³, al correspondiente nitro compuesto obteniéndose rendimientos moderados.



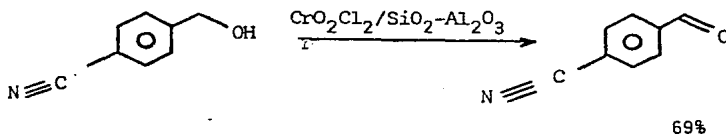
66%

c) $\text{NaOMe}/\text{SiO}_2$ ¹⁴. Este sistema es un medio ideal para efectuar la oxidación de Nef, con excelentes rendimientos de las entidades carbonílicas.

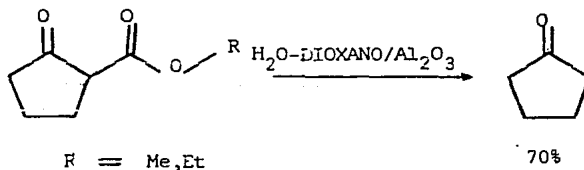


81%

- d) $\text{CrO}_2\text{Cl}_2/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ¹⁵. Filippo y Chern demostraron que el sistema aquí presentado es un reactivo mucho más selectivo para la oxidación de alcoholes que el mismo cloruro de cromilo en solución.



- e) $\text{H}_2\text{O-Dioxano/Al}_2\text{O}_3$ ¹⁶. Con este sistema Grene, et. al., desarrollaron un proceso de descarboxialquilación de β -Ceto ésteres, haciéndose notorio que los ésteres etílicos reaccionan más lentamente que los ésteres metílicos



- f) $\text{R-YH/Al}_2\text{O}_3$ ^{17,18}. El presente sistema implica alcoholes, tioles, aminas o ácido acético soportado en alúmina. Dichos sistemas se han utilizado para la apertura de anillos de oxirano. Desde el punto de vista sintético los resultados más significativos son los descritos por Posner y sus colaboradores. Algunos de los resultados se presentan en las tablas 3 y 4.

TABLE No. 3
 APERTURA DE OXIRANOS CON EL SISTEMA $R-YH/Al_2O_3$ ¹⁷

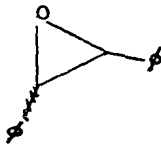
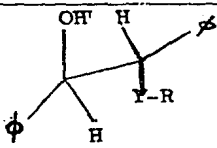
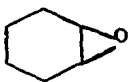
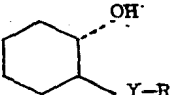
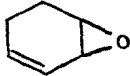
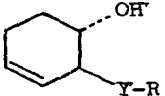
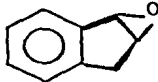
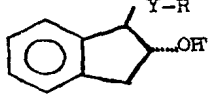
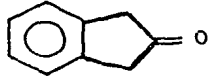
OXIRANO	NUCLEOFILO (R-YH)	PRODUCTO	RENDIMIENTO %
	MeOH EtSH $n-C_4H_9-NH_2$ AcOH		74 69 47 59
	MeOH $C_6H_5CH_2OH$ EtSH $n-C_4H_9-NH_2$ $C_6H_5-NH_2$ AcOH		66 47 78 73 69 74

TABLE No. 4
 APERTURA DE OXIRANOS ASIMETRICOS CON EL SISTEMA $R-YH/Al_2O_3$ ¹⁸


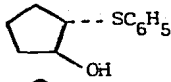
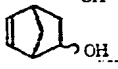
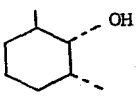
OXIRANO	NUCLEOFILO (R-YH)	PRODUCTO	RENDIMIENTO %
	$CH_2=CH-CH_2OH$ $n-C_4H_9-NH_2$ AcOH		67 75 53
	MeOH $n-C_4H_9-NH_2$ AcOH		97 95
			

g) Cloral/ Al_2O_3 ^{19,21}. Este sistema fue inicialmente estudiado por Posner para efectuar oxidaciones de alcoholes, incluyendo sistemas tensionados como el ciclobutanol; también algunos muy impedidos estéricamente y algunos alcoholes con grupos funcionales - relativamente fáciles de oxidar.

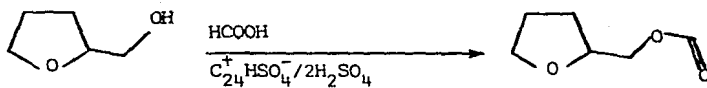
Algunos ejemplos se presentan en la Tabla No 5

TABLA No. 5

OXIDACION DE ALCOHOLES CON CLORAL/ Al_2O_3

SUSTRATO	% DE COMPUESTO CARBONILICO	REF.
	99	19
	65	20
	80	21
	69	21

- h) $C_{24}H_{50}O_4^+ / 2H_2SO_4$ ²². Por electrólisis de ácido sulfúrico al 98% utilizando grafito como ánodo, se obtienen cristales de color azul intenso que pertenecen al sistema aquí presentado. Dicho reactivo es un excelente catalizador para procesos de esterificación a temperatura ambiente.



98%

CLORURO DE CROMILO

ANTECEDENTES:

Las sustancias designadas como compuestos de cromilo, son conocidas -- desde hace 150 años. Su reactividad ha sido la inspiración de numerosas investigaciones. En 1955 ²³ se reportó la disponibilidad del cloruro de cromilo como un artículo de comercio y la atención se enfocó sobre este grupo de compuestos y de sus propiedades químicas y físicas.

DEFINICION Y NOMENCLATURA:

El término "compuesto de cromilo" ²⁴, es limitado a los compuestos de fórmula general CrO_2X_2 , donde X es un radical univalente ácido. Los compuestos de cromilo generalmente son líquidos volátiles con características no polares. Los editores de Chemical Abstracts e Inorganic Synthesis ²⁵ prefieren la nomenclatura "cromilo" para este tipo de compuestos.

CARACTERISTICAS GENERALES DE LOS COMPUESTOS DE CROMILO:

Físicamente los compuestos de cromilo son materiales volátiles, pero tienen una amplia diferencia de volatilidad entre ellos. El más volátil es el fluoruro que sublima a presión atmosférica a 29.6°C ²⁶. El cloruro de cromilo tiene una presión de vapor parecida a la del agua, pero permanece líquido a -96.5°C ²⁷. El nitrato es ligeramente volátil, permanece líquido a -25°C y se descompone a 135°C ²⁴. Como líquidos, son móviles de color rojo oscuro y miscibles con disolventes clorados. El cloruro de cromilo no conduce la electricidad ²⁸ y presumiblemente los otros compuestos también. El cloruro y fluoruro son estables almacenados adecuadamente, el nitrato se descompone lentamente.

Químicamente son fácilmente hidrolizados a CrO_3 y el ácido respectivo. - La velocidad de hidrólisis depende de la solubilidad y la temperatura; - el cloruro de cromilo es hidrolizado lentamente en agua fría, mientras - que el fluoruro y nitrato son más polares y son rápidamente hidrolizados.

Otra reacción importante es su propiedad de oxidación.

PROPIEDADES FISICAS DEL CLORURO DE CROMILO:

Las propiedades del cloruro de cromilo son:

Indice de refracción con luz de litio a 25°C	1.64 ²⁴
Constante dieléctrica	2.6 ³²
Tensión superficial	37.2 dinas ²⁴
Viscosidad a 20°C	0.00912 poises ³¹
Punto de ebullición	116.7°C y 115.7°C ³⁰
Punto de fusión	-96.5°C ²⁷
Densidad a 21°C	1.92 g/ml ²⁹

Como disolvente disuelve muchos sólidos y líquidos halógenados²⁴ como: - tetracloruro de carbono, s-tetracloroetano y p-diclorobenceno. También es miscible con halógenos covalentes como cloruro estánico. Hidrocarburos y materiales oxigenados como benceno, hexano y ácido acético pueden mezclarse con cloruro de cromilo, las soluciones son inestables porque - reaccionan violentamente entre estos compuestos.

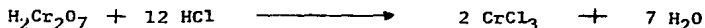
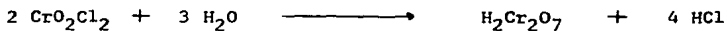
PROPIEDADES QUIMICAS:

El cloruro de cromilo de pureza técnica (98% , más pequeñas cantidades de cloro, trióxido de azufre y CrO_3)²⁴ es enteramente estable por un período indefinido cuando es almacenado en envases de acero inoxidable o aluminio. En envases de vidrio es estable si es protegido de la luz; cuando es expuesto a ésta, depósita un material semisólido negro sobre el vidrio y aparece cloro en la fase de vapor. Esto fue observado por Etard³³ - quien postuló la siguiente reacción

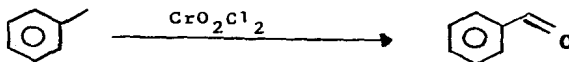


El cloruro de cromilo es estable a 180°C ²⁴. Arriba de esta temperatura da un producto de descomposición oscuro, la reacción aparentemente es - igual a la descomposición fotoquímica.³⁴

Todos los compuestos de cromilo sufren hidrólisis, formando ácido crómico y el ácido del grupo negativo. Estas reacciones son exotérmicas y ocurren lentamente en agua fría debido a que son insolubles en ésta. Esto ocurre particularmente con el cloruro de cromilo, ya que es el menos polar; el - nitrato y fluoruro de cromilo son rápidamente hidrolizados³⁵. En el caso de cloruro de cromilo la reacción de hidrólisis es la siguiente:



La reacción de oxidación más importante en la química orgánica es la reacción de Etard ³⁷, en la cual un compuesto de cromilo, en un disolvente inerte, se combina con un compuesto orgánico para formar un compuesto de adición, el cual es hidrolizado, produciendo generalmente aldehídos o cetonas. La reacción puede ser complicada por reacciones secundarias como la clorinación en el caso de cloruro de cromilo. El ejemplo típico es la formación de benzaldehído a partir de tolueno.



S I L I C E

38-42
ESTRUCTURA : El silicio comparte con los otros elementos del grupo IV la propiedad de formación de un óxido de fórmula MO_2 . Estos óxidos - muestran propiedades ácidas, como en los casos de CO_2 y SiO_2 . El carácter básico es más pronunciado para los miembros pesados del mismo grupo.

La unidad básica estructural de las principales formas de la sílice y los silicatos es un arreglo tetraédrico de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central de silicio. El tetraedro SiO_4 puede estar unido - para formar las bases de una clasificación estructural de los silicatos y de la sílice misma.

Cinco tipos de estructuras son descritas a continuación:

- a) Estructuras que contienen tetraedros discretos SiO_4 . Estos aniones moleculares, llamados silicatos, ortosilicatos o iones tetraoxisilicatos (IV), son dados en el mineral Olivino (cierta especie de peridoto de color verde oliva, común en los basaltos) $(Mg,Fe)_2SiO_4$ y - zirconio ($ZrSiO_4$).
- b) Estructuras conteniendo poliedros discretos $Si_2O_7^{6-}$. Estos aniones de disilicatos (llamados formalmente piroxilicatos), dos tetraedros SiO_4 comparten un lado simple, THORTVEITITA ($Sc_2Si_2O_7$), y una - serie de disilicatos de los elementos de 4 f (Lantanidos), $M_2Si_2O_7$, son ejemplos de este tipo de silicatos relativamente raros.

- c) Estructuras compuestas de tetraedros compartiendo dos átomos de oxígeno dando aniones superiores o aniones discretos cíclicos tales como ciclotrisilicato ($\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$), como bentonita ($\text{Ba Ti Si}_3\text{O}_9$) o $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ como en berilio. Alternativamente, estructuras de cadena simple pueden ser formadas como en piroxenos.
- d) Estructuras de doble cadena en la cual el tetraedro SiO_4 es topológicamente inequivalentes en el sentido de que alguno de los átomos de silicio es compartido y alguno de los átomos de oxígeno es compartido. Esto es considerado como origen de la unión lateral de cadenas simples como en los anfíboles (silicato de magnesia de color verde o negro y brillo anacarado), en la cual la unidad repetitiva es $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$. La composición de las dobles cadenas dependen de la configuración espacial de las correspondientes cadenas simples.
- e) Estructuras laminares en la cual tres átomos de oxígeno de cada tetraedro SiO_4 son compartidos. Una estructura laminar consiste de anillos unidos formados por seis tetraedros y es característico de las micas. Una estructura laminar diferente conteniendo anillos de cuatro y ocho miembros es dada en el mineral APOPHYLLITE.

Las estructuras en la cual el tetraedro SiO_4 comparte los cuatro átomos de oxígeno conduce a las principales formas de la sílice. La sustitución de algunos átomos de silicio por aluminio da una estructura

cargada negativamente, en la cual los iones positivos son acomodados en los huecos de la estructura. Ejemplos de estas estructuras se incluyen en los feldespatos, zeolitas y ultramarinos.

PROPIEDADES 43-51. A temperaturas ordinarias la sílice es químicamente resistente a muchos reactivos comunes. Sufre una variedad de transformaciones químicas bajo condiciones apropiadas, particularmente a temperaturas altas o cuando escapan de la reacción productos volátiles. La reactividad es fuertemente dependiente de la forma, pretratamiento y estado de subdivisión de la muestra investigada. La sílice amorfa finamente dividida es más reactiva que la sílice cristalina bruta. La reactividad de la sílice amorfa de alta área de superficie, es debido a los grupos hidroxilos (silanol) superficiales. Los grupos silanol presentes en la superficie de cualquier tipo de sílice ejercen influencia como sitios activos. Los ácidos acuosos comunes no atacan a la sílice, excepto el ácido fluorhídrico, el cual forma aniones de fluorosilicatos (SiF_6^{2-}). La solubilidad de las diferentes formas de la sílice con el ácido fluorhídrico decrece al aumentar la densidad.

El ácido fosfórico ataca a la sílice vítrea a temperatura elevada formando un silicofosfato cristalino. La solubilidad de la sílice es mayor en ácido fosfórico diluido que en ácido fosfórico concentrado. El cuarzo y la sílice vítrea son ligeramente atacados por álcalis acuosos en un rango de temperatura.

La sílice es reducida a silicio con hidrógeno, carbono y una variedad de elementos metálicos. La reducción de sílice con carbono es importante en la preparación de carburo de silicio. Otros elementos que reducen a la sílice son: litio, sodio, calcio, magnesio, aluminio, manganeso, fierro, niobio, uranio, lantano y cerio.

De los halógenos, sólo el fluoruro ataca a la sílice fácilmente formando SiF_4 y O_2 . Otros halógenos que reaccionan con la sílice son dados a continuación:

<u>COMPUETO HALOGENADO</u>	<u>PRODUCTOS</u>
HF	SiF_4
FNO	SiF_4 , N_2O_3
SeOF_2	SiF_4 , SeO_3
BrF_3	SiF_4 , O_2 , Br_2
BF_3	SiF_4 , $(\text{BOF})_3$
	SiF_4 , $(\text{SiOF})_n$ cíclico, $(\text{BOF})_3$
	B_2OF_4 , F_2BOSiF_3
CF_3	SiF_4 , CO, CO_2
BCl_3 , S_2Cl_2 , PCl_3	SiCl_4

El carácter ácido de la sílice muestra que reacciona con un gran número de óxidos básicos para formar silicatos. Reacciones similares ocurre con un número de nitratos y sulfatos.

Las reacciones con compuestos orgánicos y organometálicos resulta en compuestos que contienen enlaces Si-C y Si-O. La reacción de la sílice con reactivos de Grignard (aril o alquil), seguida por la hidrólisis, da un organociclosiloxano. Otros estudios indican que el rompimiento de la sílice, por ejemplo molienda, produce sitios activos que reaccionan con alcoholes para formar ésteres superficiales y con oléfinas para producir enlaces de especies oligomerizadas. Un aspecto importante de la química de la sílice es el sistema SILICE-AGUA. La interacción de las formas - variadas con agua tiene importancia geológica y es aplicada a ingeniería en la producción de cristales de cuarzo sintéticos por procesos hidrotérmicos y en la preparación comercial de silicatos solubles, sílice coloidal y gel de sílice.

FORMAS DE LA SILICE. Existe una variedad de formas de la sílice las cuales son dadas a continuación: 52-55

- | | |
|----------------------------|------------------|
| a) Sílice microcristalinas | i) Gel de sílice |
| b) Sílice no cristalinas | j) Cuarzo |
| c) Sílice cristalina | k) Tridimita |
| d) Sílice precipitadas | l) Sílice W |
| e) Sílice gaseosa | m) Cristobalita |
| f) Sílice vítrea | n) Kaetita |
| g) Sílice amorfa | ñ) Coesita |
| h) Sílice coloidal | o) Stishovite |

Estas formas están contenidas en tres grupos:

- 1.- Cuarzo
- 2.- Sílice vítrea
- 3.- Sílice amorfa

La gel de sílice pertenece al grupo de la sílice amorfa.

USOS. La sílice es el material básico para la industria del vidrio. La estructura de la sílice vítrea forma la base de las composiciones de vidrio comercial, cuyas propiedades son modificadas por la adición de otros óxidos de metales; la sílice es el principal constituyente de la cerámica. En la tecnología espacial, la sílice fundida fue usada en las

ventanas del barco espacial APOLO y en la protección térmica de la lanzadera espacial del COLUMBIA.

El cuarzo tiene propiedades piezoeléctricas; el cuarzo sintético es usado para control de frecuencias en osciladores eléctricos y filtros, y en la transmisión electromecánica.

La sílice vítrea, por su resistencia química y térmica, es usada en material de vidrio de laboratorio y envolturas de lamparas. Las fibras de la sílice son usadas en instrumentos de precisión, por ejemplo, balanzas y aparatos de expansión térmica. Las películas de la sílice vítrea son usadas en componentes dieléctricos de superficies integradas. Por su transparencia óptica en la región ultravioleta es usada como prismas, celdas, ventanas y otros componentes ópticos. Su baja expansión térmica ha hecho a la sílice vítrea un material para espejos de telescopios astronómicos.

SILICE AMORFA: La palabra amorfa denota la falta de estructura cristalina. La sílice, SiO_2 , puede ser hidratada (14%) ó anhidra. La unión química de la sílice amorfa es de varios tipos: siloxano ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$), silanol ($-\text{Si}-\text{O}-\text{H}$), y en la superficie silano ($-\text{Si}-\text{H}$) o silicio orgánico ($-\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ ó $-\text{Si}-\text{CO}-\text{R}$).

La sílice amorfa se divide en tres categorías:

- a) Sílice vítrea o vidrio, hecha por la fusión de cuarzo.
- b) Sílice M, hecha por irradiación de sílice amorfa o cristalina. La sílice M es una forma densa térmicamente inestable y se convierte en cuarzo a 930°C después de 16 horas
- c) Sílice microamorfa, incluye soles, geles, polvos y vidrios porosos, son compuestos de partículas primarias fundamentales o unidades estructurales de menor de 1 mm de diámetro. Estas sílices tienen una alta área de superficie, generalmente mayor de $3 \text{ m}^2/\text{g}$

Las sílices formadas en solución acuosa ocurren como soles, geles o -- partículas. Un gel tiene una estructura tridimensional.

Las sílices coloidales son usadas como refuerzos en empastados; modifica -- dor de ceras, fibras, refuerzos de polímeros, pulidor y como agente de viscosidad.

La gel de sílice es clasificada en tres tipos:

1.- GEL DE DENSIDAD REGULAR. Por gelación en medio ácido se obtienen partículas muy pequeñas con alta área de superficie ($750-800 \text{ m}^2/\text{g}$) El promedio del diámetro de poro es de 2.2-2.6 mm; el volumen de poro es de 0.37-0.4 ml/g; tiene cerca del 6% en peso de agua -- como grupos hidroxilados superficiales, lo cual imparte una alta -- capacidad para la adsorción de agua y moléculas polares. Exhibe -- alta selectividad por moléculas polares y un gran porcentaje de -- poros pequeños.

2.- GEL DE DENSIDAD INTERMEDIA. Tiene baja área de superficie --- ($300-350 \text{ m}^2/\text{g}$) pero un gran volumen de poro (0.9-1.0 ml/g). El -- promedio de tamaño de poro es de 12-16 milímetros de diámetro, las partículas son grandes más que las del gel de densidad regular. -- Tiene alta capacidad de adsorción de agua y alta humedad. Es -- usado como polvo de partícula fina.

3.- GEL DE DENSIDAD BAJA. (algunos aerosoles). Tiene baja área de -- superficie ($100-300 \text{ m}^2/\text{g}$), promedio alto de diámetro de poro -- (18-22 milímetros) y un gran volumen de poro (1.4-2.0 ml/g). Es -- preparado como polvo muy fino de extremadamente baja densidad, la contracción del gel durante el secado es mínima.

PROPIEDADES. La gel de sílice es una red coherente, rígida y continua de tres dimensiones, de partículas esféricas. Los geles y polvos pueden -- ser caracterizados por la densidad, tamaño, distribución y unión ó fuerza de agregado.

Cuando la sílice es usada como adsorbente, la estructura del poro determina la capacidad de adsorción del gel. Los poros son caracterizados por áreas de superficie específico, (volumen de poros totales por gramo sólido), promedio de diámetro de poro, distribución de tamaño de poro y el grado en el cual la entrada para grandes poros es restringida por poros pequeños. La naturaleza de la superficie puede ser determinada por medición de adsorción de calor de nitrógeno, adsorción de color, adsorción infrarrojo o análisis químico.

USOS 56-59. La gel de sílice es usada como desecante, adsorbente, base de un catalizador; para aumentar la viscosidad y tixotropia, para efectos ópticos y surfactante; como fuente de sílice reactiva; para empaque de columnas cromatográficas, como agente de antiagrietamiento y como cubierta de papel.

PARTE EXPERIMENTAL

La pureza de los productos y el desarrollo de las reacciones se determinaron por cromatografía en placa fina utilizando cromatoplasmas de sílica gel F-54, usando como reveladores sulfato cérico al 1% en ácido sulfúrico 2N y/o vapores de yodo.

Las cromatografías en columna se realizaron con gel de sílice de tamaño de partícula de 0.2-0.5 milímetros (35-70 mallas), utilizando como eluyente diferentes proporciones del sistema acetato de etilo - hexano.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Jones. Todos los productos fueron caracterizados por sus correspondientes espectros de masas y su espectroscopia infrarroja utilizándose respectivamente un Espectrometro de Masas Hitachi Perkin-Elmer RMU7H, y un Espectrofotometro Varian modelo 337, utilizando como disolvente cloroformo y bromuro de potasio si la técnica utilizada fue pastilla. Es conveniente mencionar que debido a la simplicidad de los productos a la gran cantidad de los mismos no se consideró adecuado anexar la espectroscopia correspondiente.

PREPARACION DE CLORURO DE CROMILO. Una solución de 150 g de trióxido de cromo IV en 100 ml de agua se colocan en un matraz de tres bocas provisto de: Un embudo de separación, un agitador magnético y un tubo para eliminar vapores. A esta solución se le adicionan 330 ml de ácido clorhídrico a través del embudo de separación enfriando la solución a 0°C, enseguida se adicionan 450 ml de ácido sulfúrico regulándose de tal manera que la temperatura de reacción no pase de 15-20°C. Cuando todo el ácido sulfúrico se ha adicionado la mezcla de reacción se transfiere a un embudo de separación y se deja en reposo.

En el momento que se hayan separado dos capas, la capa inferior (cloruro de cromilo) se vierte dentro de un matraz para su posterior destilación; la fracción que se destila entre 115-116 C a 735 mm Hg es cloruro de

cromilo, la cual posteriormente se disuelve en tetracloruro de carbono para tener una solución de 3.3×10^{-3} M

CLORURO DE CROMILO SOPORTADO EN SILICE. A una solución de 70 ml de cloruro de cromilo en tetracloruro de carbono (3.3×10^{-3} M) se agregan 100 g de sílice Merck-60 para cromatografía en columna (35-70 mallas) (0.2-0.5 mm de tamaño de partícula). Se agita la mezcla hasta que la sílice adsorba el máximo de oxidante, el excedente se elimina por evaporación a presión reducida. El reactivo se lava varias veces con benceno anhidro y se seca, este soporte así preparado tiene una concentración aproximada de 3.3×10^{-5} moles de cloruro de cromilo por gramo de sílice.

PREPARACION DE OXIMAS

A) OXIMAS NO ACETILADAS⁶⁰.

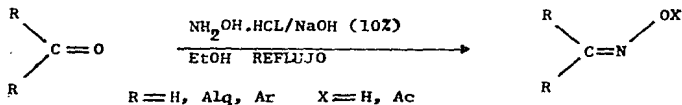
- i) 20 g de clorhidrato de hidroxilamina se disuelven en 120 ml de agua, se añaden 10 ml de solución de hidróxido de sodio al 10% , y 8 g de aldehído o cetona. Si el compuesto es insoluble en agua se añade a la mezcla el etanol necesario para obtener una solución transparente. La mezcla se calienta en baño de vapor de 20 a 30 minutos, enseguida se enfría a temperatura ambiente o en baño de hielo. Los cristales se filtran y se recrystalizan con agua ó metanol/agua ó metanol.
- ii) Una mezcla de 8 g de aldehído o cetona, 8 g de clorhidrato de hidroxilamina, 40 ml de piridina anhidra y 40 ml de etanol absoluto se calienta a reflujo durante dos horas en baño de vapor. Los disolventes se eliminan con corriente de aire dentro de una campana; el residuo se tritura con 40 ml de agua helada y se filtra, la oxima se recrystaliza con metanol ó etanol/agua ó etanol.

B) OXIMAS ACETILADAS ⁶¹.

La oxima pura se disuelve en un peso equivalente de anhídrido acético (en algunos casos se agregan unas gotas de ácido clorhídrico concentrado). La solución se calienta ligeramente en baño de vapor, enseguida se deja a temperatura ambiente por 5 ó 10 minutos, se añade suficiente hielo y solución saturada de carbonato de sodio, el precipitado obtenido se filtra lavándose varias veces con agua fría hasta que el olor del anhídrido acético desaparece. El producto se recristaliza con metanol. (Tabla Exp. No 1)

DESOXIMACION OXIDATIVA CON $\text{CrO}_2\text{Cl}_2/\text{SiO}_2$. Se mezclan 10 g de cloruro de cromilo soportado en sílice con 75 ml de benceno anhidro con agitación constante. A esta suspensión se le adicionan 1.2 g de oxima previamente disuelta en 25 ml de benceno anhidro, la mezcla se calienta a reflujo. El desarrollo de la reacción se lleva a cabo por cromatografía en capa fina; en el momento que toda la oxima reacciona. La mezcla de reacción se filtra, lavándose el sólido primero con benceno y después con acetona con el propósito de extraer el producto que pudiera quedar soportado en la sílice. Se juntan las fracciones procediéndose a la evaporación de los disolventes y la purificación del producto por medio de destilación, recristalización y/o cromatografía en columna (Tabla Exp. No 2).

TABLA EXPERIMENTAL No 1
FORMACION DE OXIMAS

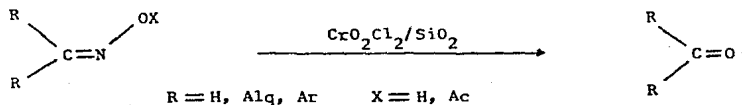


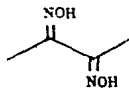
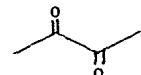
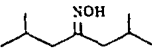
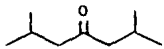
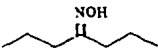
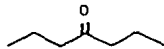


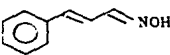
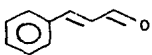
SUSTRATO CARBONILICO	O X I M A			
	ESTRUCTURA	RENDIMIENTO %	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (cm^{-1})	ESPECTROMETRIA DE MASAS (m/z)
		80	3000-3410 (OH) 1648 (C=N)	116 M ⁺ 99 M ⁺ -17
		85	3000-3400 (OH) 1650 (C=N)	157 M ⁺ 140 M ⁺ -17 142 M ⁺ -15
		90	3000-3400 (OH) 1650 (C=N)	129 M ⁺ 112 M ⁺ -17 114 M ⁺ -15
		60	3100-3480 (OH) 1650 (C=N)	113 M ⁺ P.B. 98 M ⁺ -15 96 M ⁺ -17
		*	*	*

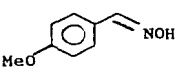
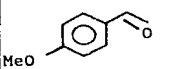
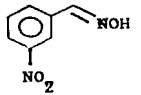
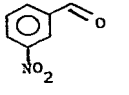
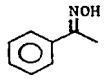
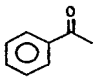
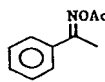
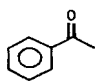
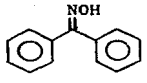
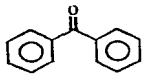
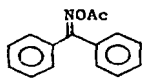
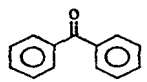
* ESTA OXIMA SE CONSIGUIO EN EL LABORATORIO DE QUIMICA ORGANICA DE LA FES-C UNAM

		81	3100-3500 (OH) 1655 (C=N)	151 M ⁺ 134 M ⁺ -17 116 M ⁺ -35
		63	3100-3450 (OH) 1650 (C=N)	166 M ⁺ 149 M ⁺ -17 150 M ⁺ -16 136 M ⁺ -30
		75	3100-3500 (OH) 1650 (C=N)	135 M ⁺ 120 M ⁺ -15 116 M ⁺ -17 77 P.B.
		70	1750 (C=O) 1625 (C=N)	177 M ⁺ 135 M ⁺ -42 118 P.B. 77 43 (Ac)
		78.7	3150-3500 (OH) 1642 (C=N)	197 M ⁺ 180 M ⁺ -17 77 P.B.
		70	1760 (C=O) 1640 (C=N)	239 M ⁺ 197 M ⁺ -42 180 77 43 (Ac) P.B.

TABLA EXPERIMENTAL No 2
DESOXIMACION OXIDATIVA CON CLORURO DE CROMILO SOPORTADO EN SILICE



OXIMA	ESTRUCTURA	ALDEHIDO, CETONA O HIDRAZONA			
		RENDIMIENTO %	TIEMPO HRS	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (cm^{-1})	ESPECTROMETRIA DE MASAS (m/z)
		70	8	1550 (N→O) 1615 (N=O) 1645 (C=N)	223 M ⁺ /2
		75	4	1640 (C=O)	142 M ⁺ 85 M ⁺ -57
		80	4	1645 (C=O)	114 M ⁺ 71 M ⁺ -43
		70	2	1715 (C=O)	98 M ⁺ 55 P.B.
		55	5	1620 (C=C) 1675 (C=O)	132 M ⁺ 131 M ⁺ -1 77 91 P.B.

		70.	2.5	1625 (C=O)	136 M ⁺ 135 M ⁺ - 1 105 M ⁺ - 31
		70.	6	1630 (C=O)	151 M ⁺ 150 M ⁺ - 1 121 M ⁺ - 30
		75	3	1655 (C=O)	120 M ⁺ 105 P.B. 77
		20.	12	1655 (C=O)	120 M ⁺ 105 P.B. 77
		75.	4	1690 (C=O)	182 M ⁺ 105 P.B. 77
		20	20	1690 (C=O)	182 M ⁺ 105 P.B. 77

D I S C U S I O N

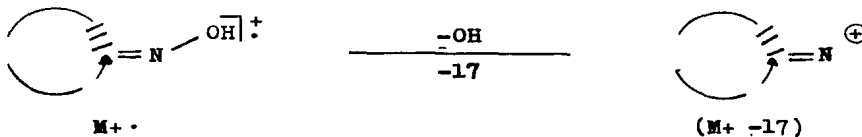
FORMACION DE SUSTRATOS (OXIMAS) .

El análisis de la correspondiente Espectroscopia Infrarroja de las oximas muestra las siguientes bandas:

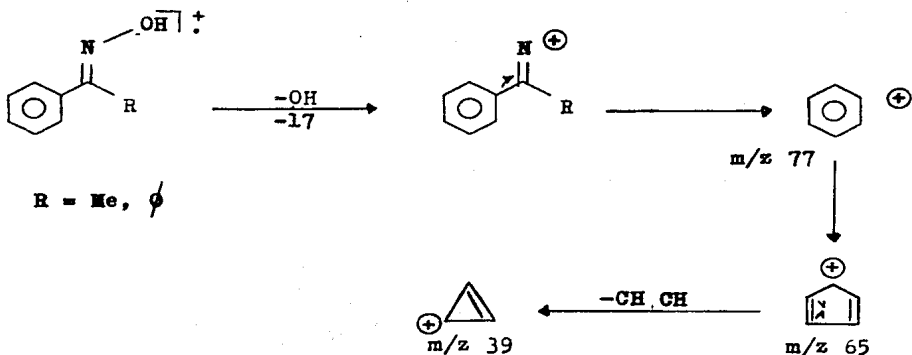
- De 3600 a 3570 cm^{-1} debido al estiramiento -OH.
- De 1680 a 1625 cm^{-1} valor para el estiramiento de $\text{C}=\text{N}$ de intensidad variable, posición influenciada por tensión del anillo. Las aromáticas pueden ser desviadas hasta 1615 cm^{-1} .
- 1300 cm^{-1} , por la deformación del grupo -OH.
- De 960 a 930 cm^{-1} , por el estiramiento de $\text{N}-\text{O}$.
- De 1750 a 1760 cm^{-1} , al estiramiento $-\text{C}=\text{O}$ en el caso de los acetatos de oximas.

Los datos de Espectrometría de Masas son congruentes con las entidades -- trabajadas como sustratos para la desoximación oxidativa.

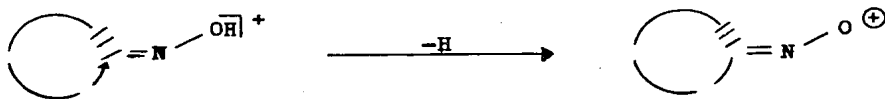
- Todas las oximas a partir del ion molecular respectivo muestran una pérdida del grupo hidróxilo de acuerdo al patrón de fragmentación.



- b) En el caso de oximas con carácter aromático todas ellas presentan la fragmentación típica de derivados bencénicos, de acuerdo al siguiente patrón:

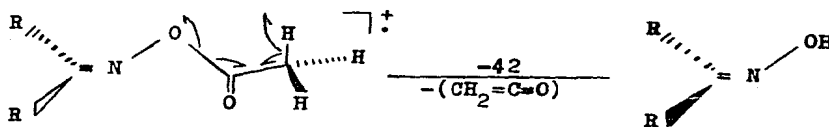


- c) En todas las oximas consideradas, al observar su respectivo espectro de masas, se muestra la pérdida característica de una unidad, la cual implica la formación de un fragmento de poca importancia en cuanto a su abundancia relativa.

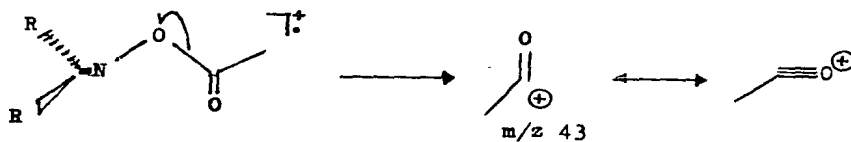


d) Los acetatos de oximas muestran:

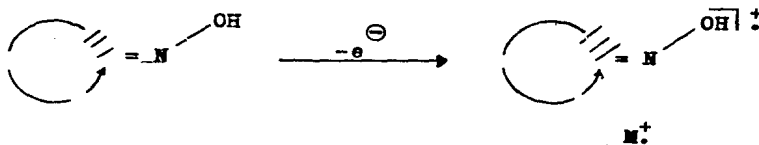
- 1) Diferencia de 42 unidades a partir del ion molecular que implica pérdida de ceteno.



- 2) Presencia del fragmento de m/z 43 característico para acetatos.



e) Finalmente la presencia de la oxima es corroborada por ion molecular.



DESOXIMACION OXIDATIVA :

Analizando la tabla No 2 y otros datos de la parte experimental, puede decirse que se realiza el proceso desoximativo de las entidades químicas utilizadas como sustratos.

1.- Al seguir todas las reacciones por cromatografía en placa fina - comparativa, usando cromatoplasmas de sílice soportadas en aluminio y una serie de sistemas como eluyentes, el r.f (relación entre el trayecto recorrido por la sustancia y el recorrido por el eluyente medido desde el punto de origen) de la entidad orgánica formada - coincide con el compuesto carbonílico esperado.

2.- Análisis por Espectroscopia Infrarroja.

a) Es bastante notoria la presencia de bandas de absorción en la región de $1600-1750 \text{ cm}^{-1}$ característica para el estiramiento $-C=O$.

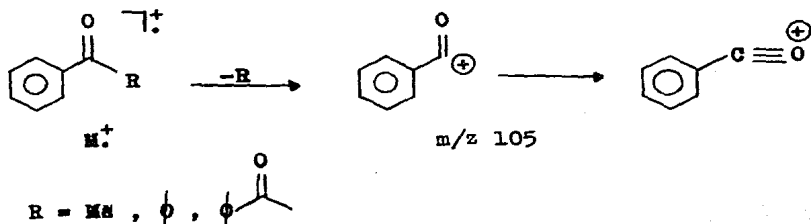
b) Referente a los acetatos de oxima es notoria la ausencia de absorción en $1750-1760 \text{ cm}^{-1}$.

c) La presencia de la butanodiona vía su derivado con la 2,4-dinitrofenilhidrazina se hace manifiesta por las bandas en:

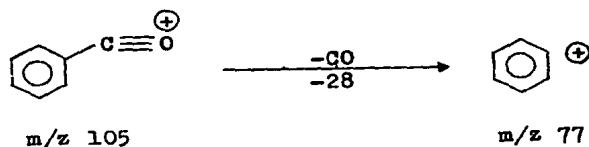
i)	1560 cm^{-1}	N—O
ii)	1615 cm^{-1}	N=O
iii)	1645 cm^{-1}	C=N

3.- Finalmente la espectrometría de masas corrobora la presencia de las entidades carbonílicas como productos del proceso desoximativo.

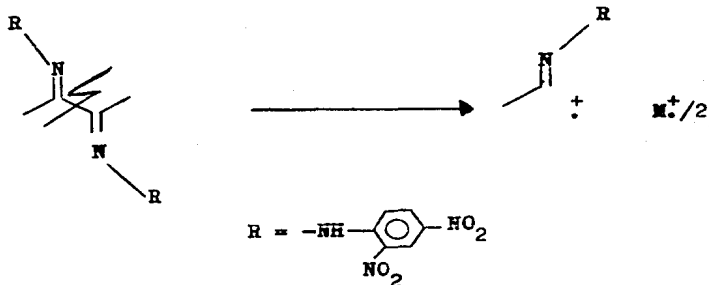
- a) Para todos los aldehídos y cetonas con el grupo fenilo como sustituyente se observa la presencia de un fragmento de m/z 105, formado de acuerdo al siguiente patrón característico para este tipo de compuestos.



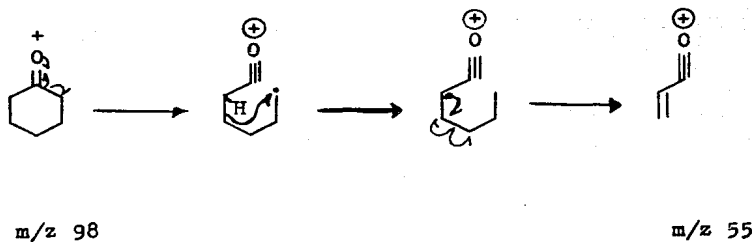
- b) Para las entidades anteriormente mencionadas también se presenta el fragmento m/z 77 muy común para compuestos que soportan un fenilo como radical.



- c) En el caso de la butanodiona se tiene la presencia del fragmento m/z 223 correspondiente a el $M^+ / 2$:

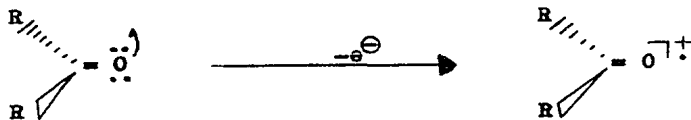


- d) Al analizar el espectro de masas de la ciclohexanona se observa la presencia del fragmento m/z 55 correspondiente al pico base, - el cual se origina según el siguiente mecanismo.



M^+

e) Finalmente la presencia del compuesto carbonílico y por consiguiente la efectividad de la reacción de desoximación es corroborada por el correspondiente - ión molecular (M+).



M+

CONCLUSIONES.

- 1.- Se presenta al sistema $\text{CrO}_2\text{Cl}_2/\text{SiO}_2$ como un reactivo versátil para procesos de desoximación oxidativa.
- 2.- El reactivo $\text{CrO}_2\text{Cl}_2/\text{SiO}_2$ se manifiesta en la literatura como uno de los primeros reactivos soportados para desoximaciones.
- 3.- Los rendimientos obtenidos son altamente competitivos contra aquellos previamente reportados en la literatura.
- 4.- Se recomienda el uso del Cloruro de Cromilo soportado ya que de esta manera se incrementa su estabilidad y en la misma -- manera se facilita su manipulación.

A P E N D I C E

- I) $\text{CrO}_2\text{Cl}_2/\text{SiO}_2$; Cloruro de cromilo adsorbido en sílice.
- II) E. M. : Espectrometría de masas.
- III) BASALTO : Roca volcánica negra o verdosa, muy dura y a veces de estructura prismática.
- IV) PIEZOELECTRICO: Fenómeno eléctrico que se observa en un cuerpo sometido a presión.
- V) PERIDOTO : Silicato verde de magnesia y hierro que se emplea como piedra fina.
- VI) TIXOTROPIA: Licuación de ciertas gelatinas por agitación o acción de ondas ultrasonoras.
- VII) I. R. : Espectroscopia infrarroja.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- A. Mc Killan and D. W. Young, Review on Supported --
Reagents, Synthesis, 404-500 [1979]
- 2.- M. Fetizon, M. Golfier., C. R. Acad. Sci. Ser. C., --
267 [1968]
- 3.- F. J. Kokis et al., J. Org. Chem. 39 523 [1974]
- 4.- M. Fetizon, M. Golfier, J. M. Louis., J. Heterocycl. -
Chem. 13, 525 [1976]
- 5.- M. Fetizon, M. Golfier, J. M. Louis, J. Chem. Soc. -
Chem. Commun. 1102 [1968]
- 6.- J. M. Tronchet, J. Tronchet, A. Birkhauser, Helv. Chim.
Acta., 53 1489 [1970]
- 7.- M. Fetizon, M. Golfier, J. M. Louis, J. Chem. Soc. -
Commun. 1118 [1969]
- 8.- V. Balogh, M. Fetizon, M. Golfier, Angew. Chem. 81 -
423 [1969]; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8 444 [1969]
- 9.- M. Fetizon, M. Golfier, R. M. Icent, I. Papadakis, -
Tetrahedron 31 165 [1975]
- 10.- M. Hedayatullah, J.P. Dechatre, L. Deniville, Tetrahe-
dron Lett. 2039 [1975]
- 11.- M. Hudlicky, J. Org. Chem. 39 3461 [1974]
- 12.- Z. Cohen, E. Keinan, Y. Mazur, T. H. Varkony, J. Org.
Chem. 40 2141 [1975]
- 13.- E. Keinan, Y. Mazur, J. Org. Chem. 42 844 [1977]
- 14.- E. Keinan, Y. Mazur, J. Am. Chem. Soc. 99 3864 [1977]
- 15.- J. S. Filippo, Jr., C. I. Chem, J. Org. Chem. 42 2182
[1977]

- 16.- A. E. Greene, A. Cruz, P. Crabbé, Tetrahedron Lett. -
2707 [1976]
- 17.- G. H. Posner, D. Z. Rogers, J. Am. Chem. Soc. 99 8208
[1977]
- 18.- G.H. Posner, D. Z. Rogers, J. Am. Chem. Soc. 99 8214
[1977]
- 19.- G. H. Posner, M. J. Chapdelaine, Synthesis 555 [1977]
- 20.- G. H. Posner, R. B. Perfetti, A. N. Runquist Tetrahedron
Lett. 3499 [1976]
- 21.- G.H. Posner, M. J. Chapdelaine, Tetrahedron Lett. 3227
[1977]
- 22.- J. Bertin, H. B. Kagan, J. L. Luche, R. Setton, J. Am -
Chem. Soc. 96 8413 [1974]
- 23.- Chemical and Engineering News, Vol. 33, 655 [1955]
- 24.- Chemical Reviews, Vol. 58, 1-61 [1958].
- 25.- Sieler, H.H. : In Inorganic Syntheses, Vol. II, 208-9 -
Mc Graw-Hill Book Co., Inc., N.Y. [1946]
- 26.- Engelbrecht, A., and Grosse, A.V.: J. Am. Chem. Soc. -
74, 5262-4 [1952]
- 27.- Moles, E., and Gomez, L.: Z. Physik. Chem. 80, 513-30 -
[1912]
- 28.- Hittorf, J. W.: Ann. 106, 566 [1859]
- 29.- Thomson, T.: Phil. Mag. [2] 1, 452 [1827]
- 30.- Friend, J.N. [Editor];:A Textbook of Inorganic Chemistry
Vol. VII, Part III, p. 29. Chas. Griffin and Co., London
[1926]
- 31.- Likhacheva, A. I., and Luchinskii, G. P.: J. Gen. Chem.
(U.S.S.R.) 7, 621-2 [1937]
- 32.- Walden, P.: Z. Physik. Chem. 46, 180 [1930]

- 33.-Etard, A.: Ann. Chim. Phys. (5) 22 , 218-86 [1881]
- 34.- Thorpe, T. E.: J. Chem. Soc. 23 , 31 [1870]
- 35.- Dumas, J. B. A.: Ann. Chim. Phys. [2] 31, 435 [1826].
- 36.- Moser, H.: J. Chem. Physik. 42 , 99 [1824]
- 37.- Etard, A.: Compt. Rend. 84 , 127-9 [1877]
- 38.- A. F. Wells, Crystal Chemistry, 4th ed. Oxford University Press, London, 1975, Chapt 23.
- 39.- W. E. Addison, Structural Principles in Inorganic Compound, John Wiley and Sons, Inc., N.Y., [1963] p-141.
- 40.- International Union of Pure and Applied Chemistry [IUPAC] Nomenclature of Inorganic Chemistry, 2nd ed., Butterworths London 1970.
- 41.- A. J. Barry, W. H. Daudt, J. J. Domicone, and J. Gilkey, J. Am. Chem. Soc. 77 , 4228 [1955]
- 42.- W. Noll, Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. 2 , 73 [1963]
- 43.- R. Calès, P. Pascal, and J. Wyart, Nouveau Traite de Chimie Minerale, Vol. 8 , Pt. 2, Masson et Cie, Paris - France , 1965.
- 44.- Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 15 , Pt. B, Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim, FRG, 1959.
- 45.- V. N. Sveshnikova and E. P. Damlova, Zh. Neorg. Khim. - 2, 928 [1957]
- 46.- H. L. Jackson, F. D. Marsh, and E.L. Muettterties, Inorg. Chem. 2, 43 [1963]
- 47.- F. Trombe and M. Foëx, Compt. Rend. 216, 268 [1943]
- 48.- Gre. Pat. 1,028,784 [April 24, 1958], H. Kautsky
- 49.- R. E. Benson and J.E. Castle, J. Phys. Chem. 62 , 840 [1958]
- 50.- R. K. Iler, The Chemistry of Silica, John Wiley and Sons, Inc., N.Y., 1979.
- 51.- W. Stober, Adv. Chem. Ser. 67, 161 [1967]
- 52.- E. M. Levin, C. R. Robin, and H. F. McMurdie, Phase Diagrams for Ceramists, American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1964.

- 53.- R. B. Sosman, The phases of Silica, Rutgers University - Press, New Brunswick, N. J. 1965.
- 54.- N. A. Toropov, V. P. Barzakovskii, I. A. Bondai, and Yu. P. Udalov, Handbook of Phase Diagrams of Silicate Systems, Vol. II, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, Israel, 1972.
- 55.- C. Fondel, Dana's, System of Mineralogy, Vol. 3, John Wiley and Sons, Inc., N. Y., 1962.
- 56.- D. H. Napper and R. J. Hunter, Med. Tech. Publ. Int. - Rev. Sci.: Phys. Chem. Ser. One London 7, 241 [1971]
- 57.- J. A. Hockey, Chem. Ind. London, 57 [1965]
- 58.- R. K. Iler, The Chemistry of Silica, John Wiley and Sons, Inc., N. Y., 1979 p-505-554.
- 59.- A. V. Kiselev, Trans. Faraday Soc. Disc. 52, 14 [1974]
- 60.- Shriner, R.L., Fuson, R. C. y Curtin D. Y. "Identificación Sistemática de Compuestos Orgánicos" 4ta. Edición Ed. Limusa, Wiley, México [1977].
- 61.- a).- Ch. R. Hanser and E. Jordan., J. Am. Chem. Soc., - 57, 2450, [1935].
- b).- R. P. Barnes and A. H. Blatt., J. Am. Chem. Soc., 57, 1330 [1935]