



41
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA
ZED



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

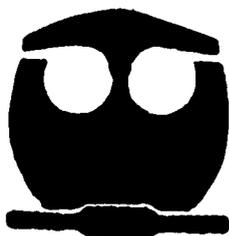
SINTESIS DE OLIGOMEROS CICLICOS DE EPOXIDOS
EMPLEANDO UN MATERIAL TIPO MONTMORILLONITA
MODIFICADA COMO CATALIZADOR.

T E S I S
PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

JORGE PEON PERALTA



MEXICO, DISTRITO FEDERAL,

1995.

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

Con agradecimiento a:

Mi familia y amigos

A los profesores Dr. Armando Cabrera Ortiz y Dr. Manuel Salmón Salazar
por la dirección de este trabajo.

Jurado asignado:

Presidente: Profesora, Elvira Santos Santos.

Vocal: Profesor, Gustavo Alberto Garcia de la Mora.

Secretario: Profesor, Armando Cabrera Ortiz.

1er Suplente: Profesora, Ana Adela Sanchez Mendoza.

2do Suplente: Profesor, Blas Flores Perez.

Sitio donde se realizó el tema:

Instituto de Química, U.N.A.M.

Asesor del tema: Dr. Armando Cabrera Ortiz.

Supervisor técnico: Dr. Manuel Salmón Salazar.

Sustentante: Jorge Peón Peralta.

INDICE

Página:

1.- Introducción	
1.1.-Las Arcillas tipo Montmorillonita como promotores de reacciones químicas.....	4
1.2.-Antecedentes de la reacción y objetivos del trabajo.....	13
2.-Sección Experimental.....	17
3.-Resultados y Discusión	
3.1.-Estudio preliminar con el Oxido de Propileno.....	18
3.2.-La Reacción con diversos sustratos, El efecto de los sustituyentes en el oxirano.....	29
3.3.-El efecto de variar la relación catalizador/sustrato.....	33
3.4.-Evaluación de la desactivación del catalizador.....	34
3.5.-La reacción con Tonsil intercambiado con Li'.....	39
3.6.-Obtención de algunos parámetros cinéticos y termodinámicos de la reacción con óxido de propileno.	
3.6.1.-Determinación de los órdenes de reacción.....	40
3.6.2.-Determinación de las energías de activación.....	47
4.-Conclusiones.....	54
5.-Bibliografía.....	56

1.-INTRODUCCION:

1.1.- LAS ARCILLAS TIPO MONTMORILLONITA COMO PROMOTORES DE REACCIONES QUIMICAS:

En esta tesis se propone y se estudia un método novedoso para promover la formación de oligómeros cíclicos de oxiranos usando una montmorillonita comercial modificada por tratamiento con ácidos como catalizador.

Los minerales conocidos como montmorillonitas o bentonitas, son aluminosilicatos que se clasifican en el grupo de las arcillas y que tienen la capacidad de catalizar una buena cantidad de reacciones químicas. De hecho, estos materiales se emplean cotidianamente con estos fines. Un ejemplo de esto es uno de los métodos industriales más comunes para la obtención de acetato de etilo y que usa una de estas arcillas para promover la reacción entre el acetileno y el ácido acético (1).

Estos materiales están formados por una serie de placas rígidas de aluminosilicatos separadas entre sí por cationes coordinados con moléculas de agua. Como se ve en la figura 1, las placas rígidas, a su vez, son estructuras cristalinas formadas por un par de capas de silicatos en disposición tetrahédrica, con un nivel de cationes Aluminio $3+$ en un ambiente octahédrico en medio de las dos capas de tetrahedros. En esta estructura de cationes Al^{3+} en ambientes octahédricos y Si^{4+} en ambientes tetrahédricos, es común encontrar que algunos de estos iones estén reemplazados por cationes de carga menor, siendo lo más común que

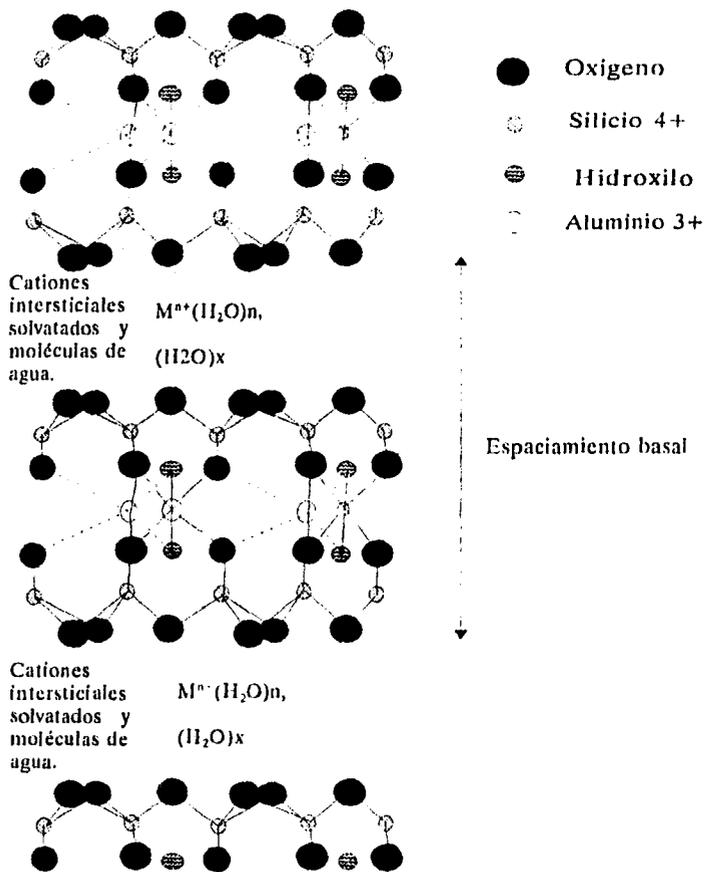


Figura 1. Estructura Cristalina de las Montmorillonitas. Estos materiales están constituidos por una serie de placas rígidas separadas entre sí por cationes solvatados y moléculas de agua. Los cationes compensan el desbalance de carga que originan los defectos puntuales que existen en las placas cristalinas de estos materiales por las sustituciones isomórficas de algunos de los cationes Si^{4+} por Al^{3+} y de algunos Al^{3+} por Mg^{2+} .

algunas de las posiciones tetrahédricas estén ocupadas por iones Al^{3+} o Fe^{3+} en vez de Si^{4+} y que algunas posiciones octahédricas sean ocupadas por Mg^{2+} en vez de Al^{3+} . Estos "defectos puntuales" por sustitución isomorfa de la estructura cristalina hacen que exista un desbalance de carga en las placas que forman estos minerales, misma que es compensada por los cationes solvatados que se encuentran en la región intersticial de la arcilla, y que son mas frecuentemente el Na^+ y el Ca^{2+} en la forma original de las arcillas. Además, la presencia de estos iones hace posible que las placas de aluminio silicatos se asocien una sobre otra en una disposición continua (2.a,b,c).

Cuando las arcillas como estas se colocan en suspensión acuosa o con un disolvente orgánico, las moléculas del solvente entran al espacio intersticial con lo que esta region puede expandirse y se facilita el ingreso de otras moléculas disueltas al espacio interlaminar. Estos fenómenos de intercalado están estrechamente relacionados con la capacidad de las Montmorillonitas de promover reacciones químicas ya que muchos de los procesos que se llevan a cabo, ocurren precisamente en el espacio intersticial.

Entre otras muchas, algunas de las propiedades catalíticas de estos materiales se deben a su funcionalización como ácidos de Brönstead o de Lewis. En particular, la generación de centros de acidez de Brönstead en las Montmorillonitas, se logra con el intercambio de los cationes intersticiales nativos (Na^+ o Ca^{2+}) por cationes con una relación Carga/Volumen mayor, como el Al^{3+} o el Cu^{2+} . Con esto se logra que las moléculas de agua de la esfera de coordinación de estos, estén sujetas a interacciones ion-dipolo mas intensas y con ello se facilite su desprotonación (2.b). Figura 2.

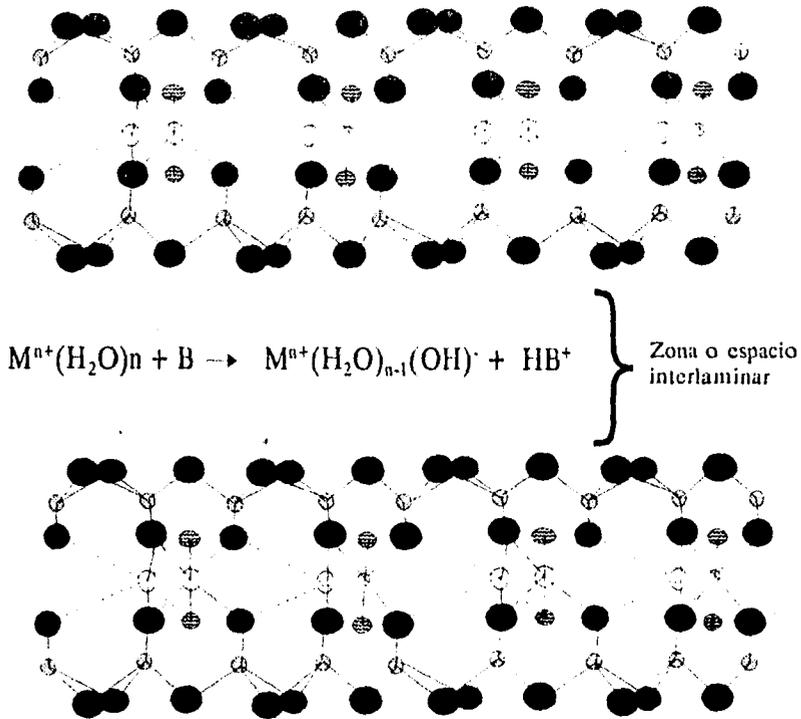


Figura 2. Se ilustran las propiedades ácidas de las Montmorillonitas. Estos materiales son capaces de transferir protones desde las moléculas de agua de la esfera de coordinación de los cationes intersticiales hacia bases intercaladas.

Una manera de intercambiar los cationes nativos de los sitios intersticiales, es tratando suspensiones acuosas de las arcillas originales con resinas intercambiadoras de iones afines a los cationes nativos y contando con el catión deseado en solución para que sea éste el que finalmente ocupe las posiciones del intersticio interlaminaar.

En particular, cuando se desea una montmorillonita con Al^{3+} en las posiciones intersticiales, es posible realizar un tratamiento con ácidos (2.c) con el que se ataca la estructura laminar de la arcilla y se hace que algunos de los cationes Al^{3+} se desasolven desde su posición en los sitios octrahédricos de las placas y se redistribuyan en el espacio interlaminaar desplazando a los cationes nativos. El resultado final de este tipo de tratamientos es que: además de que se obtiene una arcilla "activada" con propiedades ácidas (con el catión Al^{3+} en el espacio interlaminaar), se termina con una arcilla con mayor área superficial favoreciéndose los equilibrios de intercalado de las especies químicas que participarán en las reacciones. Un ejemplo de esto es el reporte por W. Zshau,(2.c) de que el tratamiento ácido de una bentonita originaria de Moosburg, Alemania, hace que el área superficial, medida por adsorción de N_2 aumente de $40\text{ m}^2/\text{g}$ a unos $250\text{ m}^2/\text{g}$

Una manera de aumentar el grado de acidez tipo Brønstead del espacio interlaminaar de las montmorillonitas, es dando un tratamiento térmico a la arcilla; esto es: El calentamiento a unos $250\text{ }^\circ\text{C}$. durante unas cuantas horas para después mantenerlas almacenadas a una temperatura de aproximadamente $80\text{ }^\circ\text{C}$. (2.c). Este tratamiento, lo que hace es reducir la cantidad de moléculas de agua en el espacio interlaminaar de tal manera que el efecto de los cationes intersticiales sobre las moléculas de agua remanentes sea aún mayor y se facilite su ionización.

Por otra parte, los centros de acidez de Lewis en estos materiales, se pueden asociar con los cationes Al^{3+} que como defectos puntuales, se encuentran en los sitios tetrahédricos de las placas y que ven directamente

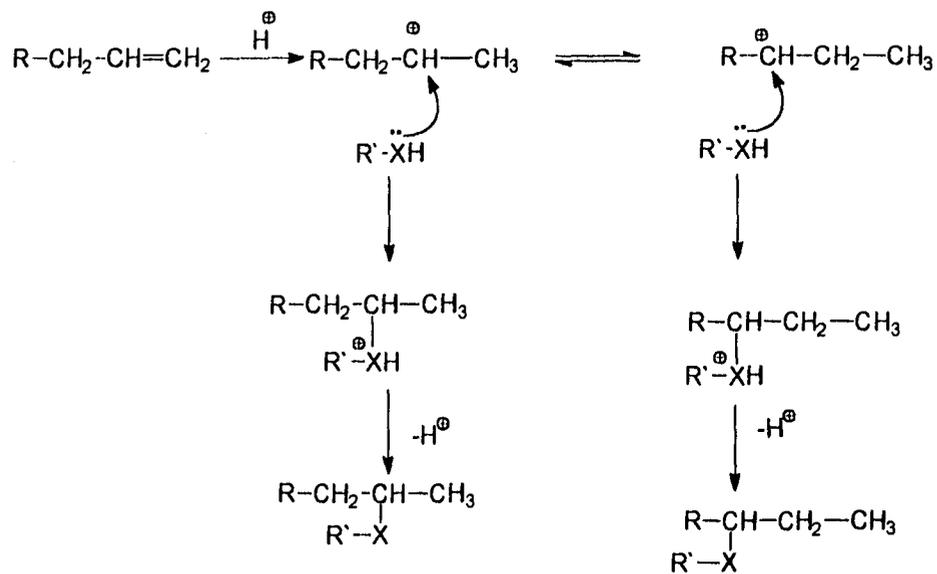
hacia el espacio interlaminaar. Estos sitios en la superficie de las placas pueden actuar coordinadamente con los centros de acidez de Brønstead y con los grupos Si-O-Si vecinos para formar centros activos que actuando en conjunto pueden activar moléculas orgánicas de manera específica.

Estos materiales con propiedades ácidas, ya sean resultado del intercambio de sus cationes intersticiales o del tratamiento con ácidos, son conocidos promotores de una buena cantidad de reacciones que se realizan en el espacio interlaminaar de la arcilla y que involucran la formación de carbocationes. Unos cuantos ejemplos de estas, son algunas reacciones de Friedel y Crafts (3,4), reacciones de adición a dobles ligaduras terminales, la formación de acetales por adición a compuestos carbonílicos, la formación de éteres a partir de alcoholes y la conversión de aminos a alquilaminas (5,6).

Como se puede apreciar en los mecanismos de la figuras 3, 4 y 5, la promoción de estas reacciones se debe a la formación de un carbocatión intermediario en el sitio interlaminaar de la montmorillonita por la protonación de un enlace doble, de un grupo hidroxilo o de una amina, donde el protón responsable proviene de la disociación de las moléculas de agua de la esfera de coordinación de los cationes intersticiales.

Algunas de estas reacciones no suceden en la química en solución convencional puesto que como se ve en los procesos que se ejemplifican, se requiere del ataque de una especie no protonada sobre una molécula comúnmente del mismo tipo que sí lo esté. Aparentemente estas circunstancias de coexistencia de especies protonadas y no protonadas sí se presentan en el espacio interlaminaar de estos materiales.

La relativa estabilidad de los carbocationes intermediarios de estas reacciones se puede deber a que estos carbocationes, una vez formados, se coordinen con los pares electrónicos libres de los grupos Si-O-Si de las posiciones tetrahédricas que se disponen directamente hacia la zona interlaminaar o bien a que estén asociados a la esfera de coordinación del catión metálico intersticial (6).



(X= O, eter; X=S, tioeter; X= O - CO, ester)

Figura 3. Mecanismo general de las reacciones de adición a alquenos terminales promovidas por Montmorillonitas dopadas con Al³⁺. (Ballantine y cols. 1984).

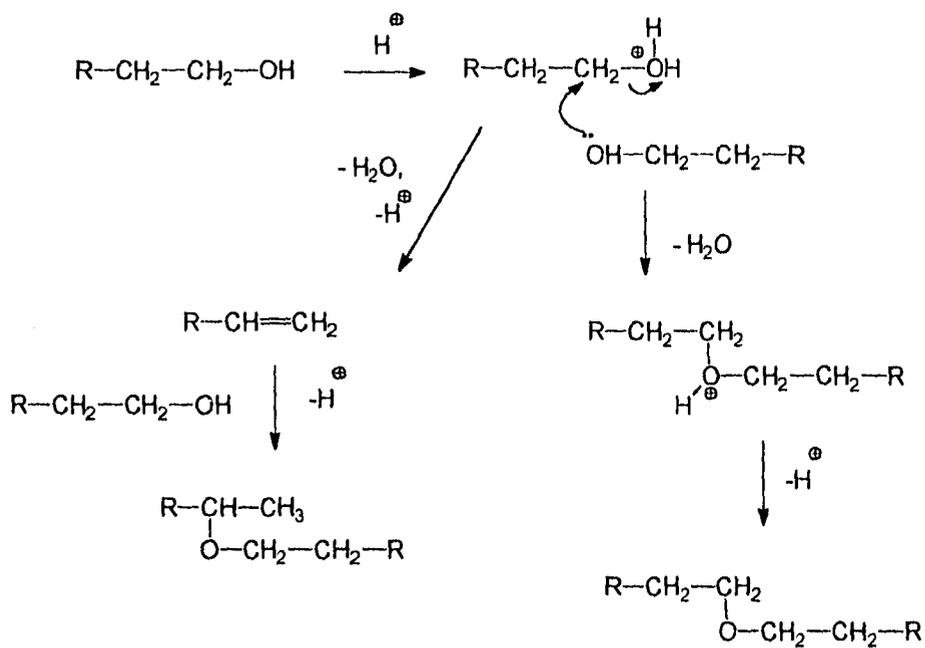


Figura 4. Mecanismo de la formación de éteres a partir de alcoholes. Según este mecanismo existen ataques nucleofílicos de especies no protonadas sobre especies protonadas del mismo alcohol. (Ballantine y cols, 1984).

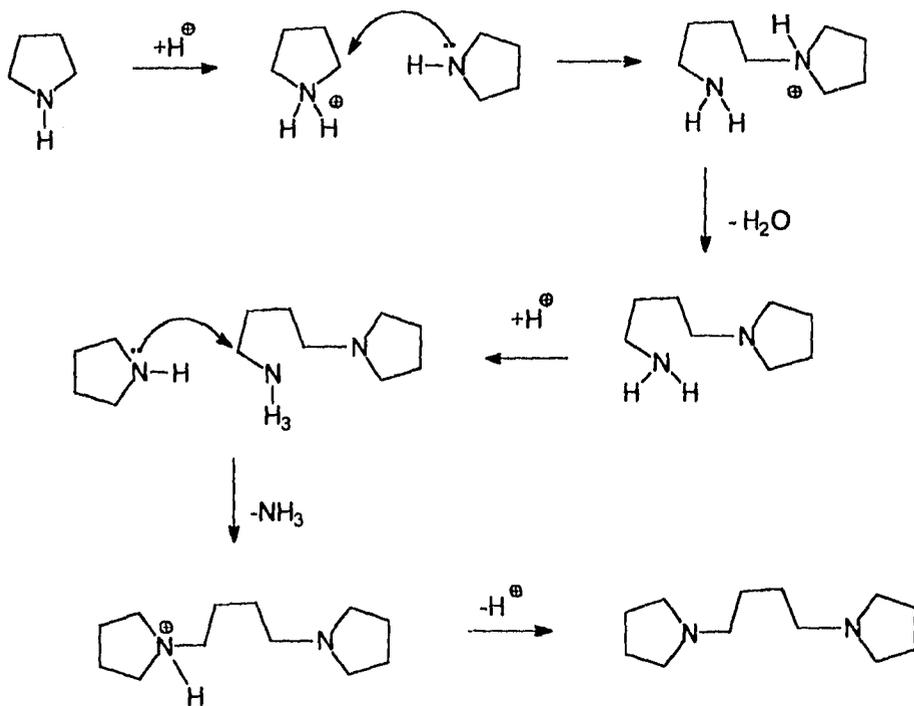


Figura 5. Mecanismo de la reaccion de pirrolidina en presencia de Montmorillonitas modificadas. (Ballantine y cols. 1984).

Es precisamente la capacidad de formar carbocationes lo que hace interesante la investigación de la reactividad de oxiranos en presencia de estos materiales ya que al tratarse de anillos tensionados, éstos son capaces de abrirse en determinadas condiciones para formar un carbocatión.

1.2.-ANTECEDENTES DE LA REACCION Y OBJETIVOS DEL TRABAJO:

Recientemente se han descrito algunas reacciones promovidas por el Tonsil Optimum FF, una arcilla comercial modificada por un tratamiento patentado con ácidos, que ocurren por la activación de oxiranos como lo son la solvólisis para producir 2-alcoxietales (7), la reacción de acoplamiento entre epóxidos y compuestos carbonílicos para producir 1,3-dioxolanos (8) y la dimerización del óxido de etileno para formar 1,4-dioxanos y 1,3-dioxolanos (5,12). Estas reacciones se presentan en la figura 6.

Respecto a esta última posibilidad, Ballantine y cols. (5), han descrito que la dimerización se efectúa por la formación de un carbocatión primario dimérico resultado de la protonación de una molécula de oxirano y el ataque de otra de estas moléculas. Figura 7. En el mecanismo propuesto por estos autores, este carbocatión intermedio dimerico puede evolucionar por dos posibles caminos; ya sea cerrarse y desprotonarse para formar el 1,4-dioxano, o bien efectuar una transposición simple de hidrógeno hacia un carbocatión secundario y entonces cerrarse para formar un ciclo de cinco miembros, el 2-metil-1,3-dioxolano.

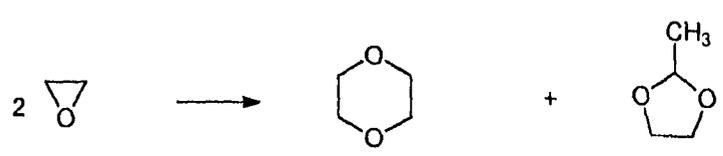
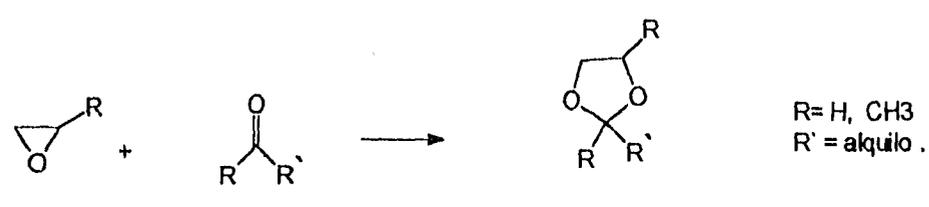
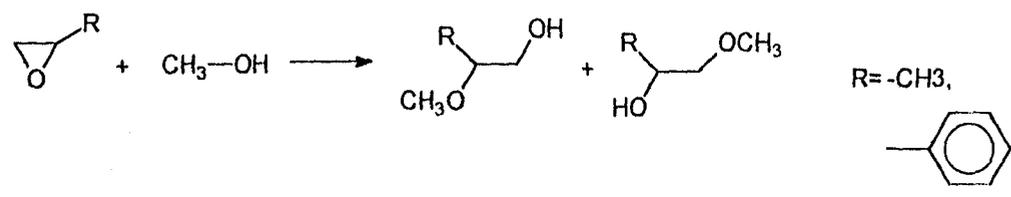


Figura 6. Reacciones de epóxidos promovidas por Montmorillonitas con propiedades ácidas.
 (Cabrera y cols. 1991, 1992; Ballantine 1984).

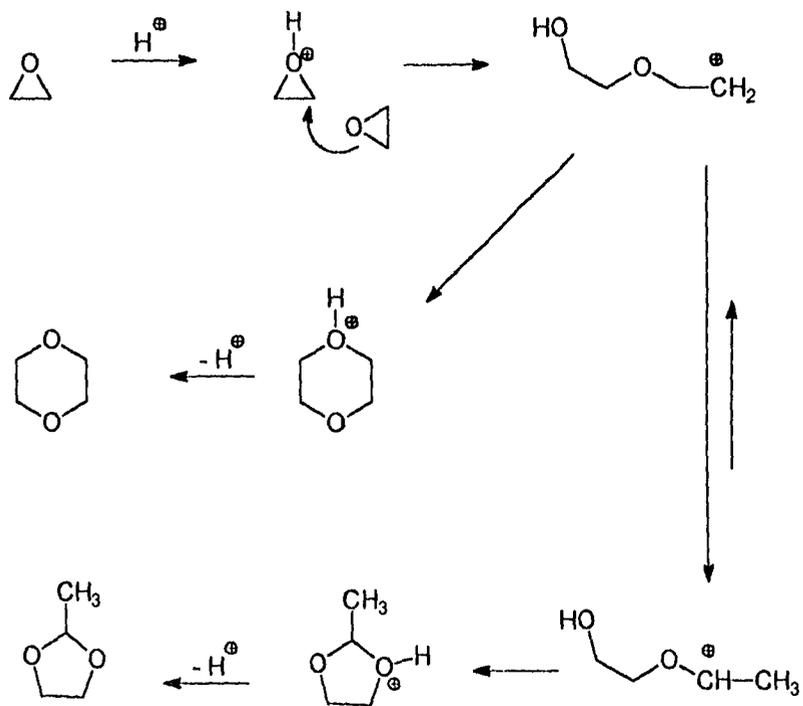


Figura 7. Mecanismo de la dimerización del oxido de etileno Promovida con una Montmorillonita. (Ballantine y cols. 1984.)

Con esta evidencia de la capacidad de este material para activar epóxidos al promover su apertura como carbocationes diméricos, en este trabajo se buscó la caracterización de las condiciones de reacción que llevan hacia la posible síntesis de productos de acoplamiento múltiple de unidades de oxiranos y en particular de los oligómeros cíclicos conocidos como éteres corona.

Esta caracterización involucra:

- i) Someter al óxido de propileno, como un oxirano modelo en presencia del Tonsil, a una variedad de condiciones de reacción, modificando en un intervalo muy amplio la temperatura y el tiempo de reacción, así como la relación de Tonsil/Oxido de propileno.
- ii) El estudio de la reacción con varios sustratos para observar el efecto de los sustituyentes presentes en el epóxido original sobre la distribución de los productos formados.
- iii) Estudios del efecto de la cantidad de catalizador utilizado (esto en los casos en que se tienen buenos rendimientos de los oligómeros cíclicos deseados).
- iv) Un estudio del efecto de la sustitución del catión interlamilar presente en el Tonsil por el catión Li^+ .
- v) La evaluación del proceso de desactivación del catalizador al reciclarse una misma muestra del material para varias reacciones sucesivas.
- vi) La obtención de algunos parámetros cinéticos y termodinámicos que controlan la reacción.

2.-SECCION EXPERIMENTAL:

Todas las reacciones estudiadas se realizaron en microreactores Parr de 45ml de capacidad con atmósfera de nitrógeno utilizando Técnicas Schlenk y con agitación continua.

La identificación de los productos obtenidos se logró por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas en un espectrometro Hewlett Packard 5895-GC/MS con una columna de mega-boro de 25m*0.3mm empacada con fenil-metil silicio al 5% y empleando métodos de impacto electrónico o de ionización química.

Las determinaciones cuantitativas de los productos se realizaron por cromatografía de gases en un cromatografo Hewlett Packard 5890 provisto de una columna de 20m * 0.2mm empacada con Carbowax 20M. Para estos análisis se usó el siguiente programa de calentamiento del horno del cromatógrafo: Temperatura inicial: 35 ·C, por 3 min. Velocidad de Calentamiento: 10 ·C/min. Temperatura final: 180 ·C.

El catalizador empleado es la arcilla comercial tipo Montmorillonita, activada con tratamiento ácido: Tonsil Optimum FF, comprada a Tonsil Mexicana.

El análisis de este material por fluorescencia de Rayos X da la siguiente composición porcentual: SiO₂, 75; Al₂O₃, 9.3; MgO, 0.4; Fe₂O₃, 1.3; CaO, 4.0; K₂O, 0.4; TiO₂, 0.4; H₂O (110 ·C), 9.5.

El area superficial especifica por adsorción de N₂, es de 307 m²/g y el volumen de poro por gramo de material de 0.4789 cm³.

La acidez de esta arcilla, determinada por desorción térmica de NH₃ es de 0.099 eq/g; y el tamaño de partícula, de malla-325.

En todas las reacciones se usó Tonsil secado previamente a 250 ·C por 4 horas y almacenado en una estufa a 70 ·C.

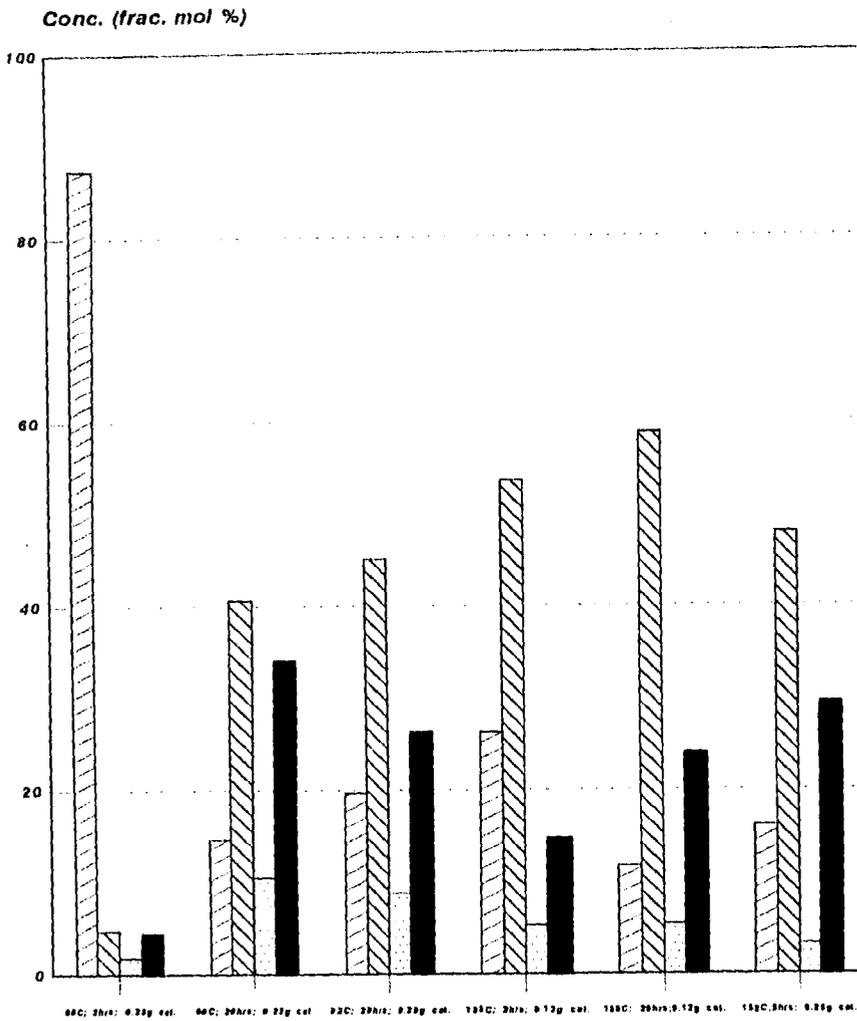
3.-RESULTADOS Y DISCUSION:

3.1.-ESTUDIO PRELIMINAR CON OXIDO DE PROPILENO.

La primera parte de este trabajo, involucró el estudio de la reacción de acoplamiento múltiple del óxido de propileno en presencia de Tonsil Optimum FF previamente secado. Esta primera serie de reacciones se efectuó variando la temperatura de reacción desde 25 °C. hasta 150 °C y el tiempo de calentamiento y agitación del microreactor de 3 horas a 20 horas. En todos estos ensayos se emplearon 12 ml de Benceno anhidro como disolvente, 0.60mol (2.3ml) de Oxido de propileno y 120 o 250 mg de la arcilla.

En todas las reacciones efectuadas, como se resume en la tabla 1, y las figuras 8 y 9, fue posible identificar, aunque en proporciones variables dependiendo de las condiciones, a los siguientes productos:

Producto:	Tiempos de retención (minutos)
i)2,5-dimetildioxano, isómeros cis y trans:	6.90, 7.17.
ii)2-etil-4-metildioxolano, isómeros cis y trans:	7.36, 7.87
iii)Dos isómeros geométricos del trimero cíclico del oxido de propileno: trimetil-1,4,7-trioxaciclonoanano. (trimetil-9-corona-3).	12.85, 13.18
iv)Cuatro isómeros geométricos del tetrámero cíclico del óxido de propileno: tetrametil-1,4,7,10-tetraoxaciclododecano. (tetrametil-12-corona-4).	17.70, 18.26, 18.55, 18.64.



□ %Sustrato ▨ %Dioxenos, Dioxolanos ▤ %Trimeros ■ %Tetram.

Benceno: 12ml; Óxido de Propileno: 2.3 ml.

Figura 8. Resultados preliminares de las reacciones del óxido de Propileno en presencia de Tonsil a diversas condiciones de reacción.

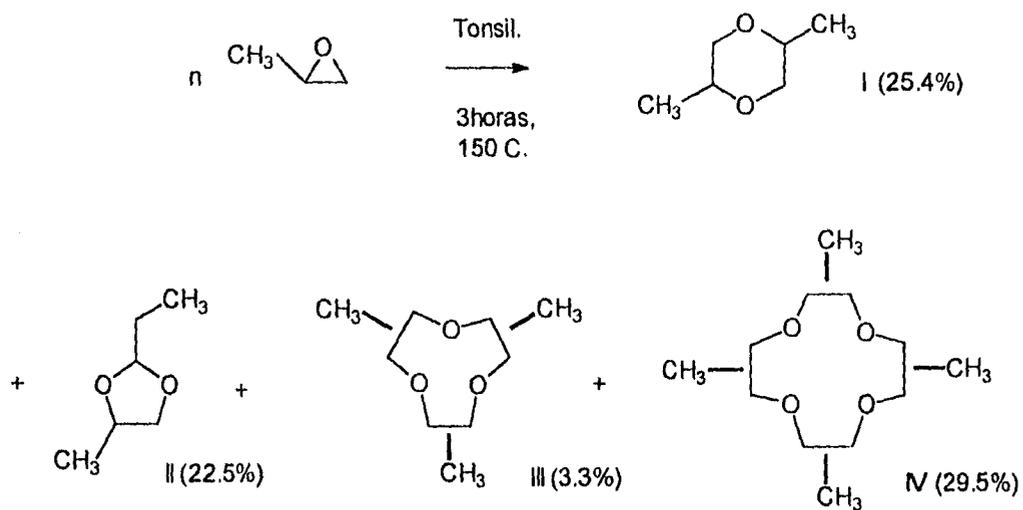


Figura 9. Productos de la oligomerización del óxido de propileno promovida por Tonsil.

Condiciones	%Sustrato	%Dioxanos + Dioxolanos	%Trimeros	%Tetrámeros
60C, 3h, 0.25g cat.	87.4	4.7	1.8	4.46
60C, 20h, 0.25g cat.	14.7	40.6	10.5	34.2
82C, 20h, 0.25g cat.	19.7	45.1	8.8	26.3
150C, 3h, 0.12g cat.	26.3	53.6	5.3	14.7
150C, 20h, 0.12g cat.	11.7	58.7	5.4	24.0
150C, 20h, 0.25g cat.	16.0	47.9	3.3	29.5

Tabla 1. Resultados preliminares de las reacciones del Oxido de Propileno en presencia de Tonsil Optimum FF a diversas condiciones de reacción (Benceno 12ml, Ox. de Propileno 0.06 mol (2.3ml))

Con esta reacción preliminar, se constató la posibilidad, hasta ahora no descrita, de obtener los éteres corona de 3 y 4 miembros directamente a partir de un epóxido como unidad monomérica, mediante el uso de una montmorillonita modificada como promotor y con buenos rendimientos del tetrámero de 29.5% en las condiciones más óptimas (150 °C, 250 mg de Tonsil).

Acerca de la importancia de esto, cabe decir que hasta ahora la obtención de éteres corona por ciclo-oligomerización de epóxidos se había logrado usando otros sistemas catalíticos como las suspensiones de sales del BF_3 en medio ácido (9,12). Y que no existía evidencia de que estos materiales tipo montmorillonita pudieran promover estas reacciones.

Respecto a la distribución de los productos obtenidos que resulta, existen varios aspectos que destacar:

Los dímeros que se obtienen, los dioxolanos y los dioxanos, son los productos que corresponden al tipo de reacciones realizadas por Ballantine y cols. con el óxido de etileno. Es decir, posiblemente son el resultado de la formación de un carbocatión lineal dimérico como intermediario que proviene directamente del acoplamiento de dos moléculas de óxido de propileno. Así este intermediario puede evolucionar por dos rutas, ya sea cerrar el ciclo y desprotonarse para formar el dioxano correspondiente, o bien, realizar una transposición del carbocatión hacia uno más interno y vecino a un átomo de oxígeno que lo puede estabilizar por inducción, para posteriormente cerrarse y formar el dioxolano respectivo. Figura 10.

La formación de los trimeros y tetrameros (el trimetil-9-corona-3 y el tetrametil-12-corona-4) se puede considerar como el resultado de la unión de una o dos moléculas más del epóxido sobre el carbocatión intermediario dimérico que se propone en el estudio por Ballantine, seguido por la fusión del intermediario lineal de tres o cuatro unidades hacia el ciclo respectivo por el ataque intramolecular del oxígeno terminal sobre el átomo de carbono cargado positivamente. Figura 11.

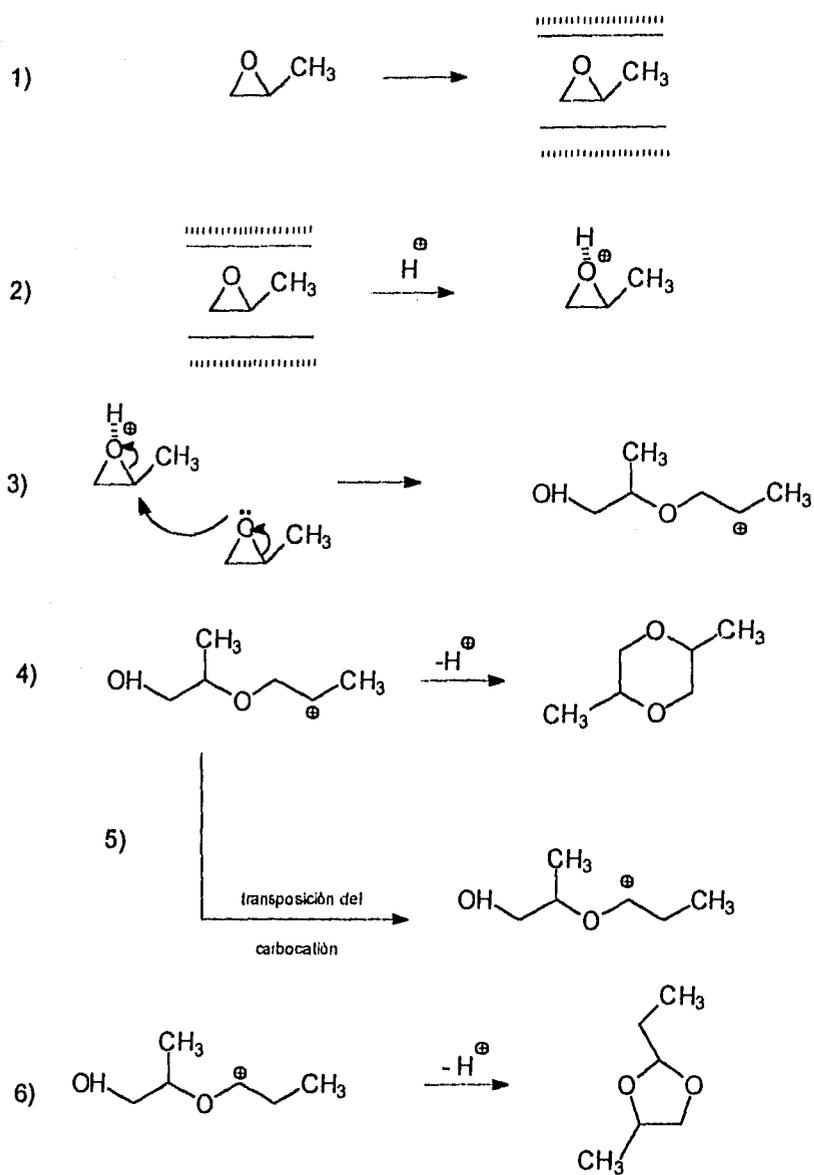


Figura 10. Posible mecanismo para la formación de los dímeros del óxido de propileno, 2,5-dimetil-1,4-dioxanos y 2-etil-4-metil-1,3-dioxolanos.

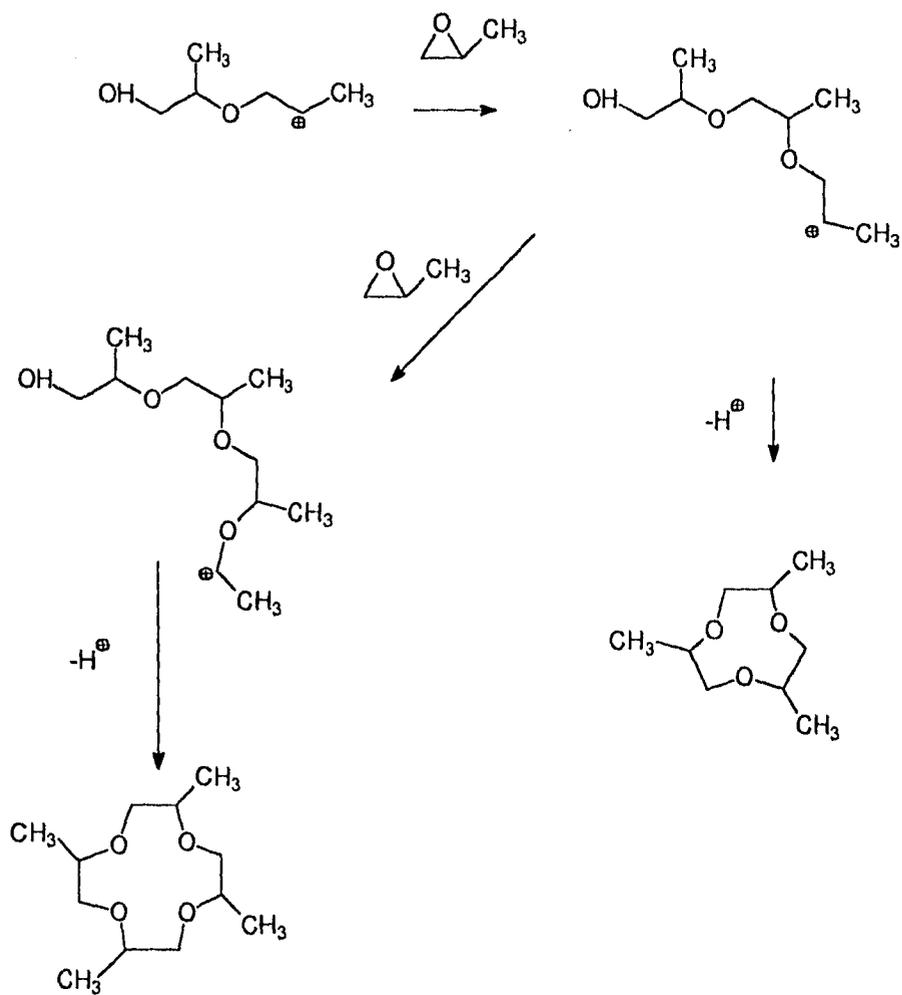


Figura 11. Posible mecanismo para la formación del trimero (isómero 2,5,8-trimetil-1,4,7-trioxaclononano) y el tetramero (isómero 2,5,8,11-tetrametil-1,4,7,10-tetraoxaclododecano), del óxido de propileno con Torsil Optimum FF como catalizador.

El que sea el tetrámero el éter corona que se forma preferentemente, se puede asociar al que se conoce como efecto Gauche en los compuestos de la serie de los oligo-oxietilenos según se abunda a continuación:

Existe evidencia de que los enlaces -C-C- de muchos compuestos con -O-CH₂-CH₂-O- como unidad estructural tienden a adoptar la conformación Gauche o alternada en vez de la conformación anti como es más común para los enlaces entre átomos de carbono con hibridación sp³. Figura 12. Incluso el compuesto más simple de esta serie, el dimetoxietano en su forma cristalina a -195 C. solo presenta la conformación alternada (13). También existen estudios (14) que relacionan propiedades físicas calculadas y medidas de polioxietilenos para concluir que esta tendencia se mantiene incluso en solución. El resultado de que los enlaces C-C tengan un arreglo Gauche es que sus polímeros obtengan conformaciones helicoidales..

Como una extensión de esto, el efecto Gauché ha sido útil para explicar los resultados de experimentos de ciclo-oligomerización del óxido de etileno, cuando se usa el sistema catalítico HF - BF₃(14) donde se encuentra la siguiente distribución de productos: Tabla 2.

n	2	3	4	5	6	7
Rendimiento %	40	1	15	5	4	3

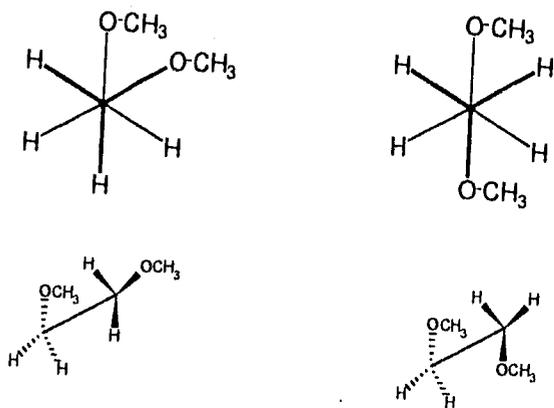
Tabla 2. Distribución de los productos de la ciclo-oligomerización del Oxido de Etileno con BF₃ / HF (Date J. y cols. 1976)

La formación del tetrámero del óxido de etileno, el 12-corona-4, como el producto mayoritario entre los éteres corona formados (15% del total en la reacción del óxido de etileno con BF_3), se debe a que al irse alargando la cadena de oligo-oxietileno con una conformación helicoidal, de nuevo por la conformación alternada en los enlaces -C-C-, existe una buena disposición para la ciclización entre los extremos reactivos de la cadena cuando se han unido exactamente cuatro unidades de óxido de etileno. Figura 13.

En la ciclo-oligomerización del óxido de propileno promovida por el Tonsil bien puede estar sucediendo algo semejante. Contando además con que el metilo presente en uno de los carbonos pudiera contribuir aún más a el efecto Gauche. En este estudio también se observa una alta proporción del tetrámero respecto al trímero (29.5/3.3 % para 150C, 3 horas, 250 mg de Tonsil) y de hecho prácticamente no se encontraron productos de peso molecular más elevado.

Poniendo estos resultados en el contexto de los métodos descritos anteriormente para promover estas reacciones, es importante comentar que en los reportes de la ciclo-oligomerización del óxido de propileno con el sistema catalítico del BF_3 o $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OBF}_4$, (9,10) se ha propuesto que la formación del tetrámero es el resultado de una transferencia de un ion hidruro del epóxido al catalizador, seguido de la unión del catión que resulta con otras tres unidades de epóxido para fusionarse en el tetrámero que finalmente mediante otra transferencia de hidruro desde otro epóxido compense el catión en el tetrámero y propague la cadena reactiva. Figura 14.

En la reacción con la montmorillonita se ha propuesto más bien la idea de la elongación paso a paso del dímero abierto y protonado como en la figura 12. Esta propuesta se apoya de la consideración de que el espacio intersticial del Tonsil es un ambiente sumamente ácido que hace poco probable la transferencia de hidruros (15a); además, de que se trata de una extensión del mecanismo según Ballantine y cols. en la dimerización del óxido de etileno (13) donde la formación del tetrámero se facilita con el efecto Gauche



Conformación Alternada ("Gauche")

Conformación Anti

Figura 12. Se ilustran las conformaciones Alternada y Anti en compuestos del tipo del dimetoxietano. Estos compuestos, con $-C-O-CH_2-CH_2-O-C-$ como unidad estructural, tienden a preferir el arreglo alternado en su conformación.

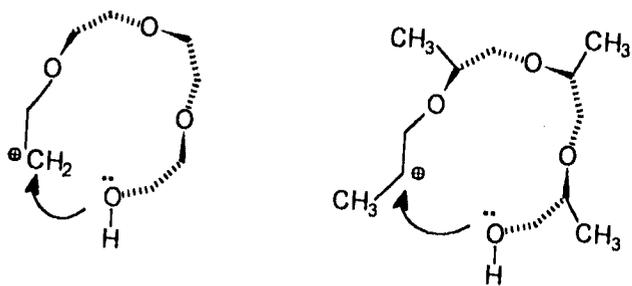


Figura 13.

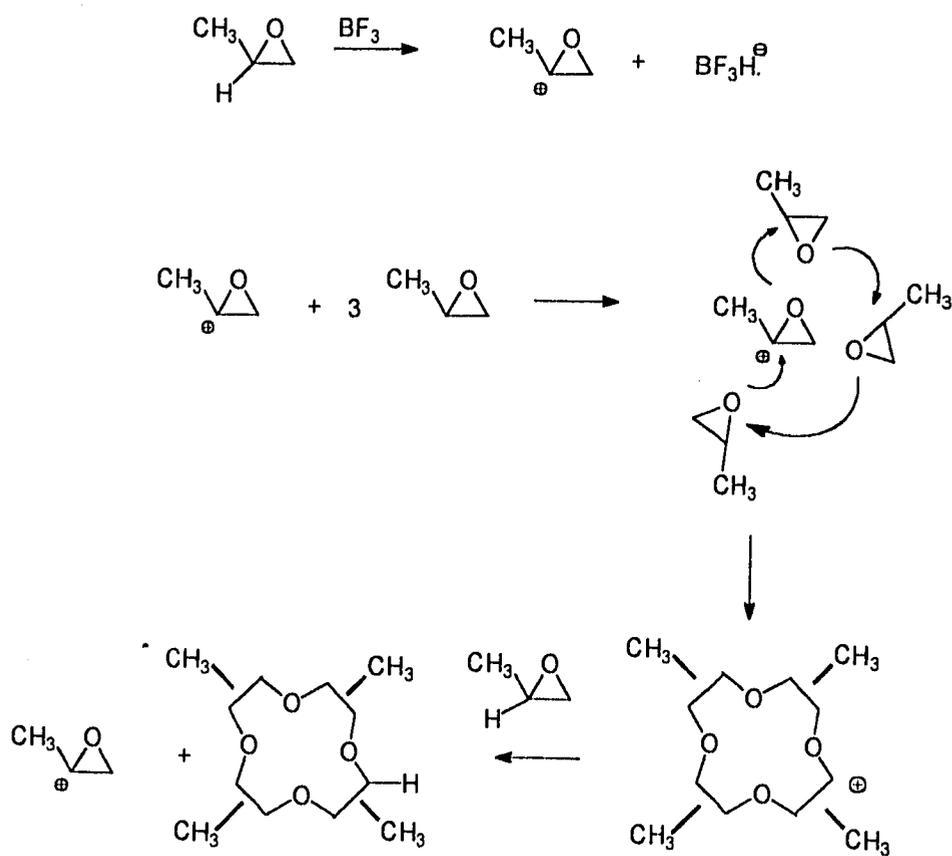


Figura 14. Mecanismo de la formación del tetrámeros cíclicos del óxido de propileno por BF₃ (Kem R.J. 1968).

Al variar las condiciones de reacción como se especifica en la tabla 1, resulta evidente que en general la conversión del sustrato hacia los diversos productos, aumenta con la temperatura. También se ve que inclusive para un tiempo de residencia de 3 horas, la reacción ha procedido en buena medida con un 16.1% del sustrato remanente. Además, se distingue que en las reacciones con 250 mg de Tonsil, la conversión del sustrato, así como la tendencia hacia formar los productos de peso molecular elevado (tetrámeros) son mayores que cuando se emplean 120 mg de Tonsil. Al respecto, la influencia de la cantidad de catalizador sobre la distribución de los productos de reacción, se estudia más detalladamente en un apartado posterior.

Estos resultados preliminares llevaron a la decisión de efectuar los demás estudios en intervalos cercanos a 150 °C de temperatura, 3 horas de residencia y manteniendo la relación Tonsil/Sustrato cercana a 250mg/0.06mol.

3.2.-LA REACCION CON DIVERSOS SUSTRATOS. EL EFECTO DE LOS SUSTITUYENTES EN EL OXIRANO:

La transformación por el Tonsil Optimum FF de la siguiente serie de oxiranos fue revisada:

Oxido de Etileno

Oxido de Propileno

Oxido de Estireno

Epiclorhidrina (1-cloro-2,3-epoxipropano)

Epibromhidrina (1-bromo-2,3-epoxipropano)

Glicidil fenil eter (1,2-Epoxi-3-fenoxipropano)

Alil glicidil eter (1-Aliloxi-2,3-epoxipropano)

t-Butil glicidil eter (1,2-Epoxi-3-tbutoxipropano)

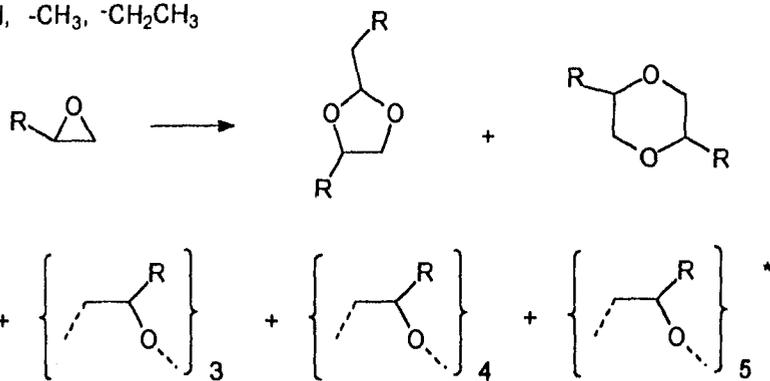
En estas reacciones se emplearon: 0.06mol del epóxido, con 250 mg de Tonsil y en 6 ml de Benceno anhidro como disolvente.

Los resultados se resumen en la tabla 3 y en la figura 15. Exceptuando los tres Glicidil éteres que permanecen prácticamente sin transformarse (conversión del sustrato menor al 4%), la reacción procede con la formación de: 1,3-dioxolanos ; 1,4-dioxanos sustituidos en las posiciones 2 y 5, y en algunos casos de los éteres corona respectivos de 3,4 y hasta 5 unidades.

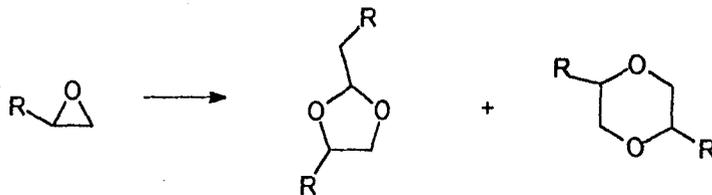
EPOXIDO	Ox. de Etileno	Ox. de Propileno	Ox. de Butileno	Ox. de Estireno	Epictorhidrina	Epibronhidrina
%Sustrato	2.5	16.1	10.2	34.3	94.4	88.7
%Dioxolanos	26.9	30.8	18.3	52.9	2.7	3.7
%Dioxanos	58.2	17.8	7.3	12.6	3.1	4.3
%Trimeros	0.7	3.3	1.5	-	-	-
%Tetrámeros	2.1	29.5	32.3	-	-	-
%Pentámeros	-	1.4	7.2	-	-	-

Tabla 3. Resumen de la distribución de productos para una serie de epóxicos. (Tonsil, 250mg, 0.06 mol de sustrato).

i) R= -H, -CH₃, -CH₂CH₃



ii) R= Cl, Br,



iii)

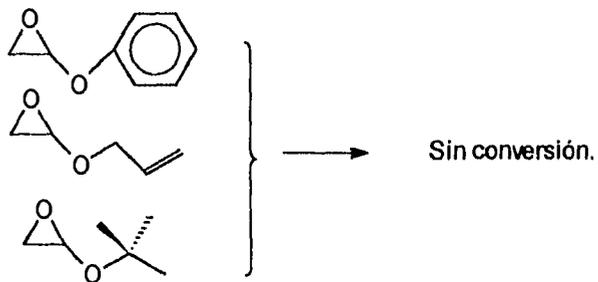


Figura 15. Resultados de la reacción con diversos sustratos. 0.06 mol del Epóxido, 250mg Tonsil, 3 horas, 150 C.

*los pentámeros no se observan para el óxido de etileno y en trazas (1.4%) para el de propileno.

La reacción produce buenos rendimientos del 12 corona 4 tetra-sustituido para el caso del óxido de propileno y del de butileno (29.5% y 32.3% respectivamente.), mientras que con el de etileno la formación de éste tetrámero (2.1%) y los demás éteres corona es pobre produciéndose principalmente los dímeros. De hecho, las proporciones con las que se forman los dímeros del óxido de etileno reproducen cercanamente los resultados del estudio por Ballantine y cols. con lo que se certifica que el tipo de reacciones es análogo.

Por otro lado, al usar el óxido de estireno, la epiclorhidrina y la epibromhidrina solo se observa la formación de dímeros. Es notable que los epóxidos halogenados dan una proporción ligeramente mayor del dioxano que del dioxolano mientras que el óxido de estireno produce una proporción mucho mayor del dioxolano correspondiente.

Este conjunto de resultados nos hacen pensar que pueden existir dos factores de importancia que dirigen la distribución de los productos de estas reacciones:

i) La estabilidad relativa del catión que debe existir cuando se forma el dímero lineal intermediario de todos los productos. Esto es, si consideramos que al dimerizarse los epóxidos se genera un carbocatión lineal, éste deberá tener la suficiente estabilidad y vida media como para aceptar el ataque de otras unidades del epóxido para posteriormente ciclizarse y formar los éteres corona respectivos; por otro lado, si el carbocatión es de baja estabilidad se llevará a cabo la ciclización con dos miembros (formación del dioxano) o se dará una transposición de hidrógeno para lograr un carbocatión más interno y luego hacer la ciclización hacia el dioxolano. Esto es congruente con el hecho de encontrar rendimientos pobres de los multímeros del óxido de etileno que sólo puede formar el dímero intermediario como un carbocatión primario que probablemente se convierte rápidamente en el dioxano por la ciclización directa de éste o hacia el dioxolano por la ciclización de la especie en que se ha dado la transposición de hidrógeno.

ii) El tamaño del epóxido. En estudios de acoplamiento entre epóxidos y compuestos carbonílicos catalizado por la misma arcilla (8), se encontró un factor estérico según el cual esta reacción de acoplamiento procede en menor grado para epóxidos y aldehídos o cetonas con sustituyentes voluminosos. Es posible que en este caso este ocurriendo algo similar para los glicidil éteres que no se transforman, el óxido de estireno y tal vez hasta para los epóxidos halogenados que solo formaron la especie dimérica. Esta consideración dice que dado que este tipo de reacciones se efectúan en el espacio intersticial de la arcilla, que es una región reducida de aproximadamente 12 Å en promedio de ancho, las especies voluminosas tendrán un equilibrio de intercalación bajo con lo que la concentración del epóxido en esta región intersticial es pequeña, disminuyendo la reactividad además de que este reducido volumen intersticial puede impedir la formación de los productos más voluminosos.

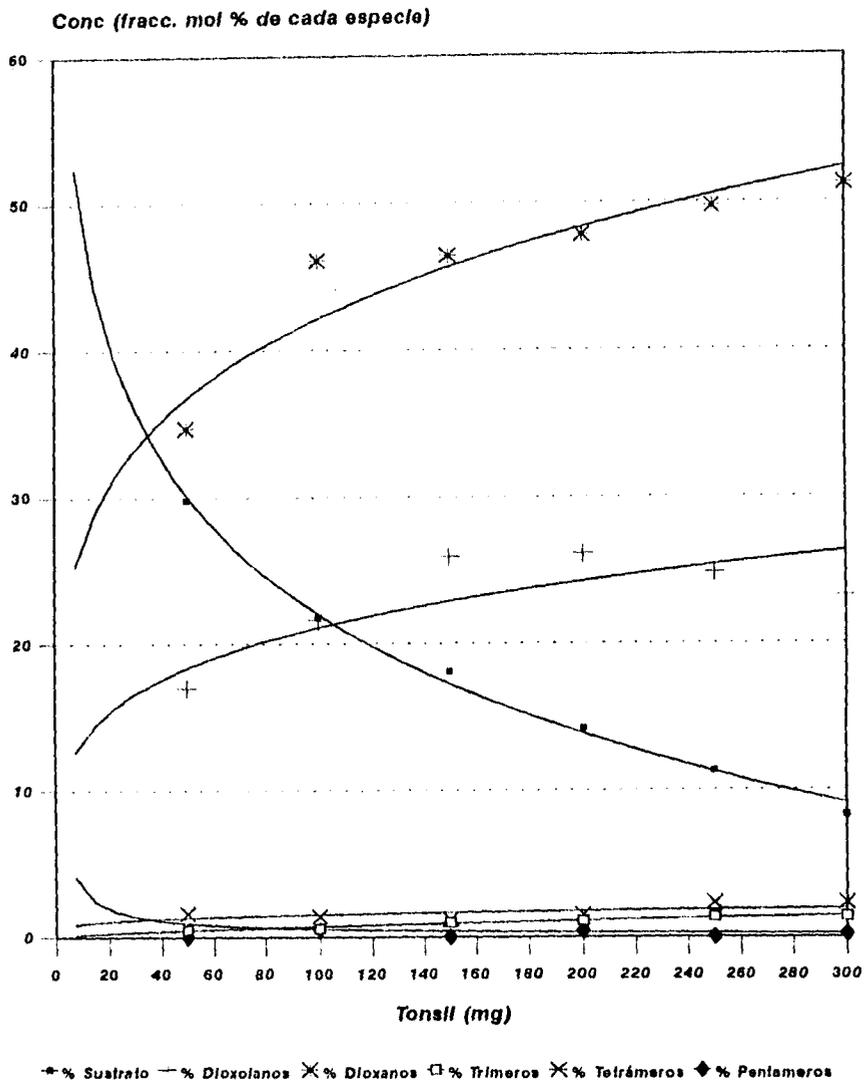
3.3.-EFECTO DE VARIAR LA RELACION CATALIZADOR/SUSTRATO:

Se realizaron curvas del porcentaje de cada producto formado, al variar la cantidad de Tonsil usado desde 50 hasta 300mg con 0.06 mol del epóxido y sin disolvente para las reacciones con óxido de etileno, de propileno y de butileno. Figuras 16, 17 y 18. Se observa que para la curva del óxido de etileno, hay un aumento continuo en la proporción de dioxanos y dioxolanos conforme disminuye la proporción de sustrato remanente pero no se distingue que se mejoren las proporciones de éteres corona conforme se aumenta la cantidad del catalizador ya que en todo caso permanecen abajo de 2.5%. En la curva del óxido de propileno sí se distingue un aumento en la proporción del tetrámero y pentámero formados a costas de una mayor conversión del sustrato y de una menor cantidad de dioxolanos conforme se aumenta la cantidad de Tonsil en la reacción. Resulta que en 200mg de catalizador se obtienen los mejores rendimientos del tetrámero en aprox. 35%. Al variar la cantidad de arcilla en la reacción con óxido de Butileno prácticamente no se distinguen cambios en las proporciones de los productos formados. Estos resultados hacen aun más

evidente que existen diferencias considerables en la reactividad de estos tres sustratos debidas probablemente a las propiedades de los intermediarios como se ha comentado o a los equilibrios de intercalación de los epoxidos en el espacio interlaminar del Tonsil.

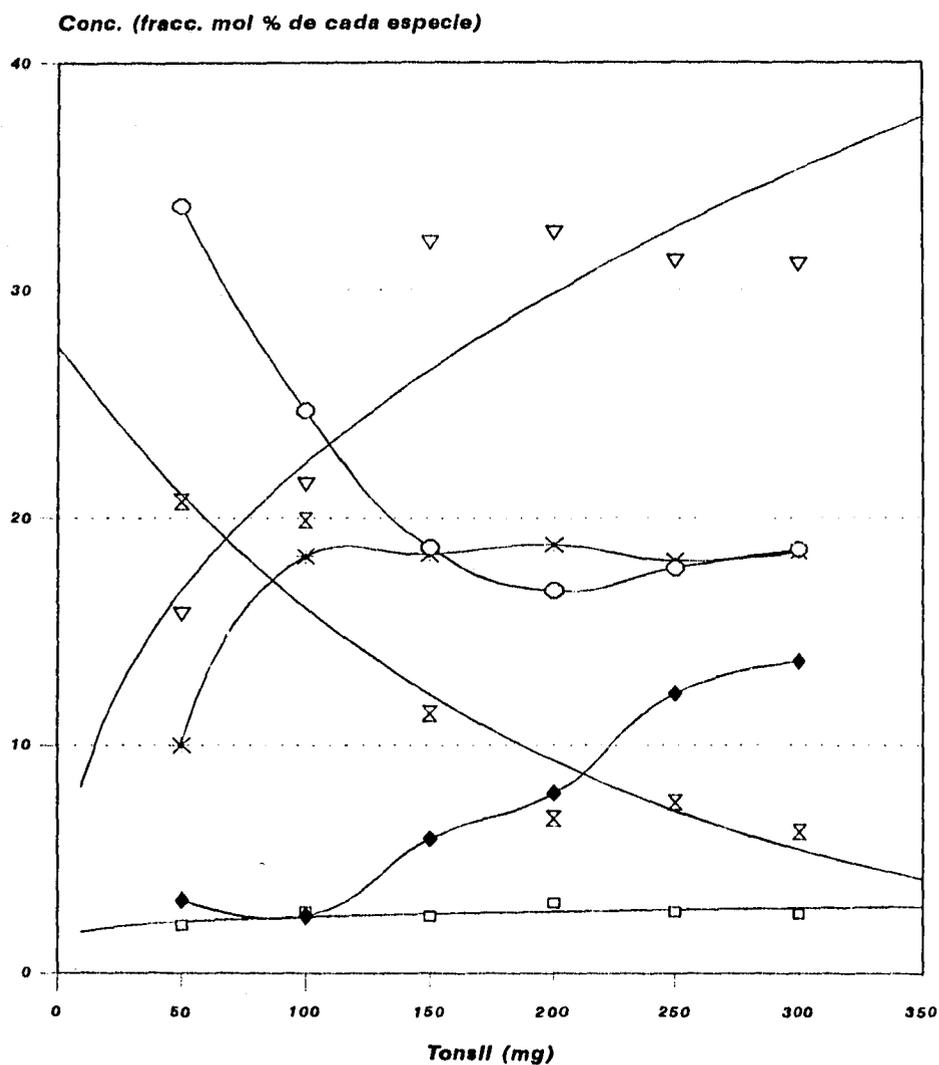
3.4-EVALUACION DE LA DESACTIVACION DEL CATALIZADOR:

Se efectuaron una serie de reacciones con oxido de propileno, en que la arcilla usada para una reacción se lavó con eter etilico y se volvió a almacenar a 70°C por 24 horas para utilizarse de nuevo esta misma muestra de Tonsil, en otra reacción con condiciones idénticas, esto se realizó para cinco reacciones consecutivas. Los resultados de este estudio se resumen en la gráfica de la figura 19 de porcentaje de cada producto formado, en esta se puede ver que en efecto ocurre una desactivación del Tonsil al reportarse una menor cantidad de sustrato transformado y mayores cantidades de dioxolanos conforme se va reciclando la misma muestra de arcilla una y otra vez. Se puede proponer de esta observación que la desactivación del catalizador está asociada a mayores proporciones de dioxolanos debido a que, conforme se pierde la capacidad de activar o intercalar los epóxidos o los intermediarios, los dimeros intermediarios tendrán la oportunidad de efectuar la transposición de hidrógeno que los lleva al dioxolano. Esta propuesta está de acuerdo con la observación de que con menores cantidades de arcilla (50, 100mg) para la reacción con oxido de propileno se dan altos rendimientos del dioxolano como se vé en el apartado anterior. De cualquier forma, hay que hacer notar que aunque la actividad del catalizador disminuye, la transformación total despues del reciclado continúa siendo importante (86%)



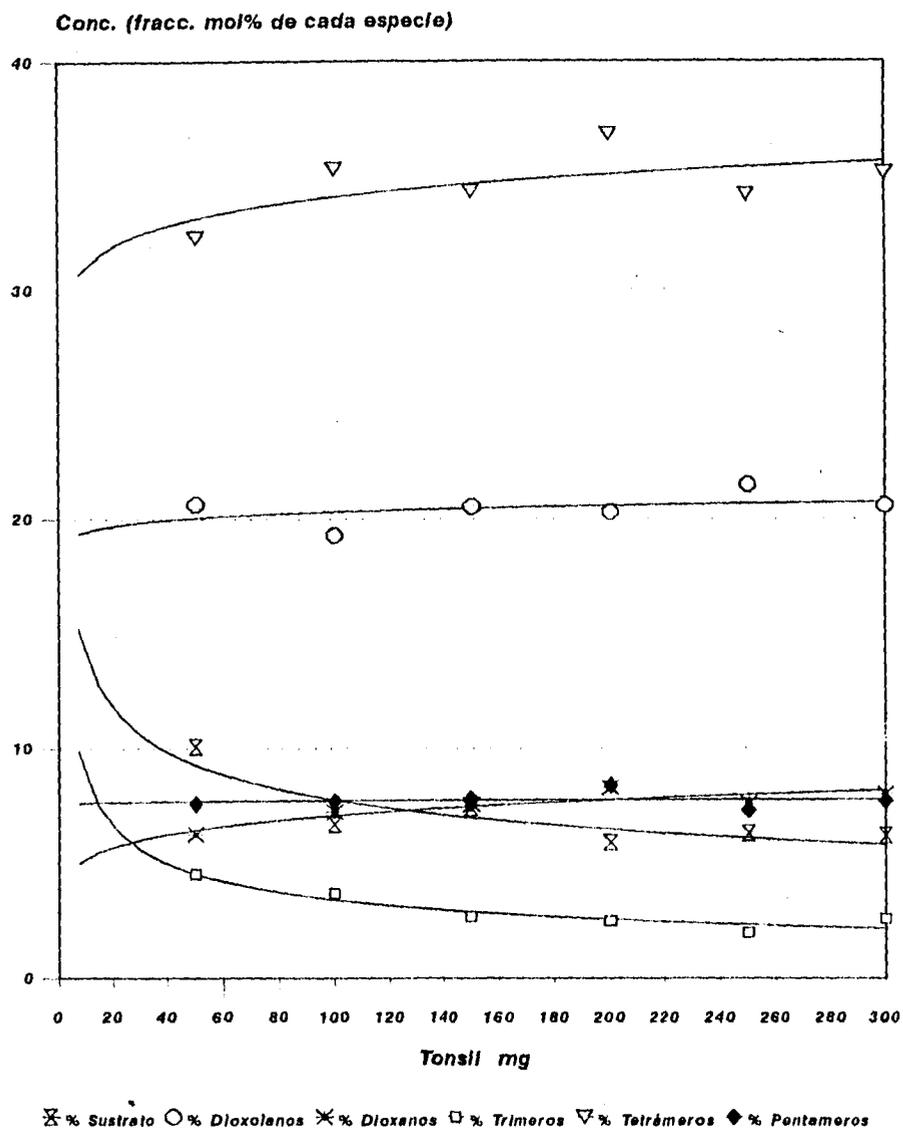
0.06 mol de Oxido de Etileno, 3 hrs., 150 C.

Figura 16. Efecto de variar la cantidad de catalizador en la reaccion con oxido de etileno.



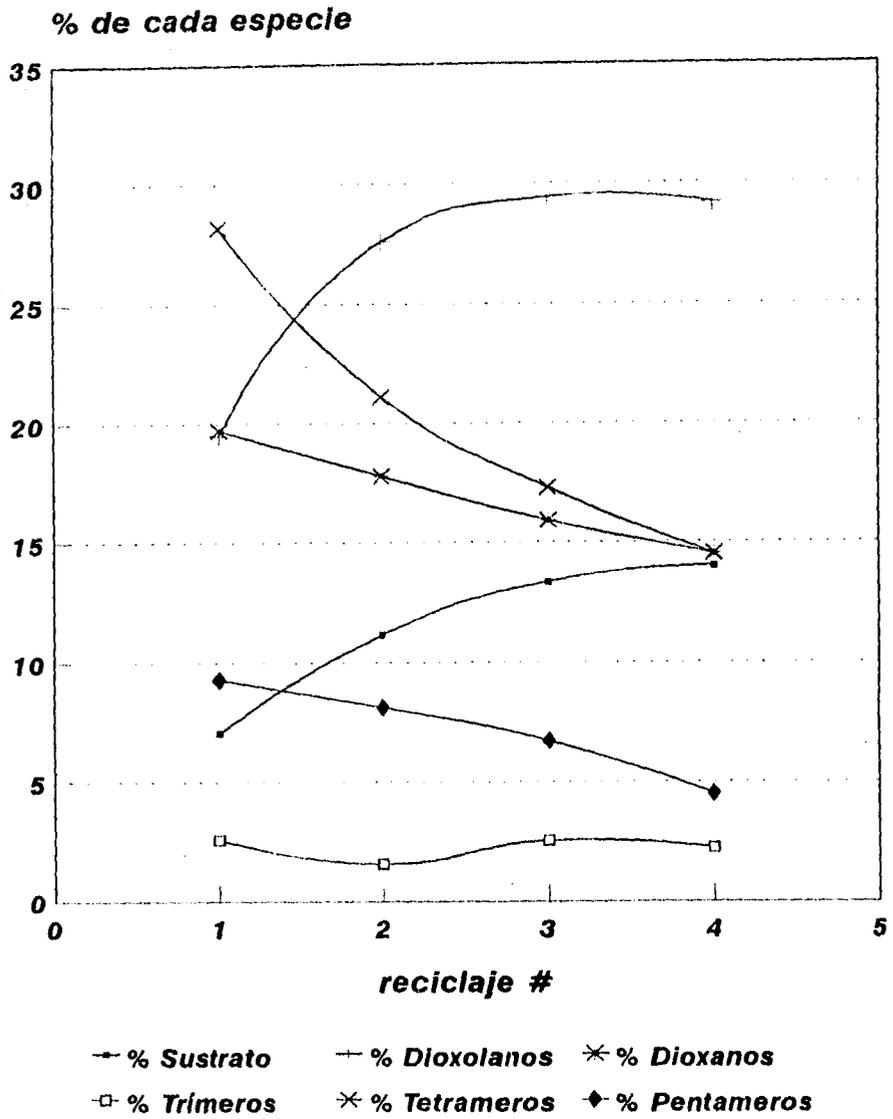
0.06 mol de Óxido de Propileno, 3 hrs., 150 C.

Figura 17. Efecto de variar la cantidad de catalizador en la reacción con óxido de propileno.



0.06 mol de Ox. de Butileno, 3 hrs., 150 C.

Figura 18. Efecto de variar la cantidad de catalizador en la reacción con oxido de butileno.



Reacción: .06mol sustr. c/ 300mg Tonsil

Figura 19. Evaluación de la desactivación del catalizador.

3.5.-LA REACCION CON EL TONSIL INTERCAMBIADO CON Li⁺:

Existe evidencia de que con el sistema catalítico convencional para sintetizar los éteres corona (BF₃, HF) se gana en selectividad al usar una sal de BF₄⁻ del catión que corresponde aproximadamente al diámetro del macrociclo que se desea construir (por ejemplo para el pentámero 15 corona 5 de diámetro interno 1.7-2.2 A. se utiliza la sal Zn(BF₄)₂ en que el diámetro del Zn²⁺ es 1.48 A. para un rendimiento de 50% (12,14)).

Siguiendo esta idea se realizó el intercambio de los iones en la zona intersticial del catalizador por cationes Li⁺ (diámetro 1.36 A), buscando mejorar el rendimiento del tetrámero 12 corona 4 (diámetro 1.2-1.4 A), este intercambio se hace fácilmente al tratar la arcilla con una solución metaróica saturada de LiBr con agitación a temperatura ambiente durante 48 horas. para volver a secarla a 250 C y almacenarla a 70 C. Los resultados de las reacciones con esta arcilla sustituida con Li⁺ se resumen en la tabla 4 donde se observa que la arcilla pierde su poder catalítico con esta modificación (sustrato remanente= 73%). La misma reacción efectuada con 20hrs. de residencia hace que mejore la conversión del sustrato pero perdiéndose la selectividad hacia el tetrámero que se tenía en la arcilla original. Estos resultados pueden deberse a que la acidez de las arcillas está efectivamete asociada a los cationes intersticiales y que al tratar el material con la solución de Li⁺, se pierde buena parte de las propiedades ácidas.

Especie:	Tonsil (3 horas)	Tonsil-Li (3 horas)	Tonsil-Li (20 horas)
%Sustrato	16.1	73.4	9.5
% Dioxolanos	30.8	9.6	32.1
% Dioxanos	17.8	6.3	16.0
% Trímeros	3.3	1.8	9.9
% Tetrámeros	29.5	4.8	10.1
% Pentámeros	1.4	0.5	1.8

Tabla 4.

3.6.-OBTENCION DE ALGUNOS DATOS CINÉTICOS DE LA REACCION.

3.6.1.-DETERMINACION DEL ORDEN DE LA REACCION:

Para calcular los órdenes de la velocidad de los procesos de formación de los diversos productos de la reacción del óxido de propileno, se usó un método diferencial en que se fue variando la concentración inicial del epóxido y se midió por un método gráfico la velocidad inicial de las reacciones considerando ya sea la desaparición del sustrato, la formación de los dímeros o la formación de los tetrámeros.

Este tratamiento permite relacionar los logaritmos de las velocidades iniciales de la reacción con los logaritmos de la concentración inicial del sustrato para que con un método de regresión lineal por mínimos cuadrados, se calculen los órdenes de reacción y el logaritmo natural de la constante de velocidad de reacción.

El tratamiento para encontrar el orden para la velocidad de desaparición del sustrato o de formación de los dímeros o del tetrámero es el siguiente.

$$\frac{d[X]}{dt} = k [\text{Ox. de Prop}]^n$$

Donde X= Oxido de propileno,

2,5-dimetildioxanos,

2-etil-4-metildioxolanos ó

tetrametil-12-corona-4 (tetrameros).

tomando logaritmos:

$$\ln \frac{d[X]}{dt} = \ln k + n * \ln [Ox. Prop]_0$$

Nótese que este tratamiento considera por una parte la reacción global con la velocidad de desaparición del sustrato y en otros incisos, la velocidad de formación de algunos de los productos por separado.

Los resultados de la gráficas de las figuras 20 a 23 se aplicaron a esta relación con los siguientes resultados:

i) Para la velocidad de desaparición del sustrato

$$\frac{d[Ox.prop]_0}{dt} = k * [Ox.prop]_0^n$$

$$\ln \frac{d[Ox.Prop]_0}{dt} = \ln k + n * \ln [Ox.Prop]_0$$

Orden para el Sustrato (Oxidodepropileno), $n = 0.80$

$\ln k = -4.489$, $k = 0.01123$

coeficiente de correlación: $r = 0.992$

ii) Para la velocidad de formación de dioxanos

$$\frac{d[Dioxanos]_0}{dt} = k * [Ox.prop]_0^n$$

$$\ln \frac{d[\text{Dioxanos}]_0}{dt_0} = \ln k + n * \ln [\text{Ox.Prop}]_0.$$

Orden para el Sustrato, n=0.953

$$\ln k = -4.577, \quad k = 0.0102$$

coeficiente de correlación: r=0.974

iii) Para la velocidad de formación de dioxolanos

$$\frac{d[\text{Dioxolanos}]_0}{dt_0} = k * [\text{Ox.prop}]_0^n$$

$$\ln \frac{d[\text{Dioxolanos}]_0}{dt_0} = \ln k + n * \ln [\text{Ox.Prop}]_0.$$

Orden para el Sustrato, n=0.821

$$\ln k = -5.149, \quad k = 0.0058$$

coeficiente de correlación: r=0.996

iv) Para la velocidad de formación de Tetrámeros.

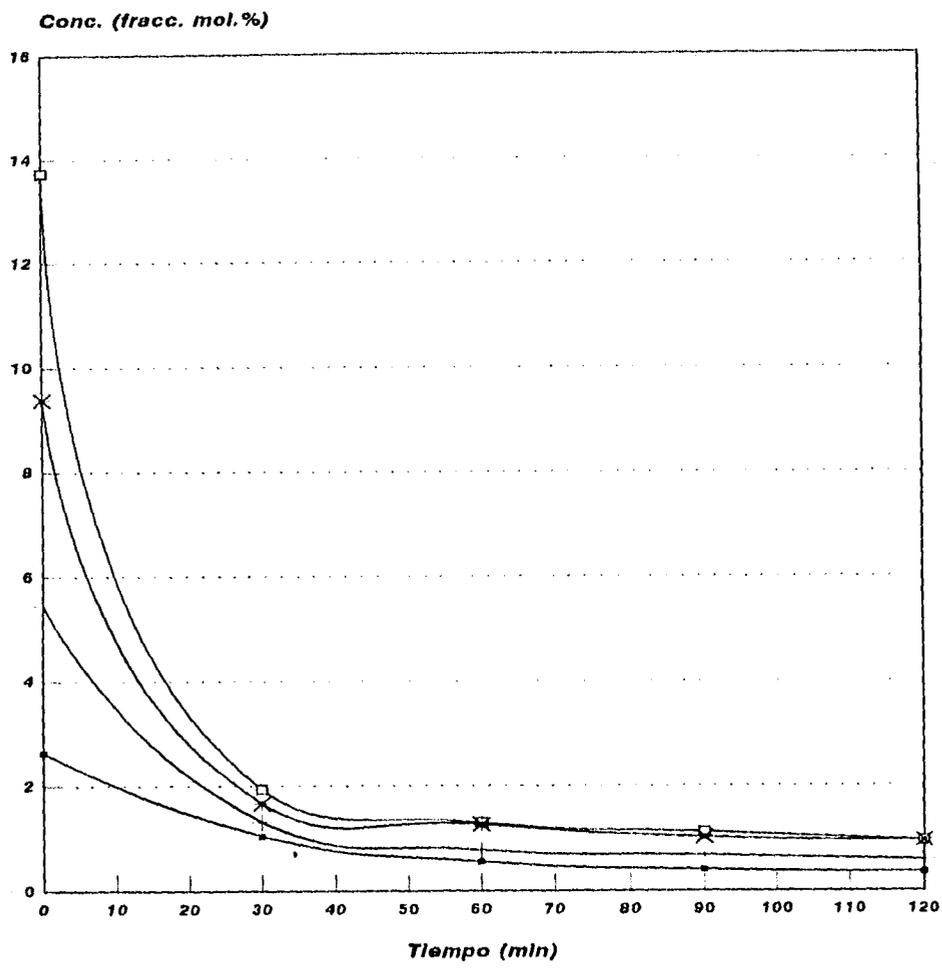
$$\frac{d[\text{Tetrámeros}]_0}{dt_0} = k * [\text{Ox.prop}]_0^n$$

$$\ln \frac{d[\text{Tetrámeros}]_0}{dt_0} = \ln k + n * \ln [\text{Ox.Prop}]_0.$$

Orden para el Sustrato, n=2.06

$$\ln k = -6.916, \quad k = 9.97 * 10^{-4}$$

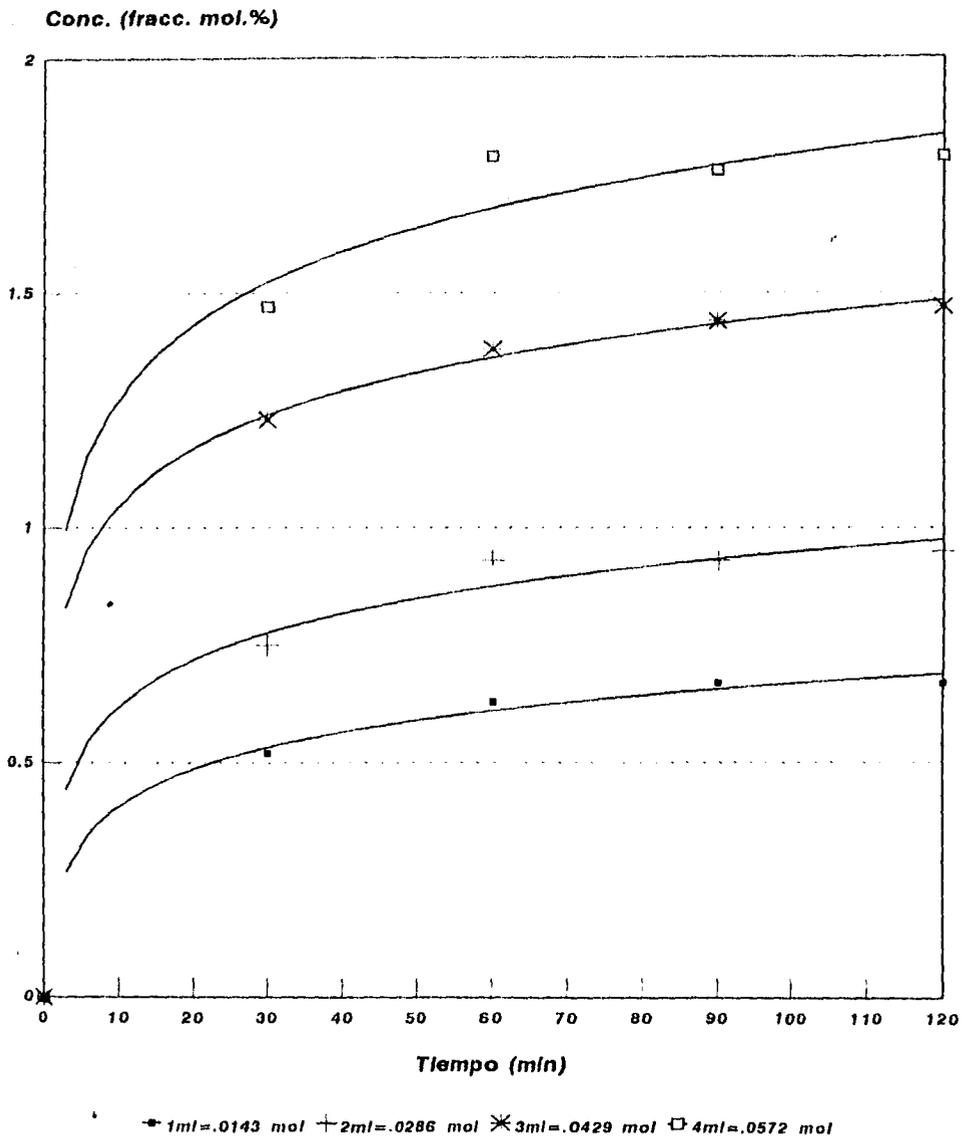
coeficiente de correlación: r=0.977



* 1ml = 0.0143 mol + 2ml = 0.0286 mol x 3ml = 0.0429 mol □ 4ml = 0.0572 mol

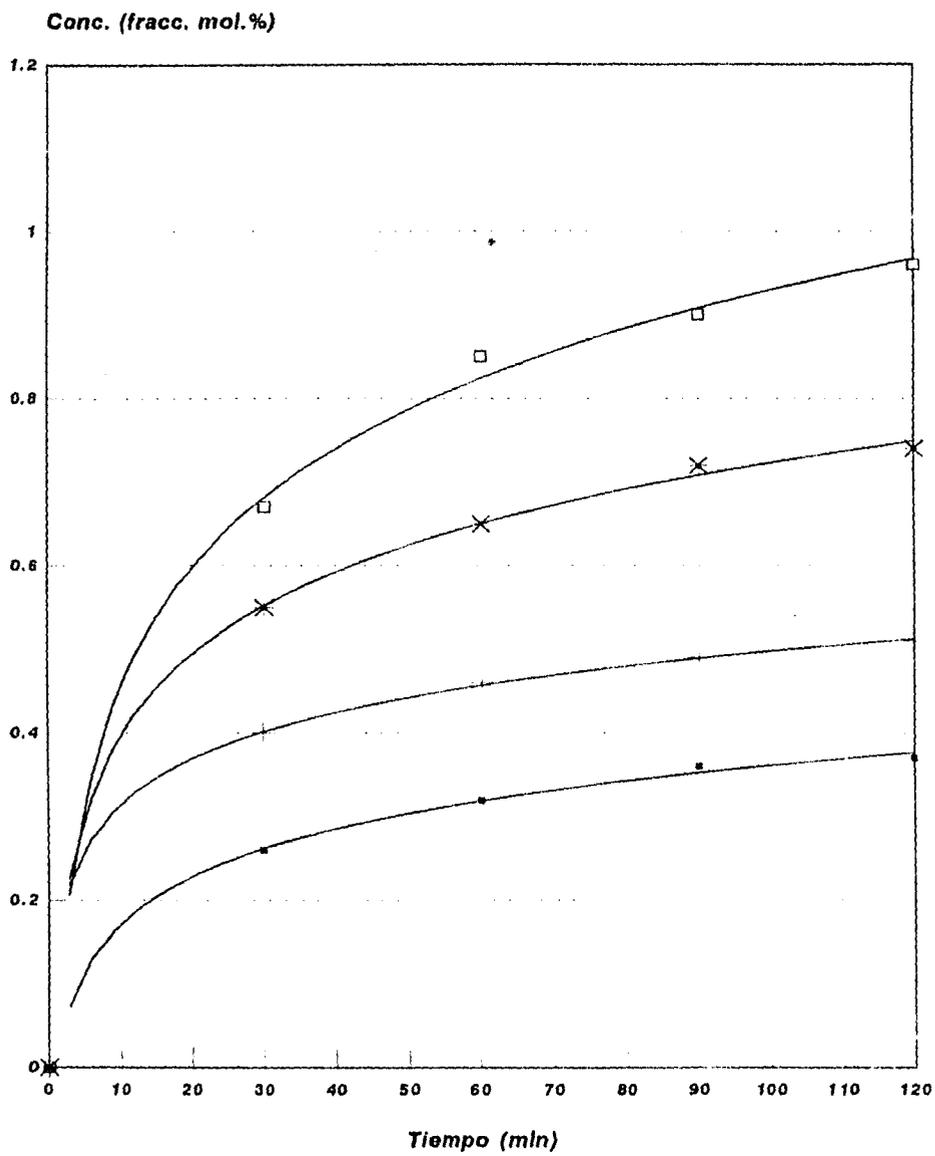
150 C, 200mg Tosil, en 10 ml Benceno.

Figura 20. Concentracion del sustrato (oxido de propileno) vs Tiempo.



150 C, 200mg Tonsil, en 10 ml Benceno

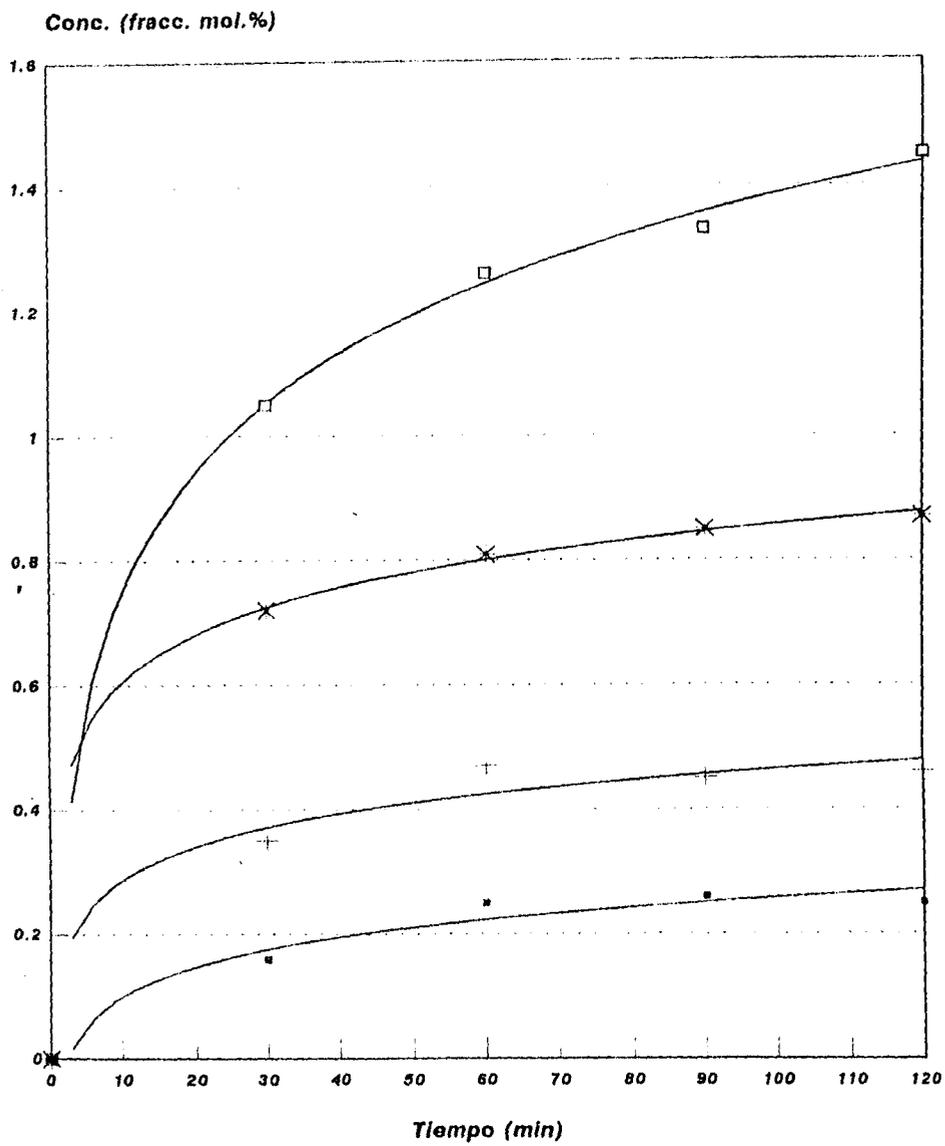
Figura 21. Concentración de dimetildioxanos vs Tiempo.



● 1ml = 0.0143 mol + 2ml = 0.0286 mol x 3ml = 0.0429 mol □ 4ml = 0.0572 mol

150 C, 200mg Tonsil, en 10 ml Benceno

Figura 22. Concentración de 2-etil-4-metildioxolanos vs Tiempo.



* 1ml=.0143 mol + 2ml=.0286 mol x 3ml=.0429 mol □ 4ml=.0572 mol

150 C, 200mg Tonsil, en 10 ml Benceno

Figura 23. Concentración de Tetrámeros vs Tiempo.

3.6.2.-DETERMINACIONES DE LA ENERGIA DE ACTIVACION:

Con el objetivo de estudiar cuantitativamente la influencia de la temperatura en las reacciones de cicligomerización del óxido de propileno se hizo una serie de experimentos variando la temperatura desde 80 hasta 150°C, y haciendo curvas de rendimiento vs tiempo para los primeros 120 minutos de la reacción tomando muestras para medir las concentraciones cada 30 minutos. Como en el estudio del orden de las reacciones, en este caso también se consideró la desaparición del sustrato como una medida global del avance de la reacción y la formación de los dioxanos, los dioxolanos y los tetrámeros por separado. Los resultados de este estudio se muestran en las gráficas de las figuras 24 a 27.

Según el tratamiento de Arrhenius (15b) la constante de velocidad de una reacción química se puede considerar como el producto de dos factores según:

$$k = A * \exp -(E_{act}/RT)$$

Donde el primero de los factores A es, prácticamente independiente de la temperatura y que según la teoría de las colisiones moleculares, es igual al producto de la frecuencia por unidad de volumen de los encuentros de los fragmentos moleculares que dan origen al producto por un factor de probabilidad que cuenta por la fracción de los encuentros con una orientación adecuada.

El segundo de los factores es un exponencial que involucra la energía de activación (E_{act}) de la reacción y la temperatura a la que esta se realiza de tal manera que tomando los logaritmos naturales se tiene:

$$\ln k = \ln A - E_{act}/R * 1/T.$$

Usando esta última relación es posible calcular el valor de E_{act} mediante la aplicación de un método de regresión lineal entre los valores del $\ln k$ como variable dependiente y a $1/T$ como variable independiente.

En este estudio, los valores de $\ln k$ se obtuvieron de las curvas del estudio a varias temperaturas según:

$$V_o = \frac{d [X]}{dt} = k * [\text{Ox. Prop}] ^ n$$

$$\text{y } k = V_o * [\text{Ox. Prop}] ^{-n}$$

Donde V_o , y $[\text{Ox. Prop}]_o$ se obtienen de las curvas correspondientes, n se obtuvo en el apartado anterior para cada caso; y de nuevo, X representa al Sustrato, Oxido de Propileno, para la reacción global y los Dioxanos, Dioxolanos o Tetrámeros para las reacciones de formación de cada uno de estos productos por separado.

Los parametros de Arrhenius que se encontraron fueron:

i) Para la reacción global. Considerando el consumo del Sustrato (Oxido de Propileno):

$$\ln A = 1.73 \quad A = 5.64$$

$$E_{act} = 5.040 \text{ Kcal.}$$

$$\text{coef. de correlación: } r = 0.972$$

ii) Considerando la formación de Dioxanos:

$\ln A = 4.51$ $A = 90.92$

Eact = 7.37 Kcal.

coef. de correlación: $r = 0.997$

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

iii) Considerando la formación de Dioxolanos:

$\ln A = 4.20$ $A = 66.81$

Eact = 7.59 Kcal.

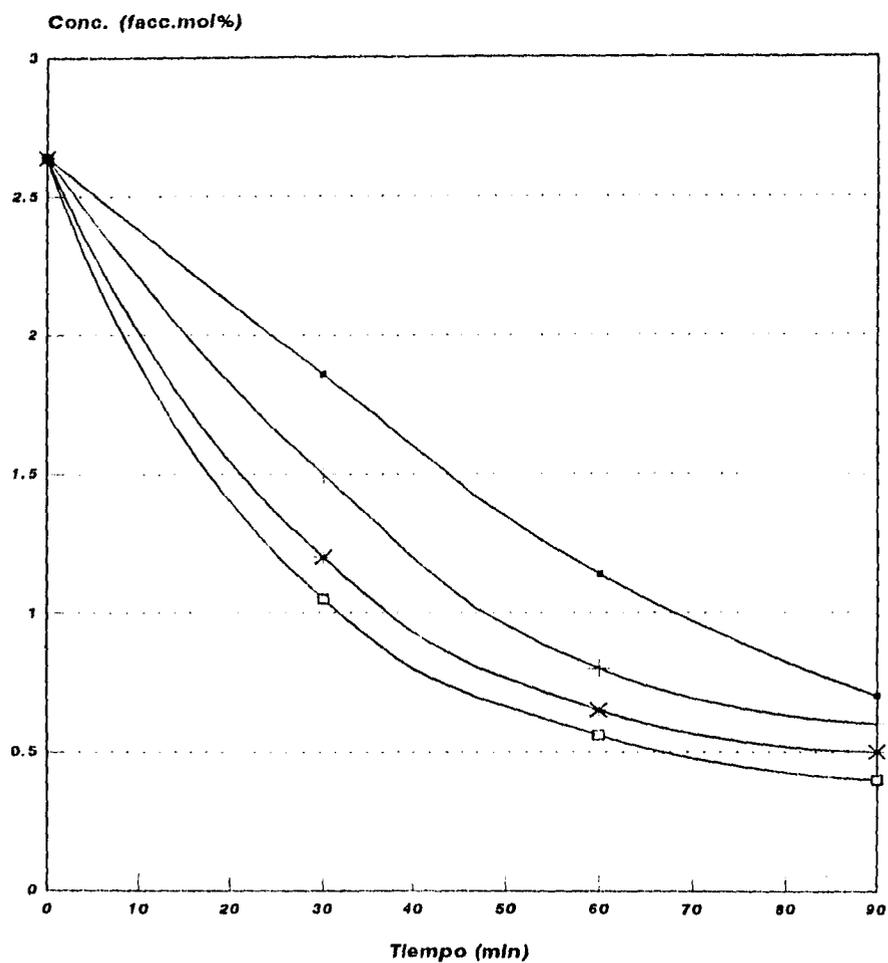
coef. de correlación: $r = 0.991$

iv) Considerando la formación de Tetrámeros:

$\ln A = -2.06$ $A = 0.127$

Eact = 3.03 Kcal.

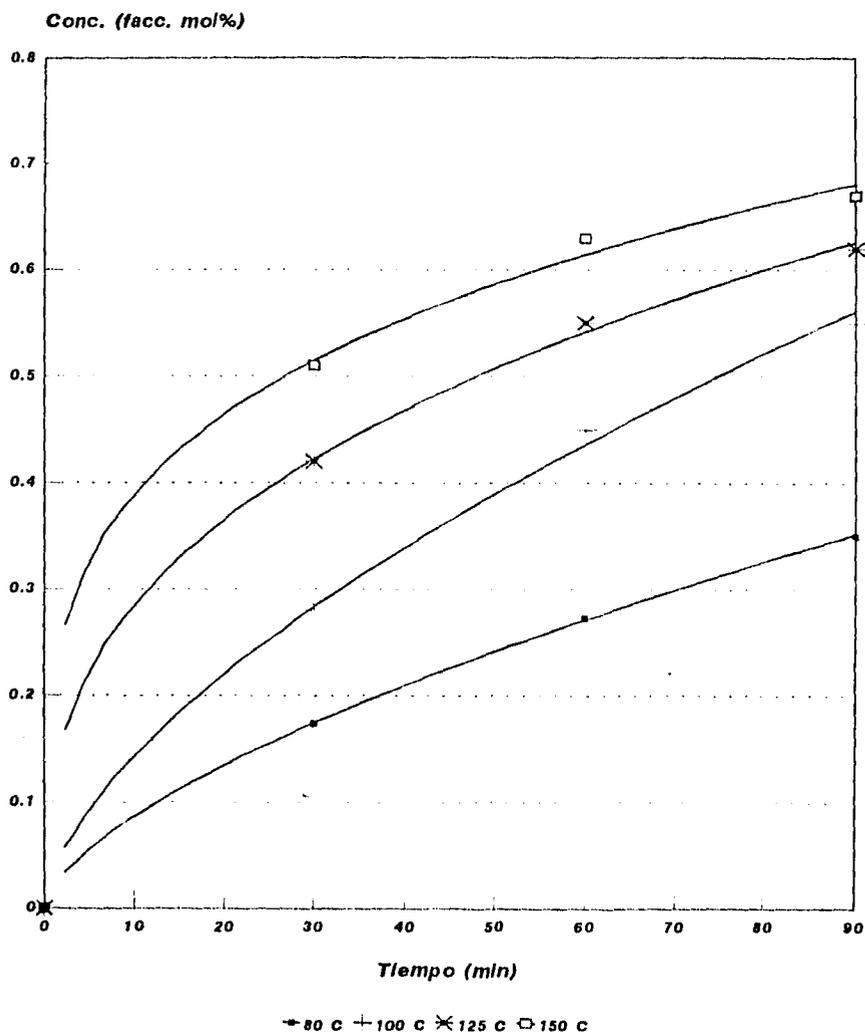
coef. de correlación: $r = 0.999$



— 80 c + 100 c × 125 c □ 150 c

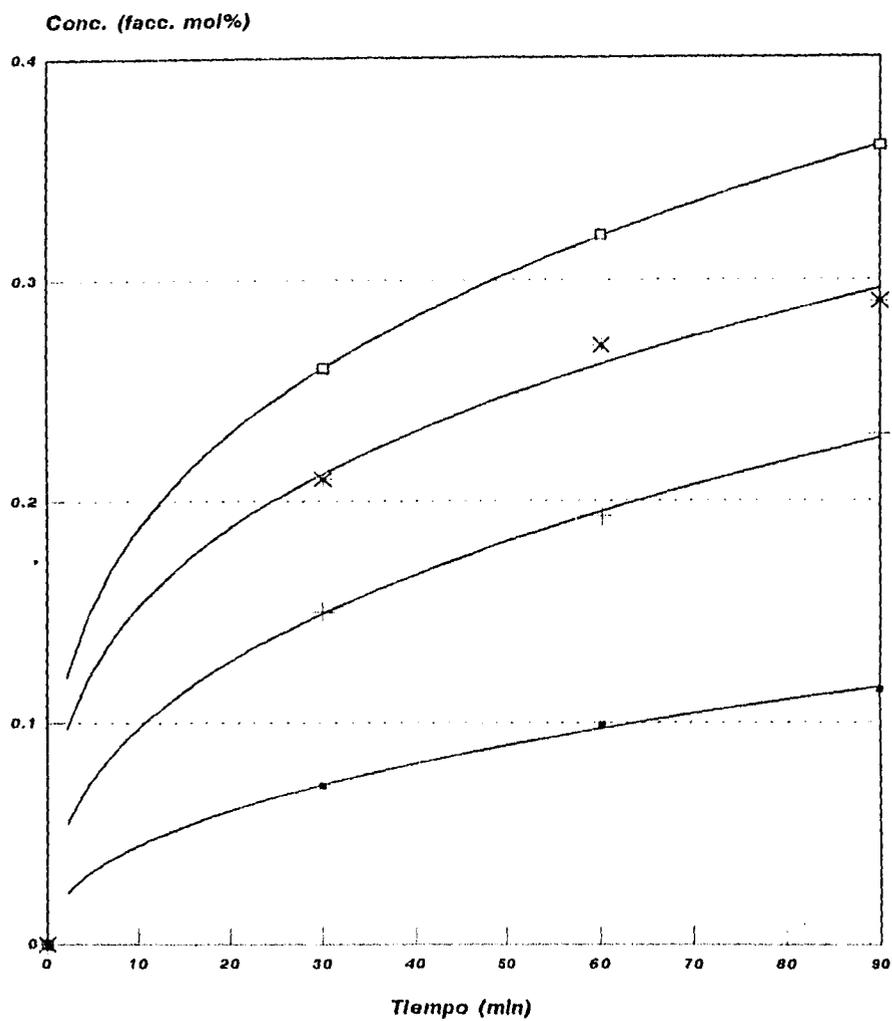
0.200g Tosil, 1ml=.0143mol Ox. prop. en 10ml Benceno

Figura 24. Concentración del sustrato (oxido de propileno) vs Tiempo para varias temperaturas.



0.200g Tonsil, 1ml=0.0143mol de Ox. de Propileno, 10 ml Benceno

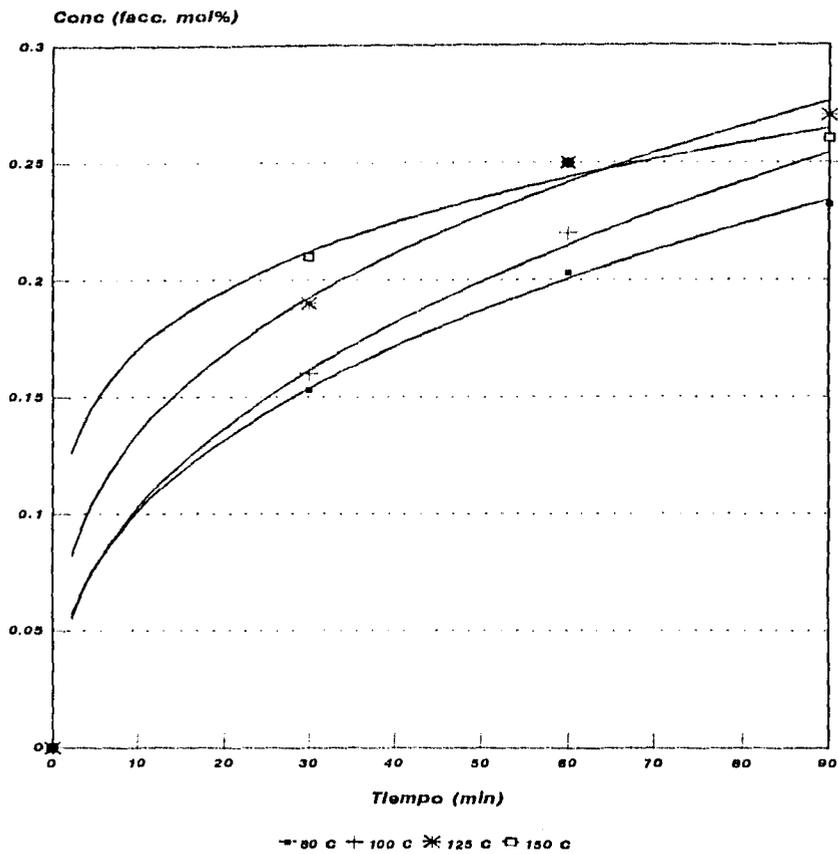
Figura 25. Concentración de dimetildioxanos vs Tiempo para varias temperaturas.



• 80 C + 100 C × 125 C □ 150 C

0.200g Tosil, 1ml=0.0143mol Oxido de Propileno, 10ml Benceno

Figura 26. Concentración de 2-etil-4metildioxolanos vs Tiempo para varias temperaturas.



0.200g Tonall, 1ml=0.0143mol Ox. de Propileno, 10ml Benceno

Figura 27. Concentración de tetrameros vs Tiempo para varias temperaturas.

4.- CONCLUSIONES:

i) En este estudio se demostró la formación de los tetrameros cíclicos de los óxidos de Propileno y Butileno con buenos rendimientos de alrededor de 35%; empleando como catalizador un material Tipo Montmorillonita con propiedades ácidas como es el Tonsil Optimum.

ii) De acuerdo al estudio de esta reacción con un grupo representativo de epóxidos, se distingue una serie de tendencias respecto a la distribución de los productos de la reacción. Los factores que determinan estas tendencias deben estar relacionados con la estabilidad de los carbocationes intermediarios involucrados y con el tamaño de las moléculas de los oxiranos.

iii) Al estudiar el efecto de variar la relación sustrato/catalizador en las reacciones con los Oxidos de Etileno, Propileno y Butileno, se aprecia que estos tres sustratos difieren notablemente en reactividad, siendo el más reactivo el de Butileno que tiene una conversión casi completa incluso para cantidades muy pequeñas del catalizador (50, 100mg).

iv) Con la evaluación de la desactivación del Tonsil en reacciones sucesivas se corrobora que este material va perdiendo su actividad tras cada reciclaje y que con esta pérdida de actividad, disminuye la cantidad de sustrato transformado mientras que en los productos, aumenta la proporción de dioxolanos.

v) Al tratar suspensiones metanólicas de la arcilla con la sal LiBr, (intercalado de Li⁺), se pierde la mayor parte de la capacidad catalítica de este material. Esto soporta la idea de que las propiedades ácidas del Tonsil estan relacionadas con el ambiente que se genera en la región intersticial con el tratamiento ácido que se le da en su manufactura.

vi) Se describen algunos parámetros de la cinética de la reacción del Oxido de Propileno como son el orden de la velocidad con la que se consume el sustrato, el orden de la velocidad con la que se forman algunos de los productos y los parámetros de Arrhenius que predicen el valor de las constantes de velocidad en función de la Temperatura. La reacción de formación del tetrámero resulta tener el menor valor de energía de activación ($E_{act}(\text{Tetr.}) = 3.03 \text{ kcal.}$) de lo que se espera que la selectividad de esta reacción hacia este producto aumente al disminuir la temperatura de reacción.

5.-BIBLIOGRAFIA:

1. Thomas, John. Solid Acid Catalysts. SCIENTIFIC AMERICAN. 112-117, Abril (1992).
2. PREPARATIVE CHEMISTRY USING SUPPORTED REAGENTS. Academic Press Inc. 1987.
 - a)Capítulo 11: X Ray Studies. Torez, Jacques.
 - b)Capítulo 23: Clay-Activated Isomerization Reactions. Kellendonk y cols.
 - c)Capítulo 27: Cationic Reactions. Adams, J. M.
3. Clark, James. y cols. Montmorillonite Supported Transition Metal Salts as Friedel-Crafts Alkylation Catalysts. J. CHEM. SOC. CHEM. COMMUN. (1989). 1353-1355.
4. Salmon, Manuel y cols. Bromine/Bentonite Earth System, Promoter of Phenylmethanes from Toluene. J. CHEM. SOC. CHEM. COMMUN. (1990) 1188-1190.
5. Ballantine, J. A.; Purnell, J. Sheet Silicates: Broad Spectrum Catalysts for Organic Synthesis. JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS, 27 (1984) 159-168.
6. Adams J. M. y cols. Reactions of Alk-1-enes over ion exchanged Montmorillonites. JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS, 27 (1984) 179-193.
7. Cabrera A. y cols. Solvolytic Epoxide opening catalyzed by Bentonite Clay. GAZZETA CHIMICA ITALIANA, 121, (1991), 127-130.
8. Cabrera A. y cols. 1,3-Dioxolane formation with montmorillonite type clay catalyst. JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS. 75, (1992) 101-107.
9. Katnik R. J. y Schaefer J. Structural Distribution on Ring Polymers of Propylene Oxide. JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY. 33, (1968) 384-387.
10. Kern R. J. Twelve-Membered Polyether Rings. The Cyclic Tetramers of Some Olefin Oxides. JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY 33, (1968), 388-391.

11. Down, J. y cols. The Solubility of Alkali Metals in Ethers. JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. (1959), 3766-3773.
12. CROWN ETHERS AND ANALOGUES. Sheffield University, England. Capitulo 1. Laidler D. A. y Stoddart F. Synthesis of Crown Ethers and analogues.
13. Mark J. E. y cols. JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. 87, (1965), 1415.
14. Dale J. y cols. J. CHEM. SOC. CHEM. COMMUN. 295, (1976).
15. Isaacs N. S. PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY. Longman Scientific & Technical.
 - a) Capitulo 6, Acids and Bases; Electrophiles and Nucleophiles. 210-251.
 - b) Capitulo 2, Kinetics and Thermodynamics. 77-110.