

10561

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
COORDINACION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**DETERMINACION DE LAS PROPIEDADES  
FISICO-QUIMICAS DE UN ALUMINOSILICATO  
NATURAL Y EVALUACION DE SU CAPACIDAD  
CATALITICA.**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS  
EN FISICOQUIMICA  
(METODOS Y METROLOGIA)**

**P R E S E N T A E L  
Q. B. HULME RIOS GUERRA**

**ASESORES: DR. RENE MIRANDA RUVALCABA  
DR. JOSE FRANCISCO DELGADO REYES**



2000



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.



UNIVERSIDAD MICHUACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
COORDINACIÓN GENERAL DE ESTUDIOS DE POSGRADO

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

**BIOL.FRANCISCO INCERA UGALDE**  
**JEFE DE LA UNIDAD DE ADMINISTRACION DE POSGRADO**  
**DE LA DIRECCION GENERAL DE ADMINISTRACION ESCOLAR**  
Presente

Por medio de la presente nos permitimos comunicar a usted que el alumno HULME RIOS GUERRA, con No. de Cta. 9680301-5y No. de Exp. 100961013 de quien consideramos ha cumplido con todos los requisitos de las actividades en el plan de estudios (461), por lo cual no encontramos inconveniente alguno para que proceda a presentar examen de grado de Maestría en Físicoquímica (Métodos y Metrología), con la tesis titulada "DETERMINACION DE LAS PROPIEDADES FISICA Y QUIMICAS DE UN ALUMINOSILICATO NATURAL Y EVALUACION DE SU CAPACIDAD CATALITICA". Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el Examen de Grado correspondiente

Atentamente  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

\_\_\_\_\_ a \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_

NOMBRE DE LOS SINODALES

- PRESIDENTE: DR. FRANCISCO DELGADO REYES *Francisco Delgado R*
- VOCAL: DR. LUIS CEDENO CAERO *Luis Cedeno*
- SECRETARIO: M C ATIEANO GUTIERREZ CARRILLO *Atieano Gutierrez Carrillo*
- PRIMER SUPLENTE: M C GABRIEL ARTURO ARROYO RAZO *Gabriel Arroyo Razo*
- SEGUNDO SUPLENTE: M C MIGUEL PEREZ LUNA *Miguel Perez Luna*

El presente trabajo se desarrollo en el laboratorio L-122 de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán C-1, perteneciente a la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección y asesoría de los doctores René Miranda Ruvalcaba y José Francisco Delgado Reyes, a quienes expreso mis sinceros agradecimientos. Así mismo, se agradece al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACyT) por la beca-crédito otorgada para la realización de los estudios, de igual manera al Dr. Manuel Salmón Salazar del instituto de química por la beca parcial otorgado mediante el proyecto del CONACyT, N°. 25267 A, " Arcillas bentoníticas como catalizadores heterogéneos y otras aplicaciones".

En el transcurso de nuestra existencia nos encontramos con personas que nos afectan de tal manera que siempre les estaremos agradecidos. Ellos nos brindan sus conocimientos y experiencias, nos motivan, critican, apoyan y reconfortan en situaciones poco favorables. Estas personas siempre formaran parte de nuestros logros y fracasos. La conclusión de este trabajo es un logro que comparto con todos ellos, así como con :

Mis padres

**Raúl Ríos Jiménez y Velia Guerra Jiménez**

Hermanos

**Virginia, Norma, AVECITA, Alfa, Hiram y Raúl**

Maestros

**René Miranda Ruvalcaba; José Francisco Delgado Reyes y  
Fernando Fernández Sánchez**

Y amigos

**Laura Cinco Alvarez, Ramón Torres Colín y Gerónimo Sánchez**

Personas excepcionales en quienes siempre encontré apoyo, afecto, comprensión y conocimiento durante mis años como estudiante.

Atravez de estas líneas deseo expresar mi gratitud a la familia Hernández; especialmente al Dr. Fernando Hernández Sánchez y su señora esposa, por su cordialidad, hospitalidad y consejos. Así mismo aprovecho la oportunidad para hacer extensivo mi agradecimiento a

Los Dr. Nelson Ríos Dolores y Eduardo Guerra por el apoyo moral así como por los excelentes momentos compartidos.

Al Tec. Raimundo Garduño Monroy por su asistencia técnica durante la transcripción del trabajo.

Finalmente a los compañeros de Laboratorio: Gabriel, Laura, Beatriz, Berna y Olivia, por hacer más grato mi estancia en la facultad.

## INDICE

Glosario	III
Resumen	IV
Abstract	V
Introducción	VI
Objetivo general	VII
Objetivos particulares	VII

### CAPITULO I ASPECTOS GENERALES DE LOS ALUMINOSILICATOS

1.1.	Antecedentes	1
1.2.	Definición de arcilla y zeolita	3
1.3.	Unidades estructurales presente en la arcilla	4
1.3.1.	Ventajas de emplear una arcilla como catalizador.	7
1.4.	Estructura y composición de una zeolita	8
1.5.	Diferencias estructurales entre arcillas y zeolitas	8
1.6.	Naturaleza y origen de los sitios ácidos de Lewis y de Brönsted-Löwry en los minerales	10
1.6.1	Acidez de Brönsted-Löwry	10
1.6.2.	Acidez de Lewis	12
1.7.	Reacciones orgánicas catalizadas con aluminosilicatos.	
1.7.1.	Sustitución electrofílica aromática (SEA).	14
1.7.2.	Otras reacciones orgánicas (Diels-Alder, Cope, etc.).	17

### CAPITULO II CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1.	Difracción y fluorescencia de rayos X.	22
2.2.	Microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de dispersión de energía de rayos X(EDS).	22
2.3.	Determinación de parámetros superficiales mediante el método de adsorción-desorción de nitrógeno.	23
2.4.	Estudios espectrofotométricos (IRTF)	23
2.5.	Resonancia magnética nuclear-MAS de sólidos para los núcleos de Al <sup>27</sup> y Si <sup>29</sup> .	23
2.6.	Análisis térmico	24
2.7.	Condiciones experimentales de reacción.	24
2.7.1.	Análisis de productos y tratamientos de datos.	25
2.7.2.	Identificación de los productos de reacción	26

## **CAPITULO III**

### **CARACTERIZACIÓN DEL MISEO**

3.1.	Difracción de rayos-X	27
3.2.	Determinación de la composición química.	29
3.3.	Análisis morfológico.	33
3.4.	Isotermas de adsorción-desorción (N <sub>2</sub> -BET)	33
3.5.	Estudios espectrofotométricos (IRTF).	38
	3.5.1. Asignaciones estructurales.	38
	3.5.2. Análisis después de la quimisorción de la piridina .	42
	3.5.3. Cuantificación de centros ácidos.	44
3.6.	Resonancia magnética nuclear -MAS- de Si <sup>29</sup> y Al <sup>27</sup> .	47
3.7.	Análisis térmico (ATG-DTG, DTA).	50

## **CAPITULO IV**

### **ACTIVIDAD QUÍMICA.**

4.1.	Validación de la actividad catalítica.	55
	4.1.1. Sustitución electrofílica aromática.	55
	4.1.2. Formación de benciltoluenos vs temperatura de reacción y cantidad de aluminosilicato (MISEO)	58
	4.1.3. Condensación con substratos carbonílicos.	59
	4.1.4. Formación de 1,3-oxatíolanos vs tiempo de reacción y cantidad de MISEO.	61
	4.1.5. Prueba de actividad del MISEO calcinado (MISEOT).	63
4.2.	Identificación de productos.	64

**CONCLUSIONES** 68

**REFERENCIAS** 70

**APÉNDICE**

## Glosario

<b>AQC</b>	Análisis químico cuantitativo.
<b>TG</b>	Análisis termogravimétrico.
<b>DRX</b>	Difracción de rayos-X
<b>DTG</b>	Análisis termogravimétrico diferencial.
<b>DTA</b>	Análisis térmico diferencial.
<b>GLC</b>	Cromatografía de gases-líquido.
<b>EDX</b>	Energía de dispersión de rayos X.
<b>IRTF</b>	Espectrofotometría de absorción infrarrojo con transformada de Fourier.
<b>SDE</b>	Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X.
<b>BET</b>	Ecuación de Brounauer-Emmett-Teller.
<b>FRX</b>	Fluorescencia de rayos X.
<b>MISEO</b>	Material inorgánico sólido originario de Etna, Oaxaca, México.
<b>SEM</b>	Microscopía electrónica de barrido.
<b>HM</b>	Mordenita intercambiada.
<b>Py</b>	Piridina.
<b>Py→L</b>	Piridina en sitios ácidos de Lewis.
<b>Py→B</b>	Piridina en sitios ácidos de Brönsted-Löwry.
<b>RMN-MAS</b>	Resonancia magnética nuclear mediante el empleo del ángulo mágico.
<b>B</b>	Sitios ácidos de Brönsted-Löwry.
<b>L</b>	Sitios ácidos de Lewis.
<b>M<sup>+</sup></b>	Especies cationicas.
<b>SEA</b>	Sustitución electrofílica aromática.
<b>T</b>	Unidad tetraédrica de Si o Al.

## Resumen

En las últimas décadas los aluminosilicatos –arcillas y zeolitas– han sido empleados convenientemente como catalizadores, bien en su forma natural o modificada, esto en diversas reacciones químicas. Consecuentemente en esta tesis se presentan y se discuten los resultados de una serie de experimentos enfocados a determinar las propiedades Físicas y Químicas, principalmente la capacidad catalítica, de un material inorgánico sólido natural procedente de Etlá, Oaxaca, México (MISEO).

Los estudios realizados permitieron, en primera instancia, establecer la caracterización del material, para tal efecto se emplearon diversos métodos de análisis como son: difracción, fluorescencia y espectroscopia de rayos X, adsorción de nitrógeno (BET), microscopía electrónica de barrido, espectrofotometría de absorción infrarroja con adsorción de piridina, resonancia magnética nuclear -MAS- de los núcleos de Al<sup>27</sup> y Si<sup>29</sup>, análisis termogravimétrico y térmico diferencial. La información obtenida con estos análisis, condujo a la determinación de la naturaleza de las fases presentes, las unidades estructurales, la composición química, el área específica, la morfología, la naturaleza ácida y concentración de los centros ácidos en el MISEO.

Complementariamente, se evaluó la potencialidad y efectividad del MISEO como catalizador ácido de Lewis y/o de Brønsted-Löwry en reacciones de sustitución electrofílica aromática y en condensaciones con substratos carbonílicos; éstos particularmente para la formación de benciltoluenos (de interés industrial como dieléctrico)<sup>1</sup>, así como una serie de 1,3-oxatiolanos (considerando que recientemente han sido estudiados un gran número de oxatiolanos como potentes fungicidas<sup>2</sup>, anti-VIH<sup>3</sup>, etc.).

Así mismo, se determinó el tiempo de reacción y el efecto de la concentración del MISEO sobre estas reacciones, esto con el propósito de establecer las condiciones más favorables de reacción. Los resultados obtenidos mostraron que este método procede con excelentes porcentajes de formación.

Por último, a raíz de los resultados obtenidos se concluyó que el MISEO ofrece una alta potencialidad de uso como catalizador, y por ende para generar nuevas opciones para realizar diversas reacciones orgánicas.

## Abstract

During the past few decades, various natural aluminosilicates (clays and zeolites) have been used as competent catalysts in several chemical reactions. So, in this thesis, it is pondered and exhibited the major outcomes of the researches carried out in order to determinate the physical and chemical properties of a natural solid inorganic material from Etlá, Oaxaca, Mexico (MISEO); thus, a complete characterization of this material was achieved. Consequently, in order to determine the nature of the phases present in MISEO, as well as the structural units, chemical composition, specific surface area, morphology, the acidic nature and the concentration of acidic centers several analytical techniques were employed: diffraction, fluorescence and spectroscopy of X-ray, nitrogen adsorption (BET), scanning electron microscopy, I.R with adsorption of pyridine as probe molecule, nuclear magnetic resonance-MAS- of  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  and the corresponding thermal analysis.

In addition, the potential and effectiveness of MISEO as a Lewis and/or Brønsted-Löwry acid catalyst was evaluated through various electrofiliic aromatic substitutions and carbonilic condensation reactions. In this sense, the effect of amount of MISEO and reaction time was performed in order to establish the best reaction conditions. The results showed that the reactions proceeded with excellent percents of formation.

## Introducción

Las arcillas y las zeolitas son materiales que han llamado enormemente la atención por sus excelentes propiedades para catalizar una gran variedad de reacciones químicas<sup>4</sup>. La importancia de estos materiales se atribuye a la sobresaliente capacidad para operar como un catalizador ácido (de Brønsted-Löwry o de Lewis), además de sus propiedades únicas, tales como la selectividad, baja toxicidad, amplia disponibilidad, fácil manejo, así como bajo costo<sup>5</sup>. Por estas propiedades interesantes, se han venido empleando como sustitutos de los catalizadores ácidos de Lewis comunes, como son: Zn, AlCl<sub>3</sub> y FeCl<sub>3</sub>, entre otros; además de ácidos minerales y orgánicos tradicionalmente empleados en las reacciones de alquilación y acilación de Friedel-Crafts; ya que estas sustancias son altamente corrosivas y costosas. Como consecuencia, en los últimos años se han venido desarrollando una amplio número de investigación en el campo de los materiales del tipo de los aluminosilicatos –arcillas y zeolitas– tanto sintéticos como naturales, para comprender el mecanismo de su acción catalítica en diversas reacciones orgánicas.

Por estas razones, gran parte de las recientes investigaciones se han enfocado básicamente en la búsqueda, evaluación y cuantificación de las principales propiedades de los aluminosilicatos que muestran características catalíticas relevantes. Así mismo también se estudian y se plantean métodos innovadores para mejorar los materiales cuyas propiedades ya se encuentran definidas. Para lograr estos objetivos es necesario desarrollar estudios que permitan establecer la relación estructura-reactividad, además de determinar el potencial y efectividad de estos materiales catalíticos. A raíz de lo antes mencionado resulta importante realizar nuevas investigaciones para establecer las principales propiedades Físicas y Químicas de cada uno de los materiales que se pretenda emplear como catalizador ácido sólido.

## **Objetivo general**

El empleo de nuevos catalizadores de origen natural como los tectosilicatos y los filosilicatos (aluminosilicatos), para la promoción de múltiples reacciones químicas, han impulsado innumerables estudios encausados a explicar sus propiedades particulares a partir de sus características estructurales y superficiales. Para el caso de los aluminosilicatos naturales, estas propiedades se asocian directamente con la composición química y la disposición de las unidades estructurales del material, aspecto característico de las condiciones prevalecientes durante su formación, y por ende de la correspondiente zona geológica. Como consecuencia se han observado diferentes capacidades y selectividades de transformación en los materiales encontrados en distintas áreas geográficas; en vinculación con lo mencionado con anterioridad surge el objetivo general de este trabajo de tesis, él contempla primeramente la caracterización de las principales propiedades físicas (área específica, identificaciones estructurales y de fases) y químicas del MISEO ( actividad química, concentración y naturaleza de los centros ácidos, relación Si/Al), para en una segunda parte evaluar su potencial como catalizador.

## **Objetivos particulares**

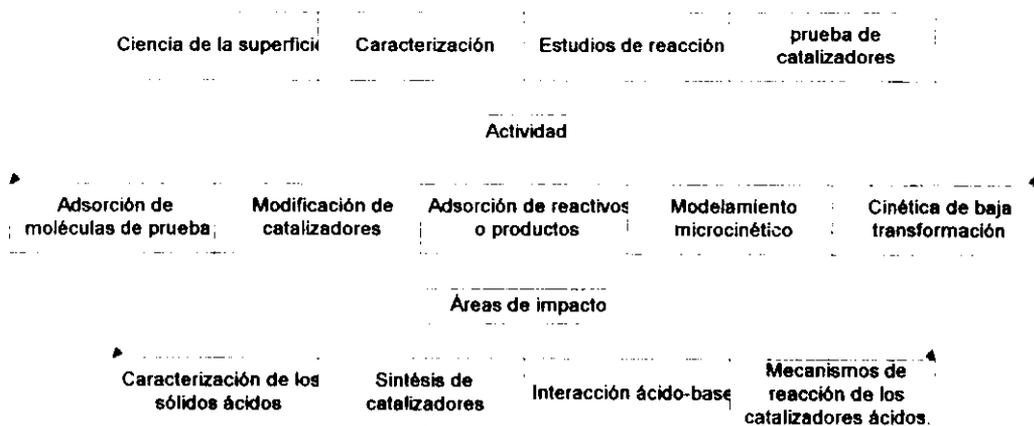
- ◆ Identificar las fases presentes en el material estudiado, así como las unidades estructurales, la composición química, el área específica, la morfología, la naturaleza ácida así como concentración de los centros ácidos.
- ◆ Evaluar el potencial y efectividad del MISEO como catalizador en reacciones de alquilación *vía* sustitución electrofílica aromática para la obtención de benciltoluenos y, en reacciones de condensación de carbonilos para la formación de 1,3-oxatolanos.
- ◆ Determinar experimentalmente el tiempo de reacción y la cantidad de catalizador más apropiados para realizar cada uno de los procesos estudiados.
- ◆ Identificar espectroscópicamente los correspondientes productos de reacción.

# CAPITULO I

## ASPECTOS GENERALES DE LOS ALUMINOSILICATOS

### 1.1. Antecedentes

Los minerales zeolíticos se han empleado primordialmente como materiales de construcción durante aproximadamente cuatro mil años; básicamente en las últimas décadas se han desarrollado intensos estudios para determinar sus propiedades químicas y estructurales, generándose así un reconocimiento a su potencial como intercambiadores de cationes, adsorbentes, tamices moleculares y como catalizadores entre otros. Particularmente, debido a las interesantes propiedades catalíticas que poseen estos tipos de materiales normalmente también están sujetos a las mismas líneas de investigación<sup>6</sup> que se desarrollan para los catalizadores ordinarios o comunes (figura I.1).



**Figura I.1.-Principales áreas de investigación en el campo de la catálisis.**

Esencialmente, en el área de la catálisis heterogénea existe un vasto interés por este tipo de material, principalmente por la facilidad con que se separa de los productos. En contraste, los catalizadores homogéneos pueden seguir procedimientos de separación demasiado largos y tediosos para extraer el producto, en consecuencia esto incrementa el costo de producción<sup>7</sup>. A pesar de estas ventajas, los catalizadores heterogéneos también pueden ser costosos especialmente si se emplean metales raros o preciosos e incluso compuestos derivados de uno de estos<sup>8</sup>, convirtiendo así, el campo de la catálisis en un negocio rentable.

La química de los catalizadores es tan variada como sus aplicaciones desde los organometálicos<sup>9</sup>, óxidos y complejos de metales de transición<sup>10</sup>, aluminosilicatos<sup>11</sup> hasta los compuestos complejos bio-orgánicos. En consecuencia la situación ideal sería contar con catalizadores de bajo costo y fácilmente disponible en grandes cantidades, que pueda catalizar un gran número de reacciones químicas; las arcillas así como las zeolitas y sus derivados presentan el potencial de reunir alguno de estos requerimientos. Una combinación de las propiedades de estos materiales han estimulado su vasto empleo, tanto las naturales como las sintéticas.

Dentro de las aplicaciones industriales de este tipo de materiales, además de los mencionados previamente, comprenden: el mejoramiento de la calidad del gas natural con bajo valor calórico, la eliminación de isótopos radiactivos de desperdicios nucleares, como suplementos dietético para cerdos, purificación de productos del petróleo, transportadores de pesticidas, como trampas para los metales pesados dentro de la cadena alimenticia, reducción de diversos olores de materiales orgánicos en descomposición, y como un agente limpiador en pastas dentales que contienen fluoruro, etc. Así mismo, los aluminosilicatos también se le ha asociado con ciertas enfermedades patógenas, por ejemplo, la mesotelioma maligna (en Turquía, se asocia a la aparición endémica de esta enfermedad a la erionita, una zeolita fibrosa).

**1.2. Definición de arcilla y zeolita.** El término de arcilla implica un aluminosilicato hidratado con una estructura cristalina integrada por capas, formados de láminas o capas de átomos de aluminio/silicio coordinados tetraédricamente ( $TO_4$ ) y uno o más capas de cationes coordinados octaédricamente  $M^+(O, OH)_6$  ( $M^+ = Al^{+3}, Mg^{+2}, Fe^{+2, 3}$ ), que al tratarlo térmicamente pierde agua fisisorbida y agua de constitución; además a altas temperaturas suelen generar materiales refractarios.

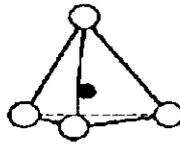
Por otra parte, este termino también se emplea como roca y como un vocablo que relaciona el tamaño de las partículas. En el primer caso, la arcilla generalmente se asocia con el suelo natural, material finamente granulado que cuando se mezcla con agua adquiere propiedades plásticas. A su vez, como un término que describe el tamaño de una partícula, la arcilla comprende partículas que poseen un diámetro menor de 4 mm. Los científicos tienden a emplear 2 mm como límite superior para caracterizar el tamaño de una arcilla, por lo tanto, no hay un límite perfectamente definido entre el tamaño de la partícula de los minerales arcillosos y minerales no arcillosos. Sin embargo, existe una tendencia general para los minerales de la arcilla a ser concentrados en una variedad de tamaño menor a 2 mm. El análisis del tamaño de las partículas ha mostrado que los minerales no arcillosos raramente se presentan en cantidades mayores dentro de los intervalos de 1-2 mm por lo tanto es razonable establecer un límite superior de 2 mm.

Los minerales arcillosos presentan características comunes, sus estructuras con pocas excepciones, implican capas estructurales con cationes tetra u octaédricamente coordinados. Las diferencias más importantes entre los minerales arcillosos dan origen a su subdivisión en varios grupos; siendo los más importantes: la kaolita (kaolinita, dickita, nacrita y hallosita), la illita (illita, mica hidratada, fengita, brammallita, glauconita y celadonita), la esmectita (montmorillonita, beidellita, nontronita, hectorita, saponita y sauconita) y la vermiculita<sup>12</sup>. Al respecto, estos minerales presentan espaciamientos laminares de 7, 10, 15 y 14.5 Å respectivamente, pero para algunos grupos dicha distancia basal es variable, ya que puede ocurrir una expansión por la

intercalación de agua o disolventes orgánicos, durante el proceso de deshidratación del material ocurre el efecto opuesto. A su vez, la composición química de estos materiales varía de acuerdo al grado de sustitución de  $\text{Si}^{+4}$ ,  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Mg}^{+2}$  por otros cationes, a la naturaleza y a la cantidad de cationes interlaminares y al contenido de agua. Los minerales arcillosos varían en sus características de deshidratación, en sus productos de descomposición, y en sus propiedades de intercambio de cationes, de acuerdo a la naturaleza de sus cationes interlaminares y a la carga residual superficial.

Por su parte, la zeolita se define como un tectoaluminosilicato cristalino, hidratado. Con un sistema de estructura tridimensional tetraédrica ( $\text{TO}_4$ ) que encierra las cavidades, ocupadas por iones y moléculas de agua, ambas presentan considerable libertad de movimiento, propiedad que las caracteriza por su habilidad de deshidratarse y rehidratarse reversiblemente; así como para intercambiar los cationes que los constituyen sin cambios importantes en la estructura. Químicamente este material forma un grupo bien definido de aluminosilicatos hidratados que se caracterizan por tener una relación molecular de  $(\text{Ca}^{+2}, \text{Sr}^{+2}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  igual a la unidad y una relación  $(\text{Al} + \text{Si})/\text{O}$  de 1:2. La fórmula general se puede escribir como  $\text{M}_x\text{D}_y[\text{Al}_{x+2y}\text{Si}_z\text{O}_{2x+4y+2z}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , donde M puede ser  $\text{Na}^{+1}$ ,  $\text{K}^{+1}$  u otros cationes monovalentes y D igual a  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$  u otros cationes bivalentes. La química de muchas zeolitas es más bien variable y algunas veces se desvían considerablemente de las fórmulas esquemáticas, que en el mejor de los casos puede ser la composición particular de una zeolita.

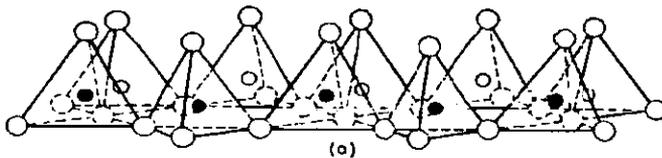
**1.3. Unidades estructurales presente en la arcilla**<sup>13</sup>. Esencialmente son dos las unidades estructurales que conforman la estructura de una arcilla, la primera de éstas se le identifica como una unidad tetraédrica, T (principalmente  $\text{Si}^{+4}$  y  $\text{Al}^{+3}$ ), la cual posee un átomo de silicio situado en el centro, esté se encuentra equidistante de cuatro átomos de oxígeno o grupos hidroxilos, cuando la estructura se encuentra en equilibrio (figura 1.2).



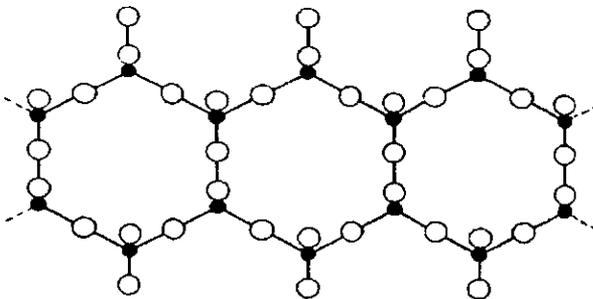
○ = Oxígeno    ● = Silicio

Figura 1.2.- Unidad estructural tetraédrica de una arcilla,  $TO_4$ .

Las unidades tetraédricas se orientan de tal manera que sus ápices apuntan en la misma dirección, y sus bases se encuentran en el mismo plano (figura 1.3).



(a)



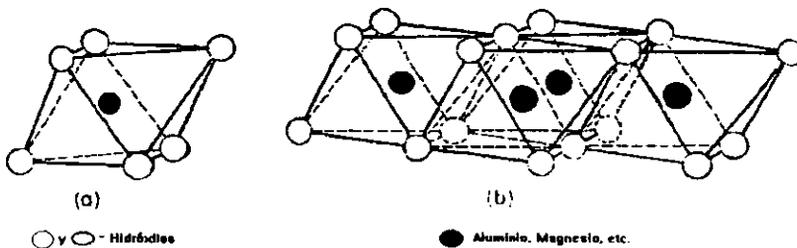
(b)

○ y ○ = Oxígeno    ● = Silicio

Figura 1.3. Representación de dobles cadenas de unidades tetraédrica, en perspectiva (a) y proyectado sobre el plano de la base de los tetraedro (b).

La estructura hexagonal abierta (figura 1.3a) se considera que se encuentra formada de una sucesión de tres átomos de oxígeno que interceptan en un ángulo de  $120^\circ$ . La distancia del enlace O-O en la capa tetraédrica de la sílice es de 2.55 Å y el espacio disponible para el ión en la coordinación tetraédrica es de aproximadamente de 0.55 Å. El tamaño de la unidad T es de 4.93 Å en la estructura de los minerales arcillosos.

La segunda unidad estructural se le conoce como la unidad octaédrica, O, ésta consiste de dos capas de oxígeno o hidróxilos fuertemente empaquetados dentro del cual los átomos de  $Al^{+3}$ ,  $Fe^{+2}$  y  $Mg^{+2}$ , están incrustados en una coordinación octaédrica, de manera que se encuentren equidistantes de seis oxígenos o hidróxilos (figura 1.4). La distancia normal del enlace O-O es de 2.60 Å, y la distancia de OH-OH comunes es de aproximadamente 3 Å, pero en esta unidad estructural la distancia OH-OH es de 2.94 Å, y el espacio disponible para el ion dentro de la coordinación es aproximadamente de 0.61 Å, a su vez el grosor de la unidad O es de 5.05 Å en estructuras de minerales arcillosos.



**Figura 1.4.** Descripción esquemática que muestra la unidad octaédrica discreta (a) y la estructura laminar de las unidades octaédricas (b).

Estas unidades se superponen unas sobre otras en diferentes modalidades para formar una variedad de diferentes minerales arcillosos. Por lo tanto, las capas de silicato se forman esencialmente de capas formadas por una serie de laminas de tetraedros,  $SiO_4$ , unidos con los enlaces octaédricos  $M^{+2/+3}(O, OH)_6$ . Si M es un cation

divalente, como  $Mg^{+2}$ , para mantener la neutralidad eléctrica de la estructura, se ocupan todos los sitios octaédricos, generándose así la estructura trioctaédrica, por otra parte cuando M es un catión trivalente, como el  $Al^{+3}$ , se requieren ocupar dos tercios de los sitios octaédricos, las estructuras equilibradas de esta manera se les conoce como dioctaédrica. En toda la estructura las cargas deben equilibrarse para formar un material eléctricamente neutro. La gran mayoría de las capas de silicato son diferentes de lo ideal, y pueden ocurrir algunas sustituciones de  $Al^{+3}$  (y de otros cationes) por  $Si^{+4}$  dentro de los sitios tetraédricos, y  $Mg^{+2}$  por  $Al^{+3}$  en algunos sitios octaédricos, esto genera una carga negativa sobre las capas de aluminosilicatos, el cual se equilibra por la sorción de cationes que se sitúan entre las capas.

**1.3.1. Ventajas de emplear una arcilla como catalizador.** Las arcillas son materiales naturales muy abundantes, los cuales mediante procesos simples se pueden separar fácilmente de las impurezas<sup>14</sup>, característica que los convierte en materiales económicamente accesible, cuando se comparan con otros tipos de catalizadores en su estado natural. En el estado natural, las arcillas son relativamente estables, reaccionan solo con ácidos minerales fuertes o hidróxido de sodio y a diferencia de la mayor parte de los catalizadores no son tóxicos. El sitio de ataque de los ácidos minerales fuertes es en el borde de la capa octaédrica, donde están expuestos los iones de aluminio y posiblemente iones hierro. Los protones suelen sustituir los iones de  $Al^{+3}$  de la capa octaédrica, esto resulta en un colapso de la capa de la estructura del aluminosilicato, la pérdida de la estructura continúa hasta un deterioro completo de las capas, dejando únicamente sílice amorfa.

Los catalizadores derivados de los minerales del grupo de las arcillas han mostrado excelentes propiedades asociadas con la selectividad de forma<sup>15</sup>, característica que solamente permite que ciertas moléculas alcancen los sitios activos, por lo tanto se reducen enormemente las reacciones secundarias indeseadas. Estos materiales en la

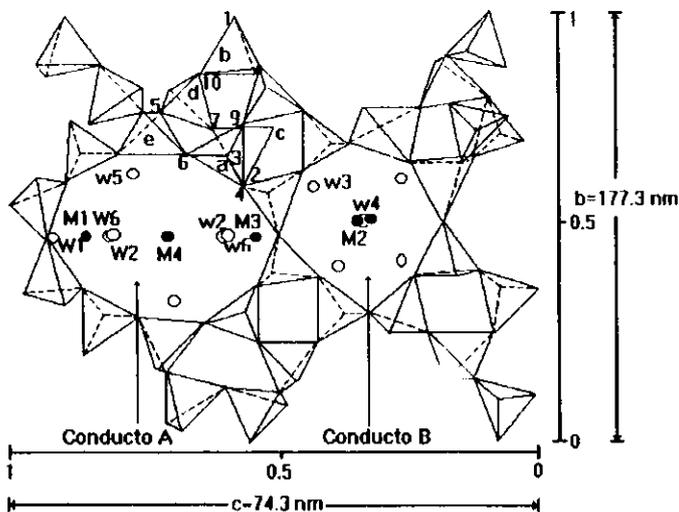
mayor parte de los casos pueden catalizar una gran variedad de reacciones con un mínimo de pretratamientos<sup>16</sup>.

Por otro lado, los aluminosilicatos de origen sintéticos suelen prepararse de reactivos fácilmente disponibles<sup>17</sup>, por lo tanto existe la posibilidad de incorporar propiedades físicas y químicas deseables en la estructura de los minerales arcillosos sintéticos para reacciones particulares.

**1.4. Estructura y composición de una zeolita.** La característica básica de las zeolitas es una estructura de aluminosilicatos formados de tetraedros de  $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ , cada átomo de oxígeno está compartido entre dos unidades tetraédricas. La carga negativa neta que adquiere la estructura se equilibra por la presencia de cationes como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ . El sistema de conducto presente en la zeolita se forma a través de la combinación de los diferentes enlaces de los sistemas tetraédricos (figura 1.5), la amplitud de la cavidad en su parte más estrecha, determina el tamaño del catión que puede penetrar dentro de la estructura. Sin embargo, la envergadura del conducto no es el único criterio para la permeabilidad, considerando que la presencia de muchos cationes puede bloquear los conductos además la difusión iónica o molecular también se ve afectada por el contenido de agua. En general, la capacidad de intercambio catiónico, disminuye con la pérdida de agua. Los cationes presentan mayor movilidad dentro de las zeolitas con baja concentración de cationes; el  $\text{Na}^+$  presenta mayor movilidad que el  $\text{Ca}^{+2}$ , por su característica monovalente (enlace electrostático débil), por otra parte las zeolitas con iones  $\text{M}^{+2}$  absorben más agua que los iones  $\text{M}^+$ .

**1.5. Diferencias estructurales entre arcillas y zeolitas.** Las zeolitas presentan una estructura tridimensional rígida, mientras que las arcillas se componen de una estructura rígida bidimensional, la estructura inflexible de una zeolita presenta alta estabilidad sobre un amplio intervalo de condiciones, aún en situaciones de temperatura extrema, por su parte los materiales arcillosos bajo estas condiciones se

desactivan y se colapsan. Las zeolitas presentan un diámetro de poro determinado (3-13 Å), a través de él, se ejerce un control sobre el tamaño de las moléculas que pueden difundir dentro y fuera de la estructura central, por otra parte, las arcillas poseen espacios interlaminares expansibles que pueden variar enormemente dependiendo del disolvente empleado, si se promueve una reacción donde los reactivos poseen menor diámetro que los productos, entonces las capas de la arcilla, en principio, se pueden expandir para acomodar los productos y permitir su difusión fuera del ambiente de la arcilla. Por su parte, las zeolitas no incrementan su diámetro de poro, en consecuencia la cavidad se bloquea, inhibiéndose así, su propiedad catalítica



**Figura 1.5.-** Estructura de la clinoptilolita, una zeolita. Se ilustra la distribución de los iones intercambiables M (I), moléculas de agua w(I) y el sistema de conductos presentes en el material.

**1.6. Naturaleza y origen de los sitios ácidos de Lewis y de Brönsted-Löwry en los minerales.** La actividad de los minerales del tipo de las arcillas en las reacciones orgánicas bajo condiciones relativamente moderadas generalmente se atribuyen a sus propiedades ácido de Brönsted-Löwry y/o de Lewis. Algunas veces, las arcillas también pueden donar protones a las sustancias orgánicas adsorbidas y de esta manera comportarse como ácido de Brönsted-Löwry. Sin embargo, en algunos casos, ambos tipos de acidez pueden operar secuencial o sinérgicamente, cuando sucede esto, es difícil diferenciar entre los sitios de activación de Lewis ó de Brönsted-Löwry. Aunque el origen y actividad de los sitios Brönsted-Löwry se comprenden adecuadamente, la naturaleza y posición de los sitios aceptores de electrones sobre la superficie de la arcilla, no siempre se definen adecuadamente.

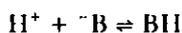
**1.6.1. Acidez de Brönsted-Löwry.** Estos sitios esencialmente se originan de la disociación de agua adsorbida. Esta disociación se favorece por el fuerte campo electrostático o poder de polarización de los cationes, con los cuales las moléculas de agua están asociadas, de esta manera, mientras mayor es la carga del catión y menor el radio atómico más importante es el efecto polarizante sobre el agua circundante<sup>18</sup>. Así, la habilidad donadora de protones de la arcillas esta grandemente influenciada por el contenido de agua del sistema, así como, por el contenido alrededor del catión y en cierta medida por el origen de la carga en la capa, esto es, si la sustitución isomorfa ocurre principalmente en la capa octaédrica o tetraédrica.

Cuando la cantidad de agua adsorbida en la arcilla es considerable, por ejemplo, en suspensión acuosa, el efecto polarizante del catión posiblemente se disipa entre el número relativamente grande de moléculas de agua. Sin embargo, cuando el contenido de agua de la arcilla se reduce a cantidades menores de ~ 5% w/w (relación en peso), la fuerza de polarización actúa sobre las pocas moléculas de agua remanente que están directamente coordinadas al catión, formando su esfera de coordinación interna o esfera de hidratación. Entonces existe un marcado incremento

en la disociación del agua residual,  $(\text{H}_2\text{O})_x$ , y en consecuencia en la acidez Brønsted-Lowry del sistema. Esta situación se puede representar por el siguiente equilibrio:



donde M es un catión intercambiable de valencia  $n$ . Los protones generados de este proceso están disponibles para protonar una variedad de bases orgánicas adsorbidas (B) sobre la superficie del aluminosilicato de acuerdo al siguiente equilibrio:



La arcilla deshidratada (<5% w/w de agua) puede incrementar su acidez superficial, esto se ha demostrado por determinación de la fuerza ácida, basado sobre los cambios de color de los indicadores adsorbidos de Hammett (figura I.6)<sup>19</sup>.

Por otra parte, surge la pregunta si los sitios de Brønsted-Löwry todavía se forman en las arcillas que han experimentado un intercambio de cationes bajo condiciones anhidras. La evidencia disponible sugiere que cuando el contenido de agua del sistema se aproxima a cero, la habilidad donadora de protones de la arcilla aumenta substancialmente y después decrece cuando las últimas trazas de agua se eliminan. Los sitios Brønsted-Löwry que se originan en ausencia de agua adsorbida se pueden identificar o atribuir debido a los grupos hidroxilos estructurales presentes en la superficie y los bordes del material. Su habilidad para donar protones se puede incrementar grandemente por la presencia de iones de aluminio adyacentes (electro-atradores). Los protones provenientes de las moléculas de agua adsorbida pueden y se intercambian con los del hidroxilo estructural.

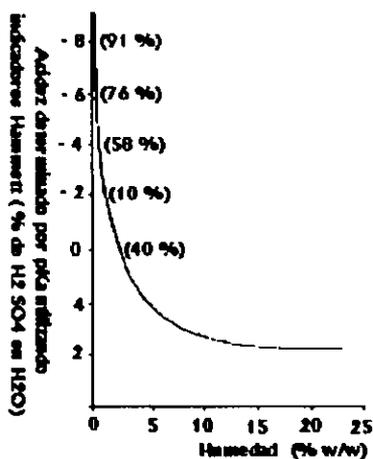


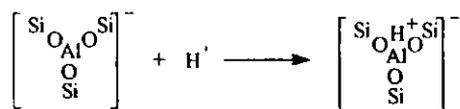
Figura 1.6.- Acidez superficial, medido por el cambio de color de los indicadores Hammett como función del contenido de humedad en la arcilla. Los valores en paréntesis denotan el por ciento en peso equivalente de ácido sulfúrico en agua.

**1.6.2. Acidez de Lewis.** La presencia de la acidez Lewis en la superficie de la arcilla ha sido deducida o demostrada por la habilidad de la arcilla para oxidar diversas sustancias orgánicas, activar la polimerización de monómeros orgánicos y formar complejos de transferencia de cargas con algunas moléculas orgánicas. A diferencia de la acidez Brønsted-Löwry en las arcillas, la habilidad de las capas de silicatos para aceptar los electrones de las especies orgánicas adsorbidas esta influenciada por el estado de deshidratación del sistema, tomando en cuenta que el agua compite con los compuestos orgánicos por los sitios Lewis. Así, a medida que disminuye el número de moléculas de agua coordinadas alrededor del cation, aumenta el potencial para aceptar un par de electrones, y por lo tanto incrementa la acidez de Lewis en el mineral.

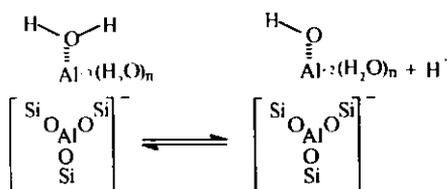
Los cationes por si mismo pueden actuar como aceptor de electrones ( $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ , etc.). Así, la acidez de Lewis tiende a incrementarse cuando todo el agua adsorbidas se ha eliminado, por evacuación del sistema a temperatura moderada (100-150 °C) o por un calentamiento superior a los 200 °C. La eliminación de las moléculas de agua por formación de un azeotrópo, empleando disolventes apropiados, es suficiente para generar ácidos fuertes de Brönsted-Löwry, debido a que este método únicamente elimina el agua interlaminar que no se encuentra coordinada, pero que no tiene efecto alguno sobre aquellas moléculas de agua coordinadas, en consecuencia este método solo genera ácidos débiles de Lewis. Por lo tanto para incrementar este tipo de acidez el mineral tendrá que someterse a temperaturas mayores de los 300 °C para eliminar la mayor parte del agua coordinada<sup>20</sup>, así como para propiciar el proceso de deshidroxilación.

Por otra parte, debido que los minerales arcillosos son especies cargadas negativamente, requieren de cationes para mantener la neutralidad eléctrica, en consecuencia, existen tres maneras para incrementar la acidez natural de las arcillas haciendo uso de los intercambiadores catiónicos:

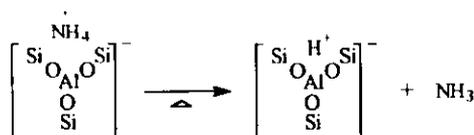
- Intercambio de un catión por un protón empleando un ácido mineral fuerte.



- Intercambio con un catión altamente polarizado, por ejemplo,  $\text{Al}^{+3}$ . La atracción entre el catión y las moléculas de agua interlaminar es demasiado efectiva (fuerte) que las moléculas de agua llegan a ser altamente polarizados para generar protones.



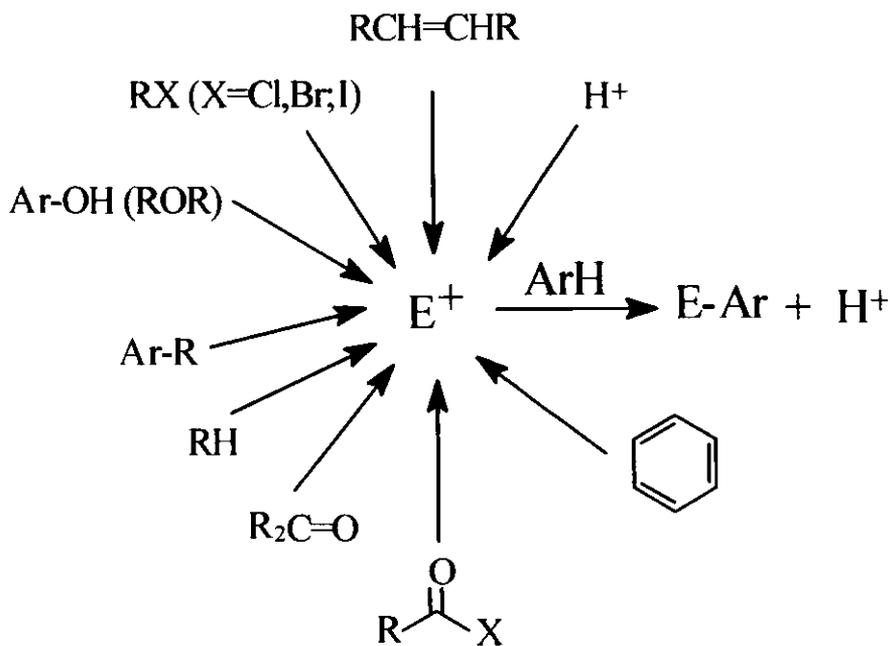
- Intercambio con sales de amonio y calcinación posterior para eliminar el amonio y fijar el protón.



## 1.7.- Reacciones orgánicas catalizadas con aluminosilicatos.

**1.7.1. Sustitución electrofílica aromática (SEA).** A partir del trabajo inicial de Laszlo sobre la catálisis de alquilación y acilación Friedel-Crafts<sup>21</sup> se han desarrollado trabajos sobresalientes en el área de las reacciones de sustitución electrofílica aromática empleando aluminosilicatos. Básicamente, el proceso involucra el ataque de un electrofílo ( $\text{E}^+$ ) sobre un anillo aromático ( $\text{ArH}$ ), la formación de un nuevo enlace y la eliminación de un protón como se muestra en la figura 1.7. El electrofílo,  $\text{E}^+$ , se puede generar a partir de compuestos carbonílicos y olefínicos por protonación o procesos

relacionados; de halogenuros de alquilo o de acilo, alcoholes y de éteres por la heterólisis C-X ó C-O; de alquilos aromáticos y parafinas por la sustracción de un hidruro ó escisión- $\beta$ ; de benceno, *via* una fragmentación del anillo.



**Figura 1.7.** Reacciones de alquilación catalizadas por los materiales del tipo de los aluminosilicatos *via* SEA.

Con sustento en el análisis de la estructura de los productos alquilaromáticos, patrón de reactividad del sustrato, *vias* de reacción secundaria, se considera que las alquilaciones catalizadas por aluminosilicatos cristalinos generalmente proceden *via* un mecanismo tipo ion carbenium, ellos muestran una gran similitud con las correspondientes características reportadas comúnmente para las sustituciones electrofílicas aromáticas en presencia de ácidos protónicos fuertes como ácido sulfúrico concentrado, fluoruro de hidrógeno líquido o ácidos de Lewis.

En general, se obtiene una mezcla de productos *orto* y *para*, y en situaciones competitivas, se observa una gran selectividad para atacar sobre los núcleos aromáticos más reactivos (nucleofílicos). Para entender mejor el mecanismo de acción catalítica de los aluminosilicatos, se ha encontrado una expresión más cuantitativa de la orientación del anillo y la selectividad del sustrato –en la interfase de la catálisis homogéneo y heterogéneo– de acuerdo a la relación de selectividad de Brown en la reacción de etilación catalizada por zeolitas e intercambio isotópico.

Las evidencias cualitativas apuntan hacia la operación de un mecanismo semejante a las propuestas por Rideal para la alquilación catalizada por aluminosilicatos cristalinos (figura 1.8).

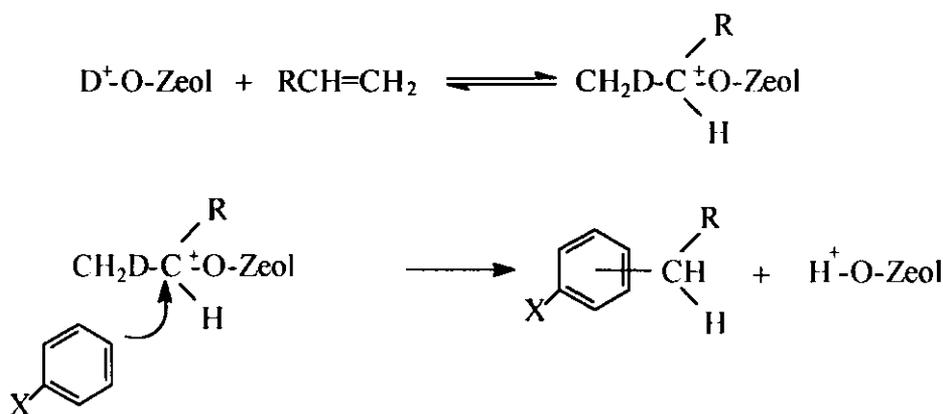


Figura 1.8. Mecanismo propuesto por Rideal para las alquilaciones catalizadas por aluminosilicatos.

Significativamente, la mayor parte de las alquilaciones catalizadas proceden con una mayor eficiencia en fase líquida. Generalmente para reactivos similares, las arcillas o zeolitas catalizan la alquilación a menores temperaturas a diferencia de los catalizadores tipo alúmina-silica. Por otra parte, los ácidos protónicos fuertes como

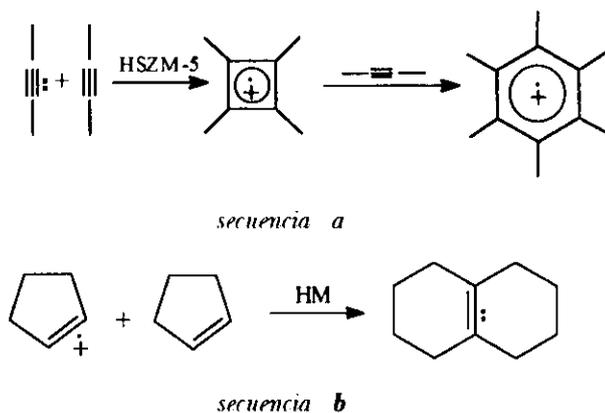
HCl-AlCl<sub>3</sub> o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 98% a menudo muestran actividad importante a menores temperaturas que los aluminosilicatos modificados. Se han desarrollado una enorme cantidad de trabajos en el área de isomerización alquilaromática-transalquilación, dealquilación de cumeno y campos afines. En la a mayor parte de estos sistemas de reacción, la actividad catalítica se ha asociado con la acidez de Brønsted-Löwry.

**1.7.2. Otras reacciones orgánicas (Diels-Alder, Cope, etc.).** Los aluminosilicatos, principalmente las zeolitas, se han utilizado ampliamente en muchas reacciones importantes como donadores y aceptores de electrones con una variedad de substratos<sup>22</sup>. Esta propiedad anfotérica a menudo muestra una dependencia importante con la estructura de la red cristalina, la naturaleza del pre-tratamiento, naturaleza y número de los cationes intercambiados, así como la relación de silicio/aluminio. Como resultado, los aluminosilicatos se han empleado como una fuente muy interesante y versátil para diversas transformaciones orgánicas e inorgánicas.

Desde tiempo atrás se ha tenido el conocimiento que la simple exposición de moléculas orgánicas como el difeniletileno, trifenilamina, quinolina y perileno, moléculas que presentan un potencial de ionización relativamente bajo, sobre la zeolita-Y (activado térmicamente) a temperatura ambiente, origina la formación de radicales cationicos. Las sustancias cuyas potenciales de ionización son más altas que los compuestos aromáticos polinucleares, como el 1-penteno, benceno, bencenos metil-sustituídos y anilina, también han experimentado rápidamente procesos de oxidación con zeolitas. Por otra parte, se ha demostrado la formación de dímeros cationicos de benceno, así como su posterior transformación en un radical bifenílico cationico sobre la absorción de benceno con mordenita intercambiado (HM) con H<sup>+</sup>.

A su vez, los intermediarios cationicos (catión-radical) de los alquenos y alquinos que se forman dentro de las zeolitas a menudo presentan una tendencia a

transponerse para formar intermediarios catiónicos más estables. Al respecto, se proporciona un ejemplo ilustrativo en la adsorción del 3,3- dimetil-1-buteno  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$  sobre el material HSZM-5 activado térmicamente a 123 K, el producto observado es el 2,3-dimetil-2-buteno. De manera semejante se ha obtenido el hexametilbenceno como un radical catiónico a partir de la adsorción del dimetil acetileno sobre HSZM-5, presumiblemente *vía* aromatización del radical catiónico del alquino con dos substratos neutros adicionales<sup>23</sup>. Recientemente se volvió a estudiar esta misma reacción empleando la mordenita HM como el agente oxidante<sup>24</sup>, en esta investigación se determinó que la transformación del dimetilacetileno en el radical catiónico de hexametilbenceno (secuencia a de la figura I.9) procede *vía* un radical catiónico intermediario de tetrametilciclobutadieno. Así mismo, también se ha propuesto la formación del ciclopentadieno como radical catiónico así como su posterior transformación en el 9 –octalin al emplear la mordenita HM (secuencia b de la figura I.9).

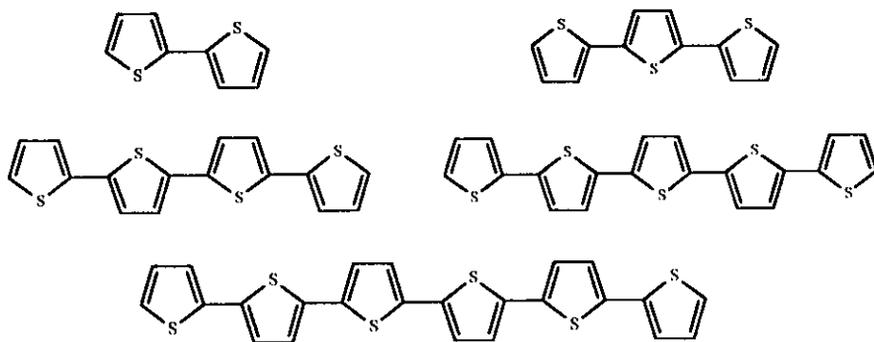


**Figura I.9.** Secuencias propuestas para la formación del hexametilbenceno (a) y el 9-octalin (b) utilizando la HM como agente oxidante.

Las propiedades sobresalientes de la zeolitas para formar y estabilizar los radicales catiónicos embebidos dentro de sus estructuras han facilitado el empleo de estos

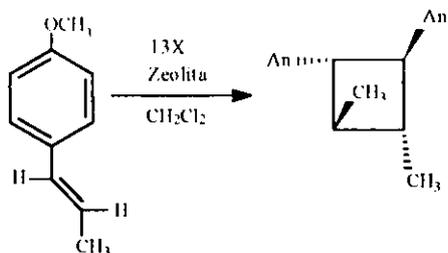
materiales como un medio novedoso para la determinación de espectros fluorescentes en equilibrio con algunos radicales catiónicos poliénicos<sup>25</sup>. Así, cuando se adsorbieron *trans- $\alpha,\omega$* -difenil polienos como el *trans*-estilbeno, 1,4-difenil-1,3-butadieno (DPB), 1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno (DPHT) y el 1,8-difenil-1,3,5,7-octatetraeno (DPOT) sobre el NaZSM-5 (térmicamente activado a 500 °C durante 12 horas) empleando un disolvente no polar, las partículas de la zeolita se tiñeron rápidamente mientras que la solución sobrenadante permaneció incolora.

Las zeolitas también se han empleado para describir el desarrollo de la estructura electrónica de conductores orgánicos poliméricos de cadena larga<sup>26</sup>. Al respecto se han promovido reacciones con el tiofeno donde se han observado productos de dos, tres, cuatro, seis, etc; unidades de tiofeno. Las siguientes unidades de acoplamiento del tiofeno, son tan solo algunos de los productos obtenidos cuando la reacción se cataliza con un material zeolítico.



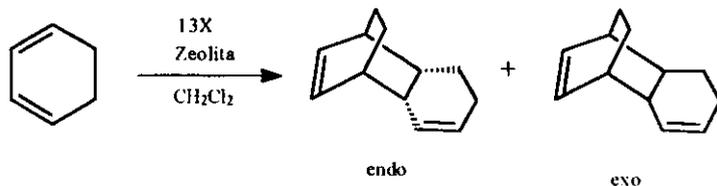
La eficiencia de los aluminosilicatos como catalizadores prácticos se ha demostrado mediante su aplicación en las reacciones pericíclicas como la cicloadición olefínica, reacción de Diels-Alder y la transposición de Cope<sup>27</sup>. Un ejemplo interesante es la reacción del *trans*-4-propenilanol (50-60 mg) con NaX (2-3-g. zeolita-X intercambiado

con  $\text{Na}^+$ , frecuentemente conocido como 13X) suspendido en diclorometano (5-67 ml) bajo reflujo por 48 horas (figura I.10). El rendimiento del producto de cicloadición [ 2+2 ] fue aproximadamente del 25 % del dímero *trans, anti, trans*-ciclobutano.



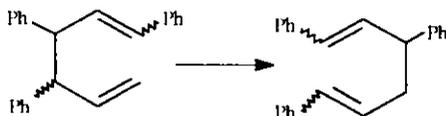
**Figura I.10.** Reacción de cicloadición [ 2+2 ] promovida por NaX.

El Na-X también ha promovido un proceso tipo Diels-Alder del 1,3-ciclohexadieno bajo condiciones similares (figura I.11). El rendimiento obtenido fue del 13 % con una relación *endo lexo* de 3:8, bajo condiciones de reflujo en diclorometano durante 24 horas.



**Figura I.11.** Proceso Diels-Alder del 1,3-ciclohexadieno catalizado por NaX.

Por otra parte, los catalizadores zeolíticos fotoasistidos generan resultados efectivos especialmente para el reacomodamiento de Cope de la mezcla racémica (*eritro* y *treo*) del 1,3,4-trifenil-1,5-hexadieno para formar el 1,3,6-trifenil-isómero en 54 % de rendimiento después de 40.5 horas de reacción (figura I.12)



**Figura I.12.** Reacción de Cope catalizada con zeolitas fotoasistidas.

Desafortunadamente, el uso de los aluminosilicatos, de cierta manera, aún se limitan a ciertas reacciones particulares, ejemplo claro de ello es la nula efectividad de este material en particular para promover el reacomodamiento Cope de la sal tris (*p*-bromofenil) amonio y el *meso*- o (*dl*)-3,4-difenil-1,5-hexadieno bajo las mismas condiciones anteriores.

## CAPITULO II

### CONDICIONES EXPERIMENTALES

El material inorgánico (MISEO) se obtuvo directamente de una formación geológica localizada en el pueblo de Etlá, Oaxaca; México. El estudio de éste se llevo a cabo en su estado natural, es decir, sin tratamiento físico o químico alguno. Para obtener el tamaño de partículas adecuado para los diferentes análisis fue necesario triturar el material mecánicamente, para tal propósito se empleo un mortero y una malla N° 40.

**2.1. Difracción y fluorescencia de rayos X.** La identificación de fases se determinó en un difractómetro de rayos-X modelo D-5005, empleando radiación de  $\text{Cu K}\alpha_1$  ( $\lambda=1.5406$  Å), adaptado con un filtro de Ni. El difractograma se adquirió en un ángulo de  $2\theta$  dentro de un rango inicial-final de 2 a 80 grados a una velocidad de barrido de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ . A su vez, el análisis de Fluorescencia de rayos-X se obtuvo en un espectrómetro modelo SRX300 adaptado con un tubo de rodio. Para la determinación de aluminio y silicio se empleo el  $\text{PET}_{200}$  (Pentaeritrol) como cristal analizador y  $\text{FLi}_{100}$  para los elementos restantes.

**2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS).** La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se obtuvo en un Zeiss Germany modelo DSM 960A acoplado con un espectrómetro de rayos-X. La muestra se adherió sobre un soporte de grafito y se introdujo en una cámara de vacío ( $10^{-6}$  HPa) para su análisis, empleando un voltaje de aceleración de 25 KV.

El análisis químico semicuantitativo se determinó empleando un sistema analizador (con un programa SEMQUANT que introduce la corrección ZAF) para dispersión de energía de rayos-X (EDX) DXA-60, adaptado con un detector tipo SUTW, situado a un

ángulo de 35° con respecto a la muestra. La cuantificación se logró por comparación de los picos simulados por computadora en un análisis sin muestra patrón.

**2.3. Determinación de parámetros superficiales, mediante el método de adsorción-desorción de nitrógeno.** Las propiedades superficiales como la distribución del tamaño de poro, el volumen total de poros así como el área específica se determinaron con un porosímetro modelo ASAP 2000 de Micromeritics.

**2.4. Estudios espectrofotométrica (IRTF).** El espectro infrarrojo soportado con KBr y el espectro con quimisorción de piridina se obtuvieron en un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF) Nicolet modelo 170-SX.

Para determinar la naturaleza y la cuantificación de los centros ácidos se requirió de un proceso de adsorción de piridina, como molécula de prueba. Inicialmente, este tratamiento implica la completa eliminación de molécula de agua fisisorbida en condiciones de alto vacío ( $1 \times 10^{-6}$  mmHg) a una temperatura de 400 °C durante un lapso de tiempo de 1h; después se deja enfriar la muestra a temperatura ambiente para posteriormente suministrar 50  $\mu$ L de piridina durante un tiempo de 30 min. Después de este tratamiento la muestra se somete al vacío con el propósito de eliminar posibles fracciones no adsorbidas de piridina. Al término de este último proceso se obtuvieron los espectros infrarrojos bajo diferentes condiciones de temperatura.

**2.5. Resonancia magnética nuclear-MAS-de sólidos para los núcleos de Al<sup>27</sup> y Si<sup>29</sup>.** Los espectros de resonancia magnética nuclear de sólidos se obtuvieron, empleando una sonda de CP-MAS de 4 mm, en un espectrómetro Bruker modelo ASX300 a 78.21 MHz (Al<sup>27</sup>) y 56.62 MHz (Si<sup>29</sup>), empleando un campo magnético externo de 7.4 teslas. Para obtener una considerable resolución, el espectro de silicio se determinó a una frecuencia de giro de 8 KHz y el espectro de aluminio se obtuvo a

una frecuencia de giro de 12 KHz. Los desplazamientos químicos del Si <sup>29</sup> y Al <sup>27</sup> se determinaron tomando como referencia al tetraetilsilano, Si(Me)<sub>4</sub> y al ion hexahidroxoaluminato, Al (H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>+3</sup>.

Por otra parte, las áreas de las señales se calcularon por integración de las curvas Gaussianas-Lorenzianas y la intensidad de todas las señales del espectro se normalizaron a 100 %.

**2.6. Análisis térmico.** Los análisis térmicos (TG-DTG/DTA) se determinaron en un equipo Perking Elmer modelo 7, en un rango de temperatura de 26.95-848 °C (TG-DTG) y 20-800 °C (DTA) empleando un peso de 15 mg (DTA) y 18 mg (TG) de muestra respectivamente, con un flujo de aire de 10 ml min<sup>-1</sup> y una rampa de calentamiento (dT/dt) de 15 °C min<sup>-1</sup>.

### **2.7.-Condiciones experimentales de reacción.**

**Sustitución electrofílica aromática.** La reacción que implica al tolueno, tiofeno y anisol anhidro como substratos, con el cloruro de bencilo como el agente alquilante se llevo a cabo en un matraz Erlenmeyer de dos bocas provisto de refrigerante, agitador magnético, colocado en un baño de etilenglicol a temperatura constante (a temperatura de reflujo del disolvente, según el caso). En él se adicionó de acuerdo a la reacción a promover la cantidad requerida de substrato (0.28 moles de tolueno, 0.26 moles de anisol y 1.5 X 10<sup>-2</sup> moles de tiofeno) y 0.4g de MISEO. Cuando el sistema alcanzo la temperatura de reacción (a la temperatura de reflujo del disolvente)se adicionó la cantidad de 1.02 X 10<sup>-2</sup> moles del agente alquilante, dejando reaccionar la mezcla durante un tiempo de 3.5 h, al termino de éste el producto de la reacción se filtro sobre una cama de celita, eliminándose el disolvente en un posteriormente rotavapor. Finalmente es importante aclarar que para el caso del tolueno y el anisol, estas mismas sustancias sirvieron como substrato y disolvente, mientras que en la reacción donde se empleo del tiofeno como substrato se utilizo el disulfuro de carbono anhidro (2 moles) como disolvente.

**Condensación de carbonilos.** Una mezcla de furfural (5.0 mmol), 2-mercaptoetanol (5.2 mmol, 12 % molar en exceso), benceno anhidro (40 ml) y MISEO activado (1 g) se adicionaron a un matraz de 100 ml adaptado con una trampa de Dean-Stark. La mezcla reaccionó bajo condiciones de agitación magnética durante 2 h. El progreso de la reacción fue monitoreado por *t/c* (*n*-hexano/EtOAc 6:4). Al término del tiempo de la reacción, la muestra se filtro a través de una cama de celita y posteriormente se lavo con acetona. El disolvente se eliminó bajo condiciones de vacío y el producto purificado por cromatografía de columna. Por otro lado en la reacción de inhibición con piridina, diferentes cantidades de esta base (0.274, 0.549, 0.8241, 1.17, 1.175, 2.31, 4.63, 6.95 y 9.26 mmol) se adicionaron a la reacción mercaptoetanol-furfural, bajo las condiciones previamente descritas.

**2.7.1. Análisis de productos y tratamientos de datos.** Los productos de las reacciones se analizaron usando un equipo de cromatografía de gases (GC Varian Star 3400, integrador 4400, Varian) equipado con un detector de ionización de flama, con una columna de sílice fundida (30 m, 0.53 mm con un grosor de la fase estacionaria de 1.0  $\mu\text{m}$ ) DB-WAX, empleando nitrógeno como gas transportador a una temperatura de inyección de 220 °C, temperatura del detector de 250 °C con el siguiente programa de temperatura: 70 °C (1 min.)-120 °C (2 min.)-180 °C (2 min.)-20 °C/min.-200 °C (9 min.).

La formación se determino de la siguiente relación:

$$\text{Formación total (X\%)} = \frac{A_T - A_P}{A_T} \times 100$$

donde:  $A_T$  es el área del cloruro de bencilo + productos y  $A_P$  es el área del cloruro de bencilo sin conversión.

**2.7.2. Identificación de los productos de reacción.** Los espectros de RMN de  $H^1$  en solución se obtuvieron con un equipo de resonancia magnética nuclear Varian, modelo Gemini 300, tomando como referencia interna el tetrametilsilano,  $Si(Me)_4$ , y como disolvente el cloroformo deuterado,  $CDCl_3$ . Por su parte, los espectros de masas se obtuvieron por el método de impacto electrónico en un espectrómetro Hewlett Packard 595B acoplado a un cromatógrafo de gases.

## CAPITULO III

### CARACTERIZACIÓN DEL MISEO

Las técnicas empleadas para la identificación de las sustancias de interés químico, dependen esencialmente de la naturaleza del compuesto, es decir, si este es de origen orgánico o inorgánico. En el caso de una sustancia sólida inorgánica, la identificación básicamente se efectúa empleando una serie de métodos analíticos adecuadas para tal efecto, como la difracción de rayos X de polvo, análisis elemental, espectroscópicas (RMN-MAS, IR/Py) y microscópicas, entre otros. A su vez, para una adecuada caracterización de los sólidos inorgánicos se deben de tomar en cuenta las características superficiales, las impurezas presentes, y si estas se encuentran distribuidas de forma aleatoria o concentradas en pequeñas regiones.

Al respecto, ninguna técnica empleada en forma individual es suficiente para proporcionar una caracterización completa de los materiales, por tal motivo, se debe emplear una combinación de éstas. Existen tres principales categorías de técnicas físicas útiles para la caracterización de los materiales sólidos, estas comprenden: las técnicas de difracción, microscópicas y espectroscópicas además de otras técnicas como el análisis térmico, mediciones magnéticas y medición de las propiedades físicas.

**3.1. Difracción de rayos X.** El patrón de difracción de rayos-X de la muestra en polvo, se describió en términos de dos parámetros, la posición de las líneas de difracción ( $2\theta$ ) y la intensidad relativa de las mismas; factores esenciales para la identificación de las fases. Esto se sustenta en la ecuación de Bragg<sup>28</sup>,  $n\lambda = 2d \sin \theta$ , la cual establece en forma directa la relación entre la longitud de la onda incidente,  $\lambda$  y el ángulo entre el haz difractado y el incidente,  $\theta$ . Ambos parámetros son muy importantes debido que a través de ellos se determina la distancia interlaminar,  $d$ , que es una propiedad inherente a la estructura del cristal.



**3.2. Determinación de la composición química.** En el análisis químico de los minerales, suelen presentarse ciertas complicaciones por la naturaleza del material, es decir, generalmente estas sustancias se encuentran presentes en la naturaleza como mezclas altamente heterogéneas. Por esta razón resulta difícil estudiar un material, empleando un solo método, lo mejor es una combinación de técnicas. Análogamente, es insuficiente pretender caracterizar una sustancia en términos puramente cualitativos, es necesario obtener parámetros cuantitativos que nos permitan evaluar adecuadamente la naturaleza química. Por tal motivo, la naturaleza química del MISEO se determinó empleando técnicas como: el análisis químico cuantitativo (AQC), la espectrometría de rayos-X, particularmente empleando el método de dispersión de energía de rayos-X (EDX)<sup>29</sup>, la fluorescencia de rayos-X (FRX)<sup>30</sup>.

El espectro de la dispersión de energía de rayos X, figura III.2, muestra que las partículas del MISEO se componen principalmente de Al, Si y O, con una baja concentración de iones Na, Ca, K y Mg, aunque estos últimos elementos se encuentran en bajas proporciones son particularmente importantes para mantener la neutralidad eléctrica en el material. La trascendencia de este análisis se establece al determinar cuantitativamente o semicuantitativamente la cantidad de cada elemento presente; determinación que permite conocer la relación precisa o aproximada de Si/Al, SiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al/Na, Si/Na, etc., factores importantes que de cierta manera determinan las propiedades químicas de estos tipos de materiales, e.g, capacidad donador o aceptor de electrones.

Por tal motivo; en la tabla III.1, se resumen los resultados de los análisis obtenidos por medio del AQC y la EDX. En esta tabla se proporcionan los valores en porcentajes de los elementos y óxidos presentes. Con propósito corroborativo, en la tabla III.2, se presentan los resultados obtenidos de la FRX. Esta última demostró que además de los elementos anteriormente identificados por el AQC y la EDX también se encuentran presentes trazas de otros elementos como: Ti, Sr, Rh, Cu, Rb, Pd, Zn y Zr. Las diferencias encontradas entre los valores de los dos primeros métodos se atribuyeron principalmente a la aleatoriedad con que se obtuvieron las muestras analizadas,

tomando en cuenta estas variaciones se consideró apropiado analizar los valores promedios obtenidos en el AQC y la EDX.

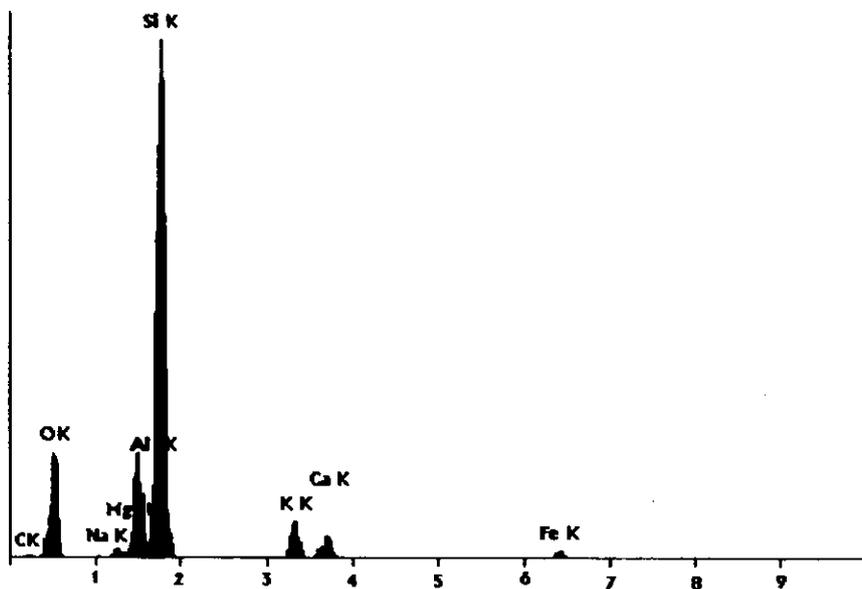


Figura III.2.-Espectrograma del MISEO por dispersión de energía de rayos X (EDX); en él se muestran los principales elementos que integran la muestra.

Los resultados demuestran que el contenido de Si (34.212 %) es mayor que el de Al (6.984 %) con una relación de 4.911 comparable con el más alto encontrado en forma natural<sup>31</sup>. Sin embargo, este valor es sustancialmente bajo, comparativamente con algunos materiales sintéticos que presentan relaciones de Si/Al altos (15-20, ejemplo de este tipo es la zeolita  $\beta$ ). Este valor convierte al MISEO en un material susceptible al colapso estructural en presencia de ácido y también a altas temperaturas. Análogamente, la concentración de los óxidos de los respectivos elementos presentan la misma tendencia, es decir, el contenido de  $\text{SiO}_2$  es mayor que el de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Por otra parte, se encontró que el valor de los cationes interlaminares presentes como metales alcalinos presentan una proporción ligeramente mayor que los alcalino-térreos, hecho que sugiere la presencia de un material pobremente hidratado. Finalmente, el valor

determinado para los elementos de transición puede ser intrascendente en este material.

**Tabla III.1. Elementos y contenido de óxidos presentes en el MISEO.<sup>a</sup>**

Método	Si	Al	Fe	K	Ca	Mg	Na	C	O	Si/Al
DEX	33.284	6.458	1.535	3.097	1.760	0.632	0.245	13.876	39.109	5.153
QCO	35.14	7.51	1.37	3.30	2.25	0.52	0.63	nd	nd	4.67
Prom.	34.212	6.984	1.452	3.198	2.005	0.576	0.437	----	----	4.911
Método	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
DEX	53.870	9.730	1.582	2.621	1.738	0.856	0.274	29.089	5.53	
QCO	68.31	10.66	Nd <sup>b</sup>	nd	nd	nd	nd	nd	6.4	
Prom.	68.09	10.195	----	----	----	----	----	----	5.965	

<sup>a</sup>Los resultados expresados en estas tablas se obtienen por análisis químico y por dispersión de energía de rayos X (DEX). Los resultados se expresan en porcentajes de peso. <sup>b</sup>No determinado.

**Tabla. III.2. Elementos Químicos identificados por el método de FRX.<sup>c</sup>**

Elementos.	2θ	I <sub>FRX</sub>
Si	108.000	57.824
Al	142.480	9.862
Fe	57.483	15.723
K	136.733	9.476
Ca	113.132	6.143
Ti	86.138	0.333
Sr	25.084	0.209
Rh	17.500	0.136
Cu	44.979	0.104
Rb	26.558	0.063
Pd	16.717	0.056
Zn	41.741	0.056
Zr	22.444	0.011

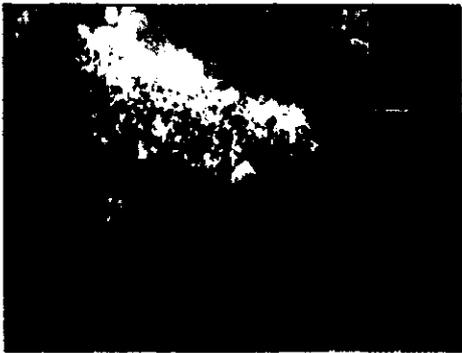
<sup>c</sup>En la tabla se muestran las posiciones 2θ de los picos y la intensidad de los mismos expresados en porcentajes. La intensidad se expresa como promedio de tres análisis, teniendo en cuenta la aleatoriedad con que se obtuvieron las muestras analizadas, buscando de esta manera, obtener datos estadísticos del material.



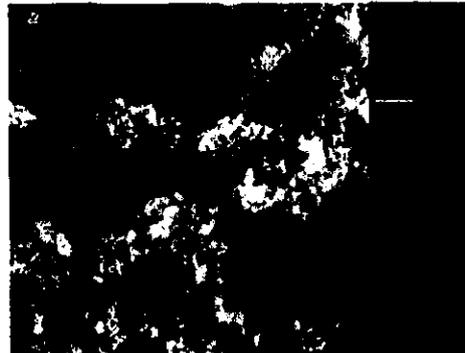
a (x 50)



b (x 50)



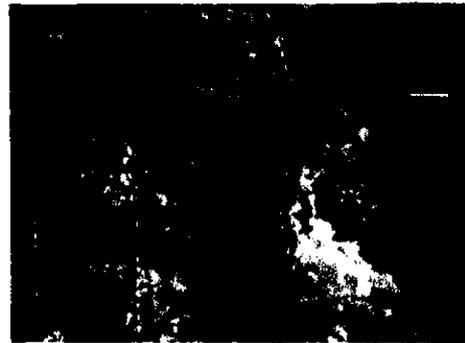
a' x (1000)



b' x (1000)



a'' x (5000)



b'' x (5000)

Figura III.3.- Micrografía de barrido electrónico del *MISEO*, donde se muestra y se compara la morfología así como el estado de agregación de dos regiones diferentes (a, b) obtenida a diversas magnificaciones.

**3.3. Análisis morfológico.** La microscopía electrónica de barrido (SEM) adquirida para el MISEO a baja resolución (x 50) para dos regiones distintas, micrografías *a* y *b* en la figura III.3, presumiblemente muestra la presencia de un material morfológicamente heterogéneo, tanto en la segregación como en el tamaño de partículas. A su vez estas partículas presentan formas esferoides altamente irregulares. Así mismo, en esta misma región se observan partículas más finas con formas más uniformes. Por otra parte, la imagen o región *b*, muestra una morfología mucho más uniforme con partículas de mayor cohesión, sin forma determinada y con una textura en apariencia rugosa o granular. Para analizar apropiadamente estas mismas regiones fue indispensable emplear una mayor magnificación, como resultado, en las imágenes *a'* y *b'* (x 1000) de la misma figura, se aprecia mejor las diferencias morfológicas. En la imagen *a'*, se observan partículas perfectamente definidas con características texturales en apariencia recias con espacios intersticiales [ésta, se observa mejor en la imagen *a''* x (5000)]; a su vez en la imagen *b'* se detecta una menor segregación de partículas, es decir, éstas presentan una mayor cohesión. A pesar de estas características se logra observar perfectamente la presencia de diversas cavidades que le confieren una apariencia esponjosa-quebradiza, hecho que se mostró a mayor magnificación ( imagen *b''* x 5000).

**3.4. Isotermas de adsorción-desorción (N<sub>2</sub>-BET).** La determinación de los parámetros superficiales de los materiales sólidos representan una gran importancia, considerando que la determinación cuantitativa de ciertas propiedades físicas como el área específica (proporcional a la actividad catalítica en los procesos químicos) así como el volumen y el tamaño de poro son de gran interés cuando estos tipos de materiales son utilizados como catalizadores en las reacciones químicas. En estas reacciones el volumen y el tamaño de poro ofrecen un efecto potencial sobre la selectividad<sup>32</sup>; por ejemplo, el tamaño del poro controla el tamaño de las moléculas de reactivos o productos que pueden difundir a través de él, en otros términos, son éstas características las que ejercen el control de las sustancias que pueden difundir a través de la estructura del material.

Al respecto, el área específica (S) del MISEO se determinó empleando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET)<sup>33</sup>, con la cual, es factible determinar el punto de formación de una monocapa de adsorbato ( $V_m$ ), principalmente a presiones relativamente bajas ( $P/P_o=0.05-0.35$ ); para tal determinación se empleó la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{VmC} + \frac{(C - 1)P}{VmCP_o}$$

Esta ecuación conocida como la forma simple o infinita, es una forma apropiada que se adapta a la ecuación de una recta, en consecuencia una gráfica de  $P/V (P_o - P)$  vs  $P/P_o$  resulta en una línea recta, con intersección (I) en  $1/V_m C$  y pendiente (m) en  $C - 1/V_m C$ . La utilidad de esta representación se debe a la facilidad con que se puede evaluar el valor del volumen de adsorción para una monocapa ( $V_m$ ) y el de la constante C a partir de la pendiente y la intersección<sup>34</sup>.

Así, mediante el análisis del patrón de comportamiento de la isoterma de adsorción del MISEO, figura III.4, se infirió que corresponde al denominado tipo II, propio para materiales de baja porosidad (razonable con el valor del área específica obtenida), la asignación se considero en base al valor obtenido por la constante C ( $C = e^{\Delta E/RT}$ )<sup>35</sup>.

La forma de la isoterma indica que la capacidad del MISEO para adsorber se incrementa al aumentar la presión del adsorbato, originando la formación de un sistema de capas múltiples (adsorción física), esto es congruente con el calor de adsorción neto ( $\Delta E = 2.303 RT \log C$ ),  $974.572 \text{ cal. mol}^{-1}$ . Así mismo, la isoterma muestra la presencia de histéresis a altas y bajas presiones<sup>36</sup>. Este fenómeno presumiblemente se asocia a una distorsión estructural con cambios consecuentes en la estructura del poro y en consecuencia el comportamiento desortivo, esto se origina cuando la energía del enlace de adsorción es comparable con la energía de enlace cohesional o cuando el área de las moléculas adsortivas es aproximadamente del mismo tamaño del poro.

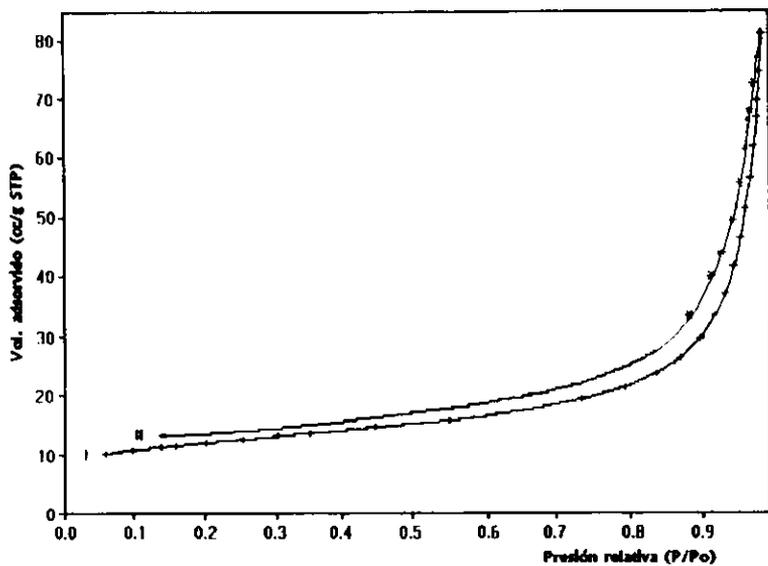


Figura III.4. Isotermas de adsorción (I)-desorción (II) de N<sub>2</sub> a 78°K.

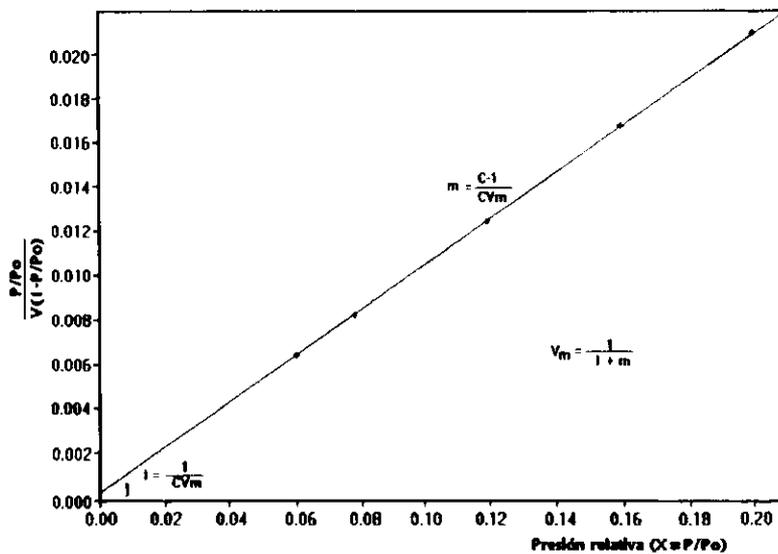


Figura III.5. Gráfica BET derivados de la Isoterma de adsorción del MISEO.

El estudio del comportamiento de esta isoterma a presiones relativas comprendidas entre 0.05-0.29, se obtiene una gráfica típica BET;  $P/V(P_0-P)$  vs  $P/P_0$  (figura III.5), bajo los términos establecidos por la ecuación anterior. En esta gráfica se exhibe una conducta proporcional, comportamiento que corresponde a la presión de formación de  $V_m$ . Los resultados obtenidos del análisis superficial empleando el método de adsorción de nitrógeno y aplicando la ecuación infinita BET se resumen en la tabla III.3.

**Tabla III.3.** Datos de las propiedades superficiales del **MISEO** empleando la ecuación BET.

Método.	Mmol/ $V_m$	$\alpha^d$ .	C.	C-1/ $CV_m$ .	1/ $CV_m$ .
	0.429	0.162	537.539	0.103747	$1.93 \times 10^{-4}$
Adsorción de $N_2$ .	$V_m$ .	S.	V.P.	D.P.P.	$\Delta E$
	9.620995	41.8821	0.102866	98.2431	974.572

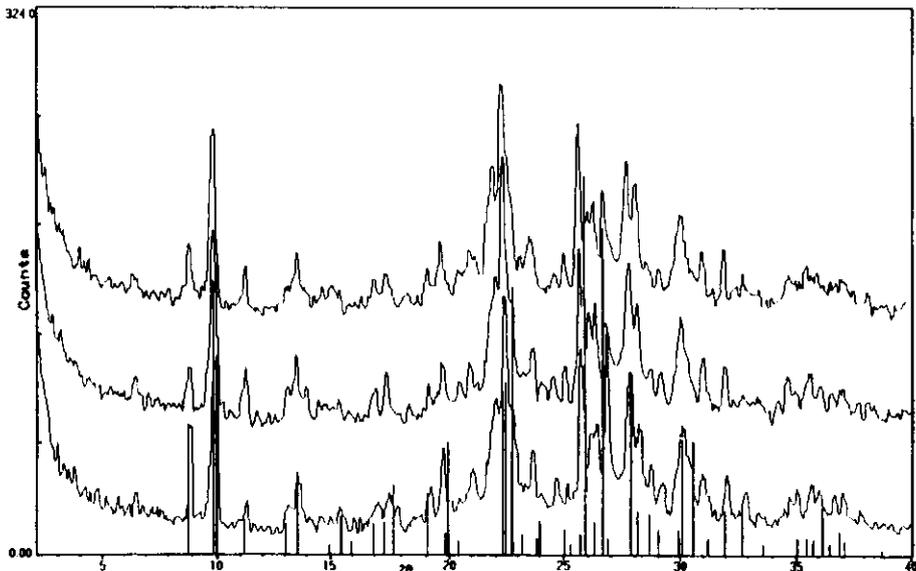
<sup>d</sup> $\alpha$  = área ocupada por molécula de adsorbato ( $nm^2/molec.^{-1}$ ), C = constante BET, C-1/ $CV_m$  = Pendiente, 1/ $CV_m$  = intersección,  $V_m$  = volumen de adsorción para una monocapa ( $ccg^{-1}$ ), S = área específica ( $m^2g^{-1}$ ), V.P. = volumen de poro ( $ccg^{-1}$ ), D.P.P. = diámetro promedio de poro ( $Å$ ),  $\Delta E$  = calor neto de adsorción ( $cal.mol^{-1}$ )

De manera análoga se analizaron otras muestras, escogidas de manera aleatoria en diferentes zonas del mismo lote del material. Esto con el propósito de conocer o establecer la consistencia o inconsistencia con respecto a los parámetros superficiales. Las evidencias disponibles mostraron interesantes diferencias entre el área específico, volumen de poro y diámetro de poro de las cuatro muestras analizadas, tabla III.4. Estas diferencias se atribuyeron más bien a posibles defectos superficiales y estructurales que a la variación de fases presentes en las muestras estudiadas. Para apoyar esta conjetura fue necesario analizar por DRX las mismas muestras, figura III.5a, que como resultado mostraron equivalencias de fases, mordenita/ clinoptilolita/ illita/ muscovita y  $\alpha$ -cuarzo, previamente identificadas en la sección 3.1. A pesar de estas determinaciones no se pudo explicar objetivamente el origen de este comportamiento, sin embargo sugieren la presencia muy probable de un material con

propiedades superficiales heterogénea, característica que puede implicar interesantes discrepancias con respecto a las propiedades físicas y químicas de este material.

**Tabla III.4.** Resultado de las propiedades superficiales de cuatro muestras de MISEO seleccionadas en forma aleatoria.

Muestras	Vm.	S.	V.P.	D.P.P.
1	9.620	41.882	0.102	98.243
2	5.416	23.579	0.098	166.479
3	9.870	42.968	0.099	67.779
4	11.585	50.433	0.114	67.617



**Figura III.5a.** Difracción de rayos X en polvo de diferentes muestras del MISEO. Estos difractogramas se obtuvieron con el propósito de demostrar la equivalencia de fases en todas ellas.

**3.5. Estudios espectrofotométricos ( IRFT ).** Entre las principales características químicas relacionadas con los materiales del tipo de los aluminosilicatos, sobresale de manera importante la acidez. Esta interesante propiedad ha motivado el desarrollo de diferentes métodos cuyos objetivos implican la determinación del número de centros ácidos por unidad de área (concentración), fuerza y la naturaleza de la acidez (acidez Brönsted-Löwry y acidez Lewis)<sup>37</sup>. Al respecto, la técnica más ampliamente aceptada es el análisis por espectroscopia de absorción infrarrojo con adsorción de piridina como molécula de prueba; dada su versatilidad y capacidad para determinar la concentración y la naturaleza ácida<sup>38</sup>. El análisis espectroscópico de infrarrojo con transformada de furier (IRTF) presenta dos grandes ventajas: Las condiciones de medición son a un cierto punto muy semejantes a las de la aplicación catalítica y los sitios ácidos de Lewis pueden ser identificados fácilmente de los sitios Brönsted-Löwry.

**3.5.1. Asignaciones estructurales.** La espectroscopia de absorción infrarrojo del MISEO soportado en KBr se muestra en la figura III.6, en ella se observan las principales absorciones características de los materiales constituidos estructuralmente de Al-OH-Si. Al respecto, en la tabla III.5 se presentan y se indican las asignaciones particulares para cada absorción<sup>39</sup>.

A partir del análisis de este espectro y de los valores de la tabla anterior se puede establecer que en la región de los 4000-3000  $\text{cm}^{-1}$ , se aprecia una banda ancha de baja intensidad centrada aproximadamente en 3500  $\text{cm}^{-1}$ , en ésta, es posible observar tres absorciones ligeramente diferenciadas (a manera de hombros) en 3605.2, 3434.9 y 3252  $\text{cm}^{-1}$ . Estas absorciones, se asignan a las vibraciones del estiramiento fundamental de los diferentes tipos de OH presentes en la muestra, es decir, aquellas asociadas con la estructura del aluminosilicato (Si-OH-Al) y a las moléculas de agua fisisorbidas en la superficie, cavidades estructurales y laminares. Por lo tanto, la absorción presente a mayor energía se asigna al hidroxilo ácido de Brönsted (Si-OH-Al)<sup>40</sup>, en consecuencia, las bandas localizadas en 3434.9 y 3252  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen al grupo OH de las moléculas de agua con posiciones diferentes en el material. Estas dos

últimas absorciones se relacionan con la absorción localizada en  $1635.6\text{ cm}^{-1}$ , la cual corresponde a la vibración de flexión del OH del agua.

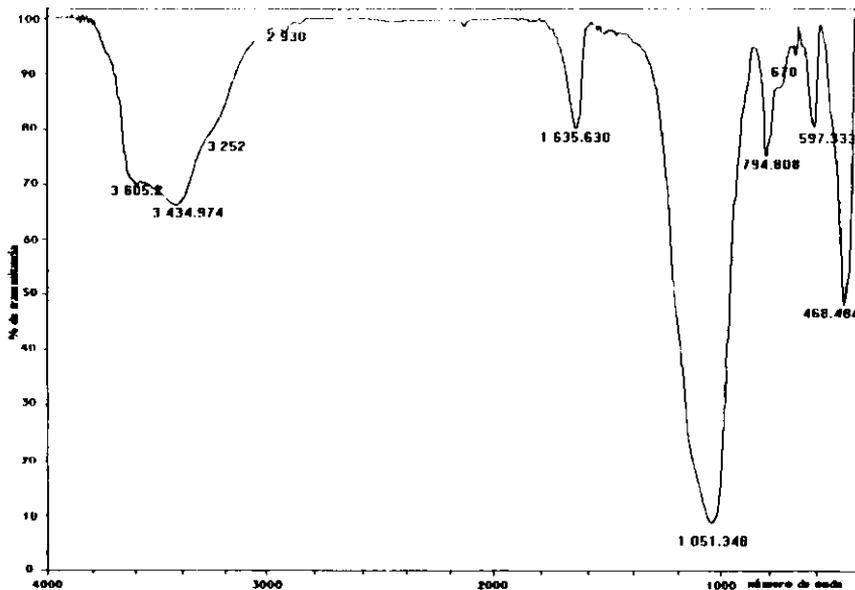


Figura III.6. Espectro infrarrojo del *MISEO*, en estado natural, soportado en KBr.

Tabla III.5. Resumen de las principales frecuencias de absorción<sup>a</sup> infrarroja del *MISEO*.

Estiramiento OH	Flexión H <sub>2</sub> O	Estiramiento asimétrico	Estiramiento simétrico.	Anillos dobles	Flexión <sup>a</sup> T-O
3 605.2 (o) 3 434.9 (mi) 3252.0 (o)(ba)	1 635.6 (md)	1 051.3 (mii); vi	670 (d); vi.	597.3(md) ; ve	468.48 (i); vi

<sup>a</sup>Los datos se proporcionan en  $\text{cm}^{-1}$ . (mii) = muy intenso; (i) = intenso; (mi) = medio intenso; (md) = medio débil; (d) = débil; (o) = saliente(hombro); (ba) = banda ancha; vi = vibración interno; ve = Vibración externo. <sup>a</sup>T representa átomos de silicio o aluminio.

Con el propósito de mostrar evidencias que apoyen en cierta medida las asignaciones anteriores, y de igual forma poder asignar sin ambigüedad la banda OH derivada de la estructura de los aluminosilicatos, fue necesario estudiar el comportamiento de estas tres últimas absorciones a diferentes temperaturas. El espectro obtenido de esta manera se muestra en la figura III.7, a partir de él se sugiere que la absorción localizada en  $3434\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración O-H del agua adsorbida o sorbida, considerando que esta banda es la primera que desaparece a la temperatura más baja ( $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , comparativamente con las otras dos absorciones). Es importante señalar que bajo estas condiciones la absorción correspondiente a la vibración de flexión del OH se hace más estrecha y ligeramente modifica su intensidad, este comportamiento es congruente con el débil enlace fisisortivo que mantiene sujetas estas moléculas sobre la superficie del material. A temperaturas superiores a los  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , particularmente a los  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ocurre la desaparición de la banda localizada en  $3252$  y  $1635.6\text{ cm}^{-1}$ , como resultado de esta considerable diferencia de temperatura, se propone que estas vibraciones son el resultado de la presencia de agua ocluida. Finalmente se sugiere, de acuerdo al resultado obtenido a la temperatura de  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que la última absorción que se observa a altas temperaturas se le puede atribuir a la vibración de los hidroxilos estructurales.

Por otra parte, las vibraciones específicas relacionadas con las vibraciones internas de las unidades  $\text{TO}_4$  aparecen como absorciones muy pronunciadas en la región de los  $1300\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ , en consecuencia, la banda de mayor intensidad localizada en  $1051.3\text{ cm}^{-1}$  se debe a la vibración de estiramiento interno anti-simétrico del enlace  $\text{O}\leftarrow\text{T}\rightarrow\leftarrow\text{O}$ . La siguiente absorción de mayor intensidad situada en  $468\text{ cm}^{-1}$  se asigna a la vibración de flexión interna de los enlace T-O. La banda que se genera alrededor de  $670.2\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento simétrico interno del tetraedro,  $\text{O}\leftarrow\text{T}\rightarrow\text{O}$ . Estas vibraciones que corresponden a las unidades de construcción primaria dentro de todos los sistemas de aluminosilicatos son insensibles a variaciones dentro de la estructura del sistema. Por su parte, la banda que se localiza en  $597.3\text{ cm}^{-1}$  sugiere la presencia de poliedros de anillos dobles, esta banda se considera típica para la vibración de enlaces externos entre los tetraedros, este es sensible a la estructura del sistema y a la presencia de

algunas unidades de construcción secundaria. Finalmente, las absorciones en  $794.8 \text{ cm}^{-1}$  y  $785 \text{ cm}^{-1}$  se le relacionan probablemente con la estructura de los silicato tetraédricos ( $Q^{0-4}$ , como cuarzo) o unidades discretas de  $TO_4$ . Las frecuencias internas discutidas presentan la peculiaridad que muchos autores los asignan a vibraciones de Si-O y vibraciones de Al-O, esta última se asigna en la región de  $715-815 \text{ cm}^{-1}$  (consultar la referencia 39). Nosotros preferimos describir los modos vibracionales en términos de la vibración de las unidades  $TO_4$  y no asignar distintas bandas de  $SiO_4$  vs  $AlO_4$ .

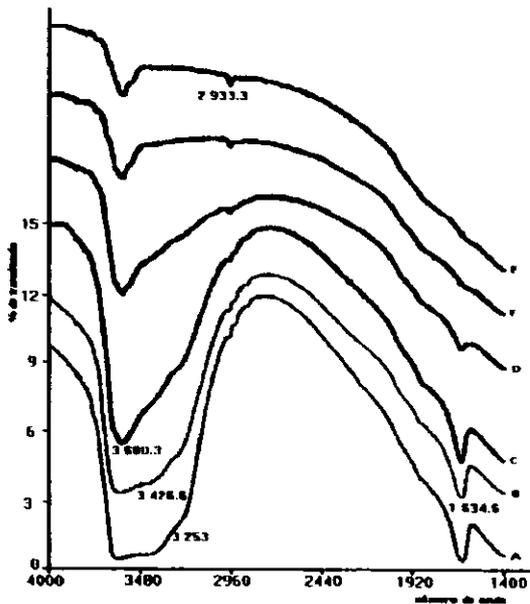


Figura III.7. Espectro infrarrojo del MISEO obtenido bajo diferentes condiciones de temperaturas: A). 25 °C, B). 100 °C, C). 200 °C, D). 300 °C, E). 400 °C, F). 500 °C. En él se muestra la eliminación progresiva de las vibraciones O-H ( $3434.9$ ,  $3252$  y  $1635.6 \text{ cm}^{-1}$ ) con el incremento de la temperatura.

**3.5.2. Análisis después de la quimisorción de la piridina.** Para determinar la naturaleza y la concentración de los centros ácidos presentes en la superficie del MISEO utilizando la espectrofotometría infrarroja se requirió del empleo de la piridina, como molécula de prueba o indicadora, además de desarrollar el estudio en la región del infrarrojo comprendido entre 1400-1700  $\text{cm}^{-1}$ .

**Asignación de los sitios ácidos de Brønsted-Löwry/Lewis.** El espectro de absorción infrarrojo después de la adsorción de la piridina sobre el MISEO se muestra en la figura III.8. En él se observan nitidamente dos frecuencias de absorción, 1448 y 1541.2  $\text{cm}^{-1}$ , que establecen la presencia de dos sitios ácidos de diferente naturaleza. Al respecto, la primera absorción se asignó a la vibración de la piridina adsorbida sobre los sitios ácidos de Lewis (L) y el último a la piridina adsorbida en los sitios ácidos de Brønsted-Löwry(B)<sup>41</sup>.

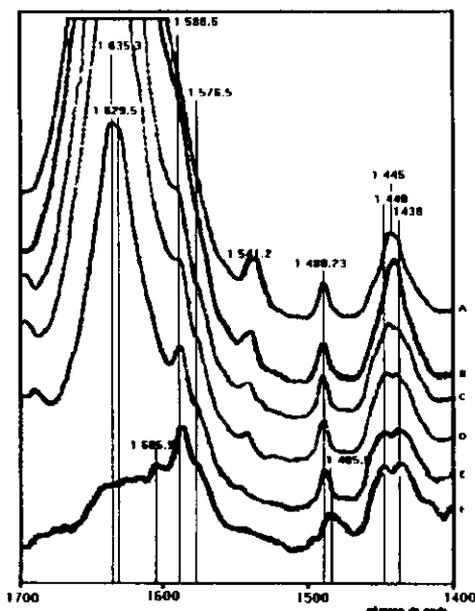
El análisis del espectro indica que las bandas presentes en 1445/1448, 1488.2, 1585 y 1629.5  $\text{cm}^{-1}$  son consistentes con los datos de la literatura (*vide supra*) para el complejo donador-aceptor de la piridina con los sitios ácidos de Lewis (Py→L)<sup>\*</sup>. Es interesante señalar, por una parte que la banda en 1488.2  $\text{cm}^{-1}$  no puede ser asignado a un solo sitio ácido, esta asignación se muestra en la tabla III.6. Por otro lado la absorción 1445  $\text{cm}^{-1}$  presente en el espectro obtenido a 25 °C de la figura III.8; presenta cierta incertidumbre en cuanto a la formación efectiva del complejo Py→L, es decir, si se debe al enlace de coordinación entre la Py y el Al estructural u otros elementos químicos diferentes al aluminio, que se hallan presentes dentro de las cavidades estructurales del material.

La inconsistencia se atribuye a que la vibración Py→L originalmente se le asignó en 1450  $\text{cm}^{-1(43)}$ , en consecuencia existe la probabilidad que esta banda se origine por la presencia de piridina fuertemente adsorbida sobre otros sitios catiónicos distintos al aluminio (coordinación Py→M<sup>+</sup>, piridina/especie catiónica). Sin embargo, del comportamiento de esta adsorción con el incremento de la temperatura, se observa que esta banda se diferencia gradualmente en dos absorciones claramente apreciables en

---

\* Por conveniencia únicamente se identifica a las especies Py→L como centros Lewis, excluyendo así cualquier otros sitios deficientes en electrones.

1448 y 1438  $\text{cm}^{-1}$ , sugiriendo así la presencia de dos constantes de fuerzas diferentes. Consecuentemente esto demuestra la presencia de dos centros ácidos distintos pero de naturaleza semejante. En base a estos resultados se demostró la presencia de la especie  $\text{Py} \rightarrow \text{L}$ , asignándosele a éste la absorción originada en 1448  $\text{cm}^{-1(44)}$ . A su vez, la otra absorción localizada en 1438  $\text{cm}^{-1}$  se le atribuyo a la formación del enlace de coordinación entre  $\text{Py} \rightarrow \text{M}^+$ , específicamente con  $\text{M}^+ = \text{Na}^{+(45)}$ . Finalmente, la presencia de los sitios ácidos apróticos se verifico por la absorción presente en 1595  $\text{cm}^{-1}$ , la cual experimenta un ligero desplazamiento a 1588.3  $\text{cm}^{-1}$  y mejor definición a mayor número de onda con el incremento de la temperatura. Por otra parte, la presencia de los centros ácidos de Brönsted-Löwry, se justifico por la absorción generada en 1541.2  $\text{cm}^{-1}$ , además de las bandas presentes en 1635.3, 1605.9 y 1485.2  $\text{cm}^{-1}$ , que son característicos de la especie piridonio;  $\text{PyH}^+$  (ver la tabla III.6).



**Figura III.8.** Espectro de absorción infrarrojo del MISEO después de la adsorción de piridina a diferentes temperaturas: A). 25 °C, B). 100 °C, C). 200 °C, D). 300 °C, E). 400 °C, F). 500 °C. En este espectro se puede observar el comportamiento de la intensidad de las absorciones propios de los sitios Brönsted-Löwry (1541.2  $\text{cm}^{-1}$ ) y Lewis (1448  $\text{cm}^{-1}$ ) a diferentes temperatura.

**Tabla III.6.** Asignaciones de las bandas infrarrojas del MISEO con adsorción de piridina, como molécula de prueba.

Absorción (cm <sup>-1</sup> )	Especies adsorbidos	Sitio ácido
1448.0	Piridina	Lewis
1488.2	Piridina + Ion piridonio	Lewis + Brönsted-Löwry
1541.2	Ion piridonio	Brönsted-Löwry
1585.0	Piridina	Lewis
1629.5	Pirina	Lewis
1635.3	Ion piridonio	Brönsted-Löwry

**3.5.3. Cuantificación de centros ácidos.** Se encuentra bien establecido que la actividad catalítica de diversos sólidos como SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, arcillas y zeolitas, y algunos óxidos de metales de transición (Vg. Ti, Nb), esta esencialmente determinado por la presencia de sitios ácidos superficiales, consecuentemente es muy trascendente la determinación de estos centros ácidos.

El estudio de la concentración de los sitios ácidos independientemente de su naturaleza, se determino asumiendo que la ley de Lambert-Beer se aplica a los enlaces de las moléculas adsorbidas. Así, la concentración de las especies de piridina adsorbidas, que se consideraron proporcional a la concentración de los sitios Brönsted-Löwry/Lewis bajo diferentes condiciones de temperatura, por el MISEO se calculo por medio de la intensidad de absorción de las bandas 1541 y 1445 cm<sup>-1</sup> para las especies PyB y PyL respectivamente<sup>46</sup>.

Según la ley de Lambert-Beer, la absorbancia integrada del área bajo la curva es:

$$A_1 = \epsilon \cdot bc \text{ donde } A_1 = \int Ad\gamma = bc \int \epsilon_\nu d\nu$$

donde  $c$  denota la concentración,  $h$  se relaciona a una especie de densidad de la muestra que involucra el peso de la pastilla en gramos ( $w$ ) dividido por el área de la misma en  $\text{cm}^2$  ( $R$ ) y el coeficiente de extinción molar integrado ( $\int \epsilon_v d\nu$ ) que es igual a:  $0.4343 \times I_v$  (intensidad de absorción integrado aparente). El valor del coeficiente de extinción molar integrado de las bandas de los sitios Brönsted-Löwry y Lewis es:  $= 3.03 \text{ cm } \mu\text{mol}^{-1}(1545 \text{ cm}^{-1})$  y  $3.26 \text{ cm } \mu\text{mol}^{-1} (1450 \text{ cm}^{-1})$  respectivamente. La concentración de piridina sobre los sitios Brönsted-Löwry ( $C_B$ ) y Lewis ( $C_L$ ) se relaciona con el área bajo la curva según el caso:

$$C_B \text{ o } C_L = A_{\nu(1545 \text{ o } 1450 \text{ cm}^{-1})} R / w \int \epsilon_v d\nu$$

Al respecto, se estudio la concentración de los centros ácidos superficiales del MISEO bajo diferentes condiciones de temperatura. Estos estudios se llevaron acabo de esta manera debido a posibles variaciones en el valor de estos centros bajo diferentes condiciones, por ejemplo, una fuerte deshidratación puede originar diversos tipos de defectos superficiales y estructurales. Los correspondientes resultados muestran claramente que el aumento de la temperatura, figura III.9, ejerce un efecto importante con respecto a la concentración de los centros ácidos. Así de los resultados obtenidos, tabla III.7, se puede observar que bajo condiciones menos críticas de temperatura predomina de manera importante los centros ácidos de naturaleza Lewis, tal como lo demuestra la concentración de  $314.00 \mu\text{mol/g}$  de especies PyL (centros Lewis) comparados con  $42.00 \mu\text{mol/g}$  de PyB (centros Brönsted-Löwry) a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , sin embargo bajo condiciones de mayor temperatura ambos tipos de ácidos decrecen de manera substancial.

Habiéndose observado la variabilidad en la concentración de los centros ácidos en función de la temperatura, se propone que la mayor actividad del MISEO como catalizador ácido de Lewis se encuentra preferencialmente establecido entre  $25\text{-}100 \text{ }^\circ\text{C}$ , considerando que el intervalo de temperatura sobre el cual es efectivo un catalizador debe coincidir don el intervalo donde la quimisorción es mayor. Consecuentemente, se

presenta una relación definida entre la cantidad de piridina quimisorbida y la efectividad del sólido como catalizador.

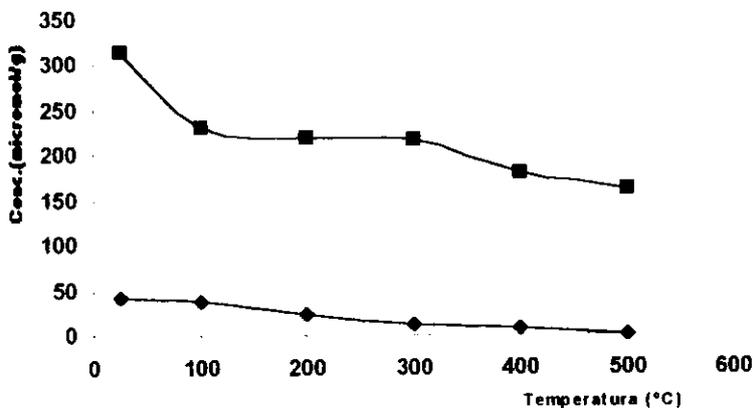


Figura III.9. Comportamiento en la concentración de los sitios ácidos de Lewis (Δ) y Brønsted-Lowry (□) bajo diversas condiciones de temperatura.

Tabla III.7. Datos obtenidos experimentalmente, para los valores de la concentración de las especies Py→L/B<sup>+</sup>.

T °C	IAB	1490 cm <sup>-1</sup>	IAL	C <sub>B</sub> (μm/g)	C <sub>L</sub> (μm/g)	Acidez total.
25	1.00	1.17	8.1	42.00	314.00	356.00
100	0.88	1.03	5.96	37.00	231.00	268.00
200	0.56	1.06	5.67	23.00	220.00	243.00
300	0.26	1.07	5.63	11.00	218.00	229.00
400	0.17	1.02	4.61	7.00	179.00	186.00
500	0.00	0.77	4.19	0.00	162.00	162.00

IAB: absorción integrada Brønsted-Lowry., IAL: = absorción integrada Lewis. C<sub>B</sub>: concentración de los sitios ácidos Brønsted-Lowry. C<sub>L</sub>: concentración de los sitios ácidos Lewis.

**3.6. Resonancia magnética nuclear -MAS- de  $\text{Si}^{29}$  y  $\text{Al}^{27}$ .** La espectroscopia de resonancia magnética nuclear de alta resolución con giro en el ángulo mágico (MAS, por sus siglas en el idioma inglés), se ha venido utilizando ampliamente para el estudio estructural de arcillas y zeolitas<sup>47</sup> de tal forma que RMN-MAS-, se ha convertido en un método indispensable para adquirir información del ambiente magnético de las diferentes unidades estructurales de los aluminosilicatos,  $\text{Si}(\text{OAl})_n(\text{OSi})_{4-n}$ ,  $n= 1,2,3,4$ , a corto alcance<sup>48</sup>. Así, en este trabajo se requirió de ésta técnica para identificar las principales unidades estructurales,  $\text{Q}^n(\text{nAl})$ , del MISEO mediante una correlación con estudios de desplazamientos químicos previamente publicados.

El espectro de RMN-MAS- del núcleo de  $\text{Si}^{29}$  del MISEO que se presenta en la figura III.10 muestra un sistema de señales anchas muy traslapadas<sup>54</sup>, de acuerdo a la literatura este tipo de patrón, indica un ambiente altamente desordenado alrededor de los átomos del silicio<sup>49</sup>. En un espectro como éste, es casi imposible asignar con certidumbre las diversas unidades estructurales, sin embargo proporciona información importante que sugiere la presencia de las diversas unidades  $\text{Q}^n$  (mAl). Considerando esta dificultad de asignación, fue necesario la simulación de dicho espectro empleando una función Gaussiana-Lorenziana. Las señales obtenidas por éste método, por una parte, permitieron asignar más fácilmente las unidades estructurales presentes y por la otra, cuantificar la intensidad de la señal, la cual es proporcional a la población de las unidades estructurales presentes<sup>50</sup>.

El espectro resultante se presenta en la figura III.11, éste indica la presencia de cuatro diferentes tipos de ambientes químicos para el núcleo de  $\text{Si}^{29}$  en el centro de un tetraedro,  $\text{SiO}_4$ , con desplazamientos químicos localizados en -93.61, -100.36, -106.53 y -112.42 ppm, con intensidades de 8.75, 29.19, 51.33, y 10.7 %, las cuales se asignaron a las unidades estructurales de Si (3Al), Si (2Al), Si (1Al), Si (0Al), respectivamente; éstas estructuras indican que cada átomo de silicio esta unido a través de enlaces de oxígeno a 3, 2, 1 y 0 átomos de aluminio. La correlación de estos

desplazamientos químicos con investigaciones previamente reportadas sugieren que estas unidades estructurales pueden corresponder a los materiales conocidos como: illita (-91 ppm)<sup>51</sup>, clinoptilolita (-100.5, -106.9 y -112.8 ppm)<sup>52</sup>, mordenita (-100, -106 y -113 ppm)<sup>53</sup> y  $\alpha$ -cuarzo (-107.4 ppm)<sup>54</sup>. Es interesante señalar que estas asignaciones se pueden correlacionar de manera directa con el resultado del estudio de difracción de rayos X. Finalmente, a partir de las intensidades calculadas para las diferentes unidades estructurales se determinó la relación de Si/Al estructural, cuyo valor obtenido es de 3.95, de acuerdo a la siguiente relación:

$$\frac{Si}{Al} = \frac{\sum_{n=0}^{n-4} I_{Si}(nAl)}{\sum_{n=0}^{n-4} 0.25nI_{Si}(nAl)}$$

Por otra parte, los resultados del experimento de resonancia magnética nuclear Al<sup>27</sup>-MAS-, figura III.12, muestra dos señales con desplazamientos químicos en 53.30 y 0.47ppm. El primero de estos dos desplazamientos se debe a la presencia de unidades estructurales tetraédricas, Al(4O), la otra señal, ligeramente perceptible se asignó a la coordinación octaédrica del aluminio, Al(6O). La intensidad relativamente baja de esta señal en comparación con las unidades tetraédricas, son evidencias de un material pobremente hidratado, considerando que las unidades octaédricas se forman mediante la coordinación de dos moléculas de agua con las unidades tetraédricas<sup>55</sup>.



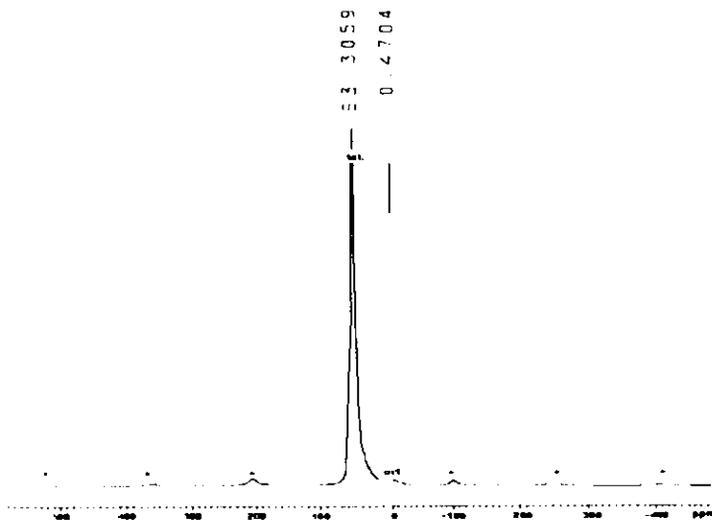
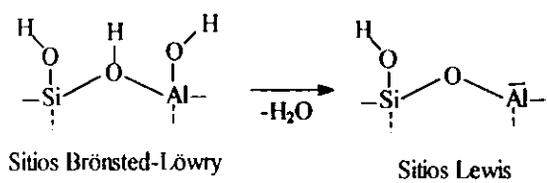


Figura III.12. Espectro de RMN-MAS-Al<sup>27</sup> para el MISEO. Los asteriscos indican las bandas laterales (BSS). La rapidez de rotación empleada para la determinación del experimento fue de 12 KHz.

**3.7. Análisis térmico (ATG-DTG, DTA)<sup>56</sup>.** El estudio térmico de los aluminosilicatos es esencial considerando que a través de él se puede llegar a establecer, hasta cierto grado, las propiedades químicas y estructurales del material, puesto que los cambios estructurales ocurren a altas temperaturas. Es bien conocido que puede ocurrir una deshidratación progresiva de los sitios ácidos durante el calentamiento, con una consecuente transformación de los sitios ácidos Brønsted-Löwry en sitios ácidos Lewis, de acuerdo a la siguiente reacción:



Esta propiedad justifica que usualmente estos materiales se sometan a un tratamiento térmico -"activación"- antes de emplearlos como catalizadores, cuando son requeridos en determinadas reacciones químicas. Consecuentemente, en éste estudio se pretende obtener información básica para analizar la posible influencia de la temperatura sobre la actividad del MISEO. Para lograr este propósito fue necesario emplear métodos térmicos como el análisis termogravimétrico (TG-DTG) y el análisis térmico diferencial (DTA). El análisis de la curva TG de la figura III.13, permite observar la eliminación de agua en varias etapas, I, II, III, éstas se aprecian mejor en el correspondiente trazo diferencial, DTG, en la misma figura.

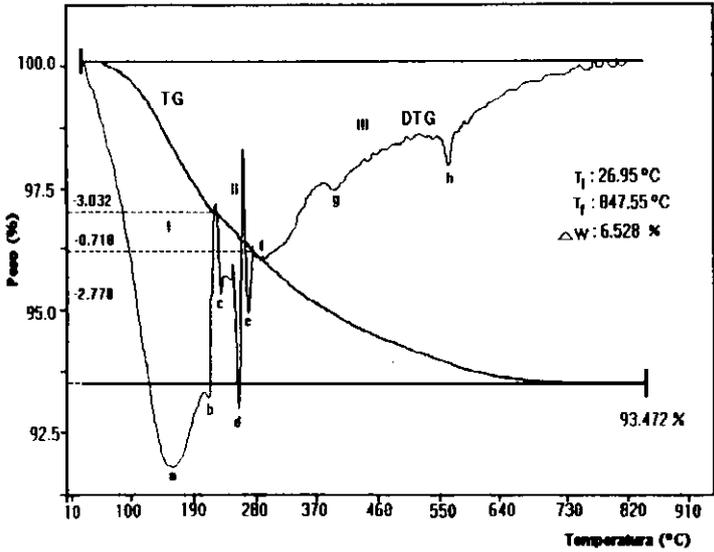


Figura III.13.-Termograma del análisis termogravimétrico del MISEO.

La pérdida de peso en la etapa I, detectable a partir de 26.95 a 223.33 °C se le atribuye a la eliminación de agua no esencial en una cantidad de 3.032 % y una relación en peso (w/w) de 0.168 %. A su vez, un análisis más cuidadoso de esta región muestra que este primer evento se compone de dos procesos de deshidratación ligeramente diferenciadas con pendientes máximas en 155.33 (a) y 210 (b)°C. Este efecto se

interpretó como resultado de la diferente capacidad de retención de las moléculas de agua o como consecuencia de la eliminación de agua adsorbida y sorbida.

Similarmente, a temperaturas superiores a los 223.33°C se aprecia otra pérdida de peso que culmina a los 280 °C, etapa II. En este intervalo la muestra se deshidrata en un 0.718 % y  $w/w = 0.039$  %. Plausiblemente, esta pérdida se debe a la eliminación de agua no esencial atrapada en los microporos, es decir agua ocluida. Análogamente, en esta etapa también se originan tres máximos, **c**, **d**, y **e**; que se puede explicar considerando las diferencias topológicas de los microporos. La última pérdida de peso que comprende un intervalo de temperatura más amplio, 280-760°C, se detectó una pérdida de 2.778% y  $w/w = 0.154$  %. Similarmente a las dos etapas anteriores, ésta comprende tres puntos de máxima pendiente (**f**, **g**, **h**) localizadas en 292, 396 y 562°C. Particularmente, el último máximo se considera propio de la eliminación de agua esencial, es decir, agua de constitución, que se forma como producto de la deshidroxilación del material (este proceso se ilustra en la figura III.14). En resumen se encontró que la variación y la relación total en peso del MISEO debido al proceso de deshidratación corresponde a 6.528 % y 3.626 % respectivamente.

Los procesos de deshidratación que se detectaron a través del experimento de TG/DTG también se observaron en el DTA como una serie de eventos endotérmicos complejos (figura III.13b). En el DTA se puede observar un profundo efecto endotérmico por la eliminación de agua sorbida, ocluida y físicamente adsorbida. Análogamente a la curva DTG en este evento también se detectan una serie de etapas de la misma naturaleza ligeramente perceptibles (señaladas con una flecha en el termograma), este comportamiento sugiere o pone de manifiesto la presencia de moléculas de agua con diferentes energías de fisiorción. Los procesos endotérmicos que se originan a temperaturas mayores a los 400 °C, en forma particular el evento ligeramente perceptible a los 731.25°C, se consideran debido a la expulsión de agua de constitución (estructural) como consecuencia probable de la descomposición de la estructura del MISEO. En relación con los resultados disponibles se pudo inferir que el MISEO se



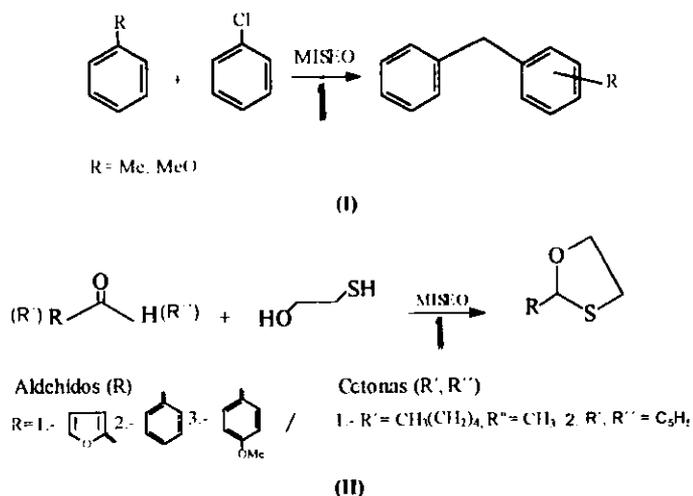
## CAPITULO IV ACTIVIDAD QUÍMICA

Actualmente existe una gran variedad de reactivos empleados en la preparación de 1,3-oxatolanos, así como en la obtención de productos Friedel-Crafts. Los métodos sintéticos más comunes utilizados para promover estas reacciones involucra la presencia de un catalizador ácido Lewis,  $\text{AlCl}_3$ , HF,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , etc<sup>57</sup>. Sin embargo, estos catalizadores presentan severas restricciones debido a su alto costo<sup>58</sup>. Por esta razón, los aluminosilicatos sólidos (materiales muy económicos) que presentan propiedades ácidas de Lewis representan una excelente alternativa. Dada su alta efectividad e integridad ambiental<sup>59</sup>, como catalizadores en la síntesis orgánica. Como resultado, en los últimos años no solo se ha incluido a las arcillas y las zeolitas como catalizadores convenientes para las reacciones antes mencionadas (Friedel-Crafts<sup>60</sup>, condensación de carbonilos, sino que también han encontrado campo de aplicación en la síntesis de sintones organosulfurados<sup>61</sup>, reacciones fotoquímicas y electroquímicas<sup>62</sup>, etc. Por lo anterior, se ha desarrollado una amplia investigación para comprender mejor su mecanismo de acción, de ellas han surgido interesantes resultados, así por ejemplo, con respecto a las reacciones de sustitución electrofílica aromática; básicamente se considera que el proceso procede *vía* un ion carbenio<sup>63</sup>.

Por otra parte, la alquilación Friedel-Crafts es una de las reacciones de alquilación más importante en la química orgánica industrial y sintética, así por ejemplo, dentro de este tipo de reacción se distingue la alquilación del tolueno por el cloruro de bencilo o alcohol bencilico, por su utilidad en la preparación de sustitutos de policlorobenceno empleado como dieléctrico. Esta reacción normalmente se cataliza con ácidos de Lewis en fase líquida en sistema homogéneo<sup>64</sup> y en procesos industriales se basa en el empleo del  $\text{FeCl}_3$ <sup>65</sup>. Similarmente, los oxatolanos son compuestos que ofrecen gran interés considerando que presentan actividades fitocidas<sup>66</sup>, fungicidas<sup>67</sup>, etc., además por su importancia en la síntesis orgánica como grupo protector de carbonilos. Por estas razones, se consideraron como modelos interesantes de

reacciones químicas la sustitución electrofílica aromática y de condensación con substratos carbonílicos para la evaluación de la actividad química del MISEO.

**4.1. Validación de la actividad catalítica.**- Las siguientes reacciones de sustitución electrofílica aromática y la de condensación con substratos carbonílicos, figura IV.1, se escogieron como reacciones de prueba para determinar la actividad química del MISEO como catalizador.

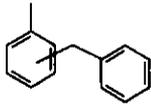
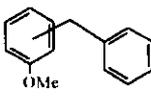


**Figura IV.1.-I).**-Reacciones de alquilación del tolueno, tiofeno y anisol como substratos empleando cloruro de bencilo como agente alquilante y MISEO como catalizador ácido de Lewis. **II).**- Condensación de compuestos carbonílicos con 2-mercaptoetanol en presencia de MISEO como catalizador ácido Brönsted-Löwry y Lewis.

**4.1.1. Sustitución Electrofílica Aromática.**- La actividad catalítica del MISEO se determinó por medio de la obtención de benciltolueno, una reacción SEA típica. La reacción se promovió, según el caso, empleando como substrato el tolueno, el tiofeno o el anisol y como agente alquilante al cloruro de bencilo además del MISEO como agente catalítico.

La cantidad de sustrato, agente alquilante y aluminosilicato utilizado en cada reacción fue de 0.28 moles (tolueno) o 0.26 moles (anisol),  $1.02 \times 10^{-2}$  y 400 mg respectivamente, la reacción se lleva a cabo a la temperatura de reflujo del disolvente (ver condiciones experimentales). Los resultados de estas reacciones, tabla IV.1, señalan que la formación más eficiente de productos se obtuvieron con el tolueno y el anisol como sustratos, reacción 1 y 2. A partir de estas reacciones se obtuvieron una mezcla de dos productos, los cuales se identificaron como isómeros *orto-para* benciltoluenos y *orto-para* bencilanisoles respectivamente. Por su parte, en la reacción 3, no se observó ninguna transformación.

**Tabla IV.1.-Rendimientos en porcentajes de formación obtenidos en la reacción de sustitución electrofílica aromática, utilizando el MISEO como la parte catalítica y el cloruro de bencilo como el agente alquilante ( $1.02 \times 10^{-2}$ ).**

Reacción	Substrato*	Producto	Tiempo (min)	Formación (%)
1			210	96.7
2			210	99.30
3		X	210	0.0

\*Moles de sustratos empleados: tolueno: 0.28; anisol, 0.26 y furano,  $1.5 \times 10^{-2}$ .

En particular se considera sobresaliente la alta transformación obtenida para la reacción anisol/cloruro de bencilo/MISEO, caso 2, así como por la obtención del isómero *orto* (este producto no es frecuente en las reacciones catalizadas por catalizadores ácido de Lewis comunes, ejemplo de ello son las reacciones condensadas en la tabla IV.2).

**Tabla IV.2.** Algunos métodos de obtención de benciltolueno previamente publicados.

Substrato (mol)*	Agente alquilante (mol)	Catal. (mol)	T °C	h	Productos (% de rendimiento)
Tolueno (---)	Cloruro de bencilo	AlCl <sub>3</sub> (---)	---	---	Benciltolueno, dibenciltolueno. 2,7 dimetilnitraceno.
(---)	Cloruro de bencilo (0.1)	Al(Hg) <sub>x</sub> (0.02)	---	---	Benciltolueno. dimetilnitraceno.
(---)	Cloruro de bencilo (0.2)	Ti (0.1)	90	10	p-Benciltolueno (35 %), 2,4-dibenciltolueno (30%)
(2.5)	Cloruro de bencilo (3.0)	Zn (---)	100	---	o- y p-Benciltolueno (rendimiento total 45 %)
Anisol (---)	Cloruro de bencilo (---)	Zn (---)	---	---	p-Bencilanisol
(---)	Cloruro de bencilo (---)	AlCl <sub>3</sub> (1.0)	---	---	p-Bencilanisol
(---)	Cloruro de bencilo (---)	---	⚡	3.0	p-Bencilanisol
(---)	Cloruro de bencilo (---)	Ti (---)	---	---	p-Bencilanisol (63 %), 2,4-dibencilanisol (12 %)

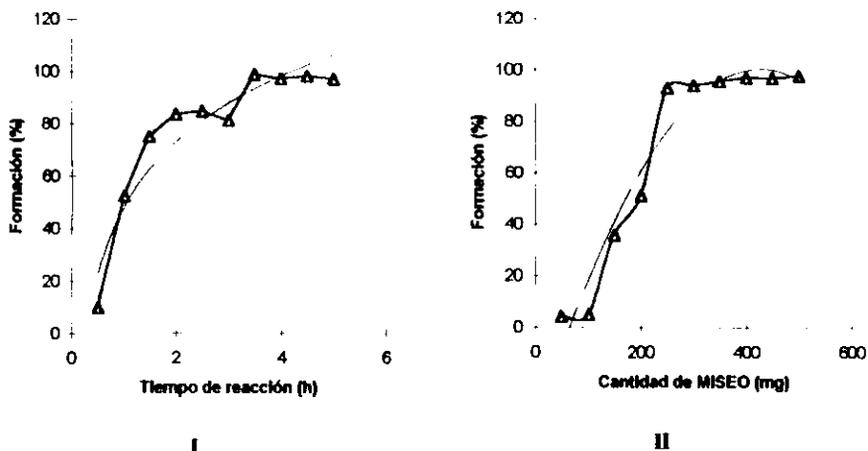
\* (---) - No especificado

La importancia de esta transformación, se puede atribuir que la alquilación de estas sustancias ha encontrado aplicaciones muy limitadas con los catalizadores ácidos de Lewis comunes, lo anterior se atribuye a que la influencia activante normal del grupo amino, hidróxilo o alcohexilo se contrapone con la tendencia del catalizador a coordinarse con el átomo de oxígeno, ejemplo:

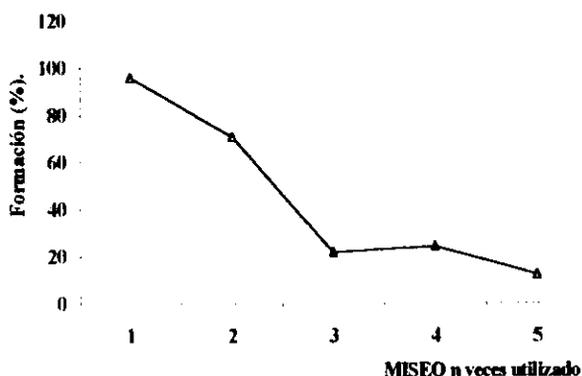


En consecuencia este proceso no solo disminuye la actividad del catalizador sino que también tiende a modificar el efecto activador del átomo de oxígeno. Al parecer, este fenómeno es inoperante al emplear el aluminosilicato como catalizador, hecho que se puede sustentar considerando el alto rendimiento de transformación observado.

**4.1.2. Formación de benciltoluenos vs tiempo de reacción y cantidad de aluminosilicato (MISEO).**- En la determinación de la actividad del MISEO como catalizador en la reacción de sustitución electrofílica aromática fue necesario encontrar las condiciones de transformación más favorables, para tal objetivo se consideró el tiempo de reacción y cantidad de catalizador. Es importante aclarar que para este propósito inicialmente se efectuaron pruebas preliminares estudiando únicamente la reacción del tolueno/cloruro de bencilo/MISEO; manteniendo constante la cantidad del sustrato (tolueno, 0.28 mol) y variando el tiempo de la reacción así como la cantidad de MISEO (este último, se sometió a un proceso de activación previo a su utilización, 100 °C durante 72 horas). Las otras reacciones incluidas en esta parte se promovieron bajo las mismas condiciones establecidas en la reacción anterior, a efecto de poder analizar y comparar la potencialidad del MISEO para catalizar reacciones similares. Los resultados así obtenidos se observan en la figura IV.2, determinándose a partir de ella que las mejores condiciones se obtuvieron en un tiempo de reacción de 3.5 horas y 0.4 g de MISEO. Así mismo, se resalta que el rendimiento y tiempo de reacción obtenido son aceptables y en consecuencia muy competitivos con los reportados en la literatura, tabla IV.2<sup>68</sup>



**Figura IV.2.-Formación de benciltoluenos. I).- Dependencia de la formación de benciltolueno con respecto al tiempo de reacción. II).- Efecto de la cantidad de MISEO sobre la formación de benciltoluenos.**



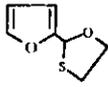
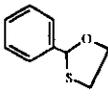
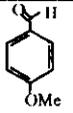
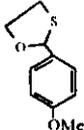
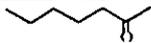
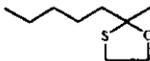
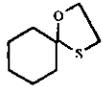
**Figura IV.3.** Tendencias en la actividad del MISEO después de ser empleado como catalizador  $n$  veces.

Por otra parte, se estableció que el uso del mismo material  $n$  veces como catalizador para promover la misma reacción decrece su actividad específica. Esta tendencia se mantiene a pesar del lavado del material con acetona (20 ml, 2 veces, en agitación magnética durante 5min) y agua (10 ml, una sola vez, 5 min en agitación) para su posterior activación a 100 °C por 12 horas. Esto con el propósito de eliminar las moléculas de reactivos o productos adsorbidos o atrapados sobre los centros activos. El comportamiento en la actividad del aluminosilicato muestra una variación decreciente y continua, como se puede apreciar en la figura IV.3. Al respecto, después de  $n=5$  el material se ha desactivado en casi un 87.767 % con respecto a la conversión inicial; es decir,  $\eta=1$  (95.74 %). En base a este patrón de comportamiento se determinó que el MISEO ciertamente experimenta un proceso de desactivación.

**4.1.3. Condensación con substratos carbonílicos.** Para establecer la potencialidad catalítica del MISEO con otros grupos funcionales así como su actividad bajo la presencia de ciertos tipos de sustancias se estudio la reacción de condensación, particularmente en la obtención de 1,3-oxatolanos, con y sin adición de una base Lewis (piridina) al sistema de reacción.

Este sistema consistió de una mezcla de furfural (5.0 mmol), 2-mercaptoetanol (5.2 mmol, 12 % molar en exceso), benceno anhidro (40 ml) y MISEO activado (1 g); los cuales se adicionaron en un matraz de 100 ml equipado con una trampa de Dean-Stark. La mezcla reaccionó bajo condiciones de agitación magnética durante 2 h. El progreso de la reacción fue monitoreado por *tlc* (*n*-hexano/EtOAc 6:4). Al término del tiempo de la reacción, la muestra se filtro a través de una cama de celita y posteriormente se lavo con acetona; el solvente se eliminó bajo condiciones de vacío y el producto purificado por cromatografía de columna. Por su parte, en las reacciones catalizadas en presencia de piridina, diferentes cantidades de esta base (0.274, 0.549, 0.8241, 1.17, 1.175, 2.31, 4.63, 6.95 y 9.26 mmol) se adicionaron a la reacción mercaptoetanol/furfural, bajo las condiciones previamente descrita.

**Tabla IV.3. Resultados en porcentajes de formación obtenidos en reacciones de condensación con sustratos carbonílicos y 2-mercaptoetanol, catalizadas por el MISEO.**

Substratos*	Productos	Tiempo (min)	Formación (%)
		55	90
		65	80
		50	50
		188	70
		70	50

\*Resultados de formación observados con otros sustratos carbonílicos: valeraldehído (150 min, 90%); vainillina (180 min, 50%), acetofenona (60 min, 50%); *p*-aminoacetofenona; alcanforquinona (435 min, 10%).

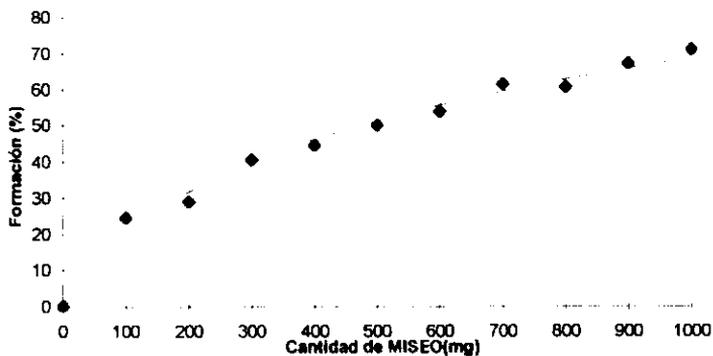
Las reacciones de condensación catalizadas con el MISEO dieron resultados sobresalientes de 1,3-oxatolanos, tabla IV.3. En general, los substratos con grupos funcionales aldehidos generaron el mayor porcentaje de formación, excepto cuando estos poseen grupos electrodonadores o cuando se emplearon substratos con grupos funcionales cetónicos, en estos casos el rendimiento disminuyo substancialmente debido a la mayor densidad de carga localizado sobre el grupo carbonilico, el cual implica efectos electrónicos.

#### **4.1.4. Formación de 1,3-oxatolanos vs tiempo de reacción y cantidad de MISEO.**

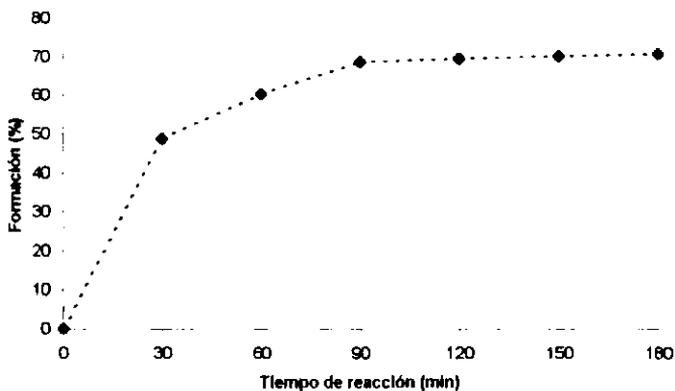
Los resultados de la dependencia de la cantidad de MISEO y el tiempo de reacción en la formación de 1,3-oxatolanos se muestra en la figura IV.4 y IV.5, respectivamente. En este caso, la reacción considerada es el sistema furfural/2-mercaptoetanol. Como resultados de estos experimentos se determino que la mejor condición para promover la formación de 1,3-oxatolanos incluye un tiempo de 2 h y 1g de MISEO, sin embargo como se puede apreciar la actividad es proporcional a la cantidad de aluminosilicato.

Por otra parte se observo que la adición nucleofílica puede ser inhibida aun bajo las mejores condiciones de conversión previamente determinadas, esto como consecuencia de la adición de diferentes concentraciones (0.274, 0.549, 0.8241, 1.17, 1.175, 2.31, 4.63, 6.95 y 9.26 mmol) de una base de Lewis, piridina, al sistema de reacción, mercaptoetanol/furfural/MISEO.

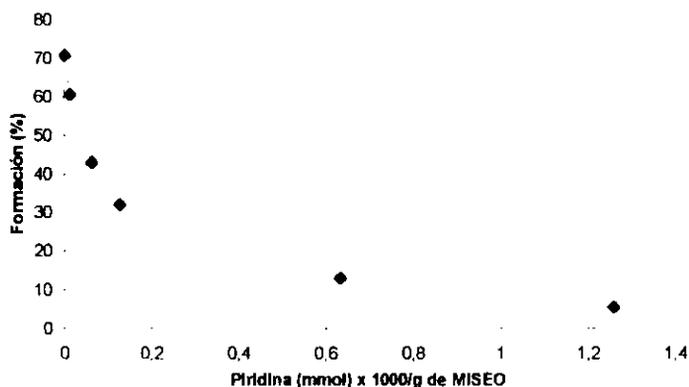
Los resultados de este experimento, figura IV.6, conducen a la conclusión que el porcentaje de formación de 1,3-oxatolanos decrece sustancialmente cuando la concentración de piridina incrementa dentro del sistema. Este comportamiento, encuentra sustento considerando que la base de Lewis adicionada al sistema compete por los sitios ácidos, reduciendo consecuentemente en gran parte los centros activos, de tal manera que 0.0012 mmol de piridina por gramo de MISEO puede reducir la formación de 1,3-oxatolanos en un 65.22 %.



**Figura IV.4.** Efecto de la cantidad de MISEO en la formación de 1,3-oxatiolanos. Temperatura de reflujo, 5.2 mmol de furfural y 5.2.mmo de 2-mercaptoetanol, con un tiempo de reacción de 2h.



**Figura IV.5.** Dependencia de 1,3-oxatiolanos vs tiempo de reacción. Temperatura de reflujo, 1g de MISEO, 5.2 mmol de furfural y 5.2.mmo de 2-mercaptoetanol, con un tiempo de reacción de 2h.

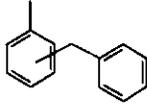
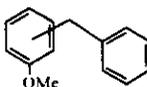


**Figure IV.6.-** Efecto de la concentración de piridina en la formación de 1,3-oxatíolanos. Temperatura de reflujo, 1g de MISEO, 5.2 mmol de furfural y 5.2.mmo de 2-mercaptoetanol, con un tiempo de reacción de 2h.

**4.1.5. Prueba de actividad del MISEO calcinado (MISEOT).** El material se trató a una temperatura de 780 °C durante 8 horas, posteriormente conservado a temperatura ambiente. Previo a su utilización fue necesario activarlo a 100 °C durante 24 h. Los resultados obtenidos con el MISEOT como la parte catalítica indican una reducción significativa en la actividad del material para promover la reacción de *o,p*-benciltoluenos (comparativamente con los resultados del material sin calcinar presentados previamente en la tabla IV.1). Sin embargo en la obtención del *o,p*-bencilanisoles, tabla IV.4; la actividad se conserva; es decir, no existe diferencia de conversión en la actividad del MISEOT (98 %) y MISEO (material sin calcinar).

Este comportamiento sugiere la posibilidad que aquellos sustratos que poseen un grupo electrodonador más efectivo unido al anillo aromático probablemente se favorecen en el proceso de transformación con el aluminosilicato calcinado. Al respecto cabe señalar que aún se requieren más evidencias experimentales para apoyar la posible influencia del sustituyente y en su caso la presencia o ausencia de posibles efectos estereoelectrónicos que determine la naturaleza del producto obtenido.

**Tabla IV.4.** Rendimientos en porcentaje de formación obtenidos en las reacciones de sustitución electrofílica aromática, catalizado por MISEOT.

Reacción	Substrato	Producto	Tiempo (min)	Formación (%)
1			210	42.75
2			210	98.00
3		X	210	0.0

**4.2. Identificación de productos.** Los productos de la reacción de condensación y alquilación se caracterizaron mediante métodos espectroscópicos (EM, RMN  $H^1$ ). Estos se identificaron con base a sus correspondientes desplazamientos químicos y por correlación con sus respectivos espectros de masas.

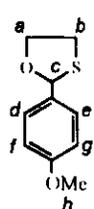
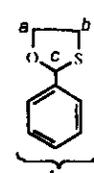
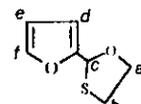
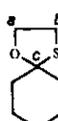
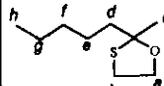
Los desplazamientos químicos observados en los espectros de RMN de  $H^1$  para el caso de los 1,3-oxatolanos, tabla IV.5, es una clara evidencia de la formación de los diferentes productos discutidos con anterioridad. En forma complementaria en la tabla IV.6 se señalan los fragmentos de masas más importantes de estos compuestos, los cuales muestran un patrón de fragmentación característicos.

En lo concerniente a los productos de alquilación resulta interesante mencionar en forma breve que en el análisis del cromatograma de gases-líquido de la reacción tolueno/cloruro de bencilo se detectaron la presencia de dos productos (fig.11 y 13 del apéndice ) con tiempos de retención casi idénticos, 12.52 (12.31 min.) y 12.64 (12.38 min). Similarmente, en el cromatograma correspondiente a la reacción del anisol/cloruro de bencilo también se identificaron dos productos (fig.12 y 16 del apéndice) con tiempos de retención diferentes, 15.94 (15.56 min.) y 18.74 (18.44 min.). El correspondiente análisis de estos productos por CG-EIMS (70 eV) evidencio que los dos productos

obtenidos (considerando el tipo de reacción promovida, bien tolueno/cloruro de bencilo o anisol/cloruro de bencilo) presentan peso un molecular equivalente, fig. 14, 15,17, 18, apéndice. Este resultado sugiere que ambos productos son el resultado de la presencia de un par de isómeros, es decir, dependiendo de la reacción promovida se genera como producto el *orto-para* benciltoluenos u *orto-para* bencilanisoles. Los respectivos espectros de masas del par de isómeros, según el sustrato empleado en la reacción, muestran un patrón de fragmentación común, el mismo ion molecular, pico base, así como los mismos fragmentos de  $m/z$ , aunque se presentan ligeras diferencias en abundancias para algunos fragmentos. En forma general se observan pérdidas de relación  $m/z$  idénticos.

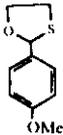
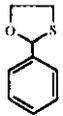
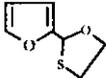
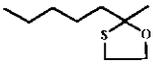
Al respecto, los espectros de RMN de  $H^1$  de los isómeros *o, p* -benciltoluenos y *o, p* -bencilanisoles, muestran señales características de los protones aromáticos, que en forma general se observan entre  $\cong 7.3-6.75$  ppm según la naturaleza del grupo presente el anillo aromático, igualmente se observan señales simples que integran para dos y tres protones, estas corresponden al grupo metilo del tolueno, metileno del bencilo y metilos base de oxígeno del anisol. Para el caso particular de los benciltoluenos (fig.19, apéndice) se observan señales debidas tanto al isómero *para* como el *orto*. Los protones bencenicos,  $\cong 7.3-7.0$  ppm, constituyen un conjunto complejo de señales, ya que no existen grandes diferencias de desplazamientos químicos. A su vez los grupos metilenos bencilicos de esta mezcla originan dos señales simples en  $\cong 3.99$  y  $3.394$  ppm, y las otras dos señales simples que aparece cerca de  $2.31$  y  $2.24$  ppm corresponden al metilo de la parte del tolueno de la mezcla *orto* o *para* benciltolueno. Las ligeras diferencias en el desplazamiento químico que se observan para las señales de los metilenos y metilos se deben al diferente ambiente químico bajo el cual se encuentran presentes estos grupos. Finalmente, en el espectro de la RMN de  $H^1$  correspondiente a los bencilanisoles (fig. 20, apéndice) se observan patrones de señales casi semejantes, excepto por las dos señales simples que aparecen en  $\cong 3.77$  y  $3.72$  ppm que integran para tres hidrógenos cada uno, las cuales se atribuyen a los metilo base de oxígeno de la parte estructural del anisol.

**Tabla IV.5.** Asignación de los desplazamientos químicos de los 1,3-oxatolanos obtenidos como resultado en la prueba de actividad del MISEO.

Producto	$\delta$ (ppm)	M	I	A
	7.40	m	2	d, e
	6.87	m	2	f, g
	6.00	s	1	c
	4.50	m	1	a
	3.78	s	3	h
	3.73	m	2	a
	2.86	m	1	b
	7.40	m	5	Ar
	6.03	s	1	c
	4.50	m	1	a
	3.70	t	1	a
	2.80	m	2	b
	7.43	s	1	f
	6.45	d	1	d
	6.35	m	1	e
	6.11	s	1	c
	4.29	m	1	a
	4.03	m	1	a
	3.16	m	2	b
	4.17	t	2	a
	3.20	t	2	b
	1.81	m	5	c, ax
	1.40	m	5	c, ec
	4.15	m	2	a
	3.05	m	2	b
	1.81	m	2	d
	1.59	s	3	c
	1.39	m	6	e, f, g
	0.90	t	3	h

M= multiplicidad; A= asignación; I= integración; Ar= anillo aromático; s= señal simple; d= señal doble; t= señal triple; ax= axial; ec= ecuatorial;  $\delta$ = desplazamiento químico.

**Tabla 1V.6.** Fragmentos primarios de los 1,3-oxatolanos. Los valores indicados son en por ciento de abundancia relativa de los fragmentos importantes. En el caso de los iones moleculares se acompaña el dato de la relación  $m/z$  y encerrado en paréntesis el valor de la abundancia relativa.

Productos	$M^{+}$	$m/z$ 60	$[M-60]^{+}$	$[M-61]^{+}$
	196 (12)	12.0	62.8	100.0
	166 (12)	100.0	10.0	57.6
	156 (25)	96.8	37.7	100.0
	158 (65.6)	88.8	55.5	12.0
	174 (8.4)	47.9	5.0	2.0

## CONCLUSIONES

◆ Se logro caracterizar al MISEO, material que se utilizó ampliamente en las construcciones prehispánicas y coloniales en la ciudad de Oaxaca. Este material se conoce ampliamente en el estado con el nombre de cantera. Los resultados disponibles se proporcionan bajo los siguientes puntos:

- Basado en el estudio de difracción de rayos X y apoyado en los desplazamientos químicos de RMN de  $-MAS-$   $Si^{29}$  y  $Al^{27}$  se determinó que el MISEO se compone de una mezcla de zeolita (mordenita y clinoptilolita) y arcilla (illita y muscovita), además de silicato,  $\alpha$ -cuarzo. De acuerdo a la naturaleza de este material se prevén posibles variaciones en sus propiedades físicas y químicas.
- El valor determinado con respecto a la relación de Si/Al (4.8) es uno de los más altos para análogos naturales, pero mínimo en comparación con los respectivos de orden sintético (15-20 hasta 100); en consecuencia se debe tener presente que este material es mucho más susceptible a cambios estructurales en condiciones ácidas.
- Se estimó la presencia de un material pobremente hidratado, esto en base al valor de la variación total en peso, 6.528 %, determinado por el análisis termogravimétrico.
- Mediante la SEM se estimo que es plausible que el MISEO presenta regiones morfológicamente heterogéneas. Propiedad que de cierta manera se sustenta por las diferencias encontradas en las determinaciones de las áreas específicas , diámetro de poros y diámetro promedio de poro.

- Mediante el método de adsorción de  $N_2$  y empleando la ecuación de BET, se determinó que el área específica de la sustancia es relativamente baja,  $39.7 \text{ m}^2/\text{g}$  (valor promedio de cuatro determinaciones), en comparación con otros materiales como las motmorillonitas, K10 ( $229 \text{ m}^2/\text{g}$ ), KO ( $268 \text{ m}^2/\text{g}$ ), KS ( $322 \text{ m}^2/\text{g}$ ), entre otras. Sin embargo superior a un tipo de material bentonítico de origen Húngaro ( $31 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y a una montmorillonita KSF ( $9 \text{ m}^2/\text{g}$ ) que Tivadar Csery *et al*, proponen para su empleo en reacciones de alquilación de Friedel-Crafts.
- Se determinó que el MISEO presenta propiedades ácidas de naturaleza Lewis y Brönsted-Löwry. Sin embargo, de acuerdo a los valores cuantitativos obtenidos,  $42 \text{ } \mu\text{m}/\text{g}$  (Brönsted-Löwry) y  $314 \text{ } \mu\text{m}/\text{g}$  (Lewis), se estableció que la acidez de Lewis es la más importante en el material. Al respecto también se consideró que la mayor actividad del MISEO como ácido de Lewis se alcanzó entre el intervalo de  $25\text{-}100 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Con respecto a la actividad del material como probable catalizador, se demostró que el MISEO ofrece grandes posibilidades como catalizador ácido de Lewis. Esto con sustento en la eficiente formación de los productos de alquilación y de condensación estudiados.

## REFERENCIAS

1. R. Commandeur, N. Berger, P. Jay, J. Kervenat, *EP 0422986* (1991).
2. J. Maslosz, L. Konopski, J. Legock., *Organika.*, **17** (1991)
3. K. C. Chu., J. W. Beach., L. Jeong., B. Choi., F. Comer., A. J. Alvares., R. F. Raymond., *J. Org. Chem.*, **56**, 6503 (1991).
- 4.-a). K. B. Yoon., *Chem. Rev.*, **93**, 321-339, (1993). b). J. M. Thomas., *Scientific American*; 112-118, (April 1992). c). A.W. Sleight., *Structure-Activity Selectivity Relationships in Heterogeneous Catalysis*; 257-271, (1991); Elsevier Science Publishers B.V.; Amsterdam. d). P. B. Venuto, Perspective on Zeolite Catalysis, *Am.Chem.Soc.*; Advances in Chemistry Series, Washington, D.C, **101**, 261-283, (1971). e). J. M. Thomas; C. R. Theocharis., *Modern Synthetic Methods*, Vol.5, 250-300 (1989). f). M. Paecht-Horowitz., *Angewandte Chemie, Int. Ed. In English.*, **12**, Nº.5, 349-438 (1973). g). A. Cornelis, P. Laszlo., *Janssen Chimica Acta, Special Edition.*, 21-23 (1992). h). P. Laszlo, *Science.*, **235**, 1473 (1987).
5. M. E. Davis., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1675-1683, (1991)., A. K. Cheethan., P. Day., *Solid State Chemistry Compounds.*, Oxford Science Publications; Ed. Clarendon Press Oxford (1992).
6. W.E. Farneth; R.J. Gorte., *Chem. Rev.*, **95**, 615-635, (1995). b).-*Pure & Appl. Chem.*, **67**, Nº8/9, 1257-1306, (1995).
7. C. U Pittman, L. R Smith, S. E Jacobson., *Proc. Int. Sym.*, 393-402 (1974).
8. L.J Trostel, D.J Wynne., *J. Am. Ceram.*, **23**, 18-22, (1940).
9. Ohno, Tsuji., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 99-100 (1968)
10. a). Clerici, *Tetrahedron.*; **42**, 2, 561-572 (1986). b). H. Hyashi, J. B. Moffat., *J. Catal.*, **77**, 473-454, (1982).
11. a). Robertson., *Clay Minerals Bull.*, **1**, 47-54, (1948). b).A. Cornelis, P. Laszlo, P. Pennetreau, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **93**, 11, 961-972, (1985).
12. Deer, Howie, Zussman.; *An introduction to the Rock-Forming minerals*, Second Edition; Editorial Longman Scientific and Technical 1992.
13. E. Ralph, *Clay Mineralogy*, 1953, Chapter 4, Mc. Graw-Hill.
14. G. R. Alther, *Appl. Clay. Sci.*, **1**, 3, 373-84, (1986).

15. M. L. Ocelli, S. D. Landau, T. S. Pinnavala, *J. of Catalysis*, **90**, 256-260, (1984).
16. a) J. M. Adam, T. V. Clapp, D. E. Clement, *Clay Minerals*, **18**, 411-421, (1983). b) R. W. McCabe, J. M. Adams, K. Martin, *J. Chem. Research*, 356-357 (1985).
17. a) R. M. Barrer, W. R. Dicks, *J. Chem. Soc., A*, 1379, (1966). b) R. M. Barrer, D. L. Jones, *J. Chem. Soc. A*, 1531, (1970).
18. M. M. Mortand, K. V. Raman, *Clay and Clay Min*, **16**, 393-398, (1968).
19. H.A. Beneci, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5490-5494, (1956). H. A Beneci, *J. Phys. Chem.*, **61**, 970-973, (1967).
20. J. B. Uytterhoeven, L. B. Christner, W. K. Hall, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2177, (1965).
21. P. Laszlo, A. Mathy, *Helv. Chem. Acta.*, **70**, 577, (1987)
22. K. B. Yoon, *Chem. Rev.*, **93**, 321-339, (1993)., D. H. Solomon; *J. Catal.*, 31-38 (1968).
23. S. Shih., *J. Catal.*, **79**, 390 (1983).
24. C. J. Rhodes., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 3179 (1991).
25. V. Ramamurthy., J. V. Caspar; D. R. Lorbin.; *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 594 (1991).
26. *Ibid* **113**, 600 (1991).
27. S. Ghosh; N. L. Bauld., *J. Catal.*, **95**, 300 (1985) y **95**, 613 (1985)., N. L. Bauld., *Tetrahedron.*, **45**, 5307 (1989)., M. D. Ralph., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986).
28. B. D. Cullinity, *Elements of X-ray Diffraction*, Sec. Edition; Cap. 14, Addison Wesley, 1978.
29. *Ibid.*, cap.15., V. E. Robertson, *Introduction to the Principles of Operation and Application of the Scanning Electron Microscope and Electron Microprobe*; Jeol U.S.A. Inc. Peabody, M.A.
30. J. H. Yoe, H. J. Koch, Jr., *Trace Analysis*; Cap, 17, Jonh Wiley and sons; N.Y, (1957).
31. G. T. Kerr, *Scientific American*, 100-105, (July 1989).
32. P.N. Rylander; *Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis*, Academic, Press, Inc., N.Y, (1979).
33. a)- S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller; *J. Am. Chem. Soc.*; **60**, 309, (1938). b).-R.J. Borg, G. S. Dienes, *The Physical Chemistry of Solids*; Academic Press. Cap. 11.

- pag., 400, (1992). c). B. Robert, A. Dawson; *Experimental Methods in Catalytic Research; Physical Chemistry, Series of Monographs, Academic Press; 1, 44-99, (1976).*
34. J. M. Smith, *Chemical Engineering Kinetic*, Mc Graw-Hill, (1981).
35. A. Baiker, *International Chemical Engineering*, **25**, N° 1, (January 1985).
36. S. J. Gregg; K. S. W. Sing; *Adsorption Surface and Porosity*, Academic press, (1978).
37. L. Forni, *Catalysis Review.*, **8** (1), 65-115 (1973).
38. a). E. A. Paunkshysis, E. N. Yurchenko, *Russian Chemical Reviews*, **52**, 3, (1983). b).-E. P. Parry, *Journal Cat.*, **2**, 371-379, (1963). c).- D. T. Y. N. Chen, Thesis, *Characterization and Reaction Studies of Acid Zeolites*: University of Wisconsin-Madison, 24-29, (1992). d).-G. E. Maciel, D. W. Sindorf, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7606-7607, (1980). e). W. H. Dawson, S. W. Kaiser; P. D. Ellis, R Ruth, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6780-1781, (1981). f).-J. A. Ripmeester, *J. Am. Chem. Soc.*; **105**, 2925-2927, (1983).
39. F. Edith, H. Khatami, A. S. Herman, *Am. Chem. Soc.*; *Advances in Chemistry Series*, **101**, 201-229, (1971). b).- G. A. Ferguson, *Thesis*, University of Arizona, 70-82, (1984).
40. R. A. Santen, G. J. Kramer, *Chem. Rev.*, 637-660, (1995).
41. Consulte las referencias 32 b and 38 a.
42. T. Barzetti., E. Selli., D. Moscotti., L. Forni., *J. Chem., Faraday Trans.*, **22** (8), 1401-1407 (1996).
43. J. W. Ward, *Molecular Sieve Zeolites I*, *Am. Chem. Soc.*; *Advances in Chemistry Series*, **101**, 280-404, (1971).
44. T. Cseri, S Békássy, F. Figueras, E.Eceke, L. C. Menorual, R. Dutartre, *Applied Catalysis A: General*, **132**, 141-155, (1995).
45. Chen, Daniel Ting-Yuan, Thesis, *Characterization and Reaction Studies of Acid Zeolites.*, University of Wisconsin-Madison, (1992).
46. T. R. Hughes, H. M. White., *J. Phys. Chem.*, **71**, 7, (1967)., C. A. Emeis., *J. Of Catal.*, 347-354 (1993); y referencias 38a y 42.

47. M. Dieter, G. Engelhardt, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*. Ed. John Wiley & Sons, (1987).
48. C. A. Fyfe, J. M. Thomas, *Angewandte Chemie*, International Edition in English, **22**, 259-336, (April 1983).
49. C.A. Fyfe, G. C. Gobbi, W. J. Muphy, R. S. Ozubko, D. A. Slack; *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4435-4438, (1984).
50. J. Klinowski, S. Ramdas, A. Fyfe, J.M. Thomas, S. Hartman, *J. Chem. Soc. Faraday Trans II*, **78**, 1025-1050, (1982).
51. R. A. Kinsey, R. J. Kirkpatrick, J. Hower, K. A. Smith, E. Oldfield, *Am. Mineral*, **70**, 537, (1985).
52. E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samoson, M. Tarmax, G. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4992, (1981).
53. E. Lippmaa, A. Samoson, M. Mägi, *J. Am. Chem. Soc.*; **108**, 1730, (1986). G. R. Hays, W. V. Van Erp, N. C. M. Alma, P. A. Couperus, R. Huis, A. E. Wilson, *Zeolita*, **4**, 377, (1984). G. Debras, J. B. Nagy, Z. Gabelica, P. Bodart, P. A. Jacobs, *Chem. Lett.* 199 (1983). P. Bordart, J. B. Nagy, G. Debras, Z. Gabelica, P. A. Jacobs, *J. Phys. Chem*, **90**, 5183, (1986).
54. E. Lippmaa, M. Mägi, *J. Phys. Chem*, **88**, 1518, (1984).
55. R. H. Memhold, N. J. J. Tapp, *Chem. Soc. Chem. Commun*, 219, (1990).
56. J. W. Dodd, K. H. Tonge, *Thermal Method.*, John Wiley & Sons (1987).
57. J. Maslosz, L. Konopski, J. Legocki, *Organika*, **17**, (1991). *Chem. Abs.*, **116**, 194187y, (1992); Y. Kasuky, Jpn. Kokai Tokyo Koho JP, 04 29, 987 (1982). *Chem. Abs.*, **116**, 255600b, (1992); J. Romo, G. Rosenkranz, Y. C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4961, (1951); T. Mizuno, F. Nakamura, Y. Ishino, I. Nishiguchi, T. Hirashima, *Synthesis*, 770, (1989). *Chem. Abs.*, **112**, 178740k, (1990); J. Mustafa, M. T. Saed, S. M. Osman, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **68**, 313, (1991). *Chem. Abs.*, **115**, 49180r, (1991); Y. Taguchi, K. Yanagiya, Y. Shibuya, Y. Suhara, Jpn. Kokai Tokyo Koho Jp, 63, 218, 672, (88, 218, 672), (1988). *Chem. Abs.*, **110**, 212827q, (1989); R. S. Elkinson, A. V. Ereemeev, E. Liepins, *Khim. Geterotsykl. Soedin.*, 1575, (1984). *Chem. Abs.*, **102**, 78792d, (1985); D. Seebach, R. Naef, G. Calderari, *Tetrahedron*, **40**, 1313, (1984).

58. Precios en dólares de algunos ácidos de Lewis obtenidos del catalogo Aldrich, 1998-1999. FeCl<sub>3</sub> (3958 kg), ZnCl<sub>2</sub> (2640 Kg, 99.99%), AlCl<sub>3</sub> (137.20 Kg, 99.99%), TiCl<sub>2</sub> (21.90 1g, 99.98%, H<sub>2</sub>O<100 ppm) , BF<sub>3</sub> Et<sub>2</sub> (62.20 1Lt), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (416 Kg).
59. W. F. Hoelderich, B. A. Haft, *Structure-Activity and Selectivity Relationship in Heterogeneous Catalysis*, Elsevier Publishers, B. V. Amstendan, (1991).
60. a). J. M. Adams, *Appl. Clay. Sci.*, **2**, 309, (1987). b). J. A. Ballantine, K. Smith (editor), *Solids supports and catalysis in organic synthesis.*, Ellis Horwood, Chichester, pp. 100-122, (1992).
61. B. Labial., D. Villemin., *Synthetic Commnications.*, **19** (142), 31-38 (1989).
62. Consultar referencia 2.
63. P. B. Venuto, P. S. Landis, *Advan. Catalysis*, **18**, 259, (1968).
64. G. A. Olah, *Friedel-Crafts Chemistry*, Wiley, N.Y, (1973).
65. Consultar referencia 3.
66. E. V. Vladimirskaia., O. T. Novikevich., O. G. Demchuk., *Farm. Zh.*, **6**, 67 (1991). *Chem. Abs.*, **116**, 194218 (1992).
67. J. Maslosz., L. Konopski., J. Legocki., *Organika.*, 17 (1991). *Chem. Abs.*, **116**, 194i87y (1992).
68. Adams, Bachmann, Johnson, Swyder., *Organic Reactions.*, Ed. Kieger, vol. III (1975).

## **APÉNDICE**

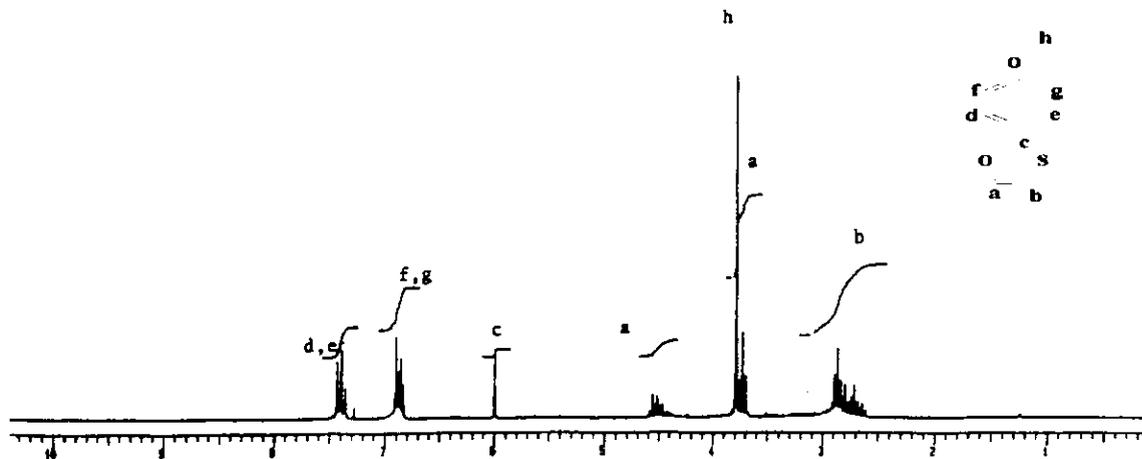


Figura 1. Espectro de  $\text{RMNH}^1$  del 1,3-oxatiolano del *p*-anisaldehído, determinado a 200 MHz en  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$

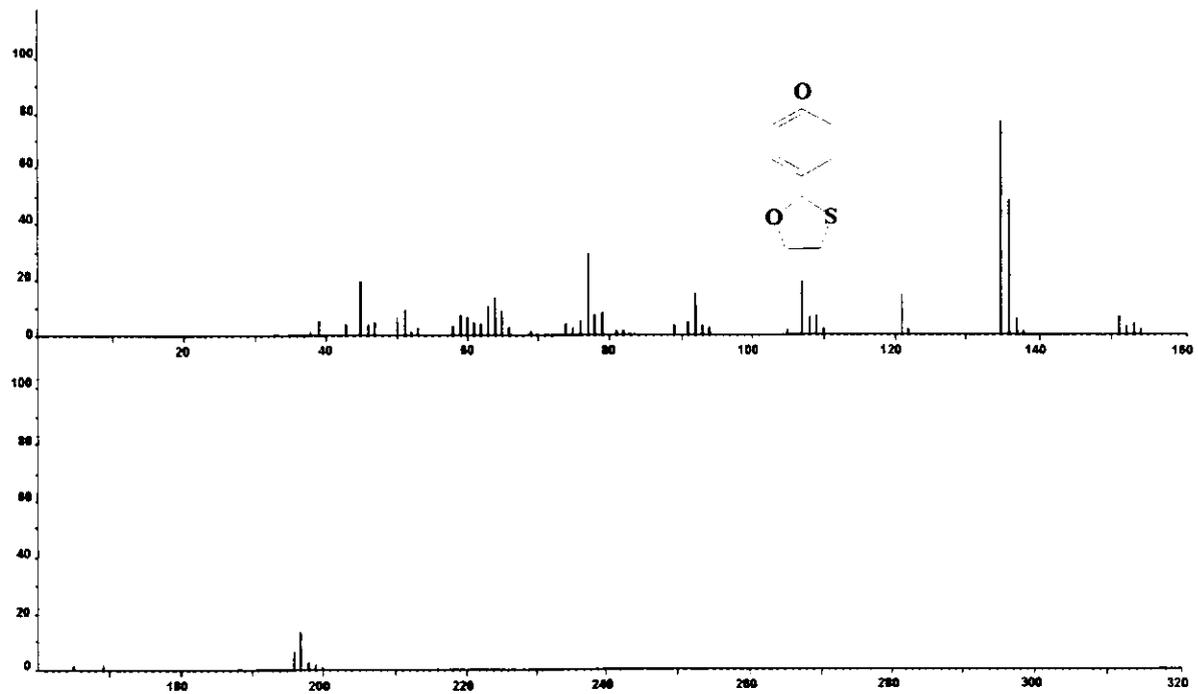


Figura 2. Espectro de masas del 1,3-oxatolano del *p*-anisaldehído, adquirido por impacto electrónico.

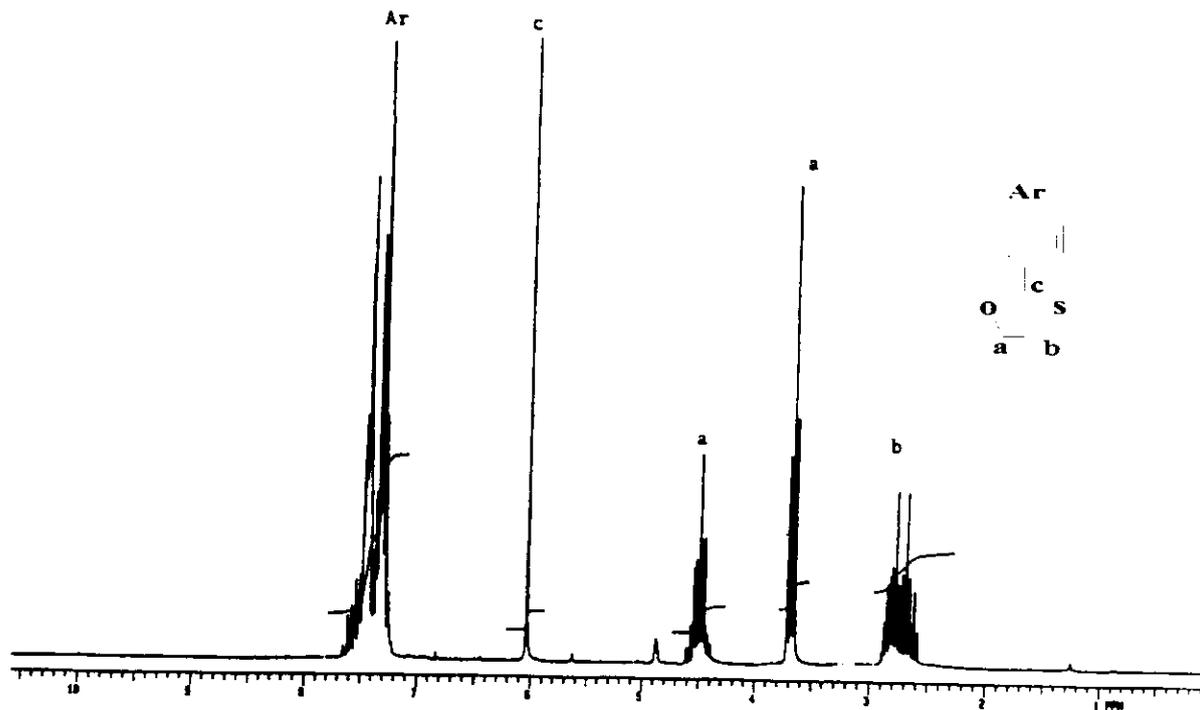


Figura 3. Espectro de  $\text{RMNH}^1$  del 1,3-oxatolano del benzaldehído, determinado a 200 MHz en  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ .

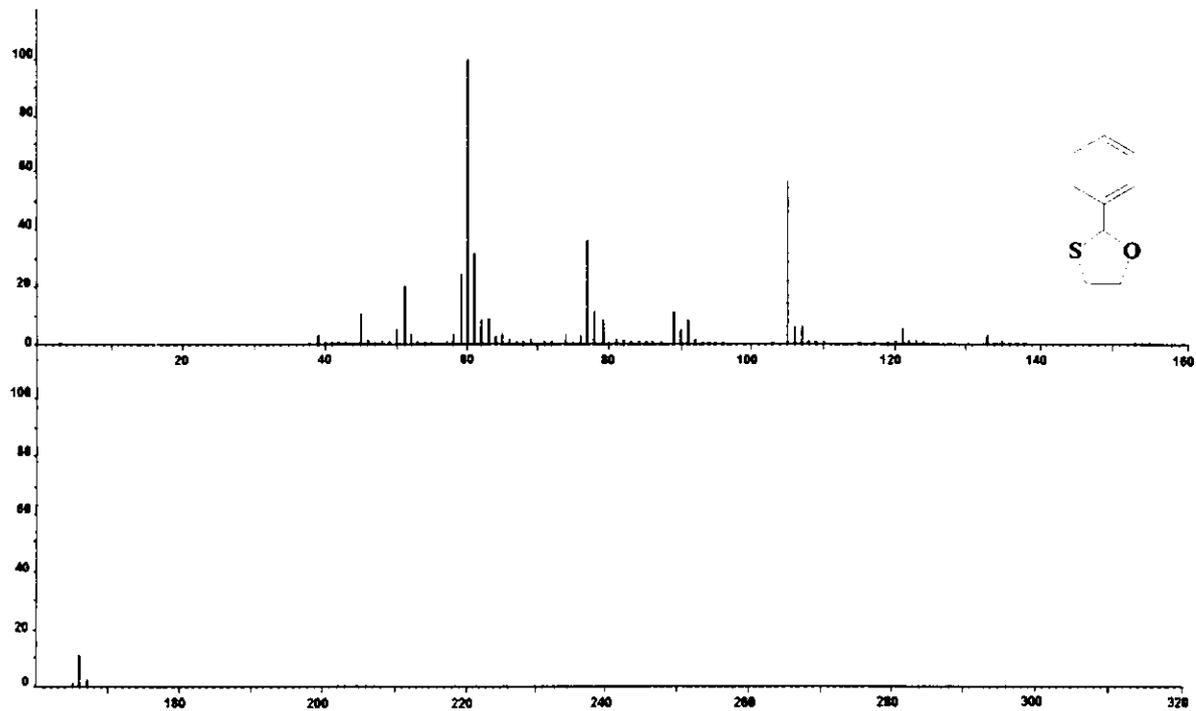


Figura 4. Espectro de masas del 1,3-oxatiolano del benzaldehído, adquirido por impacto electrónico.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

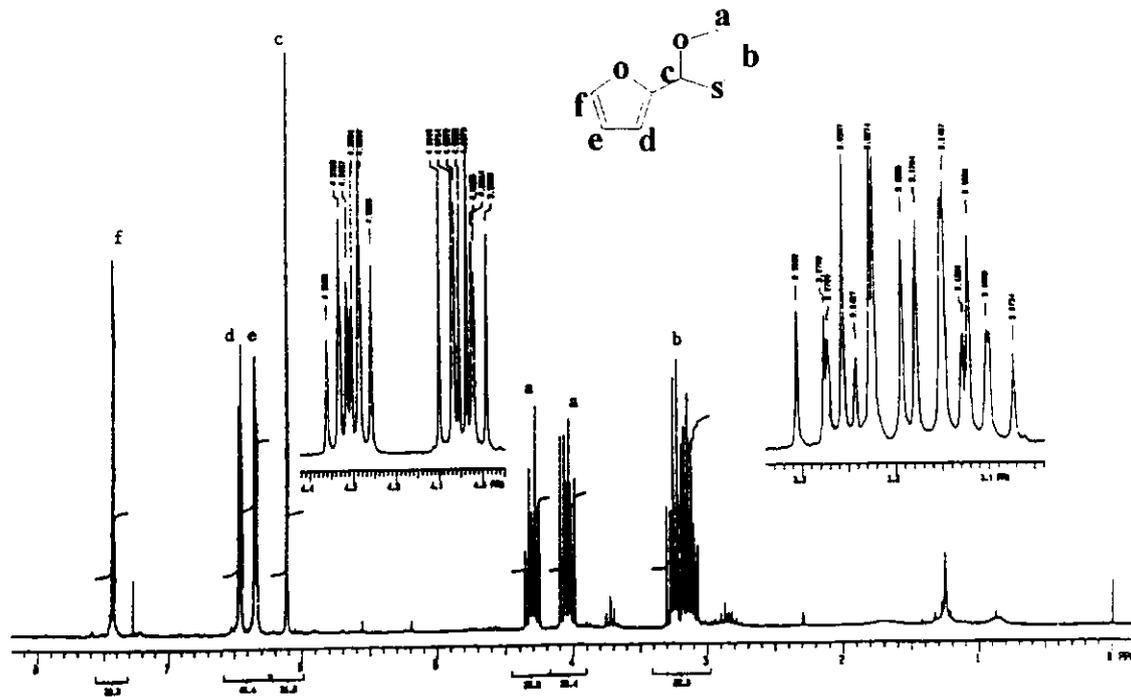


Figura 5. Espectro de  $\text{RMNH}^1$  del 1,3-oxatolano del furfural, determinado a 200 MHz en  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ .

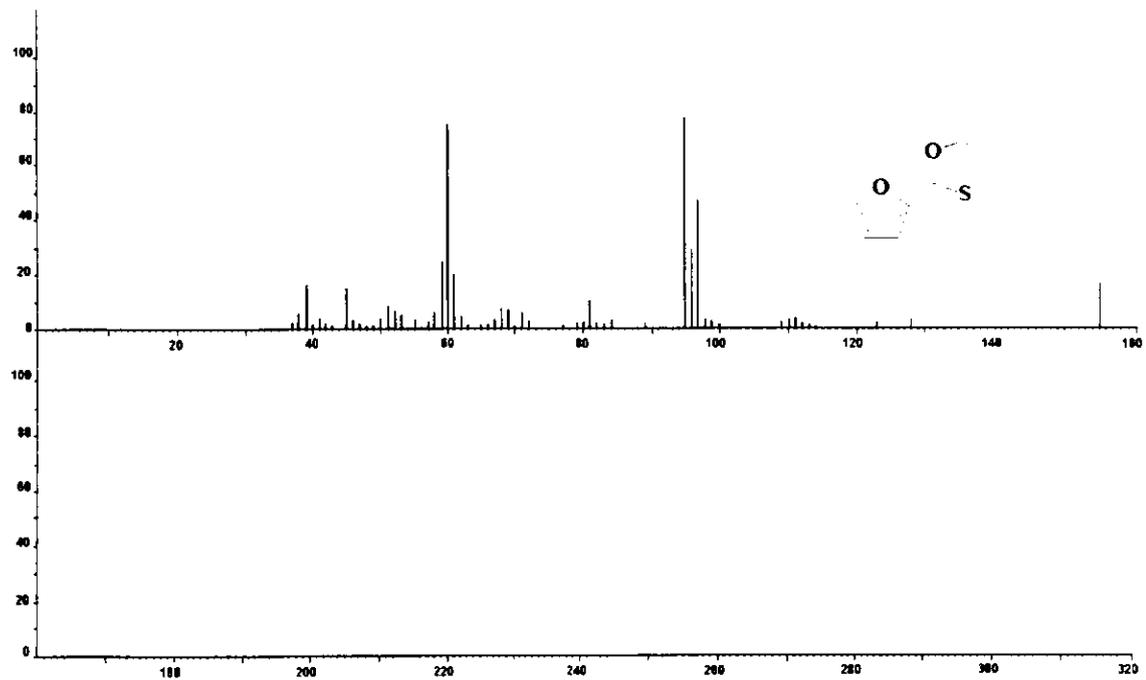


Figura 6. Espectro de masas del 1,3-oxatiolano del furfural, determinado por impacto electrónico.

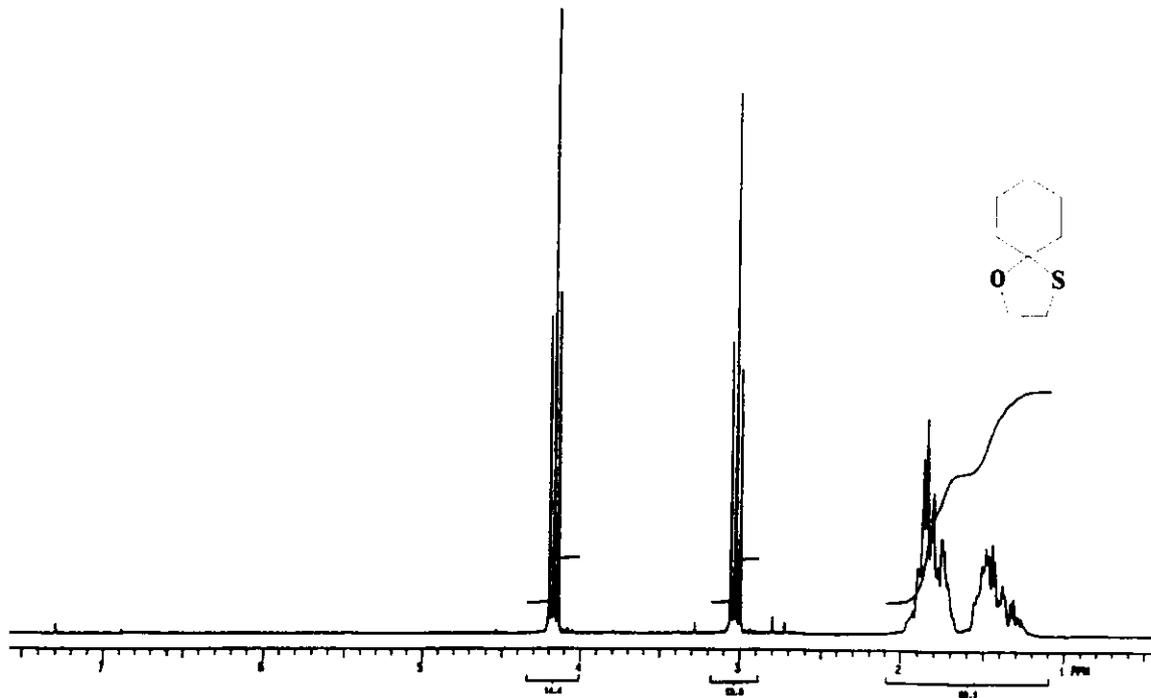
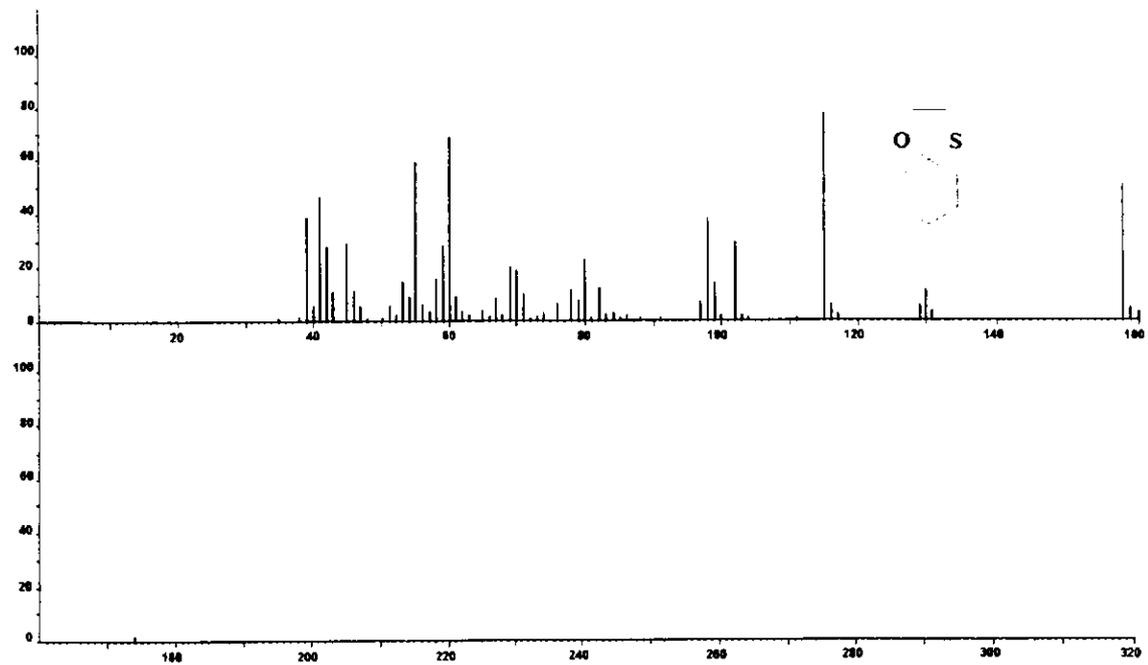


Figura 7. Espectro de  $\text{RMNH}^1$  del 1,3-oxatiolano de la ciclohexanona, determinado a 200 MHz en  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ .



**Figura 8.** Espectro de masas del 1,3-oxatiolano de la ciclohexanona, adquirido por impacto electrónico.

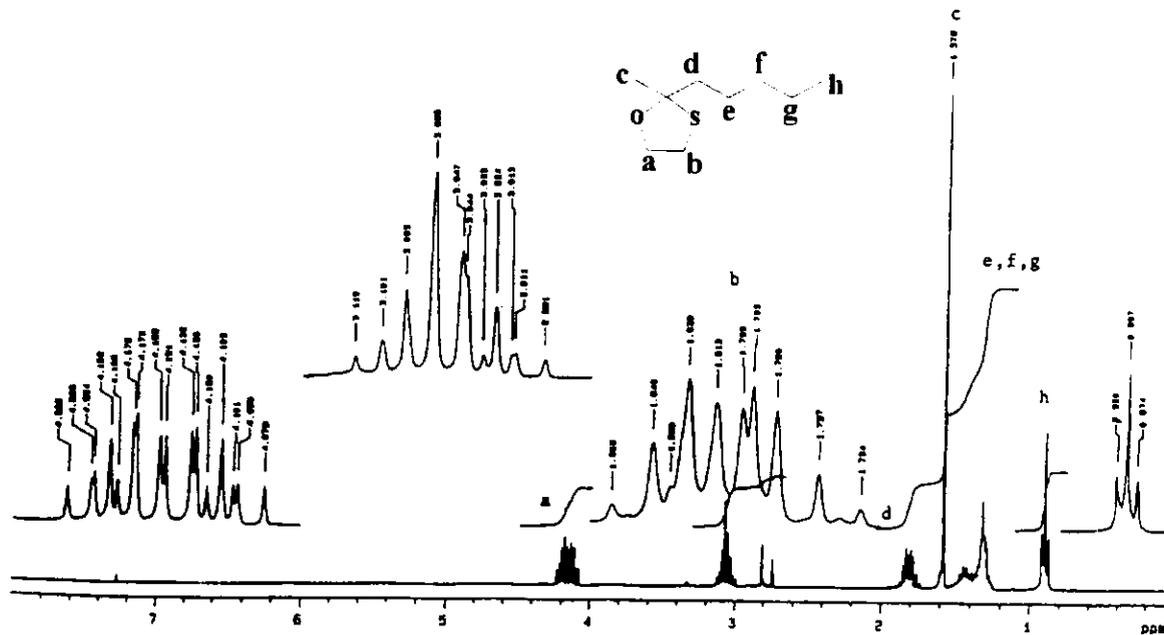
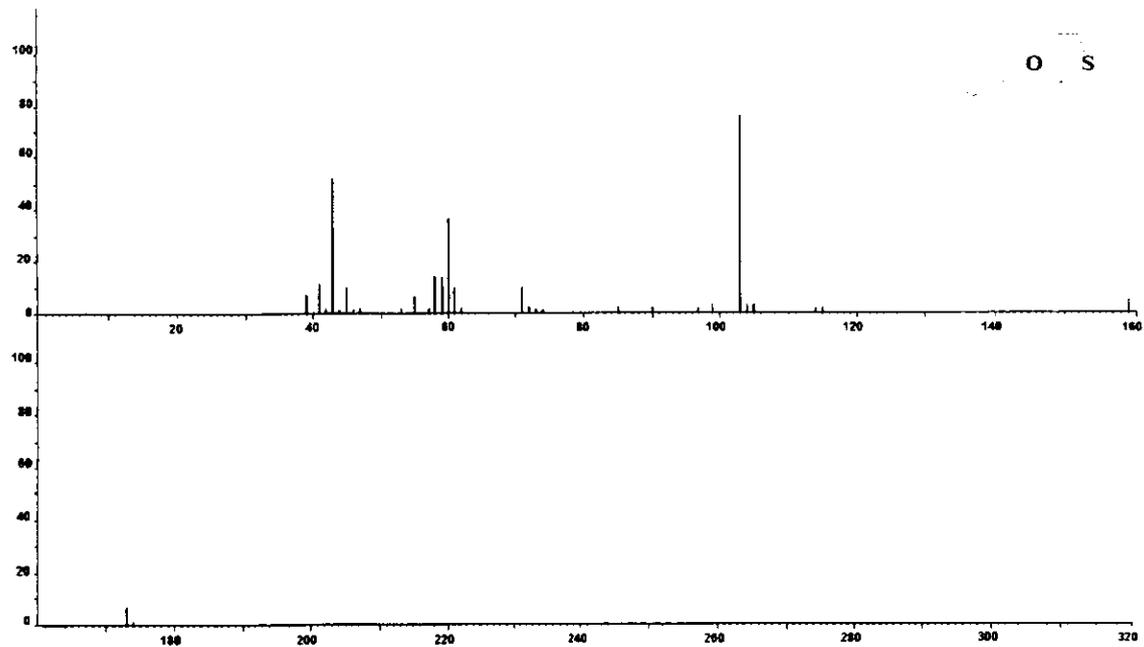
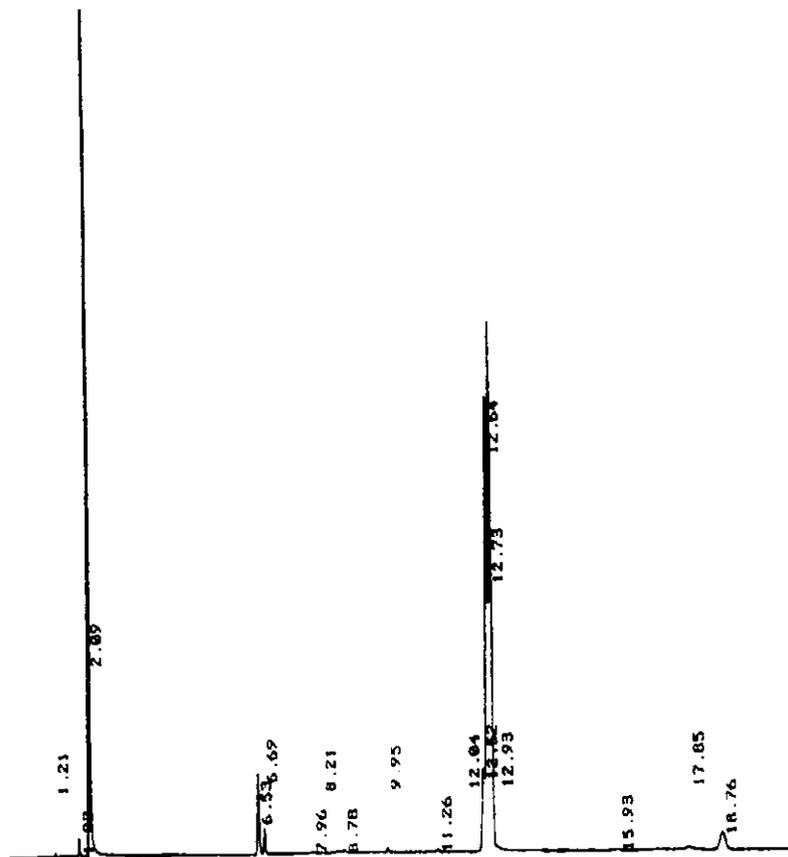


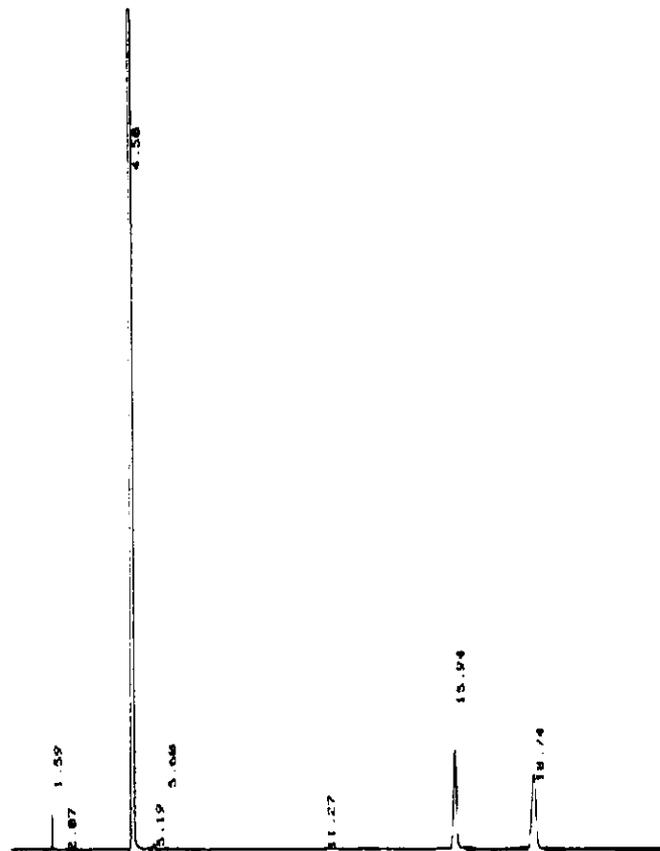
Figura 9. Espectro de  $\text{RMNH}^1$  del 1,3-oxatolano de la 2-heptanona, determinado a 200 MHz en  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ .



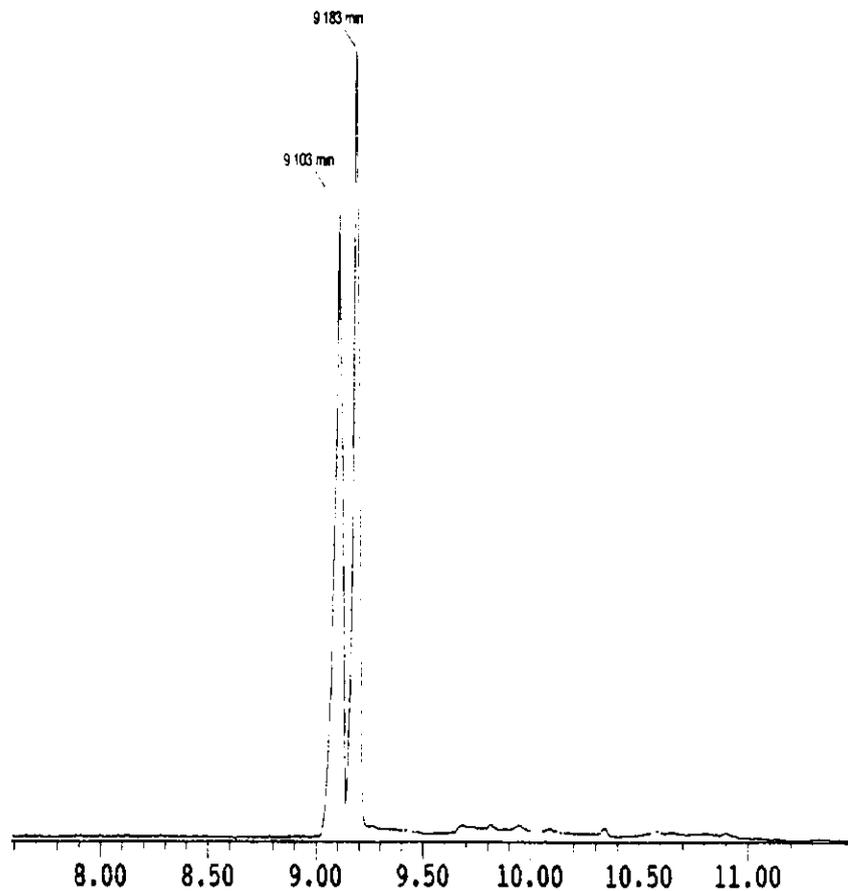
**Figura 10.** Espectro de masas de: 1,3-oxatiolano de la 2-heptanona, determinado por impacto electrónico.



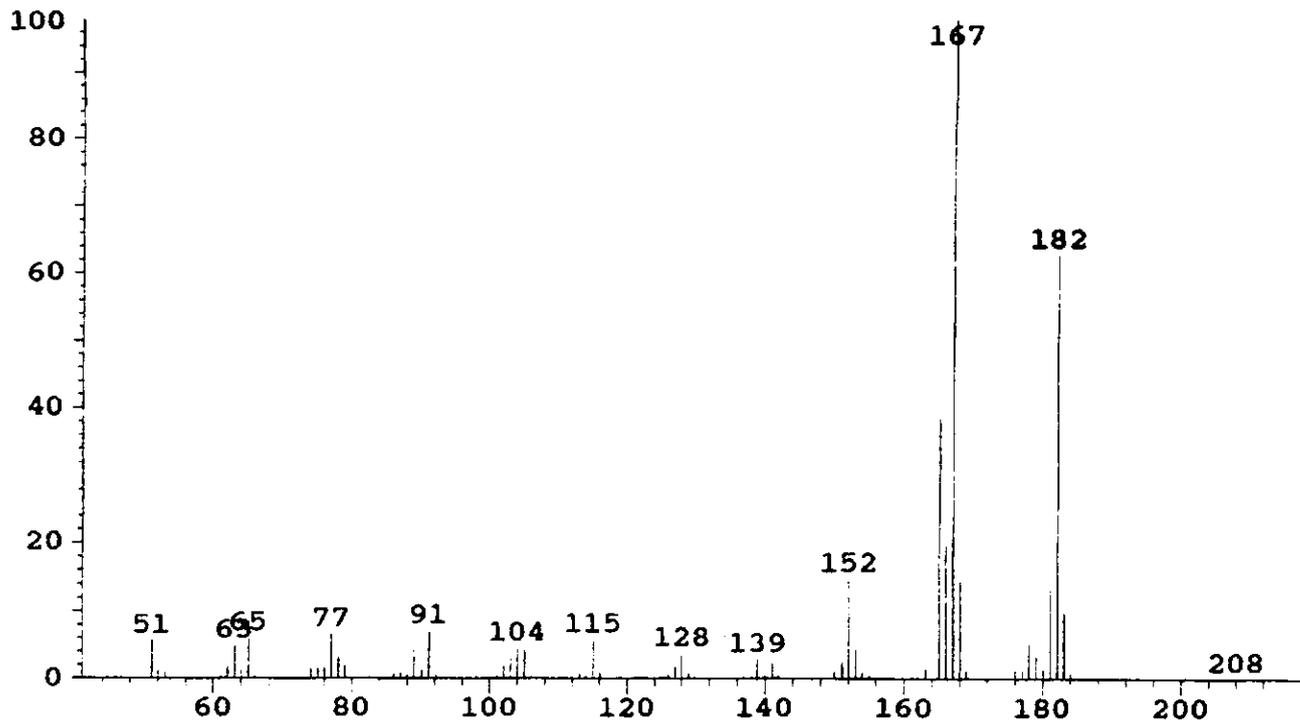
**Figura 11:** GLC del producto de la reacción del tolueno/cloruro de bencilo. Los picos que aparecen en 2.09 (2.5 min) y 6.52 (6.31 min) se deben al tolueno y el cloruro de bencilo respectivamente, mientras que los dos situados a 12.52 (12.31 min) y 12.38 min justifican la formación de los productos.



**Figura 12:**GLC del producto de la reacción del anisol/cloruro de bencilo. El pico que aparece en 4.05 (4.3 min) corresponde al anisol, mientras que los dos situados a 15.94 (15.56 min) y 18.74 (18.44 min) se atribuyen a los bencilanisoles.



**Figura 13:**GC-EIMS: Cromatograma del producto de la reacción del tolueno con el cloruro de bencilo.



**Figura 14.** GC-EIMS: Espectro de masas del producto de la reacción del tolueno y el cloruro de bencilo con tiempo de retención de 9.183 min.

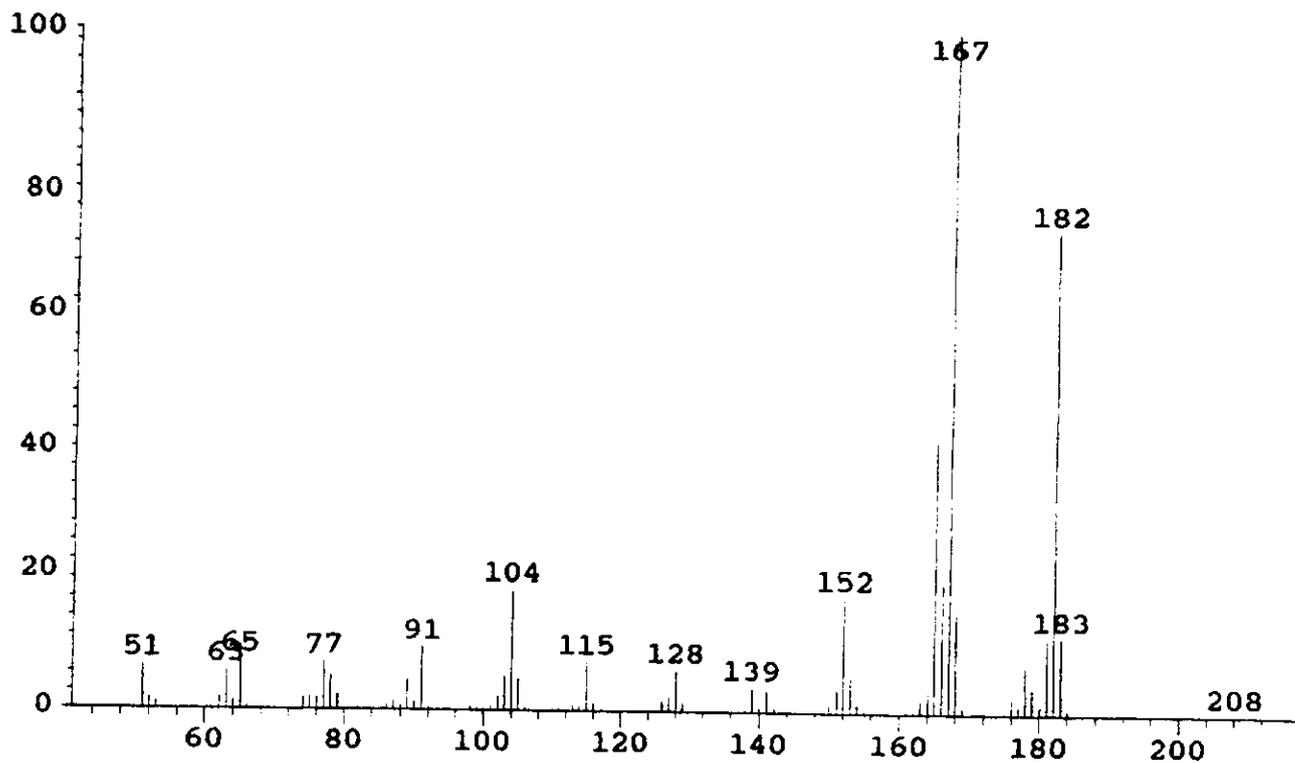
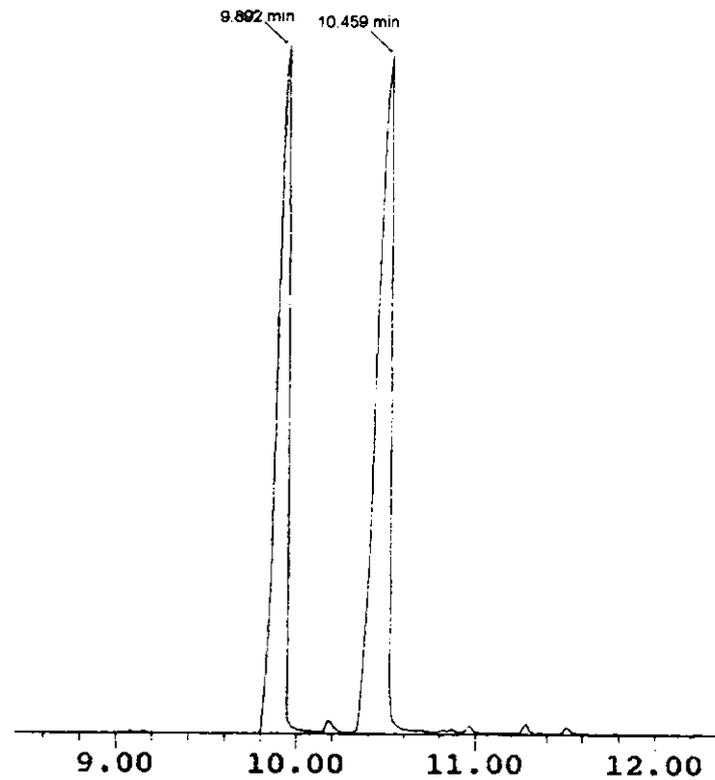


Figura 15. Espectro de masas del producto de la reacción del tolueno con el cloruro de bencilo con tiempo de retención de 9.103 min.



**Figura 16.** GC-EIMS: Cromatograma del producto de la reacción del anisolcon el cloruro de bencilo.

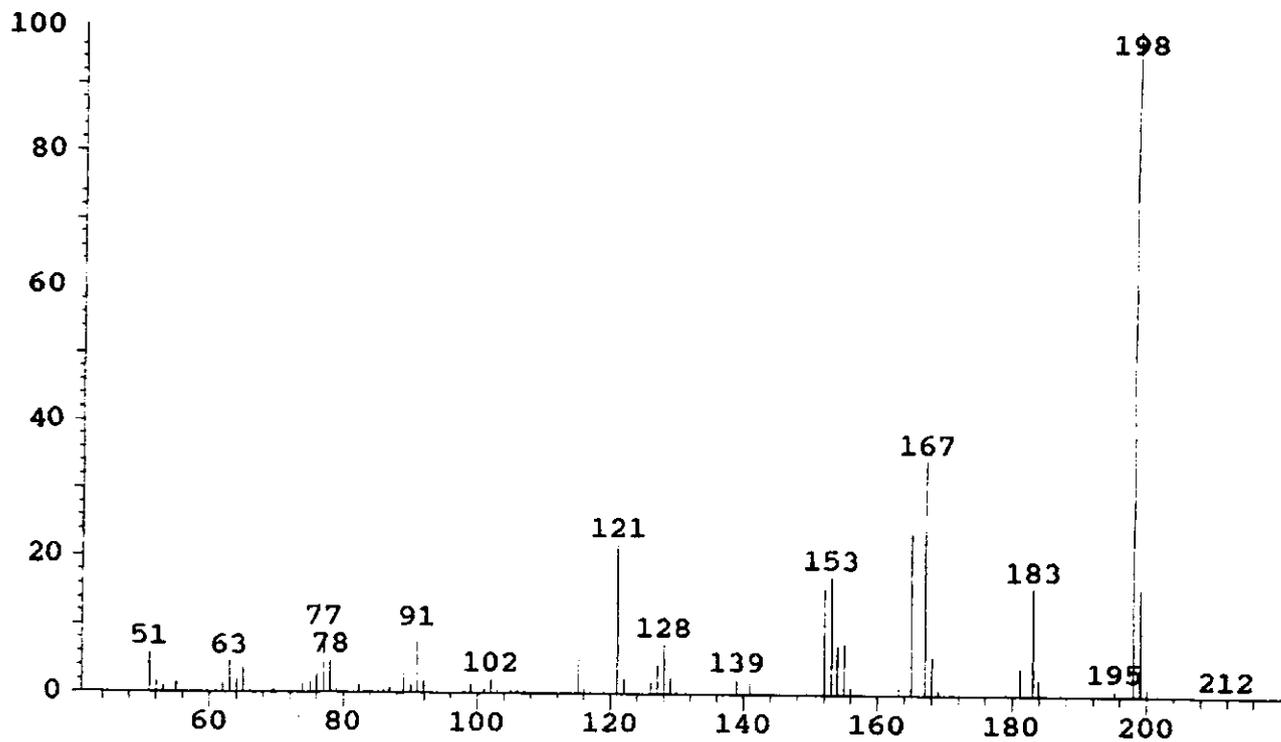


Figura 17. Espectro de masas del producto de la reacción del anisol con cloruro de bencilo con tiempo de reacción de 10.459 min.

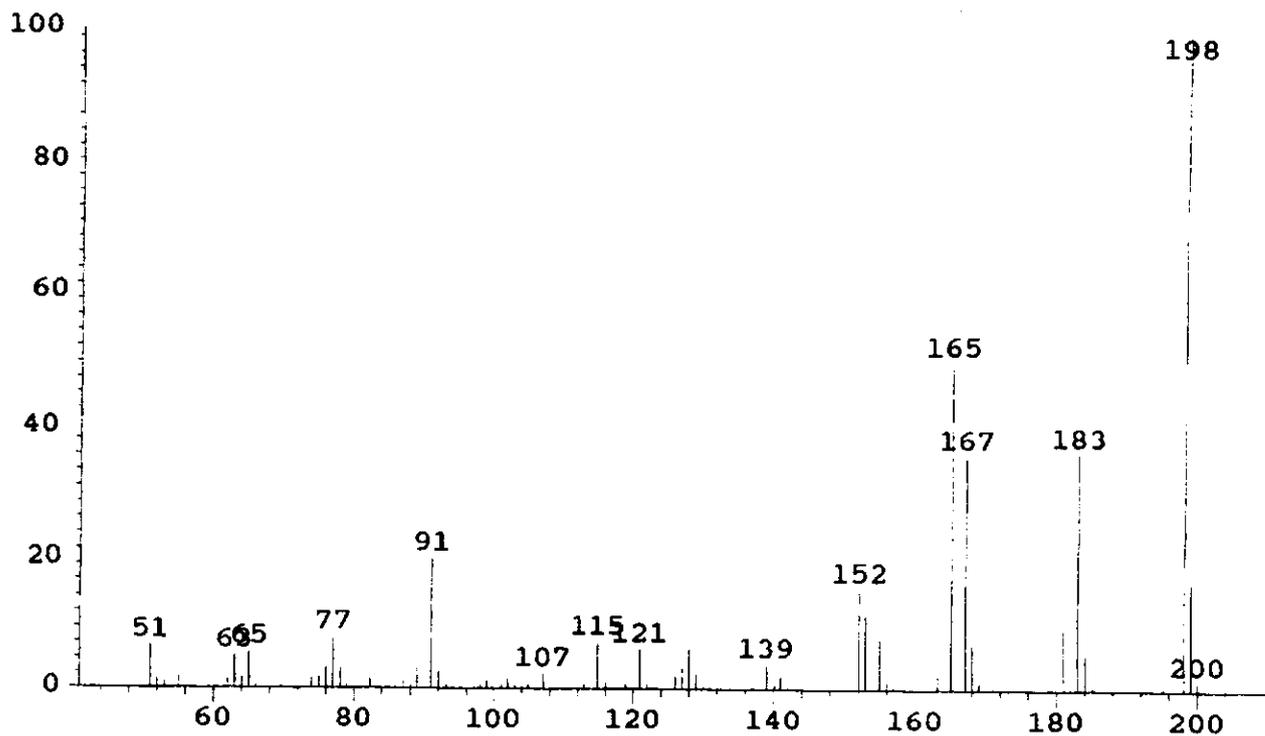
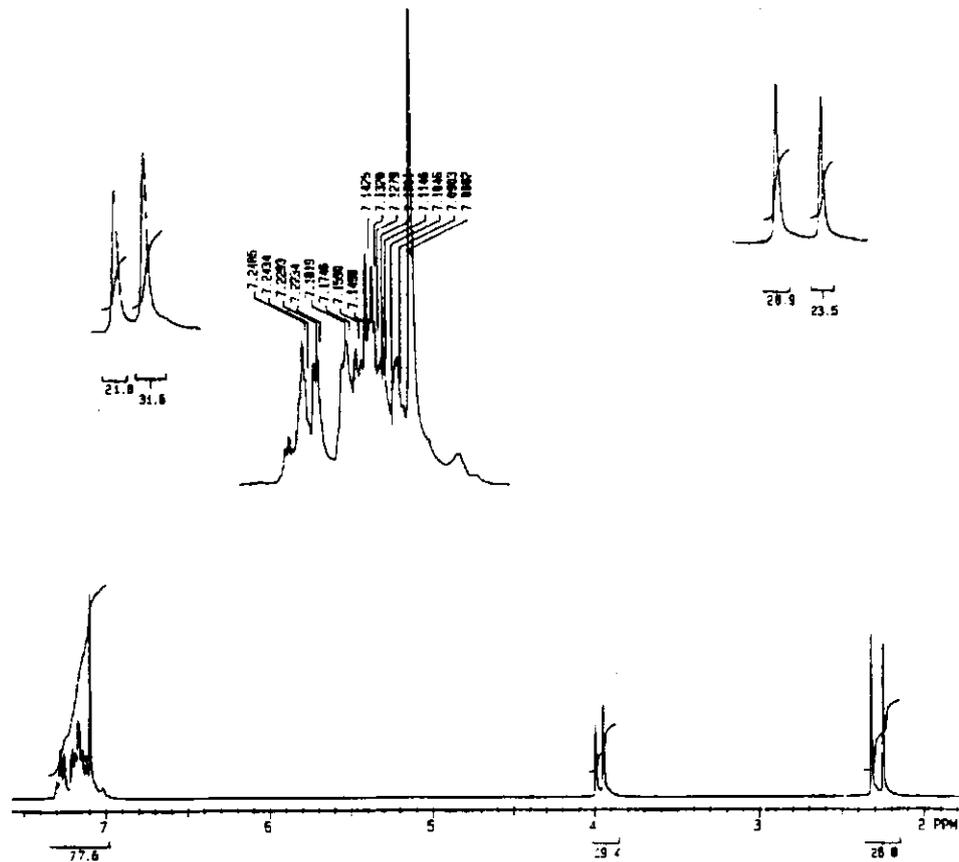
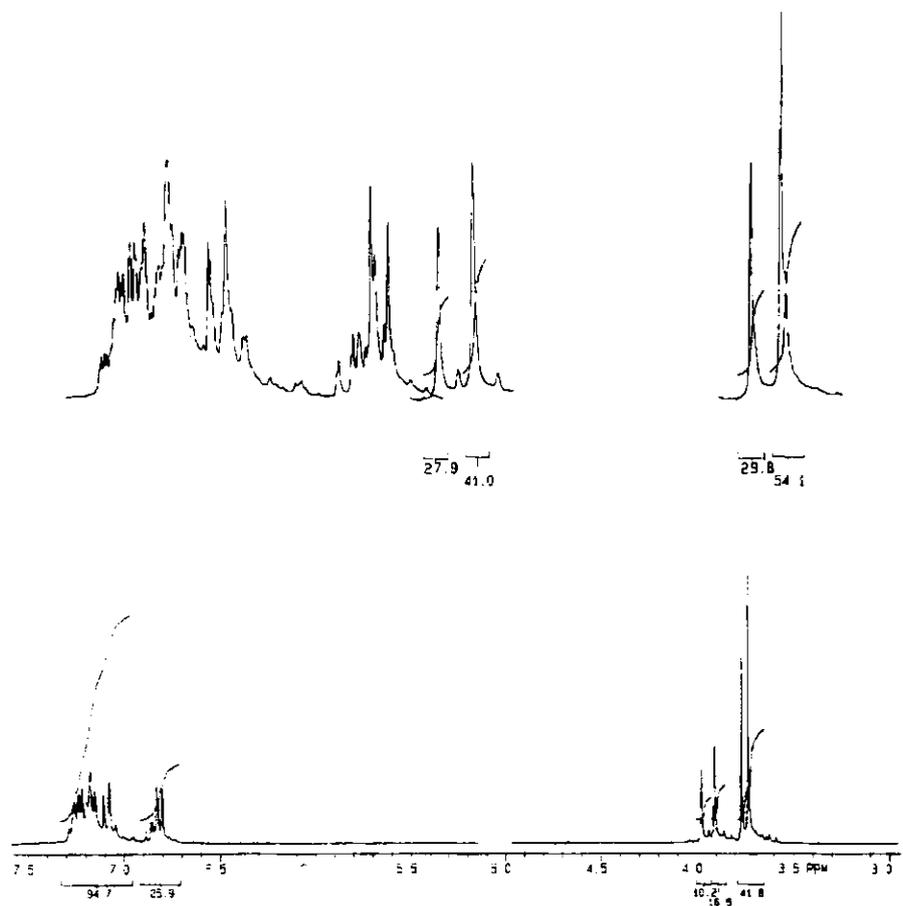


Figura 18. Espectro de masas del producto de la reacción del anisol y el cloruro de bencilo con tiempo de retención de 9.892 min.



**Figura 19.** Espectro de RMN de  $\text{H}^1$  de la mezcla de *orto-para* bencitoluenos, determinado a 200 MHz en  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ .



**Figura 20.** Espectro de RMN de  $\text{H}^1$  de la mezcla de *orto-para* benzilanosoles, determinado a 200 MHz en  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ .