



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

“REACCION DE DESOXIMACION *VERSUS*
TRANSPOSICION DE BECKMANN DE LA OXIMA
DE LA CICLOHEXANONA”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

JOSE ERNESTO VALDEZ ROJAS

ASESORES DE TESIS: DR. JOSE GUILLERMO PENIERES CARRILLO
DR. NOE ROSAS ESPINOSA

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES**

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de
Exámenes Profesionales

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
PRESENTE

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

"Reacción de Desoximación versus Transposición de Beckmann de la Oxima de la Ciclohexanona".

que presenta el pasante: José Ernesto Valdez Rojas

con número de cuenta: 09304684-8 para obtener el título de :
Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 10 de Junio de 2004

PRESIDENTE Dr. René Miranda Ruvalcaba

VOCAL Dr. José Guillermo Penieres Carrillo

SECRETARIO IQ. Miriam Rivas Salgado

PRIMER SUPLENTE Q. José Guadalupe García Estrada

SEGUNDO SUPLENTE MC. Leticia Zuñiga Gómez

Este trabajo de Tesis se realizó en el Laboratorio L-121 de la Sección de Química Orgánica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (UNAM), en colaboración con el Instituto de Química (UNAM) bajo la asesoría del Dr. José Guillermo Penieres Carrillo y el Dr. Noé Rosas Espinosa.

Se agradece el apoyo brindado para la realización de esta Tesis al CONACYT, realizada bajo el proyecto 38761-E "Catálisis por coordinación de pirimidinas" "Nuevos métodos de síntesis de derivados de pirimidinas utilizando técnicas de catálisis"

Se agradece a Raymundo Garduño M. Por el apoyo técnico brindado durante este trabajo.

Se agradece al Sr. Draucin Jiménez por la ayuda prestada durante el desarrollo de este trabajo.

Dedicatorias

A mi abuelo Don Epigmenio García Mercado† por el apoyo y cariño que me brindo todo el tiempo que estuvo conmigo y por siempre haberme impulsado a seguir adelante.

A mi madre María Cristina por todo su amor y comprensión que me ha brindado, ya que sin su apoyo no habría podido culminar esta etapa de mi vida.

A mis hermanos:

Juan Carlos

Vladimir

A mis amigos de la infancia, Miguel, Mario, Alfredo y Jorge, por haber compartido conmigo su amistad y cariño en todo momento.

A Sandra con cariño, ya que parte de este trabajo se lo debo a ella.

Agradecimientos

A Sandra por haber estado conmigo gran parte de la carrera, por su comprensión y cariño. Gracias por haber compartido algo más que las aulas y haber sido parte muy importante de mi vida. Te quiero mucho.

Agradecimientos

Al Dr. José Guillermo Penieres Carrillo por haberme permitido trabajar con él y apoyado durante la realización de mi tesis y haberme brindado su amistad.

Al Dr. Noé Rosas E. por el apoyo y confianza brindadas a mi persona.

Agradecimientos

A la Generación 25 de Química, en especial a César, Rafael, Claudia, Lucía, Jorge, Rubén, José Luis Varela, Raymundo, por haberme brindado su amistad, cariño y confianza.

A Ricardo, Adán, Marcos, John, Aldonza y Aldo mis compañeros de la Generación 25 de Química que compartieron las aulas conmigo alguna vez.

A César por haber empezado y terminado juntos esta etapa de nuestra vida.

A Rafael por brindarme su amistad y confianza.

A Eva (Química 25) por haberme brindado su amistad cuando más necesitaba de una amiga.

A Janis, Cristina y Rebeca (C. C. H. Azcapotzalco) por haberme permitido compartir grandes momentos a su lado.

A Elsa, Anabel, Carlos, Alejandro, Víctor Manuel, Israel, César, Fausto, Raúl del C. C. H. por ser mis amigos durante esa etapa de mi vida.

Agradecimientos

A mis profesores de la F. E. S., en especial a la M. C. Ofelia Vega, Dra. Ester Agacino, Bio. Víctor Linares, Ruth Flores, cDra. Marina Vargas, I. Q. Sergio Zepeda†, Q. Victoria Hernández P. Dr. Rodolfo Gómez B., por que de ellos aprendí bastante.

Al personal de la Biblioteca, en especial a Don Memo por su excelente calidad humana y al Lic. Romel por el trato amable y ayuda brindada durante mi formación.

Al Dr. Jaime Keller Torres y al Dr. Ricardo Gaitan por haber depositado su confianza en mi.

A mis compañeros de laboratorio Lucía, César, Eduardo, Fran, Ana, Angélica, profesora Claudia, maestra Ofelia por haber hecho menos tedioso el trabajo experimental.

A los sinodales por sus valiosas aportaciones para la elaboración de este trabajo.

A la sección de Química Orgánica.

A todos Gracias.

	Página
Objetivos.	1
Introducción.	2
1. Generalidades.	4
1.1. Arcillas.	4
1.1.1. ¿Qué son las arcillas?	4
1.1.2. Grupo de la Montmorillonita.	6
1.2. Bentonita.	8
1.2.1. Acidez de la Bentonita.	10
1.3. Caracterización estructural del Tonsil Actisil FF (TAFF).	11
1.4. Catálisis heterogénea.	15
1.4.1. Propiedades de un catalizador.	15
1.4.2. Mecanismo de la adsorción química.	17
1.4.3. Isoterma de adsorción de Langmuir.	18
1.4.4. Mecanismo de la catálisis heterogénea.	19
1.4.5. Teoría del sitio activo.	19
1.4.6. Catálisis industrial.	21
1.5. Espectro electromagnético.	22
1.6. Principios básicos de los hornos de microondas comerciales y sus modificaciones para su empleo en experimentos químicos.	26
1.6.1. Clasificación de los materiales de acuerdo a la interacción con las microondas.	29
1.6.2. Componentes de un horno de microondas.	30
1.6.3. Aplicaciones de las microondas en química.	31
1.7. Energía infrarroja.	32
1.7.1. Empleo de energía infrarroja en síntesis orgánica.	33
2. Transposición de Beckmann.	34
2.1. Estereoquímica de la transposición.	34
2.2. Mecanismo de reacción.	36

Índice

3. Antecedentes.	38
4. Material, equipo y reactivos.	41
5. Metodología experimental.	42
5.1. Energía de microondas.	42
5.2. Infrarrojo.	43
5.3. Energía térmica.	44
6. Resultados.	47
6.1 Resultados de la cromatografía de gases.	47
6.2. Espectros de masas de las muestras de referencia.	49
6.3. Espectros de masas obtenidos de las mezclas de reacción al utilizar energía de microondas.	49
6.4. Espectros de masas obtenidos de las mezclas de reacción al utilizar energía térmica.	49
6.5. Espectros de masas obtenidos de las mezclas de reacción al utilizar energía infrarroja.	50
7. Análisis de resultados.	51
7.1. Energía infrarroja.	51
7.2. Energía de microondas.	51
7.3. Energía térmica.	52
8. Conclusiones.	57
9. Referencias.	58
10. Apéndice.	

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Mostrar el efecto que llega a manifestar un tipo de energía utilizado (microondas, térmica, infrarrojo) para favorecer un proceso de desoximación o de transposición, cuando una oxima es tratada bajo esas condiciones en presencia de una arcilla bentonítica de origen nacional y sin el empleo de disolventes.

OBJETIVOS PARTICULARES.

1. Demostrar la capacidad catalítica de una arcilla bentonítica como catalizador en la Transposición de Beckmann.
2. Estudiar la reacción de la oxima de la ciclohexanona en presencia de una arcilla bentonítica nacional empleando diferentes formas de energía (infrarrojo, microondas y térmica).
3. Analizar los resultados de las reacciones anteriores, con base a la generación de la ϵ -Caprolactama *versus* la regeneración del compuesto carbonílico correspondiente (ciclohexanona).
4. Identificar a través de cromatografía de gases y espectroscopia de masas los productos obtenidos en cada reacción utilizando diferentes formas de energía.
5. Determinar el mejor rendimiento de ϵ -caprolactama, en el empleo de diferentes fuentes de energía, utilizando una arcilla bentonítica de origen nacional.

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN.

El tema del presente trabajo, y el tipo de investigación que se está realizando no es muy desconocida en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la Universidad Nacional Autónoma de México, ya que desde hace bastante tiempo, se ha utilizado una bentonita de origen nacional, el Tonsil Actisil FF, la cual es un hidroxialuminosilicato laminar de bajo costo comercial, como catalizador, medio de reacción (reacciones en ausencia de disolventes) y/o soporte de reactivos en diversos procesos químicos.

En los experimentos realizados utilizando bentonita, los productos de reacción generalmente se obtienen con buenos rendimientos y bajo condiciones de reacción suaves.

Se conoce que las oximas bajo las condiciones apropiadas pueden experimentar dos rumbos de reacción, como lo son, la regeneración de los compuestos carbonílicos o la transposición de Beckmann.

De acuerdo a la literatura,¹ se reporta la transformación de algunas oximas a su respectivo compuesto carbonílico, usando una bentonita.

Por otro lado, la ϵ - Caprolactama es importante por lo siguiente: la principal aplicación del polímero de ϵ - Caprolactama es en la industria textil para la producción de fibras sintéticas (Nylon-6), sustituyendo al Nylon-66.

El Nylon-6 posee ventajas como son: mejor recuperación elástica, afinidad tintorera, estabilidad térmica, además de tener un punto de flama menor al del Nylon-66 (63.3°C), lo cual indica tener una menor cantidad de energía para la obtención de la polimerización.

Penieres y colaboradores², reportan la formación de ϵ - caprolactama en un solo paso a partir de la ciclohexanona y clorhidrato de hidroxilamina utilizando bentonita y cuatro tipos de energía (térmica, infrarrojo, microondas y ultrasonido). Teniendo en cuenta estos resultados, realizamos ahora la reacción de la oxima de la ciclohexanona con arcilla como

catalizador en ausencia de disolventes, es decir, la reacción se lleva a cabo en estado sólido, usando tres tipos de energía: térmica, microondas o infrarroja, esperando una competencia entre las reacciones de regeneración del compuesto carbonílico (cetona) y la transposición de Beckmann.

GENERALIDADES

1. GENERALIDADES

1.1 ARCILLAS.

Las esmectitas (bentonitas) son empleadas extensamente como catalizadores debido a que provocan interesantes transformaciones orgánicas. En estudios previos, se han demostrado las propiedades ácidas de Lewis-Brønsted de algunas arcillas bentoníticas comerciales, las cuales han mostrado ventajas considerables sobre otros catalizadores heterogéneos comunes.³

La capacidad de algunas tierras-aluminosilicas naturales, como las zeolitas y arcillas, para catalizar diversas reacciones químicas y experimentar importantes cambios estructurales, han encontrado extensas aplicaciones en las áreas tanto de industria como de la investigación. Principalmente, estos materiales han adquirido un importante interés como catalizadores, debido a su utilidad, excepcionalmente a su alta actividad e integridad ambiental⁴ en un importante número de reacciones. Éstas incluyen la reacción de Diels-Alder y Friedel-Crafts, además en la síntesis de organosulfuros, reacciones electroquímicas, entre otras, y todas con alta selectividad.⁵ Además, con este tipo de materiales, muchas reacciones han sido realizadas con actividad y rendimientos más altos en comparación con otros catalizadores ácidos conocidos y, consecuentemente, son de interés actualmente. Esto no es sorprendente ya que muchos grupos de investigación están ahora trabajando en esta área, con la disposición de buscar nuevas alternativas.⁶

1.1.1. ¿QUÉ SON LAS ARCILLAS?⁷

Las arcillas son rocas consolidadas o no consolidadas que suelen componerse de uno o varios de los “minerales arcillosos” (silicatos hidratados de aluminio, hierro o magnesio) con o sin otras rocas y partículas minerales.

Las arcillas se caracterizan por la extremada finura de sus partículas (a menudo de tamaño coloidal), pero muestran extensas variaciones en sus propiedades físicas y térmicas y en su composición mineral y química.

Es evidente que cada campo de la tecnología ha definido la arcilla desde su propio punto de vista por consideraciones funcionales o utilitarias. El geólogo considera la arcilla como una materia prima para la formación de pizarras y esquistos, entre otros usos; el pedólogo, como un sistema dinámico que sirve de soporte a la vida de las plantas; el ceramista, como una materia que ha de ser elaborada para su vitrificación; el químico, como un catalizador, un adsorbente o una fuente de compuestos de aluminio. Una definición completa debe abarcar las siguientes propiedades de las arcillas (rocas):

1. Contenido predominante de “minerales arcillosos”, que son silicatos hidratados de aluminio, hierro o magnesio, cristalinos amorfos. Estos silicatos comprenden desde la nacrita, de formación hidrotérmica, pasando por la relativamente estable caolinita, hasta los miembros de la familia de la montmorillonita, que se diferencian mucho entre sí en lo que respecta a sus propiedades de cambio de bases, red cristalina y capacidad de sustitución de elementos. Los minerales arcillosos del grupo de la illita se parecen mucho a las micas por su estructura y sus propiedades, pero se diferencian de ellas en que contienen menos potasio y más agua.
2. El contenido posible de alúmina hidratada y de óxido férrico. Los minerales a base de alúmina hidratada, como la gibosita, la boehmita y el diásporo, se presentan en las arcillas que contienen bauxita. Ésta es afín a las lateritas ferruginosas y manganésíferas hidratadas. Además, la nontronita, un miembro del grupo de la montmorillonita, es rica en hierro. Incluso el zinc puede ser un componente esencial de un mineral arcilloso. Por consiguiente, los óxidos M_2O_3 , finamente divididos, por lo general hidratados, pueden ser componentes importantes de una arcilla.
3. La extremada finura de las partículas de la arcilla, que pueden ser de tamaño coloidal por lo menos en una dimensión. Los minerales arcillosos tienen, por lo general, forma plana o aplastada, menos comúnmente la forma de listones y muy rara vez la forma de barras o bastones. En virtud de su finura, muestran la actividad superficial de los coloides. Algunas arcillas poseen red cristalina relativamente

abierta con efectos coloidales de actividad de superficie interna. Otros minerales y otras partículas de rocas que no son silicatos de aluminio hidratados, pero que muestran también dimensiones y caracteres coloidales, pueden presentarse íntimamente mezclados con los minerales arcillosos y desempeñar un papel esencial en estos materiales.

4. El contenido de arena y limo cuarzosos, feldspatos, mica, clorita, ópalo, polvo volcánico, fragmentos de fósiles, minerales de elevada densidad, sulfatos, sulfuros, carbonatos y muchas otras partículas de rocas y minerales, cuyo tamaño puede variar entre el de los coloides y el de agujas.

En resumen, podría darse la siguiente definición de una arcilla: Arcilla, es una roca sedimentaria compuesta de uno o varios minerales, rica en silicatos hidratados de aluminio, hierro o magnesio, alúmina hidratada u óxido férrico, con predominio de las partículas de tamaño coloidal o casi coloidal y dotada comúnmente de plasticidad cuando está suficientemente pulverizada y humedecida.

1.1.2. GRUPO DE LA MONTMORILLONITA.

Este grupo comprende la montmorillonita, beidelita, nontronita, hectorita, saponita y sauconita. En él se estudia también la roca conocida con el nombre de bentonita. En la Tabla 1 se dan las fórmulas típicas, en las que figura primeramente el ión o grupo que tiene coordinación octaédrica, luego el ión o grupo que tiene coordinación tetraédrica y después el oxígeno y los hidroxilos. En cada fórmula se da $(Na_{0.33})$ como ión de cambio, que sigue al ión al que puede sustituir. Debe tenerse en cuenta que las fórmulas dadas aquí son típicas e ilustrativas y que las arcillas de este grupo varían mucho con respecto a las fórmulas y composiciones dadas. La fórmula de la sauconita es análoga a la de la saponita; el zinc divalente desempeña el mismo papel que el magnesio divalente; X denota la base de cambio.

Tabla 1. Fórmulas de los minerales del grupo de la montmorillonita.

Montmorillonita	$[Al_{1.67}Mg_{0.33}(Na_{0.33})]Si_4O_{10}(OH)_2$
Beidelita	$Al_{217}[Al_{0.33}(Na_{0.33})Si_{3.17}]O_{10}(OH)_2$
Nontronita	$Fe_{2.00}^{3+}[Al_{0.33}(Na_{0.33})Si_{3.67}]O_{10}(OH)_2$
Hectorita	$[Mg_{2.67}Li_{0.33}(Na_{0.33})]Si_4O_{10}(OH)_2$
Saponita	$Mg_{3.00}[Al_{0.33}(Na_{0.33})Si_{3.67}]O_{10}(OH)_2$
Sauconita	$[Zn_{1.48}Mg_{0.14}Al_{0.74}Fe_{0.40}^{3+}][Al_{0.99}Si_{3.01}]O_{10}(OH)_2 X_{0.33}$

En las fórmulas que anteceden se ha aminorado la posibilidad de que un elemento sustituya a otro, pero se han encontrado otras sustituciones. Probablemente ningún otro grupo de compuestos tan rico en posibilidades de sustitución isomorfa de elementos se ha estudiado con tanto detalle como las arcillas del grupo de la montmorillonita.

Los minerales del grupo de la montmorillonita se han formado por descomposición superficial de rocas por los agentes atmosféricos, por procesos hidrotérmicos a baja temperatura, por la alteración del polvo volcánico en capas estratificadas y por la acción de las aguas circulantes de origen desconocido a lo largo de fracturas y vetas; pueden formarse por síntesis artificial. El medio óptimo para la descomposición por los agentes atmosféricos es aquel en que se encuentran en concentración bastante alta el calcio, el hierro ferroso y especialmente el magnesio. La proporción de potasio debe ser baja, en relación con el magnesio, el calcio y el hierro ferroso. Suele haber materia orgánica, que ejerce una acción reductora.

La bentonita es una roca rica en montmorillonita, resultado de la alteración de cenizas volcánicas, por lo general de los tipos silíceos intermedios (latíticos). Comúnmente, restos de feldespato, cuarzo y vidrio volcánico parcialmente inalterados ofrecen pruebas de cuál era la roca matriz. Casi todas las arcillas adsorbentes, las arcillas de blanqueo y muchas de las que se emplean como catalizadores, son de la familia de la montmorillonita, pero también la attapulgita tiene aquellas propiedades.

1.2. BENTONITA.

La montmorillonita es un filosilicato constituido por capas laminares. Cada capa laminar está formada por la unión de dos unidades tetraédricas externas y una octaédrica interna (filosilicato de tipo 2:1, o también tetraédrica-octaédrica-tetraédrica, "TOT"), existiendo un espacio entre cada capa, el cual se denomina espacio intercapa⁸ (Figura 1). La distancia entre las células contiguas en (001) varía entre 10 Å y 21 Å. Se produce dilatación de la red cuando la arcilla se impregna de agua u otros líquidos determinados. De ordinario la montmorillonita secada al aire tiene un espaciamiento (001) de aproximadamente 15 Å.

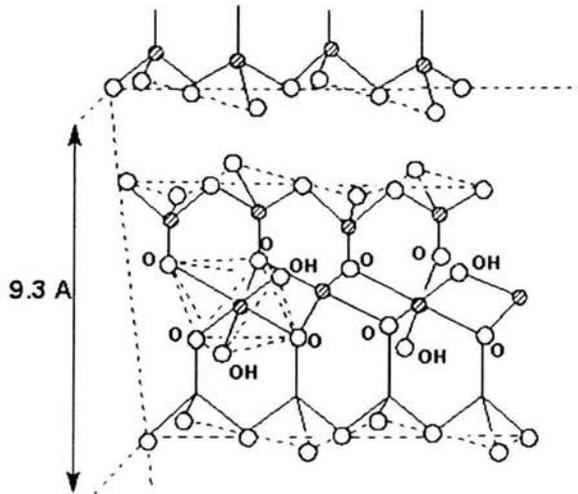


Figura 1. Estructura de una montmorillonita

Cada unidad tetraédrica presenta un arreglo polimérico bidimensional de tetraedros de SiO_4 unidos por tres vértices a manera de formar anillos hexagonales.

La unidad octaédrica es también un arreglo bidimensional pero en este caso de octaedros de $\text{Al}(\text{OH})_2\text{O}_4$. Ambas unidades presentan un átomo central. Las primeras tienen

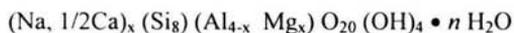
silicio y las segundas aluminio (Figura 1). Es así como 9 capas de esta naturaleza forman un cristal de la arcilla.

Así, en una unidad estructural, formada por 20 átomos de oxígeno y 4 grupos hidroxilo, existen 8 sitios tetraédricos y 6 octaédricos.⁹

Para el caso de la bentonita, se ha probado que el silicio de las estructuras externas puede ser reemplazado por aluminio y raramente por hierro, y que también el aluminio de la unidad interna puede ser reemplazado por otros átomos, como hierro, magnesio o litio. A este proceso de cambio de los átomos originales por otros de menor valencia se le conoce como Sustitución Isomórfica, lo que origina la formación de una carga negativa neta, la cual es compensada por iones calcio, sodio, potasio e hidronio, generalmente, y que se ubican preferentemente en los espacios intercapa. De esta manera, es entendible que estos iones puedan ser intercambiados si el mineral es expuesto a soluciones con otro tipo de cationes.

Este cambio de iones metálicos de la red cristalina por cationes de menor estado de oxidación se ha probado que es del orden de 8-100 miliequivalentes por 100 g de montmorillonita y que el lugar principal de sustitución isomórfica es la estructura octaédrica. Evidentemente, la red cristalina está ligada débilmente; además, la red de la montmorillonita se dilata entre las capas de silicato cuando la arcilla se empapa de agua y puede hincharse hasta alcanzar un volumen varias veces mayor que cuando está seca (por ejemplo, la bentonita).

Por lo anterior, se considera que la fórmula estructural ideal de la arcilla corresponde a la siguiente:



La composición química de estos minerales se suele expresar en términos del contenido de los óxidos básicos: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, FeO, MgO, CaO, K₂O, Na₂O y TiO₂.

entre otros, además de H₂O; sin embargo, una descripción más significativa es la fórmula estructural en la que se precisa el grado de sustitución catiónica de las capas.¹⁰

Por otro lado, el estudio sistematizado sobre transformaciones químicas mediante el empleo de reactivos soportados o intercalados en sistemas inorgánicos insolubles ha permitido que la química preparativa contemple nuevas alternativas de síntesis. Esta modalidad de reacción se basa en cambios en fase heterogénea.

1.2.1. ACIDEZ DE LA BENTONITA.

Un factor importante en catálisis por sólidos inorgánicos es la presencia de sitios ácidos de Lewis y de Brønsted en su superficie o interior poroso. Para el caso particular de las arcillas se ha explicado su actividad como catalizadores en reacciones en base a la acidez de Brønsted, otorgada por los iones H⁺ ubicados en la zona de intercapas, o más comúnmente por la disociación del agua relacionada con los cationes metálicos intercambiables, según el equilibrio que se muestra en la siguiente ecuación:



en donde este equilibrio depende de la naturaleza del ion metálico. Se establece que a mayor radio de carga del ión, éste estará más hidratado y, por lo tanto, se tendrá un ácido más fuerte. Así, una arcilla con Al⁺³ como ion intercambiable es más fuerte como ácido de Brønsted que una arcilla con Na⁺.

Por otro lado, se pueden encontrar sitios ácidos de Lewis en los cationes metálicos estructurales expuestos y capaces de aceptar electrones de un ligante, aunque también los cationes metálicos intercambiables pueden funcionar como ácidos de Lewis. En este caso, las moléculas de agua son un factor que afecta la acidez de Lewis, ya que solvatan o están coordinadas con aceptores potenciales de electrones, de tal manera que si una arcilla puede actuar como ácido de Lewis para una molécula de agua, ésta puede ser removida para dejar esos sitios disponibles.

Una característica estructural de los aluminosilicatos es la existencia de grupos silanol (SiO_4), los cuales algunos son terminales. Con la deshidratación de una arcilla a temperaturas entre 200-400 °C, se llega a la formación de grupos siloxano ($\text{O}_3\text{Si-O-SiO}_3$) y también de radicales sililoxi ($\text{O}_3\text{Si-O}^*$) y de dímeros ($\text{O}_3\text{Si-O-O-SiO}_3$). En ambos casos, el enlace silicio-oxígeno es excepcionalmente fuerte y los radicales sililoxi son especies oxidantes altamente reactivas.¹¹

Las conversiones de sustratos involucra la participación de los átomos de la arcilla uniformemente distribuidos en los espacios interlaminares de ella, ya que se conoce que solamente cuando una misma muestra de arcilla ha sido usada en repetidas ocasiones y por un tiempo prolongado, entonces ésta se colapsa y sólo la superficie exterior es catalíticamente activa.¹²

Así, con esta visión de la adsorción de sustratos y reactivos se propone que se induce una reducción en la dimensionalidad del espacio de la reacción,¹³ manifestándose la secuencia adsorción de los reactivos→activación y reacción de los mismos→desorción de los productos.

1.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DEL TONSIL ACTISIL FF (TAFF).

Con lo que respecta a la caracterización de la bentonita, se han realizado en los últimos años trabajos y a continuación se presentan dos ellos que son de los más representativos en lo que a la caracterización de la bentonita se refieren.

En 1999 el Dr. G. Penieres¹⁴ y colaboradores llevaron a cabo la caracterización de la arcilla bentonítica mexicana (Tonsil Actisil FF, nombre comercial) para establecer la composición química de la misma mediante la técnica de fluorescencia de rayos X. Los datos obtenidos se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición química del Actisil FF (bentonita)

Componente	%
SiO ₂	63.49
Al ₂ O ₃	12.70
MgO	3.14
Fe ₂ O ₃	4.93
CaO	1.53
K ₂ O	3.16
TiO ₂	0.59
MnO	0.03
Na ₂ O	0.82
P ₂ O ₅	0.13
H ₂ O	9.48

Además, mediante la misma técnica se logró detectar trazas de los metales que se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Contenido en metales de la arcilla

Metal	ppm	Metal	ppm
V	282	Sr	447
Cr	74	Y	22
Co	11	Zr	159
Ni	25	Ba	422
Cu	20	Nb	9
Zn	79	As	3
Rb	130	Pb	8

También, determinó algunas propiedades importantes, entre las cuales se encuentran las siguientes. El área superficial específica de esta arcilla es de 161.074 m²/g, presenta un volumen promedio de poro de 0.3235 cm³/g y un diámetro promedio de poro de 77.0873 Å,

determinados mediante una isoterma de BET con nitrógeno; además, tiene una acidez total calculada por termodesorción de amoníaco de 12.107 micromoles/mg, así como un tamaño de partícula de 325 mallas.

En 2003 R. Miranda y colaboradores⁶ realizaron la caracterización del arcilla obteniendo los siguientes resultados: utilizando técnica de rayos-X mostraron la presencia de tres tipos de fases, con valores de d iguales a 13.7, 4.47, 3.21/4.04, 2.5, 2.85/ y 3.34, 4.267, 1.82 Å, correspondientes a los patrones de un mineral de montmorillonita ($\text{Na}_0.3(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot X \text{H}_2\text{O}$), cristobalita y cuarzo, respectivamente. Con respecto a las propiedades superficiales del material catalítico, el área superficial de la bentonita fue $198.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; es notable que estos valores son comparables con otros catalizadores sintéticos.

Adicionalmente el volumen del poro y el diámetro promedio de poro fueron de $32.04 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y 77.8 Å, respectivamente.

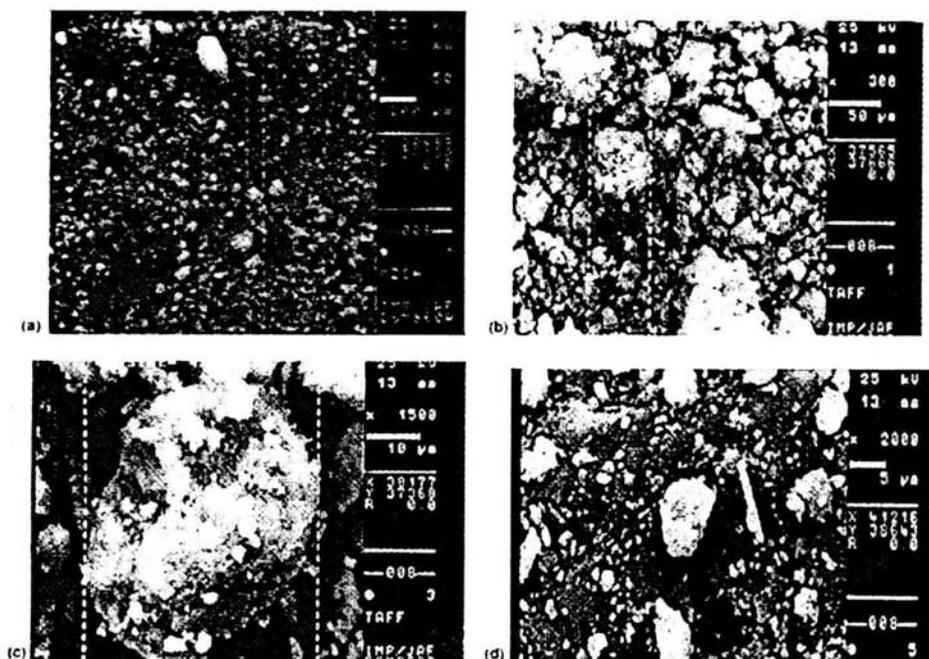
La microscopia electrónica (Fig. 2) muestra partículas de formas irregulares con tamaños variables; esta morfología fue validada por la micrografía obtenida al hacer una mayor ampliación (Fig. 2a). En este sentido el arcilla es un material muy heterogéneo. El análisis suplementario de fluorescencia suministra los siguientes datos presentados en las Tablas 4 y 5:

Tabla 4. Composición Química principal del Tonsil Actisil FF.

Componente.	Porcentaje. (%)
SiO ₂	71.499
Al ₂ O ₃	8.464
CaO	8.692
Fe ₂ O ₃	5.899
K ₂ O	2.472
MgO	1.869

Tabla 5. Trazas de compuestos contenidos en el Tonsil Actisil FF.

Componente	Porcentaje. (%)
TiO	0.905
SrO	0.102
Rb ₂ O	0.027
MnO ₂	0.025
ZnO	0.014
RhO	0.011
CuO	0.009
SeO ₂	0.005

Figura 2. Microscopía electrónica del arcilla obtenida al ampliar a 50x (a), 300x (b), $(1.5 \times 10^4) \times$ (c) y $(2 \times 10^4) \times$

Como se puede observar los datos entre ambos investigadores son muy similares y con ello se puede tener confianza de las propiedades físicas de la bentonita para llevar a cabo este trabajo de tesis.

1.4. CATALISIS HETEROGÉNEA.^{15, 16}

1.4.1. PROPIEDADES DE UN CATALIZADOR.

Con frecuencia, suele observarse que la velocidad de una reacción puede aumentar notablemente por la presencia de una pequeña cantidad de otra sustancia que no se consume durante la reacción. Esta sustancia recibe el nombre de catalizador. Un catalizador posee las siguientes propiedades:

- a) Aumenta la velocidad de reacción cuando se halla presente en pequeñas cantidades.
- b) Al final de la reacción, conserva sus propiedades químicas iniciales, aun cuando participa cíclicamente en la reacción, y, por tanto, se regenera continuamente. Sin embargo, la forma física de un catalizador sólido puede ser distinta al final de una reacción.
- c) Puede ser específico para una reacción en particular.
- d) No puede modificar los cambios de entalpía y energía libre o la constante de equilibrio de la reacción. En consecuencia, debe aumentar la velocidad de la reacción disminuyendo la energía de activación (Figura 3).



Figura 3 Diagrama de energía libre, donde se indica que la reacción catalizada corresponde al paso sobre una barrera de menor energía.

Existen algunas sustancias que pueden disminuir muy marcadamente la velocidad de una reacción cuando se encuentran presentes en forma de trazas. A veces se les denomina catalizadores negativos, pero esta denominación resulta errónea, ya que pueden consumirse durante la reacción. Suele preferirse el nombre de inhibidores o envenenadores del catalizador.

En algunas reacciones químicas, incluso algunas de importancia industrial, la reacción se efectúa sobre una superficie sólida, y no en una fase uniforme a través del gas o líquido que rodea al sólido. Estas reacciones se llaman heterogéneas. Cuando en el mecanismo de reacción se encuentra involucrada una superficie, la velocidad de reacción a una temperatura dada depende de la presión o de la concentración de los reactivos, y del área o naturaleza química de la superficie. Por esta razón, los catalizadores sólidos se emplean en una forma finamente dividida, a fin de presentar una gran área superficial.

La característica más sobresaliente de las reacciones heterogéneas es la especificidad química de la fase sólida (catalizador). Los diferentes sólidos no sólo producen velocidades de reacción que difieren en muchos órdenes de magnitud, sino que pueden dar origen a distintos productos a partir del mismo compuesto inicial.

La formación de distintos productos con ciertos catalizadores demuestra que los átomos superficiales del sólido intervienen en el mecanismo de reacción. Esto parece ser anómalo, ya que en apariencia el catalizador ha alterado las propiedades termodinámicas de la reacción, pero ello no es así. Un catalizador reduce la energía de activación de una trayectoria de reacción en particular, y el aumento de velocidad de reacción da lugar a una formación más rápida del producto.

En 1916, Langmuir explicó el papel que desempeña la superficie sólida en las reacciones químicas. Sugirió que las moléculas adsorbidas quedaban sujetas a las superficies catalíticas mediante enlaces químicos.

Este proceso se conoce en la actualidad como adsorción química. Contrasta con la adsorción física, en la que las moléculas quedan sujetas a la superficie por fuerzas débiles de atracción de Van der Waals. La adsorción química se caracteriza por un alto valor del calor de adsorción ($80\text{-}800\text{ kJ mol}^{-1}$) comparable con el calor que se produce en una reacción química.

Otra característica sobresaliente de la adsorción química es que puede producirse a temperaturas muy superiores al punto de ebullición de la sustancia.

1.4.2. MECANISMO DE LA ADSORCION QUÍMICA.

La subdivisión de este proceso en adsorción física y adsorción química es más conceptual que absoluta. La idea es que las fuerzas de unión de la molécula adsorbida («adsorbato») a la superficie del sólido («adsorbente») pueden ser análogas a las fuerzas atractivas de Van der Waals, como las que actúan entre las moléculas de un líquido, o pueden parecerse a las fuerzas de enlace químico, como las que unen los átomos de una molécula. Si se parecen a las primeras, el proceso se llama fisisorción, mientras que si se parecen a las últimas, se llama quimisorción.

El proceso de fisisorción es comparable a la licuefacción de un vapor, que ocurre rápidamente. La quimisorción es más parecida a una reacción química y puede ser más lenta, pero está limitada a una sola capa de adsorbato sobre la superficie. Por otra parte, la fisisorción puede perfectamente implicar la adsorción adicional sobre la primera capa de adsorbato, porque las fuerzas entre el adsorbato y la superficie son similares a las que existen entre sucesivas capas de adsorbato. La cantidad de adsorbato físicamente adsorbido es, potencialmente, ilimitada.

Las variaciones de entalpía estándar correspondientes a la fisisorción o a la quimisorción, suelen ser de órdenes de magnitud diferentes. La fisisorción suele ser exotérmica, con valores de ΔH° comprendidos entre -20 y -50 kJ mol^{-1} ; mientras que los

valores para la quimisorción pueden variar mucho, como en una reacción química. Mientras que un proceso de fisorción es siempre fácilmente reversible, la quimisorción no lo es.

1.4.3. ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE LANGMUIR.

La adsorción de gases sobre superficies metálicas fue estudiada por Langmuir, que obtuvo el Premio Nobel por estos trabajos. Langmuir encontró que en algunos casos, la cantidad adsorbida aumentaba rápidamente al principio para estabilizarse después y pensó que este valor, hacia el cual tendía la cantidad adsorbida, podría representar un límite del proceso.

Lo más probable es que correspondiese con una monocapa superficial con todos los centros ocupados. También dedujo una ecuación, basada en un modelo simple del comportamiento de la superficie, relacionando la presión con el recubrimiento superficial. Este modelo se conoce como la Isoterma de Adsorción de Langmuir.

El modelo se basa en los siguientes supuestos:

- i. La superficie del adsorbente está constituida por un número finito de centros de adsorción equivalentes, capaces cada uno de ellos de aceptar una molécula adsorbida.
- ii. La adsorción ocurre cuando una molécula gaseosa, A, colisiona con uno de los centros vacantes, con un coeficiente de retención independiente de la fracción de centros ocupados, θ .
- iii. La probabilidad de desorción de una molécula adsorbida es también independiente de la fracción de centros ocupados, θ .

1.4.4. MECANISMO DE LA CATÁLISIS HETEROGÉNEA.

La función de un catalizador consiste en proporcionar un ruta de reacción con una energía de activación más baja que la observada en la reacción homogénea correspondiente, haciendo que la reacción sobre la superficie sea más rápida que en la fase gaseosa.

Un catalizador reduce la energía de activación adsorbiendo el gas sobre ciertas posiciones de su superficie. Es probable que dos o más sitios vecinos de la superficie retengan la molécula mediante un proceso de adsorción cooperativa.

Como resultado, se alargan algunos de los enlaces de la molécula adsorbida, recorriéndose así parte del camino hacia el estado de transición. En otras palabras, disminuye la energía de activación. Distintos catalizadores pueden adsorber una molécula dada de formas diferentes, produciendo así distintos productos en la reacción posterior.

La forma y alcance de la adsorción depende críticamente del espaciamiento de los sitios sobre la superficie y, en consecuencia, de la naturaleza química de la superficie.

Debe subrayarse el hecho de que el tratamiento anterior se basa en la suposición de que la superficie sólida es uniforme, aunque esta suposición no es muy adecuada.

1.4.5. TEORÍA DEL SITIO ACTIVO.

H.S. Taylor desarrolló, a partir de su estudio sobre las reacciones catalíticas, la teoría del sitio activo, en la cual postula que la superficie sólida no es uniforme, y que las reacciones químicas catalizadas sólo pueden ocurrir en unos pocos sitios especialmente favorables. Por otra parte, la adsorción de moléculas gaseosas puede ocurrir sobre toda la superficie, de manera que la mayoría de las moléculas adsorbidas estarán retenidas en sitios no activos. La velocidad de reacción será proporcional a la cantidad de gas adsorbido sobre los sitios activos. La principal evidencia que respalda a esta teoría proviene de una investigación acerca del envenenamiento de catalizadores, en la cual una traza de sustancia

agregada elimina la actividad catalítica. Por ejemplo, en la hidrogenación de etileno a etano sobre un catalizador de cobre, una traza de mercurio (mucho menor que la cantidad requerida para formar una capa de un átomo de espesor sobre la superficie) es suficiente para inhibir la reacción. Esto se debe a que el mercurio se adsorbe preferentemente sobre los sitios activos.

Más sorprendente resulta aun el hecho de que un catalizador puede estar "envenenado" con respecto a una reacción y, sin embargo, ser capaz de catalizar otra. El envenenamiento de un catalizador se manifiesta cuando a la superficie del mismo quedan adsorbidas de manera muy fuerte en los sitios activos del catalizador moléculas que impiden que éste lleve a cabo la catálisis de manera adecuada de la reacción. Por ejemplo, el platino coloidal cataliza la hidrogenación de cetonas y de nitrocompuestos aromáticos. Pequeñas cantidades de disulfuro de carbono evitan la hidrogenación de cetonas, pero el platino parcialmente envenenado es aún capaz de catalizar la hidrogenación de nitrobeneno. Si se añade un poco más de disulfuro de carbono, la actividad catalítica se anula por completo.

Otras evidencias acerca de la no uniformidad de las superficies catalíticas provienen del efecto del sinterizado. Muchos catalizadores pueden desactivarse completamente por calentamiento a una temperatura inferior a su punto de fusión. El calentamiento tenderá a tornar más móviles a los átomos superficiales, tendiendo a uniformizar distorsiones locales de la superficie, incluyendo a aquellas distorsiones que constituyen sitios activos.

Aún no se ha desarrollado una teoría cuantitativa sobre la catálisis heterogénea. Esto no es sorprendente, en vista de la compleja naturaleza de la superficie sólida. Sin embargo, la aplicación de la idea sencilla de una capa unimolecular de gas adsorbido químicamente sobre la superficie, combinada con la isoterma de Langmuir, permite formular una explicación de la cinética de reacciones heterogéneas en algunos casos simples.

1.4.6. CATÁLISIS INDUSTRIAL.

La importancia de la catálisis heterogénea y los procesos catalíticos son universalmente empleados en la fabricación de productos químicos básicos o productos muy específicos. Entre los primeros hay varios procesos de craqueo en la industria petroquímica, procesos de hidrogenación y deshidrogenación, reacciones de oxidación de compuestos simples, orgánicos e inorgánicos, además de la síntesis del amoníaco.

Cuando se utilizan los catalizadores industrialmente, no es posible trabajar en condiciones de perfecta limpieza, ni utilizar una superficie recién preparada cada día. Los catalizadores deben tener una vida de trabajo considerable y conservar su eficacia durante largo tiempo. Un peligro es que el catalizador sufra, en las condiciones de trabajo, algún proceso de aglomeración y su área superficial se vaya reduciendo día a día, con la consiguiente pérdida de actividad.

En algunos casos, se añaden al catalizador unas sustancias, llamadas promotores, para evitar esta tendencia a la aglomeración.

Otro peligro para los catalizadores industriales es el envenenamiento, que significa la adhesión fuerte de impurezas en los centros de adsorción, inhabilitándolos para la reacción catalítica. Es conveniente eliminar las impurezas de la mezcla de reactivos o utilizar reactivos procedentes de una fuente carente de tales impurezas. En algunos casos es posible regenerar un catalizador envenenado, suspendiendo la reacción y tratando o restaurando el catalizador *in situ*. El efecto beneficioso de los promotores catalíticos no suele ser descrito detalladamente en la literatura científica, pero se entiende que su misión no está solamente limitada a combatir la aglomeración. También pueden ayudar a impedir el envenenamiento o a aumentar la actividad intrínseca del catalizador original.

Un avance reciente en los catalizadores industriales ha sido la introducción de los catalizadores bifuncionales (o multifuncionales), capaces de acelerar más de un tipo de reacción. Aunque esto podía, quizás, conseguirse con dos catalizadores distintos, disponer

de dos tipos de centros sobre la superficie de un sólo catalizador significa que basta la movilidad sobre la superficie para desplazar la molécula del centro para una etapa de la reacción de un tipo, al centro para una etapa de otro tipo, evitando tener que desorberse y adsorberse de nuevo. Si el proceso requiere varias etapas de reacción sobre un tipo de centros, intercalados con otras de otro tipo, los catalizadores bifuncionales pueden suponer un avance muy sustancial.

Un ejemplo de catalizadores bifuncionales aparece en la refinación del petróleo, cuando el crudo contiene la cantidad deseada de átomos de carbono pero en forma de alcanos lineales, deseándose introducir cadenas ramificadas, anillos de 5 y 6 átomos e insaturación, tanto olefínica como aromática. Para conseguir esto, es necesario disponer de un catalizador para las reacciones de reordenación y otro para las de hidrogenación y deshidrogenación.

Esto se consigue con un catalizador bifuncional formado por un óxido ácido, como alúmina, sobre cuya superficie se ha dispersado menos de un 1 por ciento de polvo de platino.

1.5. ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO.¹⁷

En tiempos de Maxwell la luz y las radiaciones infrarrojas y ultravioletas que la acompañan eran los únicos tipos de radiaciones electromagnéticas conocidos. Hoy en día el espectro electromagnético, que se muestra en la Figura 4, abarca una amplia gama de diferentes clases de radiaciones provenientes de una variedad de fuentes. De acuerdo con la teoría de Maxwell se concluye que, si bien estas radiaciones difieren en gran manera en cuanto a sus propiedades, sus medios de producción, y las maneras en que las observamos, comparten otras características en común: todas pueden describirse en términos de campos eléctricos y magnéticos, y todas viajan a través del vacío con la misma velocidad (la velocidad de la luz). De hecho, desde el punto de vista fundamental, difieren sólo en la longitud de onda o en la frecuencia. Los nombres dados a las diversas regiones del espectro en la Figura 4 tienen que ver únicamente con la manera en que se producen u observan los

diferentes tipos de onda; no tienen nada que ver con cualquier propiedad fundamental de las ondas.

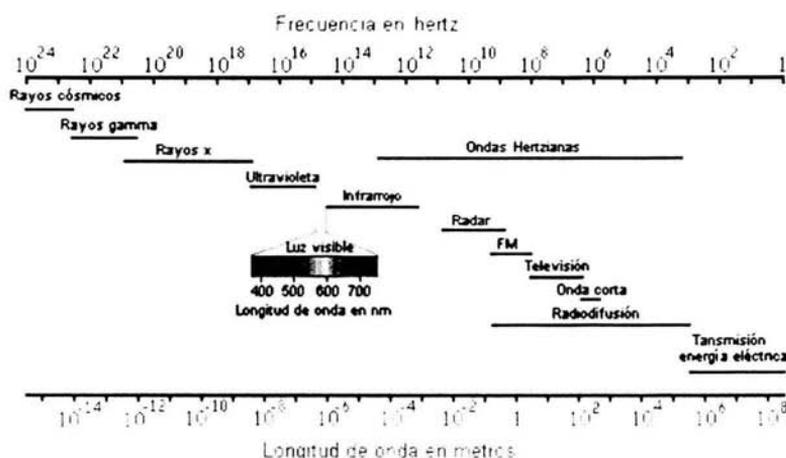


Figura 4. Espectro electromagnético.

Aparte de la diferencia en sus longitudes de onda, no existe una manera experimental de distinguir una onda en la región visible de otra en la región infrarroja; las ondas tienen formas idénticas y descripciones matemáticas idénticas. No existen espacios en el espectro, como tampoco límites bien definidos entre las diversas categorías. (Ciertas regiones del espectro están asignadas por la ley para usos comerciales u otros usos, tales como la transmisión por TV, AM ó FM.)

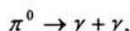
Consideremos algunos de estos tipos de radiación electromagnética con más detalle.

1. La luz. La región visible del espectro es la más familiar para nosotros, porque como especie hemos adaptado receptores (los ojos) que son sensibles a la radiación electromagnética más intensa emitida por el Sol, la fuente extraterrestre más cercana. Los límites de la longitud de onda de la región visible van desde 400 nm (el violeta) hasta unos 700 nm (el rojo).

La luz se emite a menudo cuando los electrones exteriores (o de valencia) de los átomos cambian su estado de movimiento; por esta razón, estas transiciones en el estado del

electrón se llaman transiciones ópticas. El color de la luz nos dice algo acerca de los átomos o del objeto del cual se emitió. El estudio de la luz emitida desde el Sol y desde las estrellas distantes da una información con respecto a su composición.

2. Rayos gamma. Los rayos gamma son radiaciones electromagnéticas con las longitudes de onda más cortas (menos de 10 pm). Son las más penetrantes entre las radiaciones electromagnéticas, y la exposición a una radiación gamma intensa puede tener un efecto perjudicial sobre el cuerpo humano. Estas radiaciones pueden emitirse en las transiciones de un núcleo atómico de un estado a otro y también pueden ocurrir en las desintegraciones de ciertas partículas elementales; por ejemplo, un pión neutral puede desintegrarse en dos rayos gamma de acuerdo con



y un electrón y un positrón (la antipartícula del electrón) pueden aniquilarse mutuamente en dos rayos gamma:



En general, cada uno de tales procesos emite rayos gamma de una longitud de onda única.

Con base en las descripciones anteriores puede verse que existen fuentes, tanto naturales como artificiales, de todos los tipos de radiaciones electromagnéticas, y también que el estudio de las radiaciones electromagnéticas de todas las longitudes de onda se ha empleado en años recientes para proporcionar una imagen más precisa de la estructura y evolución del Universo.

3. Rayos X. Los rayos X (con longitudes de onda típicas entre 0.01 nm y 10 nm) pueden producirse con longitudes de onda discretas en transiciones individuales entre los electrones interiores (los más fuertemente ligados) de un átomo, y también pueden producirse al desacelerar partículas cargadas (como los electrones). Las longitudes de onda de los rayos X corresponden aproximadamente al espaciamiento entre los átomos de los sólidos; por lo tanto la dispersión de los rayos X de los materiales es una manera útil de estudiar su estructura. Los rayos X pueden penetrar fácilmente en tejidos blandos pero son

detenidos por los huesos y otras materias sólidas; por esta razón, han encontrado un uso amplio en los diagnósticos médicos.

4. Ultravioleta. Las radiaciones de longitudes de onda más cortas de lo visible comienzan con la ultravioleta (1 nm a 400 nm), la cual puede producirse por las transiciones atómicas de los electrones exteriores así como en la radiación que parte de fuentes térmicas como el Sol. Puesto que nuestra atmósfera absorbe fuertemente las longitudes de onda ultravioletas, poca de esta radiación del Sol llega a la superficie. Sin embargo, el principal agente de esta absorción es el ozono atmosférico, que en años recientes se ha estado agotando como resultado de las reacciones químicas con los fluorocarbonos liberados de los rociadores con aerosoles, los equipos de refrigeración y otras fuentes. Una exposición breve a la radiación ultravioleta provoca quemaduras comunes en la piel, pero la exposición prolongada puede producir efectos más graves, entre los que se encuentra el cáncer de la piel.

5. Región infrarroja. La radiación infrarroja, que tiene longitudes de onda mayores que la de lo visible (desde 0.7 μm hasta 1 mm aproximadamente), se emite comúnmente por átomos o moléculas cuando cambian su movimiento vibratorio o rotatorio. Este cambio ocurre a menudo como un cambio en la energía interna del objeto emisor y se observa como un cambio en la energía interna del objeto que detecta la radiación. En este caso, la radiación infrarroja es un medio importante de transferencia de calor, y a veces se le llama radiación térmica. El calor que sentimos al acercar la mano a un foco encendido es primordialmente resultado de la radiación infrarroja emitida por el bulbo y absorbida por la mano. Todos los objetos emiten radiación electromagnética (llamada "radiación térmica") a causa de su temperatura. Los objetos de temperaturas en la zona que encontramos normalmente (digamos, de 3° K a 3000° K) emiten su radiación térmica más intensa en la región infrarroja del espectro.

6. Microondas. Las microondas pueden considerarse como ondas cortas de radio, con longitudes de onda típicas en la zona de 1 mm a 1 m. Comúnmente se producen por osciladores electromagnéticos en circuitos eléctricos, como en el caso de los hornos de

microondas. Las microondas se usan a menudo para transmitir conversaciones por teléfono. La componente más abundante es la radiación de microondas de fondo, que se cree es la radiación electromagnética asociada con el "Big Bang", la bola de fuego que marcó el nacimiento del Universo hace unos 10^{10} años; cuando el Universo se expandió y enfrió, la longitud de onda de esta radiación se estiró hasta estar ahora en la región de las microondas, con una longitud de onda pico de alrededor de 1 mm. Los átomos de hidrógeno neutros, que ocupan las regiones entre las estrellas de nuestra galaxia, son otra fuente extraterrestre de microondas común, emitiendo radiación con una longitud de onda de 21 cm.

7. Ondas de radio. Las ondas de radio tienen longitudes de onda mayores de 1 m. Se producen a partir de fuentes terrestres mediante electrones que oscilan en conductores de circuitos eléctricos. Mediante una elección cuidadosa de la geometría de estos circuitos, como en una antena, podemos controlar la distribución en el espacio de la radiación emitida (si la antena actúa como transmisor) o la sensibilidad del detector (si la antena actúa como receptor).

1.6. PRINCIPIOS BÁSICOS DE LOS HORNOS DE MICROONDAS COMERCIALES Y SUS MODIFICACIONES PARA SU EMPLEO EN EXPERIMENTOS QUÍMICOS.¹⁸

Es un hecho innegable que en los últimos años las investigaciones sobre reacciones químicas empleando microondas como un medio novedoso en el suministro de energía, han dado un giro interesante en las publicaciones, abarcando todas las áreas de la química, de tal forma que prácticamente se han vuelto a repetir gran parte de las reacciones químicas publicadas previamente en la literatura química que se habían realizado por los métodos convencionales y reacciones nuevas, pero ahora empleando microondas.

Para todos los químicos es bien conocido el efecto que tiene el calentamiento dieléctrico empleando microondas sobre un sinnúmero de reacciones que aparecen informadas en la literatura química, donde resalta siempre la variedad de medios

empleados, desde reacciones donde los reactantes se encuentran adsorbidos en diferente tipo de sólidos hasta reacciones en ausencia de disolventes o reacciones que variando los disolventes, los productos obtenidos varían totalmente, por lo que la literatura química está llena de ejemplos del empleo de microondas junto con el empleo de otras técnicas para mejorar los tiempos de reacción o para cambiar sustancialmente los productos que se obtienen en una reacción dada, como es el uso de catalizadores específicos, así como la aplicación del ultrasonido, variando la longitud de onda en reacciones fotoquímicas, uso de alta presión para modificar el tiempo de reacción, etc. Debido a este nuevo desarrollo, las compañías dedicadas a la producción de equipo para laboratorios químicos, han generado una buena variedad de irradiadores de microondas, con todo tipo de características muy importantes, pero a veces con precios que son inalcanzables por el investigador.

Por lo que el interés de realizar experimentos con microondas, pero empleando un equipo más económico, lo ha orillado a emplear los hornos de microondas caseros que tienen ciertas limitantes, pero que con un poco de ingenio se pueden hacer casi tan buenos como los que se fabrican por las compañías especializadas.

Sin embargo, dado a que en la mayoría de los casos, el químico no tiene conocimientos amplios sobre el manejo de un equipo que emite radiaciones de una energía tal que puede causarle lesiones severas, por lo general se mantiene en la zona segura de emplear el horno tal como viene de fábrica sin modificarlo para obtener mayor provecho de este.

Actualmente, dentro del área de la síntesis orgánica se ha estado reclutando nueva tecnología y formas no convencionales para la transformación de compuestos químicos, como opciones y procedimientos alternativos en química.

En este sentido, algunas contribuciones importantes introducidas desde hace dos décadas son, entre otras:

- a) El uso de reactivos soportados en materiales inorgánicos, como alúmina, sílica-gel, grafito, arcillas, zeolitas, etc.

- b) El empleo de fuentes de energía no convencionales, como microondas, ultrasonido, infrarrojo, principalmente.
- c) Llevar a cabo reacciones sin el empleo de disolventes en la mezcla de reacción, conocidas también como reacciones en estado sólido.

Dentro de las ventajas que se han encontrado al utilizar este tipo de alternativas, ya sea de manera particular o en conjunción entre dos o tres de ellas, se mencionan menores tiempos de reacción, mayor selectividad en algunas reacciones, así como un trabajo experimental más rápido y sencillo, que muchas veces se remite a un proceso de filtrado de la mezcla de reacción para la obtención de los productos puros.

También, y no menos importante, se considera un factor ecológico en las reacciones en estado sólido, al evitar el empleo de disolventes y tiempos de reacción más cortos.

En el caso particular del empleo de las microondas en síntesis orgánica, se ha establecido que esta forma energética se considera como no ionizante y que causa un movimiento molecular por migración de iones y por rotación de dipolos que no altera la estructura molecular.

Es decir, que al irradiar una muestra con microondas, ésta es absorbida a una velocidad que depende del factor de disipación (que depende de la capacidad de la muestra para obstruir el paso de las ondas, así como de su capacidad para perder esa energía en forma de calor hasta alcanzar un equilibrio térmico) y del tamaño de la muestra, provocando una alineación de las moléculas en el campo electromagnético aplicado.

A 2450 MHz, que es la energía con la que funcionan los hornos domésticos de microondas, el alineamiento de las moléculas seguido por el retorno al equilibrio térmico (tiempo de relajación) se ha calculado que ocurre unas 4.9×10^9 veces por segundo, resultando en un rápido calentamiento.

Las reacciones que se llevan a cabo por el método de microondas son debidas al sobrecalentamiento que sufren las sustancias en tiempos cortos, generando altas presiones en el sistema de reacción.

Así, se ha pretendido explicar este comportamiento sobre la base de un efecto intrínseco de la irradiación de microondas (Efecto Microondas), mientras que por otro lado se establece que los resultados obtenidos dependen exclusivamente de la temperatura alcanzada en tiempos cortos y no al modo de calentamiento, ya que se ha logrado determinar en algunos casos que la composición de las mezclas de reacción obtenidas por métodos convencionales y por microondas, generalmente difieren muy poco en los valores medidos.

Además, se establece que en aquellos casos en donde se llegan a obtener productos de reacción "exclusivos" por el método de microondas, es debido a que al alcanzar elevadas temperaturas, se alcanzan también los valores de las energías de activación para esos otros procesos y que, sin embargo, por calentamiento térmico convencional estas rutas mecanísticas también pueden ser alcanzadas bajo condiciones apropiadas.

Sin embargo, es a la investigación y a los resultados que se obtengan, la futura y verdadera interpretación de la acción de las microondas en síntesis orgánica.

1.6.1. CLASIFICACIÓN DE LOS MATERIALES DE ACUERDO A LA INTERACCIÓN CON LAS MICROONDAS.¹⁹

En la Figura 5 se muestran algunos ejemplos de los materiales que a continuación se enlistan.

- Reflectivos. Por ejemplo, los metales, que reflejan las microondas y por lo tanto no se calientan.

- Transparentes. Absorben una cantidad despreciable de calor por lo que pueden servir como aislantes.
- Absortivos. Absorben una gran cantidad de calor.

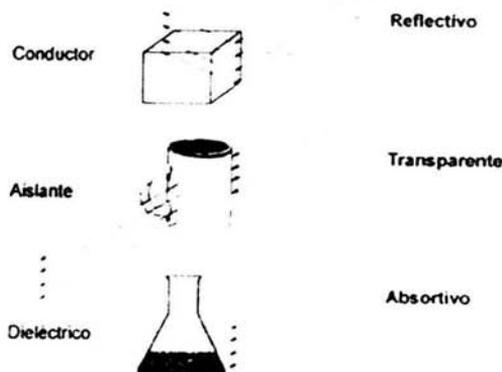


Figura 5. Clasificación de los materiales de acuerdo a la interacción con las microondas.

1.6.2. COMPONENTES DE UN HORNO DE MICROONDAS.

Los hornos de microondas tienen principalmente cinco componentes los cuales se esquematizan en la Figura 6:

1. Ventilador. Dispersa el vapor que es producido durante el proceso de irradiación y desvía las microondas para que se difundan por todo el horno.
2. Plato giratorio. Este dispositivo sirve para que exista un calentamiento uniforme.
3. Magnetrón. Es un diodo cilíndrico que actúa como un disipador que lanza las microondas en dirección de las aspas del ventilador.
4. Temporizador. Permite controlar exactamente el tiempo durante el cual se irradian las microondas.

5. Panel de control. Es el dispositivo mediante el cual el operador determina el programa que requiere cada proceso.

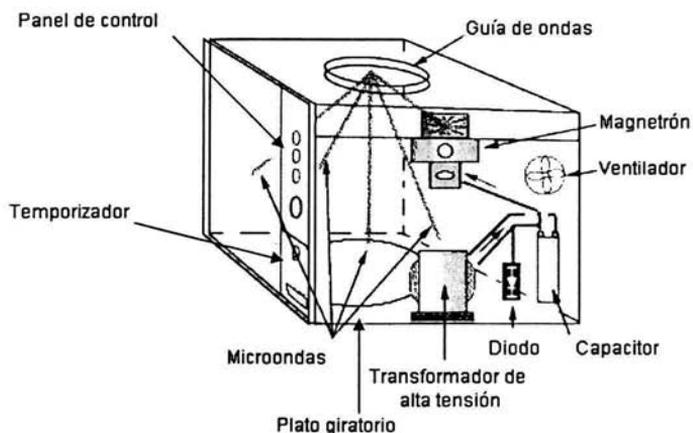


Figura 6. Componentes de un horno de microondas.

1.6.3. APLICACIONES DE LAS MICROONDAS EN QUÍMICA.

A continuación se presentan en orden cronológico tres de los momentos más relevantes, en el área química, de la radiación de microondas.

- En 1974 se empleó las microondas por primera vez para la determinación de humedad y cenizas en análisis químico; en fisicoquímica, se usó en la determinación rápida de funciones termodinámicas en reacciones químicas.
- En 1984, se usan en la disolución de metales en medio ácido para su análisis químico posterior.
- En 1986 se emplea la energía de microondas en la síntesis orgánica, para la conversión de amidas a ácidos carboxílicos.

1.7. ENERGÍA INFRARROJA.²⁰

En 1865 James Clerk Maxwell propuso que la luz era una onda que tenía una componente magnética y eléctrica, por lo tanto, la radiación electromagnética, son ondas energéticas producidas por la oscilación o aceleración de una carga eléctrica. Este tipo de radiación puede ser observada mejor mediante un arreglo conocido como espectro electromagnético²¹.

La región del infrarrojo en el espectro electromagnético se extiende desde el extremo del rojo del espectro visible hasta la región de las microondas. Esta región incluye longitudes de onda comprendidas entre 0.7 y 500 μm , equivalente a una frecuencia de 14000 y 20 cm^{-1} .

Generalmente, esta región es dividida en cercano (13300 a 4000 cm^{-1} de frecuencia y 0.75 a 2.5 μm de longitud de onda), medio (4000 a 200 cm^{-1} y 2.5 a 25 μm) y lejano infrarrojo (200 a 10 cm^{-1} y 2.5 a 15 μm).

La absorción de radiación infrarroja se limita a gran parte de las especies moleculares en las cuales existen pequeñas diferencias entre la energía vibracional y rotacional²². Para que una molécula pueda absorber este tipo de radiación debe experimentar un cambio neto en el momento bipolar como consecuencia de su movimiento vibracional y rotacional. La rotación de las moléculas no simétricas alrededor de sus centros de masa, produce una fluctuación bipolar periódica, haciendo posible su interacción con la radiación.

En este sentido, la rotación molecular y la vibración de estructuras cristalinas usualmente ocurren a longitudes de onda grandes. Además, se sabe que una excitación pronunciada en la región del infrarrojo, puede producir la ruptura de enlaces químicos²³.

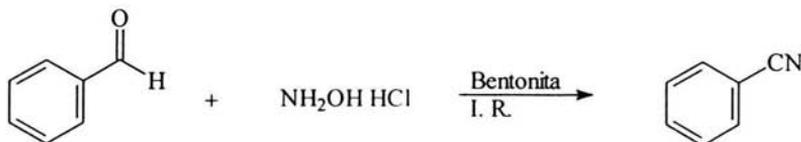
Una de las propiedades que caracterizan a la luz infrarroja es la generación de energía en forma de calor, de tal manera que a esta región del espectro electromagnético se

le suele definir también como la zona más allá de la luz roja, cuyas ondas son invisibles pero cálidas²⁴.

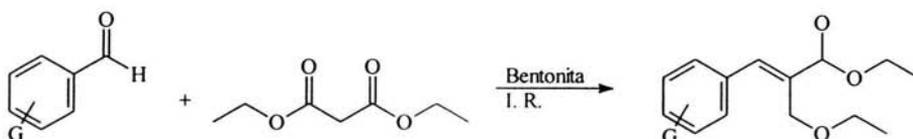
1.7.1. EMPLEO DE ENERGÍA INFRARROJA EN SÍNTESIS ORGÁNICA.

Dentro de los trabajos reportados empleando esta forma de energía se encuentra la reacción de obtención de nitrilos a partir de aldehídos aromáticos²⁵ (Esquema 1), condensación de Knoevenagel entre aldehídos aromáticos con derivados de ácido malónico²⁶ (Esquema 2), con la 2-Cianoacetamida²⁷, o con malonitrilo²⁸. También, en la síntesis de trioxanos a partir de aldehídos²⁹ y en la síntesis de indoles mediante una modificación al método de Fischer³⁰.

Esquema 1. Síntesis de Nitrilos a partir de Aldehídos Aromáticos²⁵.



Esquema 2. Condensación de Knoevenagel²⁶.

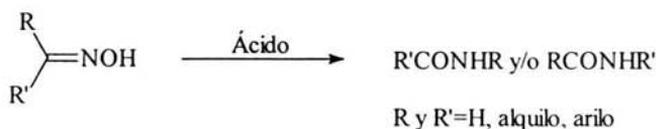


TRANSPOSICIÓN
DE BECKMANN

2. TRANSPOSICIÓN DE BECKMANN.

La transposición de una cetooxima a la correspondiente amida fue descubierta por E. Beckmann³¹ y es conocida como la transposición de Beckmann. Ésta es realizada por ácidos incluyendo algunos ácidos de Lewis como se ilustra en el Esquema 3.

Esquema 3.



Los reactivos más comunes son ácido sulfúrico concentrado, pentacloruro de fósforo en éter, cloruro de hidrógeno en una mezcla de ácido acético y anhídrido acético.

Desde el descubrimiento de la reacción, numerosas publicaciones han aparecido incluyendo propuestas del mecanismo de la reacción, determinación de la configuración estereoquímica de las oximas empleadas y las aplicaciones sintéticas de la reacción. La transposición de Beckmann es usada frecuentemente para determinar las estructuras de las cetonas, o identificación del ácido y la amina obtenida por la hidrólisis de la amida formada.

2.1. ESTEREOQUÍMICA DE LA TRANSPOSICIÓN.

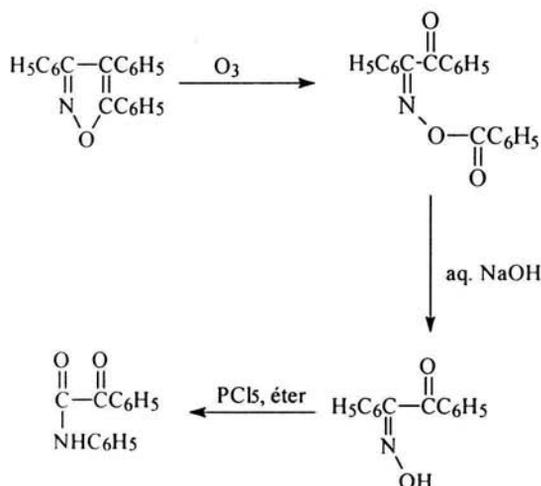
Dos formas estereoisoméricas de una aldoxima o una cetooxima asimétrica son posibles. Por lo tanto, teóricamente, la transposición de Beckmann puede ocurrir con una migración *anti* o una *syn* como se muestra en el Esquema 4.

Esquema 4.



Beckmann asumió que la transposición ocurre estereoespecíficamente con migración *syn*, y las configuraciones asignadas a las oximas alrededor de 1923 era basada en esta suposición. En 1921 Meisenheimer (Esquema 5) determinó la configuración de la β -bencilmonoxima y llevó a cabo la transposición utilizando pentacloruro de fósforo en éter.³²

Esquema 5.



No ocurre isomerización del enlace carbono-nitrógeno durante la ozonólisis de 3,4,5-trifeniloxazol. El producto obtenido por la ozonólisis y una hidrólisis suave, produjo la β -bencil monooxima. Por lo tanto, Meisenheimer concluyó que la transposición debe proceder con una migración *anti*.

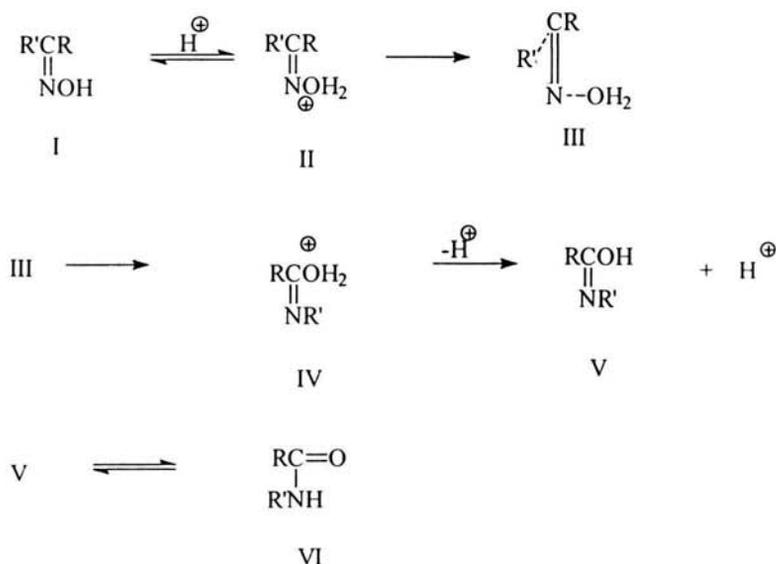
Cuando otros ácidos semejantes a las mezclas de Beckmann,^{33, 34} ácido sulfúrico, o sus sales,^{35, 36} son usados como agentes para la transposición, productos de posibles

migraciones *syn* y/o *anti* son aislados. La migración *syn* puede ser explicada asumiendo que la isomerización de la oxima ocurre previa a la transposición.

2.2. MECANISMO DE REACCIÓN.

El mecanismo de la transposición de Beckmann consiste esencialmente en la formación de un átomo de nitrógeno con deficiencia de electrones por ionización parcial del enlace oxígeno-nitrógeno con una migración intramolecular simultánea del grupo *anti* en este caso, partiendo del grupo hidroxilo como se muestra en el Esquema 6.

Esquema 6.

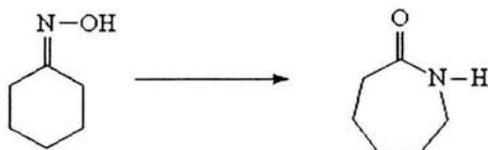


La transposición de II y III procede esencialmente como un desplazamiento intramolecular, por lo cual si R' es ópticamente activo, se retiene su configuración.^{37, 38}

El primer producto de la transposición es siempre un derivado de una imina (IV o V), que usualmente se transpone rápidamente a la correspondiente amida.

Las oximas de las ciclocetonas dan alargamiento del anillo, por ejemplo, como se muestra en el Esquema 7.

Esquema 7.



No solamente las oximas experimentan la transposición de Beckmann, también los ésteres de oximas con muchos ácidos, orgánicos e inorgánicos. Un lado reacciona con muchos sustratos en la formación de nitrilos (Transposición “anormal” de Beckmann). Las cetonas cíclicas pueden convertirse directamente a lactamas en un paso de laboratorio por tratamiento con $\text{NH}_2\text{OSO}_2\text{OH}$ y ácido fórmico (primero toma lugar la transposición de Beckmann).³⁹

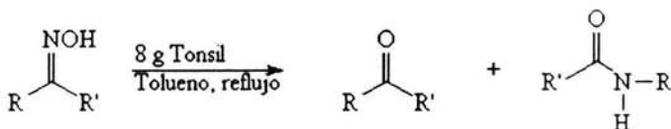
ANTECEDENTES

3. ANTECEDENTES.

En 1987 Álvarez y colaboradores¹ en su trabajo realizaron el tratamiento de aldo y cetooximas con arcilla bentonítica obteniendo como resultado la formación de compuestos carbonílicos, donde en algunos casos se encontró como evidencia la transposición de Beckmann.

Para llevar a cabo su trabajo utilizaron para producir la desoximación pentacarbonil hierro y diferentes condiciones de reacción, incluyendo la adición de BF_3 en cantidades catalíticas. En un intento por sustituir la función del BF_3 , el $\text{Fe}(\text{CO})_5$ fue soportado en arcilla bentonítica (Tonsil Optimum Extra), la cual observó un comportamiento similar a un ácido de Lewis (Esquema 8). Estudiaron la acción del Tonsil en la oxima al estar ausente el $\text{Fe}(\text{CO})_5$, encontrando que la generación del grupo carbonilo es hecha de una manera muy eficaz. Por lo que decidieron estudiar la interacción de diferentes aldo y cetooximas con el Tonsil.

Esquema 8.



En un experimento típico utilizan una mezcla de 0.5 g de oxima y 8 g de Tonsil (previamente secado a 250°C por 72 h) en 50 mL de tolueno y calentado a reflujo por un periodo de 1.5 a 17 h (monitoreando la reacción por cromatografía en capa fina). La mezcla de reacción es filtrada y el sólido inorgánico es completamente lavado con acetona (3 x 25 mL) y la fase orgánica es concentrada en un rotavapor para remover el exceso de disolvente. La composición de las mezclas es determinada por cromatografía de gases. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

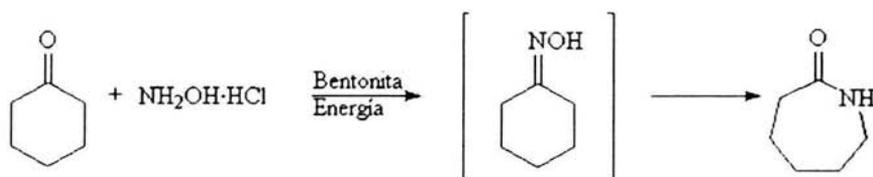
Tabla 6. Reacción de aldo y ceto oximas en Bentonita.

Oxima	Tiempo (h)	Carbonilo (%)	Amida (%)
<i>p</i> -Metilbenzaldehído	3.15	95.9	0
<i>p</i> -HO-Benzaldehído	3.5	86.0	0
<i>p</i> -Metilacetofenona	1.5	99.0	0
<i>p</i> -HO-Acetofenona	3.5	5.9	92.8
<i>p</i> -MeO-Acetofenona	3.0	1.0	98.8
<i>p</i> -NO ₂ -Acetofenona	17.0	88.4	0
4-Heptanona	6.5	47.4	0
Ciclohexanona	5.5	98.0	0

En 1999, G. Penieres¹⁴ y colaboradores llevaron a cabo la síntesis de ϵ -caprolactama en un solo paso mezclando 0.2 g (2 mmol) de ciclohexanona, 0.1 g (3 mmol) de clorhidrato de hidroxilamina, 9 g de arcilla bentonítica y 1 g de compuesto alcalino (NaOH, Na₂CO₃ ó NaHCO₃), o sin la base, se agitó magnéticamente, en ausencia de disolvente, e irradió por lapsos de 3 minutos hasta completar los 30 minutos. Los porcentajes de conversión se determinaron utilizando un aparato de cromatografía de gases.

La reacción efectuada se presenta en el siguiente Esquema 9.

Esquema 9.

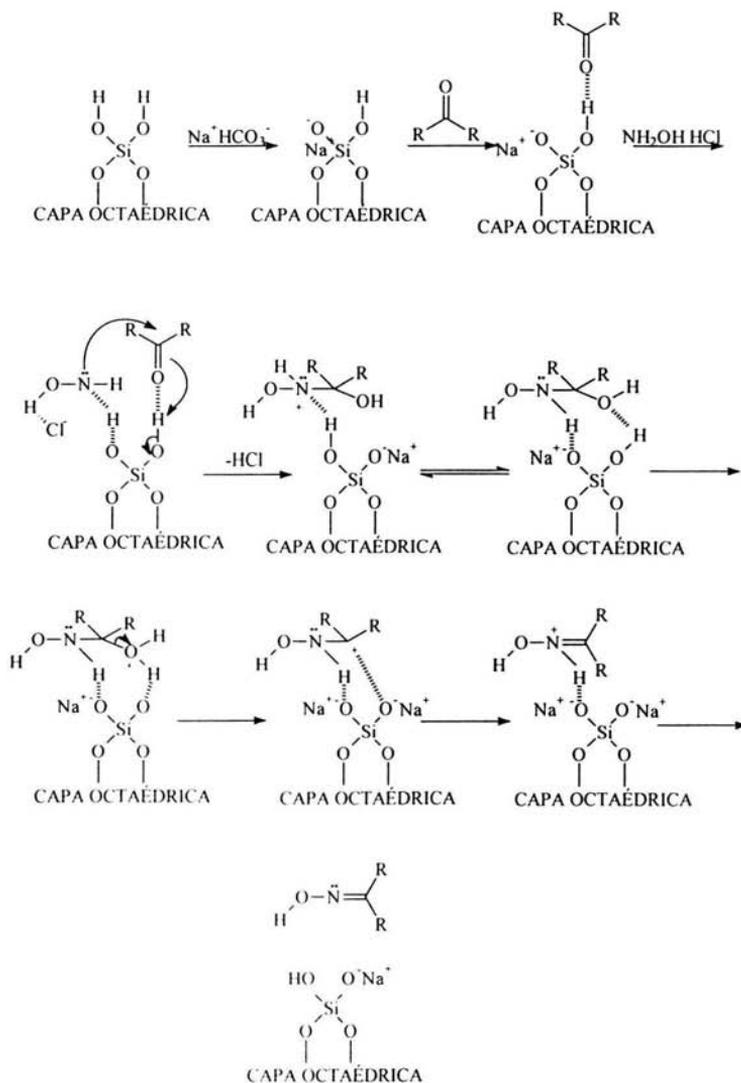


Con lo que respecta a los resultados obtenidos por Penieres y colaboradores se observo que la reacción de Transposición de Beckmann se ve favorecida, y de manera importante, con la energía de infrarrojo, que la formación de la oxima de la ciclohexanona se forma como producto principal con la energía de ultrasonido y que la regeneración del compuesto carbonílico a partir de la oxima formada *in situ* es el proceso prioritario con la

energía de microondas. Finalmente, para el caso del método térmico, manifestó una baja selectividad de las dos posibilidades, ya que ambas rutas de reacción se dan en una relación de aproximadamente 1:1 a los 30 minutos de reacción.

El mecanismo propuesto para este trabajo se muestra en el Esquema 10:

Esquema 10



MATERIAL,
EQUIPO
Y REACTIVOS

4. MATERIAL, EQUIPO Y REACTIVOS.

Todos los reactivos utilizados fueron grado reactivo y se usaron directamente de su presentación comercial. Se utilizó una muestra auténtica de la ϵ -caprolactama y una de ciclohexanona como referencia. La arcilla empleada es la Tonsil Actisil FF, la cual es tomada de su presentación comercial para llevarla a una activación previa antes de trabajar con ella.

Se utilizaron dos equipos de cromatografía de gases, los cuales tienen las siguientes características:

Cromatógrafo Agilent 6890 (CG-LCR-IQUI).

Columna 5% fenil Columna 5% fenilmetilsiloxano.

Largo: 30 m. Diámetro: 0.25 mm. Espesor de película: 0.2 mm.

Gas portador: Helio.

Flujo: 1 mL/min.

Temperatura: 170° C durante un minuto, luego calentar a 10°/min hasta 290° C.

Detector: FID.

Cromatógrafo de gases acoplado a E. M.

Marca: Varian. Modelo: Saturn 4D.

Columna capilar DB5.

Largo: 30 m. Diámetro: 0.25 mm. Espesor de película: 0.3 mm.

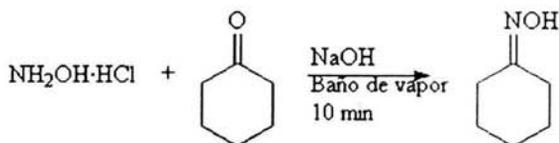
METODOLOGÍA
EXPERIMENTAL

5. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.

Como primera parte del trabajo experimental se llevó a cabo la síntesis de la oxima de la ciclohexanona, para lo cual se realizó el siguiente procedimiento (Esquema 11).

En un vaso de precipitados se disolvieron 0.5 g de clorhidrato de hidroxilamina y se le añadieron 2 mL de NaOH al 10% y 0.2 g de ciclohexanona. La mezcla se calienta en baño de vapor durante 10 minutos y posteriormente se enfría en baño de hielo, hasta la cristalización del producto, el cual se recrystaliza en etanol. Esta muestra se emplea como referencia para la cuantificación de las reacciones por cromatografía de gases.

Esquema 11.



Para llevar a cabo el estudio de la reacción de desoximación *versus* Transposición de Beckmann, se realizó ésta utilizando tres fuentes diferentes de energía, las cuales se detallan a continuación:

5.1. Energía de microondas.

Se utilizó un horno de microondas doméstico marca Samsung a 2450 MHz, a su máxima potencia y un reactor de vidrio (Figura 7). Se pesaron 5 g de bentonita y 0.6 g de la oxima de la ciclohexanona, se colocaron en el reactor y se irradió con microondas por periodos de 3 minutos hasta llegar al tiempo final de 30 minutos.

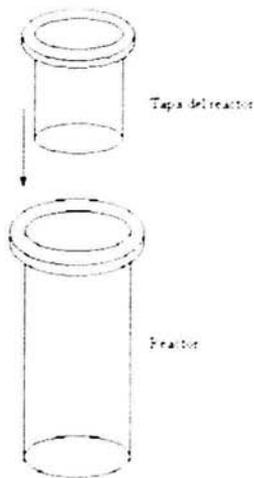


Figura 7 Reactor utilizado para realizar reacciones en microondas.

5.2. Infrarrojo.

Para llevar a cabo esta reacción se utilizó una lámpara de uso comercial con un foco de 250 W, 125 V, reóstato de 120 V de entrada, 50/60 Hz, 10 amperes, 1.4 KV, 0-120/140 V de salida. Se pesaron 5 g de bentonita y 0.6 g de la oxima de la ciclohexanona, se colocaron en un matraz de bola de 100 mL y éste se conectó a un refrigerante en posición de reflujo irradiando con la lámpara de infrarrojo (Figura 8).

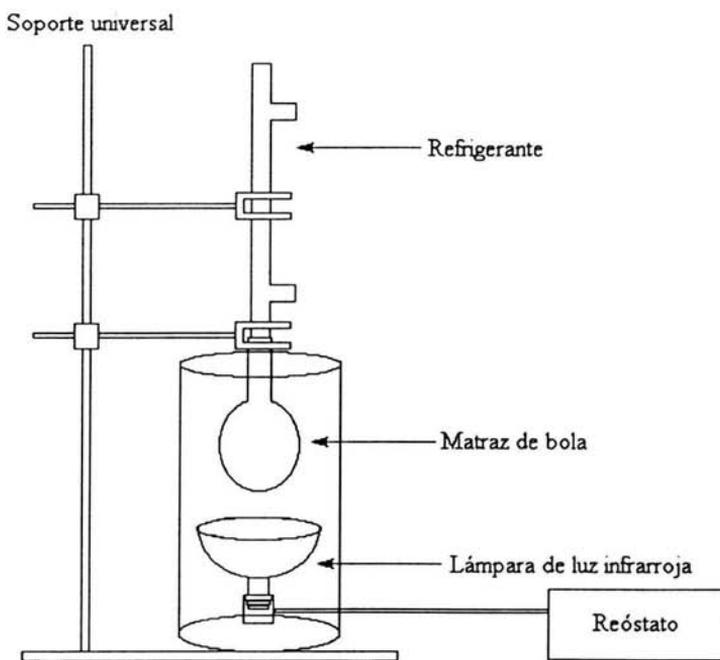


Figura 8 Montaje del diseño experimental para la reacción utilizando energía infrarroja.

5.3. Energía térmica.

Se utilizó una mantilla de calentamiento comercial acondicionada con cable de corriente y control de temperatura. Se pesaron 5 g de bentonita y 0.6 g de la oxima de la ciclohexanona, se colocaron en un matraz de bola de 100 mL y éste se conectó a un refrigerante en posición de reflujo sujetado con un soporte universal (Figura 9).

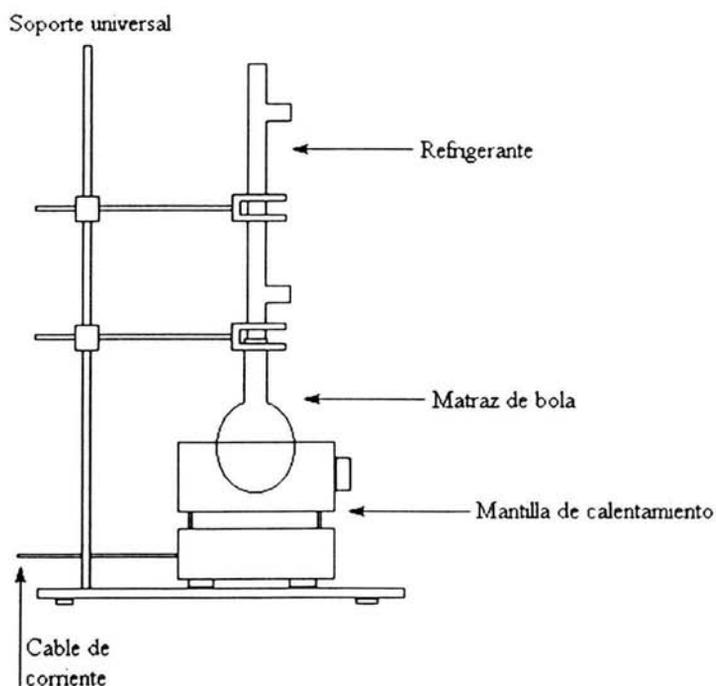


Figura 9 Montaje del diseño experimental para la reacción utilizando energía térmica.

La bentonita en todos los casos se utilizó previamente activada, secándola en una estufa por un tiempo de 3 horas a 100°C . Las mezclas de reacción se irradiaron por periodos de 3 minutos hasta completar un tiempo de 30 minutos con los diferentes tipos de energía (microondas, infrarrojo y térmica). Este tiempo de reacción se fijó de acuerdo a la literatura,⁴⁰ ya que se encontró un mayor rendimiento a 30 minutos de reacción, obteniendo que el tiempo óptimo que produce mayor rendimiento éste. Por esto, se realizaron todas las reacciones en este tiempo.

El curso de la reacción se determinó para los tres casos mediante cromatografía en capa fina usando cromatofolios de aluminio Alugram Sil G/UV254 de 0.54 mm de espesor, como fase estacionaria, una mezcla de hexano-acetato de etilo en una relación de 60:40 como fase móvil, vapores de yodo como revelador y luz UV.

En los tres casos la mezcla de reacción se extrajo con acetona, se filtró a gravedad, el filtrado fue concentrado en un rotavapor y se tomó una muestra e inyectó en un aparato de cromatografía de gases acoplado a masas para determinar los porcentajes de conversión.

Adicionalmente, se inyectaron las materias primas en el cromatógrafo de gases para conocer sus tiempos de retención y tomarlos como referencia y así determinar los productos en las mezclas de reacción.

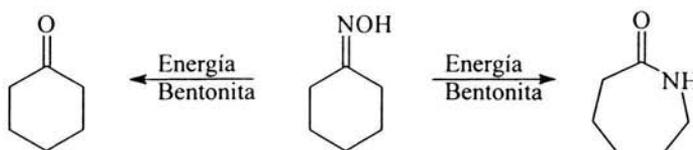
RESULTADOS

6. RESULTADOS.

Después de realizar las reacciones se realizó cromatografía de gases de las mismas para determinar hacia que lado de la reacción se veía favorecido el equilibrio.

La reacción analizada se muestra en el Esquema 12:

Esquema 12.



Como primer punto a realizar se obtuvo el tiempo de retención de las materias primas puras, el cual se presenta en la Tabla 7.

6.1 Resultados de la cromatografía de gases.

Tabla 7 . Tiempos de retención de las muestras de referencia.

Reactivo.	Tiempo de retención (min).
ϵ -caprolactama ^a	2.259
Ciclohexanona ^b	3.392
Oxima ^c	12.022

Lo anterior se muestra en los cromatogramas presentados en el apéndice al final de este trabajo.

- Cromatograma número 1.
- Cromatograma número 2.
- Cromatograma número 3.

Recordando que al realizar las tres reacciones, lo único que se varió fue el tipo de energía empleada, todas las demás condiciones fueron las mismas en todos los casos. De

acuerdo a la cromatografía de gases obtenida para cada reacción, se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 8.

Tabla 8. Resultados obtenidos de cada reacción.

Tipo de energía.	Producto identificado	Tiempo de retención.	% de conversión.
Infarroja.	ϵ -caprolactama	2.192	69.0148
	ciclohexanona	3.913	1.6062
	oxima	-----	-----
Microondas.	ϵ -caprolactama	2.183	65.8363
	ciclohexanona	4.558	3.3034
	oxima	11.893	3.4378
Térmica.	ϵ -caprolactama	2.211	29.3391
	ciclohexanona	3.915	2.6748
	oxima	-----	-----

En la Tabla anterior se muestran los productos identificados en cada reacción así como sus tiempos de retención y sus porcentajes de conversión de los mismos.

Para determinar si el tiempo de retención de cada producto identificado era el esperado para poder compararlo con los tiempos de referencia de las materias primas, se decidió tomar los tiempos más cercanos a los de referencia y aquellos en donde la concentración de los productos fuera más abundante.

Esto se puede observar en los resultados de los cromatogramas mostrados en el apéndice. Nótese que todas las reacciones se utilizaron en el cromatógrafo de gases a las mismas condiciones, como ya se mencionó anteriormente en la parte que se refiere a la metodología experimental.

Adicionalmente a la cromatografía de gases, se obtuvieron también los espectros de masas tanto de las materias primas como de los productos de reacción obtenidos al emplear cada tipo de energía. Los resultados son los siguientes:

6.2. Espectros de masas de las muestras de referencia.

Espectro No. 1. Espectro de masas de la oxima de la ciclohexanona.

m/z 114 (100) [M+1]⁺, m/z 113 (37.39) M⁺⁺, m/z 96 (57.39) [M+1-H₂O]⁺, m/z 70 (2.60) [C₃H₄NO]⁺, m/z 69 (4.34) [C₅H₉]⁺, m/z 67 (16.52) [69-H₂]⁺, m/z 54 (19.13) [C₃H₄N]⁺.

Espectro No. 2. Espectro de masas de la ε-caprolactama.

m/z 114 (100) [M+1]⁺, m/z 113 (68.03) M⁺⁺, m/z 96 (4.09) [M+1-H₂O]⁺, m/z 70 (1.63) [C₃H₄NO]⁺, m/z 56 (32.78) [C₄H₈]⁺⁺, m/z 55 (18.03) [C₃H₃O]⁺.

Espectro No. 3. Espectro de masas de la ciclohexanona.

m/z 99 (38.13) [M+1]⁺, m/z 98 (67.79) M⁺⁺, m/z 81 (45.76) [M+1-H₂O]⁺, m/z 79 (21.18) [C₆H₇]⁺, m/z 77 (5.93) [C₆H₅]⁺, m/z 65 (15.25) [C₅H₅]⁺, m/z 55 (100) [C₃H₃O]⁺.

6.3. Espectros de masas obtenidos de las mezclas de reacción al utilizar energía de microondas.

Espectro No. 4. Espectro de masas de la oxima de la ciclohexanona.

m/z 114 (100) [M+1]⁺, m/z 113 (38.65) M⁺⁺, m/z 96 (30.25) [M+1-H₂O]⁺, m/z 70 (2.52) [C₃H₄NO]⁺, m/z 69 (3.36) [C₅H₉]⁺, m/z 67 (8.40) [69-H₂]⁺, m/z 54 (9.24) [C₃H₄N]⁺.

Espectro No. 5. Espectro de masas de la ε-caprolactama.

m/z 114 (100) [M+1]⁺, m/z 113 (39.16) M⁺⁺, m/z 96 (30.83) [M+1-H₂O]⁺, m/z 70 (2.5) [C₃H₄NO]⁺, m/z 56 (4.16) [C₄H₈]⁺⁺, m/z 55 (8.33) [C₃H₃O]⁺.

6.4. Espectros de masas obtenidos de las mezclas de reacción al utilizar energía térmica.

Espectro No. 6. Espectro de masas de la ciclohexanona.

m/z 99 (42.73) [M+1]⁺, m/z 98 (56.41) M⁺⁺, m/z 81 (5.98) [M-OH]⁺, m/z 79 (5.12) [C₆H₇]⁺, m/z 55 (100) [C₃H₃O]⁺.

Espectro No. 7. Espectro de masas de la ϵ -caprolactama.

m/z 114 (10.43) $[M+1]^+$, m/z 113 (6.08) M^{+} , m/z 96 (5.21) $[M+1-H_2O]^+$, m/z 70 (6.08) $[C_3H_4NO]^+$, m/z 56 (67.82) $[C_4H_8]^{+}$, m/z 55 (100) $[C_3H_3O]^+$.

Espectro No. 8. Espectro de masas de la oxima de la ciclohexanona.

m/z 114 (7.56) $[M+1]^+$, m/z 113 (3.36) M^{+} , m/z 96 (5.88) $[M+1-H_2O]^+$, m/z 70 (7.56) $[C_3H_4NO]^+$, m/z 69 (13.44) $[C_5H_9]^+$, m/z 67 (37.81) $[69-H_2]^+$, m/z 55 (100) $[C_3H_3O]^+$, m/z 54 (13.44) $[C_3H_4N]^+$.

6.5. Espectros de masas obtenidos de las mezclas de reacción al utilizar energía infrarroja.

Espectro No. 9. Espectro de masas de la ciclohexanona.

m/z 99 (53.38) $[M+1]^+$, m/z 98 (77.96) M^{+} , m/z 81 (7.62) $[M-OH]^+$, m/z 79 (5.93) $[C_6H_7]^+$, m/z 55 (100) $[C_3H_3O]^+$.

Espectro No. 10. Espectro de masas de la ϵ -caprolactama.

m/z 114 (7.5) $[M+1]^+$, m/z 113 (2.5) M^{+} , m/z 96 (3.33) $[M+1-H_2O]^+$, m/z 70 (3.33) $[C_3H_4NO]^+$, m/z 56 (75) $[C_4H_8]^{+}$, m/z 55 (100) $[C_3H_3O]^+$.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

7. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

A continuación se presenta el análisis de resultados mostrados en la sección anterior.

7.1. Energía infrarroja.^d

Al utilizar este tipo de energía se puede observar claramente en el cromatograma que los productos obtenidos son los que pertenecen a la Transposición de Beckmann, que en este caso es el más abundante y la reacción de desoximación de la oxima de la ciclohexanona, en los datos que arroja el equipo se pueden observar otros productos los cuales deben de provenir de la descomposición de los productos principales ya que están en porcentajes de conversión muy bajos (poco cuantitativos) y sus tiempos de retención son muy similares a los de los productos identificados, para determinar los porcentajes de conversión de los productos obtenidos no se tomó en cuenta el área bajo la curva proveniente del disolvente, aunque el equipo ya daba directamente los porcentajes de conversión se decidió hacerlos nuevamente sin incluirlo a éste.

7.2. Energía de microondas.^c

En esta reacción se muestra que se encuentran presentes tanto el producto proveniente de la Transposición de Beckmann, siendo el producto más abundante, la desoximación de la oxima de la ciclohexanona, pero adicionalmente también se encuentra presenta la oxima de la ciclohexanona, también se puede observar la formación de otros productos formados, incluso de mayor porcentaje de conversión que el producto proveniente de la desoximación de la oxima de la ciclohexanona, que al igual que en el caso anterior se pueden deber a productos de descomposición de los productos identificados e inclusive a productos diferentes, los cuales no se logran identificar.

7.3. Energía térmica.^f

Es la forma de energía que presenta mayor número de productos no identificados, se puede apreciar que al igual que el caso de la energía infrarroja no se presentan evidencias de la existencia de la oxima de la ciclohexanona, dando también como producto más abundante el proveniente de la Transposición de Beckmann, como en el caso de la energía de microondas no se puede establecer que el producto de desoximación sea el segundo producto principal ya que hay otros no identificados que muestran mayor porcentaje de conversión.

- d. Cromatograma número 4.
- e. Cromatograma número 5.
- f. Cromatograma número 6.

A manera de resumen se puede establecer que los tres tipos de energía empleados dan una marcada tendencia hacia a la reacción de Transposición de Beckmann, ya que los porcentajes de conversión muestran que es el producto identificado que tiene los porcentajes más altos en las tres reacciones, a excepción de la reacción que utilizó energía térmica, ya que en los otros dos casos se presentan porcentajes de conversión por encima del 65%.

Analizando los resultados se puede establecer también que el mejor tipo de energía para llevar a cabo la reacción de Transposición de Beckmann (obtención de la ϵ -caprolactama) es el caso cuando se utiliza energía infrarroja, ya que es la que arroja los porcentajes de conversión más altos y que la energía menos adecuada para llevar a cabo esta reacción es cuando se emplea energía térmica ya que los rendimientos de conversión son los más bajos de los tres tipos de energía utilizados y presenta la formación de muchos subproductos de reacción, ya sea debido a la descomposición de los productos en el equipo de cromatografía de gases o ya sea bien a que puede ser el tipo de energía que presenta más productos de reacción.

Adicionalmente, para determinar las estructuras obtenidas en la parte experimental se utilizó la técnica de cromatografía de gases acoplada a masas, los espectros de masas se obtuvieron por medio de impacto electrónico (IE).

El cromatograma número 7 que se incluye en el apéndice corresponde a la oxima de la ciclohexanona, adicionalmente se obtuvo el espectro de masas para este compuesto (espectro 1) para comparar la fragmentación de este compuesto con los espectros obtenidos de las mezclas de reacción.

El cromatograma 8 corresponde a la ϵ -caprolactama, su espectro de masas corresponde al número 2 del apéndice.

Con lo que respecta al cromatograma 9 y espectro de masas 3, éstos corresponden a la ciclohexanona.

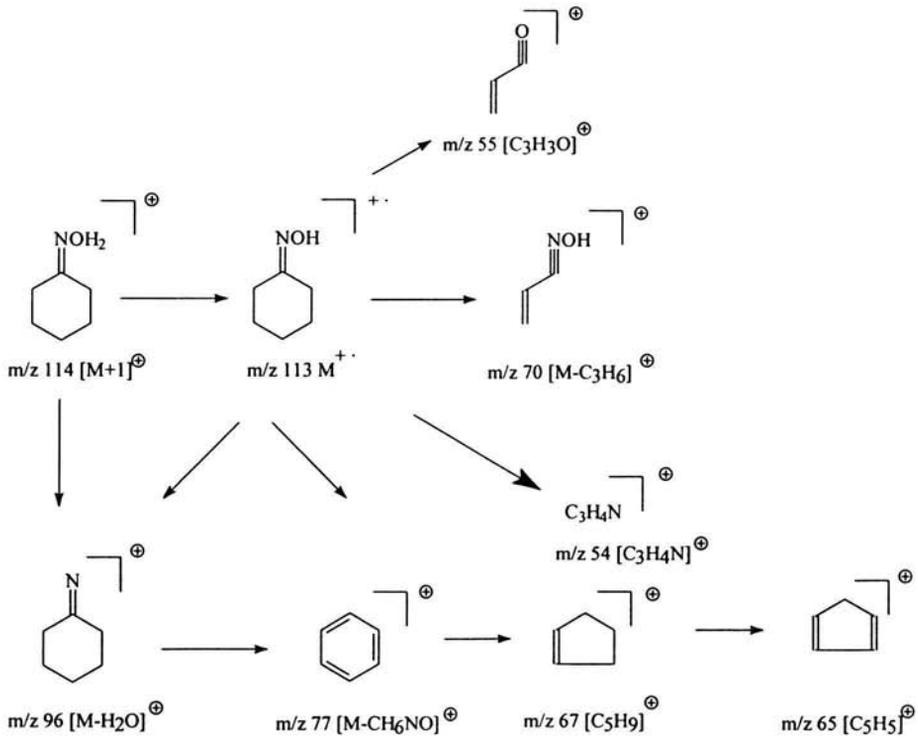
Al igual que en el caso anterior se corrieron primero las materias primas y después se compararon los resultados de las materias primas con los de las mezclas de reacción.

A continuación, se da una breve interpretación de los resultados obtenidos en los espectros de masas, presentando el ión molecular, el pico base y algunas otras estructuras que tienen una abundancia relativa alta o son características de estos sistemas.

En los Esquemas 13 a 15 se presentan los patrones de fragmentación propuestos de las materias primas, los productos de reacción al ser los mismos que las materias primas, es de esperarse que tengan patrones de fragmentación similares, por lo que solamente se esquematizan las materias primas; puede observarse en el apéndice que estos picos también aparecen en las mezclas de reacción.

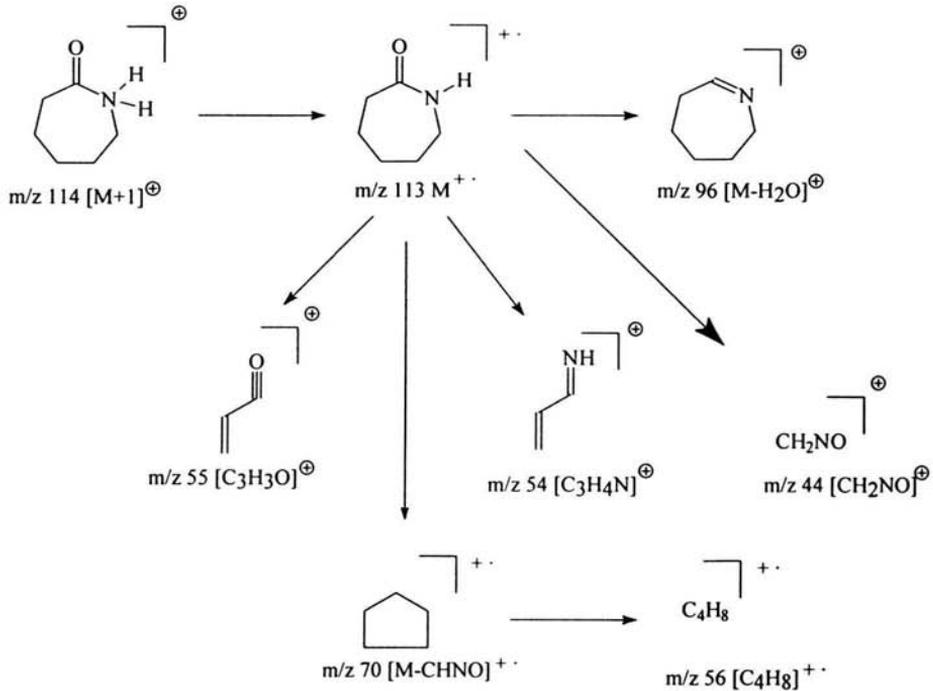
El espectro 1 corresponde a la oxima de la ciclohexanona se ven los siguientes picos con su respectiva relación masa/carga (m/z).

Esquema 13.



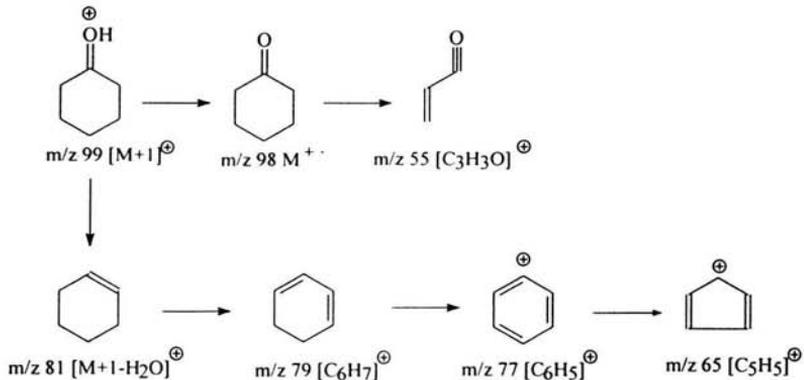
En el espectro 2 corresponde a la ϵ -caprolactama se ven los siguientes picos con su relación de masa/carga como se muestran en los siguientes esquemas.

Esquema 14.



El espectro 3 de la ciclohexanona y la mayoría de los espectros tienen como pico característico, el pico con relación m/z de 55, el cual es muy típico en cetonas cíclicas, casi en todos los casos es el pico base.

Esquema 15.



En los espectros de masas de las mezclas de reacción se aprecian los mismos picos que aparecen en las materias primas analizadas previamente.

CONCLUSIONES

8. CONCLUSIONES.

La metodología empleada permitió comprobar de una manera sencilla, económica y rápida, la generación de un compuesto heterocíclico (ϵ -caprolactama) que es de gran importancia a nivel industrial como precursor del Nylon-6.

Tomando en cuenta los resultados anteriores, se puede apreciar una competencia entre la regeneración del compuesto carbonílico y la reacción de transposición de Beckmann, siendo la segunda la más favorecida en todos los casos.

Además, al emplear cada tipo de energía se puede concluir que la mejor fuente de energía para llevar a cabo la reacción de Transposición de Beckmann es la de infrarrojo ya que se pudo observar un mayor porcentaje de conversión de la oxima de la ciclohexanona al producto de Transposición de Beckmann (ϵ -caprolactama), y la energía que presentó menor porcentaje de conversión es la energía térmica. Con esto, se puede establecer, que si se desea utilizar este proceso para obtener la ϵ -caprolactama a nivel cuantitativo, a nivel industrial o a nivel de laboratorio, las condiciones estudiadas en este trabajo son óptimas para llevar a cabo este proceso, ya que se pudo observar una repetibilidad en los resultados con lo cual se puede validar el método empleado.

También, con este trabajo se reafirma la utilización de una arcilla bentonítica de origen natural y nacional como catalizador, soporte y medio de reacción, ya que esta contribuye al rendimiento de la reacción.

Finalmente, la naturaleza del tipo de energía utilizado en las diferentes pruebas es crucial para el rendimiento de reacción, ya que cada tipo de energía presenta diferente capacidad de calentamiento de la mezcla de reacción y por ende, cada tipo de energía puede favorecer a un cierto producto.

REFERENCIAS

9. REFERENCIAS.

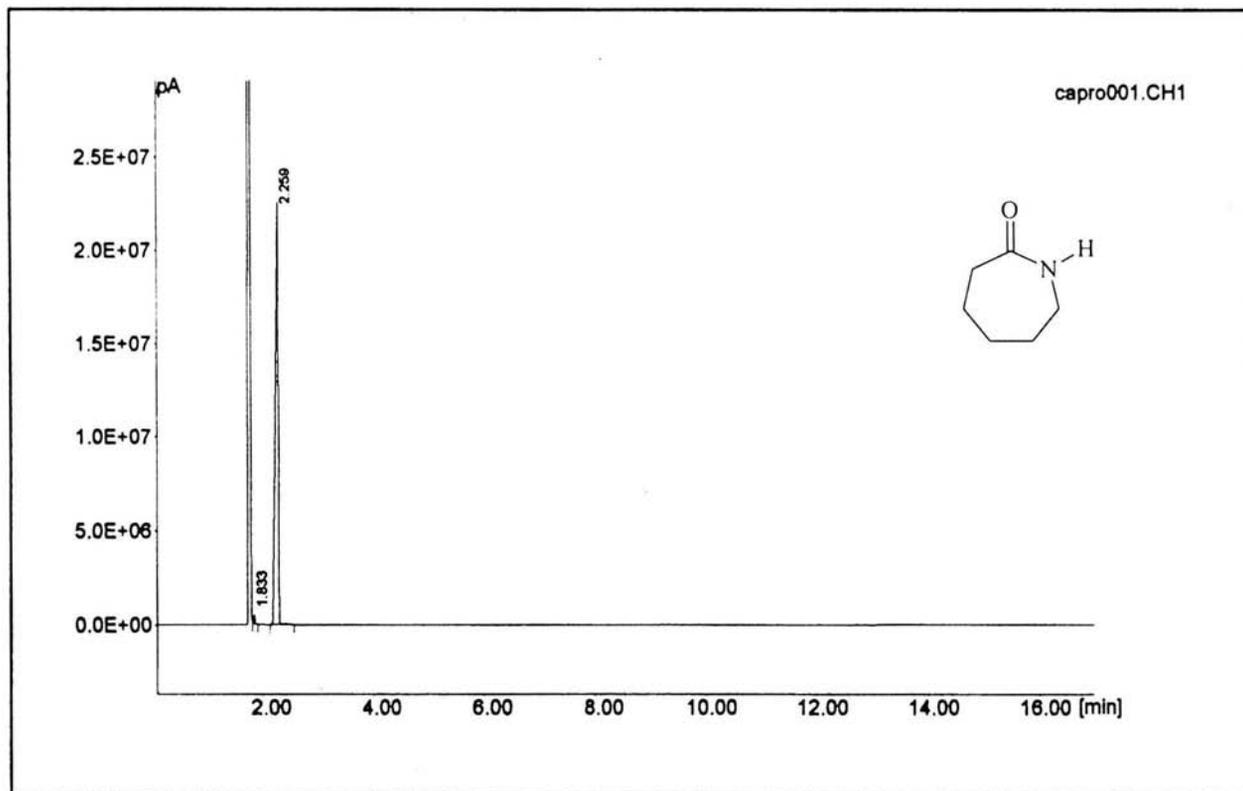
1. C. Álvarez A. Cano, V. Rivera; C. Marquez. *Synth. Commun.*, **1987**, 17, 279.
2. G. Penieres, J. Aceves A. Flores., G. Mendoza, O. García, C. Álvarez, *Heterocyclic Commun*; **1997**, 3, 507.
3. F. Delgado, H. Ríos, J. M. Aceves, G. Punieres, G. Arroyo, B. Velasco, R. Miranda. *Arkivoc.*, **2003**, xi, 118-131.
4. Hoelderich, W. F.; Haft, B. A. *Structure-Activity and selectivity relationships in heterogeneous catalysis*; Elsevier Publisher, Amsterdam, **1991**.
5. Adams, J. M. *Appl. Clay Sc.* **1987**, 2, 309. Labial, B., Villemin, D. *Synth. Commun.* **1989**, 19, 31. Lazlo, P.; May, A. *Helv. Chem. Acta* **1987**, 70, 577. Ghosh, S.; Bauld, N. L. *J. Catal.* **1985**, 95, 300.
6. R. Miranda, H. Ríos, F. Delgado, M. Castro, A. Cogordán, M. Salmón. *Applied Catalysis A: General* **244 (2003)** 217-233
7. R. E. Kirck and D. F. Orthmer, "Encyclopedia of Chemical Technology" Vol. 2, 4th Ed., John Wiley & Sons, New York, **1992**.
8. L. G. Berry, B. Manson and R. V. Dietrich, "Mineralogy: Concepts, Descriptions, Determinations", 2nd Ed., W. H. Freeman and Co., San Francisco, **1983**.
9. T. Pinnavaia, *Science*, 1983, 220, 365.
10. J. M. Dominguez, A. Montoya, L. de Pablo, L. A. Gómez and I. Schifter, *Rev. Inst. Mex. Petrol.*, **1991**, 23, 52.

11. Cornelis, P. Lazlo, Janssen *Chimica Acta Special Ed.*, **1992**, 21.
12. J. M. Thomas, *Angew. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 1963.
13. P. Lazlo, *Acc. Chem. Res.*, **1986**, 19, 21.
14. G. Penieres., “*Síntesis de compuestos heterocíclicos asistida por una arcilla bentonítica en ausencia de disolventes*”, Tesis Doctorado, Facultad de Química, **1999**.
15. Lathan. J. L. *Elementos de cinética de reacciones*. Editorial El Manual Moderno. México D. F., **1980**, págs. 100-111.
16. Logan. S. R. *Fundamentos de cinética química*. Editorial Addison Wesley. España. Madrid, **2000**, págs. 141-157.
17. Resnick *Física*, Vol. 2, Editorial CECSA, México D. F., **2000**, págs. 311-315
18. J. G. López, J. Palacios. Memorias del Simposium “*Aplicación de la energía de las microondas como medio de activación de las reacciones químicas*”. XXXVI Congreso Mexicano de Química, **2001**.
19. López Cortes J. G., “*Una síntesis rápida y económica de difenilmetanos, bifenilos y análogos respectivos*” Tesis Licenciatura. FES-C, UNAM, **1993**.
20. Sandoval Chávez C. I., “*Síntesis de Bisindoles en fase heterogénea empleando una arcilla bentonítica y energía de infrarrojo*” Tesis Licenciatura. FES-C, UNAM, **2004**.
21. Bodner G. M., Lyman H. Rickard, J. N. Spencer, “*Chemistry structure and dynamics*”. John Wiley & Sons, Inc., USA, **1996**.

22. Wilson, E. B., J.C. Decious and P. C. Croos, "*Molecular vibrations. theory of infrared and raman vibrational spectra*", Mc Graw-Hill, New York, 1995.
23. Conn G. K., D. G. Avery, "*Infrared methods. principles and applications*", Academic Press, New York, 1960.
24. Smith, R.A., F. E. Jones, R. P. Chascar, "*The detection and measurement of infrared radiation*", Oxford at the Clarendon Press, London, 1958.
25. Alvarado, J. G., "*Síntesis directa de nitrilos a partir de aldehidos y de amidas a partir de cetonas utilizando una bentonita mexicana*", Tesis de Licenciatura, Químico, FES-Cuautitlán, UNAM, Edo. de Méx., 1997.
26. Landa, M., "*Aplicación del método de irradiación infrarroja para la condensación en fase sólida entre el éster malónico y aldehidos aromáticos, utilizando una arcilla bentonítica como catalizador*".Tesis de Licenciatura, Químico, FES- Cuautitlán, UNAM, Edo. de Méx., 1993.
27. Daza A. G., "*Reacciones de condensación de Knövenagel entre la 2-cianocetamida y aldehidos aromáticos, catalizadas con una arcilla bentonítica en ausencia de disolventes*".Tesis de Licenciatura, Química, FES-Cuautitlán, UNAM, Edo. de Méx., 1996.
28. Castro M.A., "*Obtención de bencilidenmalonitrilos utilizando una arcilla bentonítica como catalizador e irradiación infrarroja como fuente de energía*".Tesis de Licenciatura, Química, FES- Cuautitlán, UNAM, Edo. de Méx., 1997.
29. G. Penieres, R. Miranda, J. García, J. M. Aceves, F. Delgado, *Heterocyclic Commun.*, 34, 6857, 1993.

30. Penierres, G., Miranda, R., García, J., Aceves, J.M., Delgado, F. *Heterocyclic Commún.*, 2, 401, 1996.
31. Beckmann, *Ber.*, 19, 988 (1886); 20, 1507 (1887).
32. Meisenheimer, *Ber.*, 54, 3206 (1921).
33. Brown, van Gulick, Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1094 (1955).
34. Smith, *Ber.*, 24, 4025 (1891)
35. von Auwers, Jordan, *Ber.*, 58, 26 (1925).
36. Kauffmann, *Ann.*, 344, 30 (1906).
37. Kenyon, Campbell, *J. Chem. Soc.*, 1946, 25.
38. Kenyon, Young, *J. Chem. Soc.*, 1941, 263.
39. MICHAEL, B. Smith, MARCH, Jerry. *March's Advanced Organic Chemistry Reaction, mechanisms, and structure*. 5ta. Edición, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & sons, Inc. 2001, United States of America.
40. Hugo Gerardo Canton Cazares, "Rehuso de una Bentonita en la preparación de ϵ -caprolactama", Tesis de Licenciatura, Ingeniería Química, FES-Cuautitlan. UNAM, 2001.

APÉNDICE



Cromatograma 1. ϵ -caprolactama.

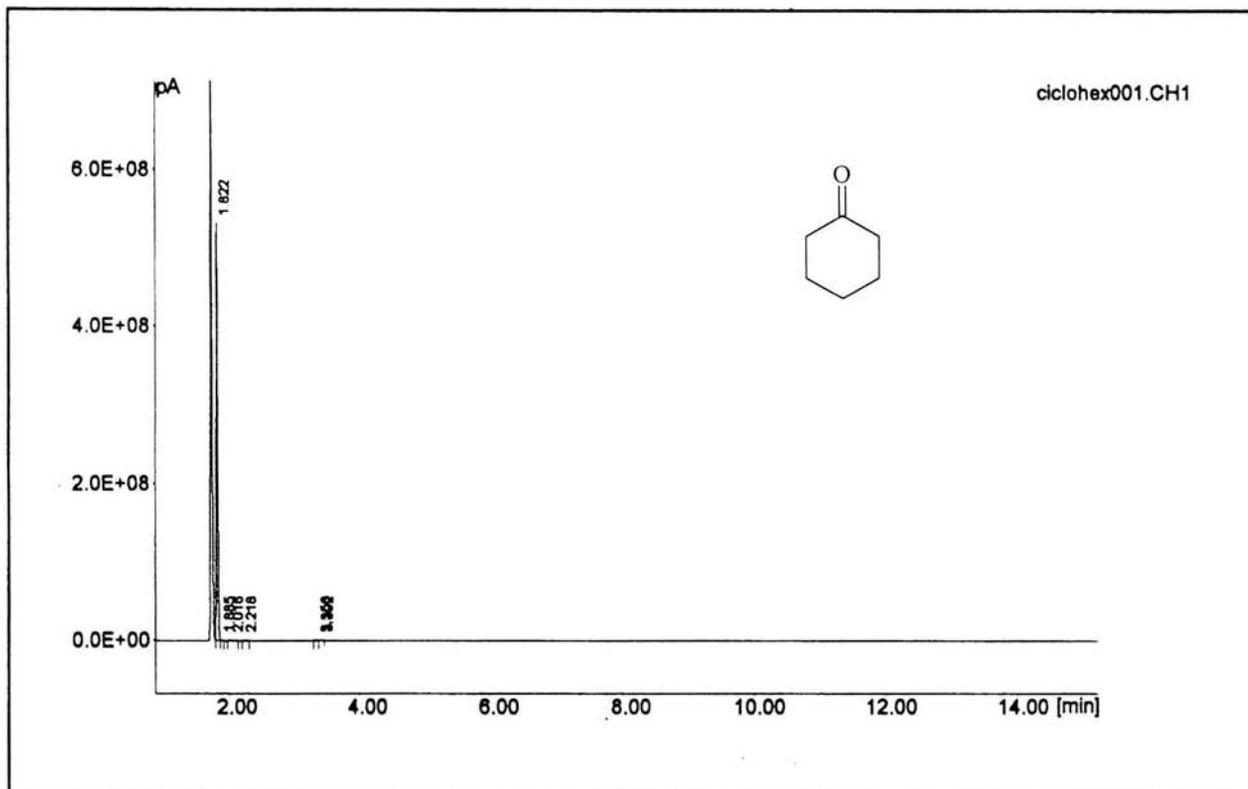
Archivo : capro001.CH1
Operador : CARMEN MARQUEZ
Grupo : CARMEN
Nombre del sistema : System 1
Información : 040521-LCJ-05
Fecha de inyección : 24-May-2004 12:05:44
Fecha : 24-May-2004 12:47:12

Tiempo de adquisición : 21.00 [mins]
Volumen de inyección = 1.0000
Dilución(%) = 100.000
Multiplicador = 1.000
Tubo # = 1

Método de Control : DIHIDROPIRIDINAS
Método de análisis :
Modo de Cálculo : % Área
Número de integraciones : 0
Fecha de última integración :

#	Nombre	Tr [min]	Área [pA*s]	%Área	%Altura
1		1.833	445118	0.625	2.101
2		2.259	70757913	99.375	97.899

Datos obtenidos de la cromatografía de gases de la ϵ -caprolactama.



Cromatograma 2. Ciclohexanona.

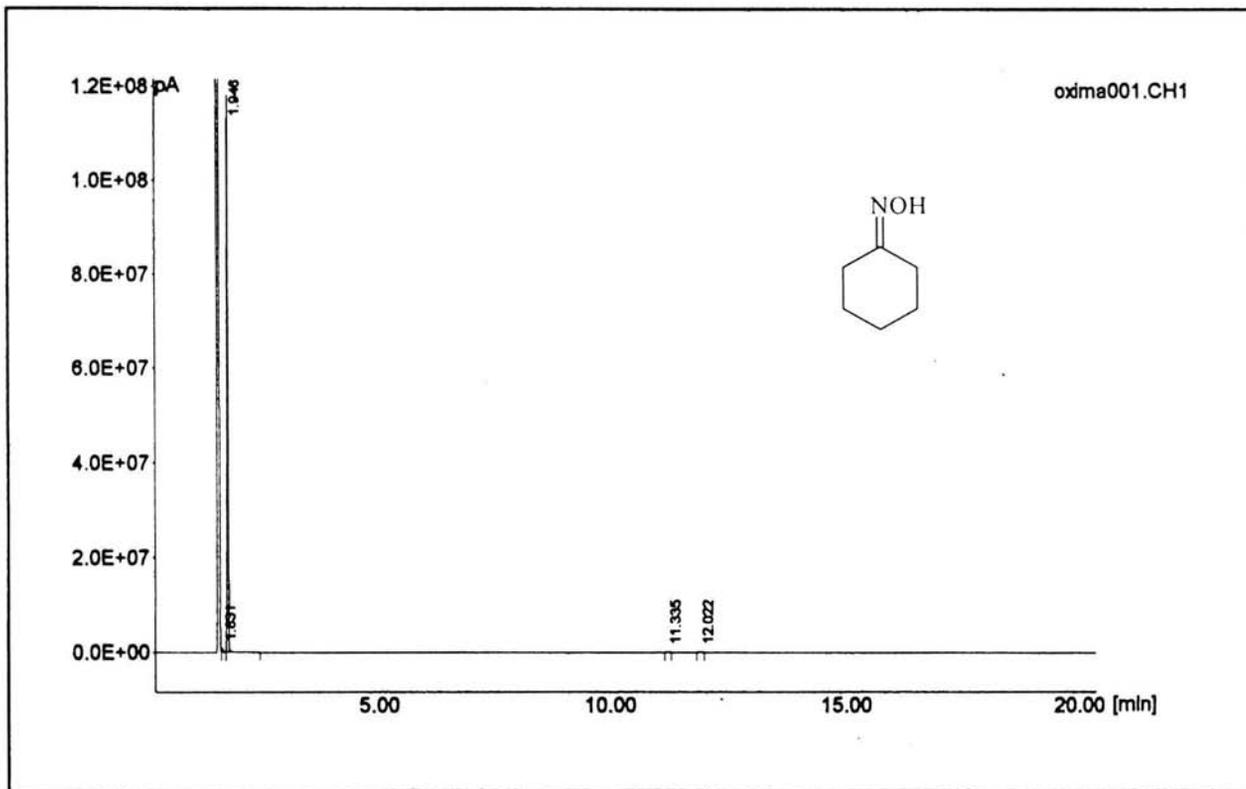
Archivo : ciclohex001.CH1
Operador : CARMEN MARQUEZ
Grupo : CARMEN
Nombre del sistema : System 1
Información : 040521-LCJ-03
Fecha de inyección : 24-May-2004 11:19:16
Fecha : 24-May-2004 12:50:06

Tiempo de adquisición : 21.00 [mins]
Volumen de inyección = 1.0000
Dilución(%) = 100.000
Multiplicador = 1.000
Tubo # = 1

Método de Control : DIHIDROPIRIDINAS
Método de análisis :
Modo de Cálculo : % Área
Número de integraciones : 0
Fecha de última integración :

#	Nombre	Tr [min]	Área [pA*s]	%Área	%Altura
1		1.822	590361192	99.740	99.778
2		1.885	413204	0.070	0.061
3		2.016	315773	0.053	0.034
4		2.218	141506	0.024	0.023
5		3.356	164626	0.028	0.024
6		3.392	505070	0.085	0.079

Datos obtenidos de la cromatografía de gases de la ciclohexanona.



Cromatograma 3. Oxima de la ciclohexanona.

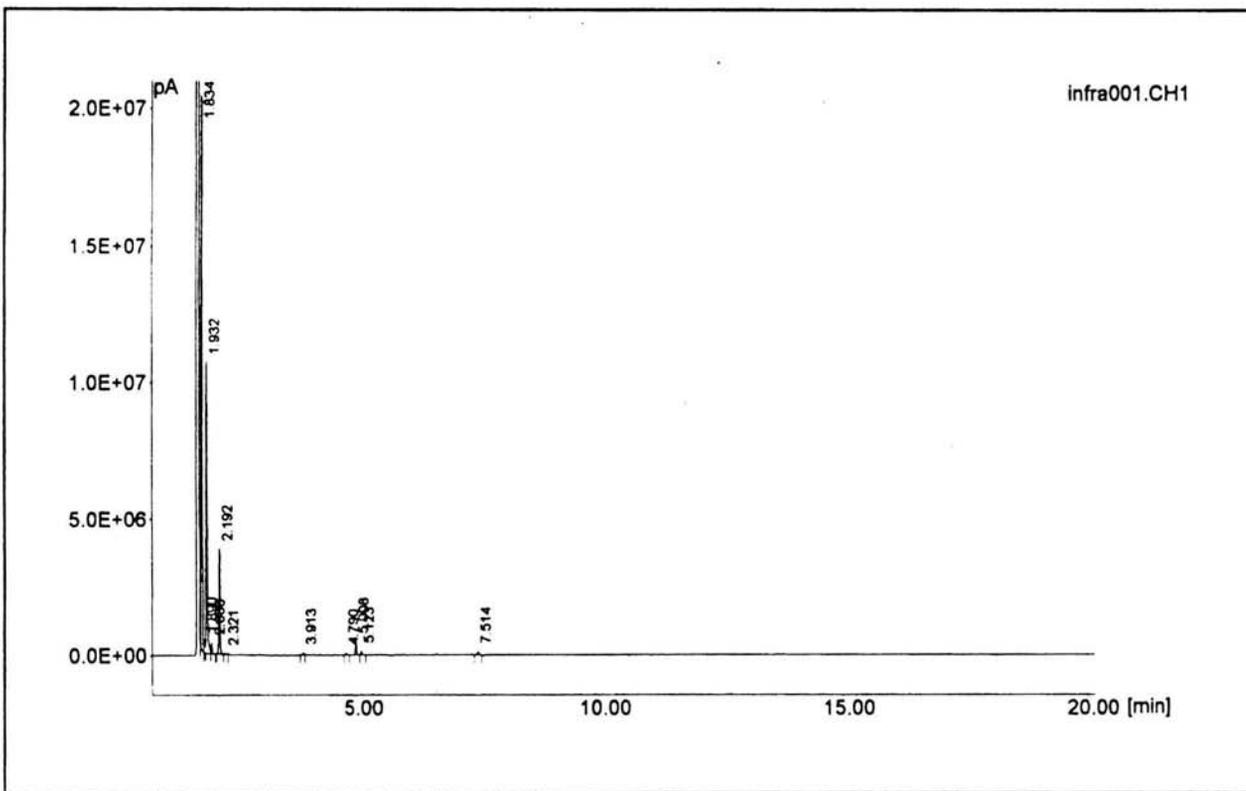
Archivo : ciclohex001.CH1
Operador : CARMEN MARQUEZ
Grupo : CARMEN
Nombre del sistema : System 1
Información : 040521-LCJ-03
Fecha de inyección : 24-May-2004 11:19:16
Fecha : 24-May-2004 12:50:06

Tiempo de adquisición : 21.00 [mins]
Volumen de inyección = 1.0000
Dilución(%) = 100.000
Multiplicador = 1.000
Tubo # = 1

Método de Control : DIHIDROPIRIDINAS
Método de análisis :
Modo de Cálculo : % Área
Número de integraciones : 0
Fecha de última integración :

#	Nombre	Tr [min]	Área [pA*s]	%Área	%Altura
1		1.822	590361192	99.740	99.778
2		1.885	413204	0.070	0.061
3		2.016	315773	0.053	0.034
4		2.218	141506	0.024	0.023
5		3.356	164626	0.028	0.024
6		3.392	505070	0.085	0.079

Datos obtenidos de la cromatografía de gases de la oxima de la ciclohexanona.



Cromatograma 4. Mezcla de reacción utilizando energía infrarroja.

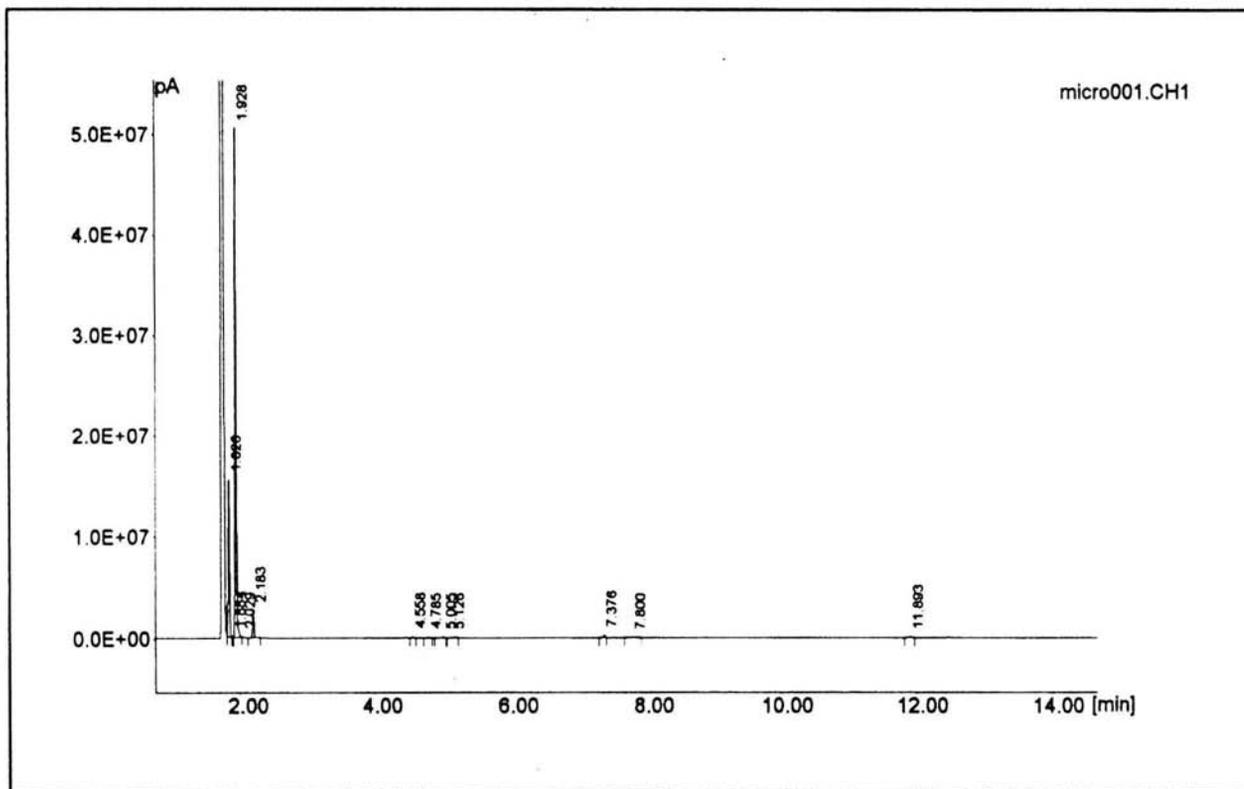
Archivo : infra001.CH1
Operador : CARMEN MARQUEZ
Grupo : CARMEN
Nombre del sistema : System 1
Información : 040521-LCJ-02
Fecha de inyección : 24-May-2004 10:23:42
Fecha : 24-May-2004 12:59:14

Tiempo de adquisición : 21.00 [mins]
Volumen de inyección = 1.0000
Dilución(%) = 100.000
Multiplicador = 1.000
Tubo # = 1

Método de Control : DIHIDROPIRIDINAS
Método de análisis :
Modo de Cálculo : % Área
Número de integraciones : 0
Fecha de última integración :

#	Nombre	Tr [min]	Área [pA*s]	%Área	%Altura
1		1.834	20512156	51.814	55.246
2		1.890	491864	1.242	1.243
3		1.932	11866371	29.975	29.215
4		2.038	464550	1.173	1.097
5		2.192	4636182	11.711	10.567
6		2.321	182604	0.461	0.107
7		3.913	107904	0.273	0.228
8		4.790	129692	0.328	0.192
9		5.008	790611	1.997	1.371
10		5.123	210386	0.531	0.386
11		7.514	195725	0.494	0.347

Datos obtenidos de la cromatografía de gases para la mezcla de reacción utilizando energía infrarroja.



Cromatograma 5. Mezcla de reacción utilizando energía de microondas.

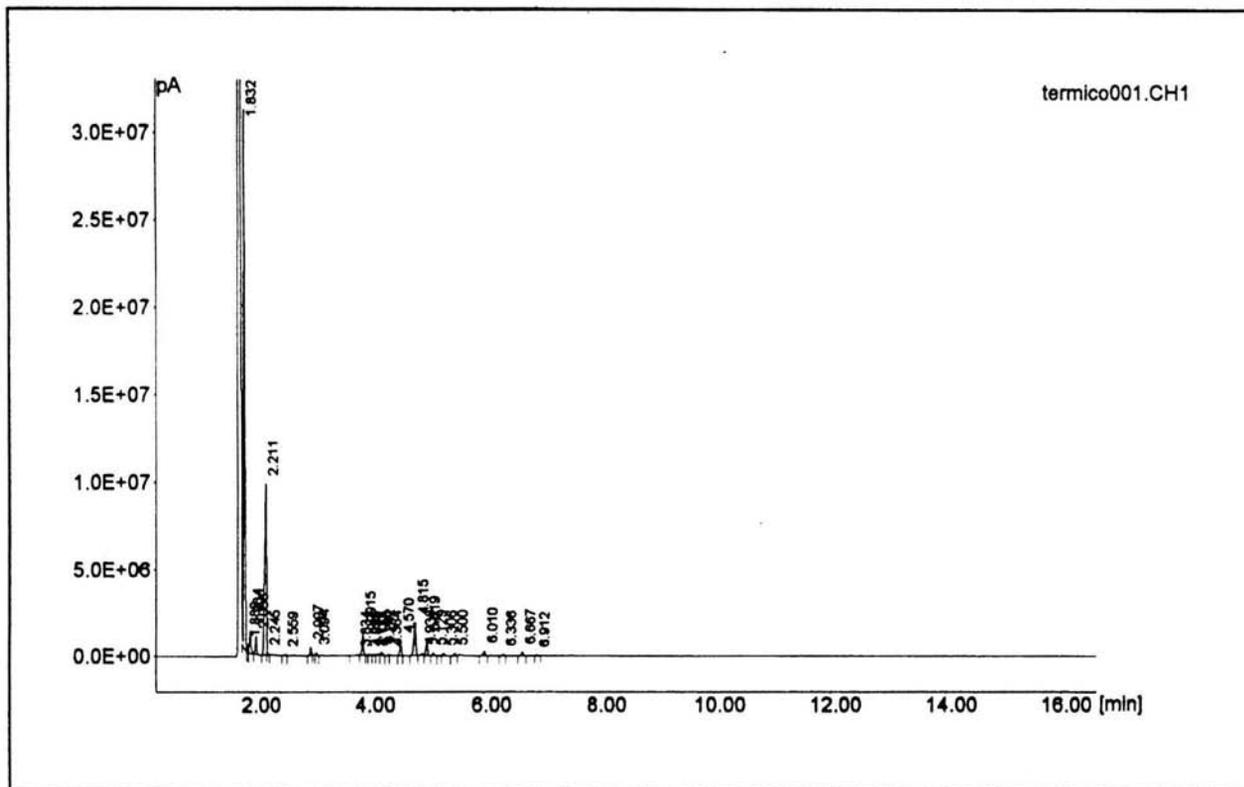
Archivo : micro001.CH1
Operador : CARMEN MARQUEZ
Grupo : CARMEN
Nombre del sistema : System 1
Información : 040521-LCJ-01
Fecha de inyección : 21-May-2004 18:27:02
Fecha : 24-May-2004 12:57:42

Tiempo de adquisición : 21.00 [mins]
Volumen de inyección = 1.0000
Dilución(%) = 100.000
Multiplicador = 1.000
Tubo # = 1

Método de Control : DIHIDROPIRIDINAS
Método de análisis :
Modo de Cálculo : % Área
Número de integraciones : 1
Fecha de última integración : 24-May-2004 11:13:28

#	Nombre	Tr [min]	Área [pA*s]	%Área	%Altura
1		1.826	15902304	21.838	21.888
2		1.884	175734	0.241	0.256
3		1.928	52153914	71.620	71.558
4		2.029	181221	0.249	0.157
5		2.183	3020583	4.148	3.775
6		4.558	151561	0.208	0.153
7		4.785	121126	0.166	0.117
8		5.005	156220	0.215	0.135
9		5.126	116896	0.161	0.074
10		7.376	370305	0.509	0.378
11		7.800	157562	0.216	0.043
12		11.893	157730	0.217	0.095
13		14.731	154813	0.213	1.372

Datos obtenidos de la cromatografía de gases para la mezcla de reacción utilizando energía de microondas.



Cromatograma 6. Mezcla de reacción utilizando energía térmica.

Archivo : termico001.CH1
 Operador : CARMEN MARQUEZ
 Grupo : CARMEN
 Nombre del sistema : System 1
 Información : 040521-LCJ-06
 Fecha de inyección : 24-May-2004 12:31:46
 Fecha : 24-May-2004 12:56:00

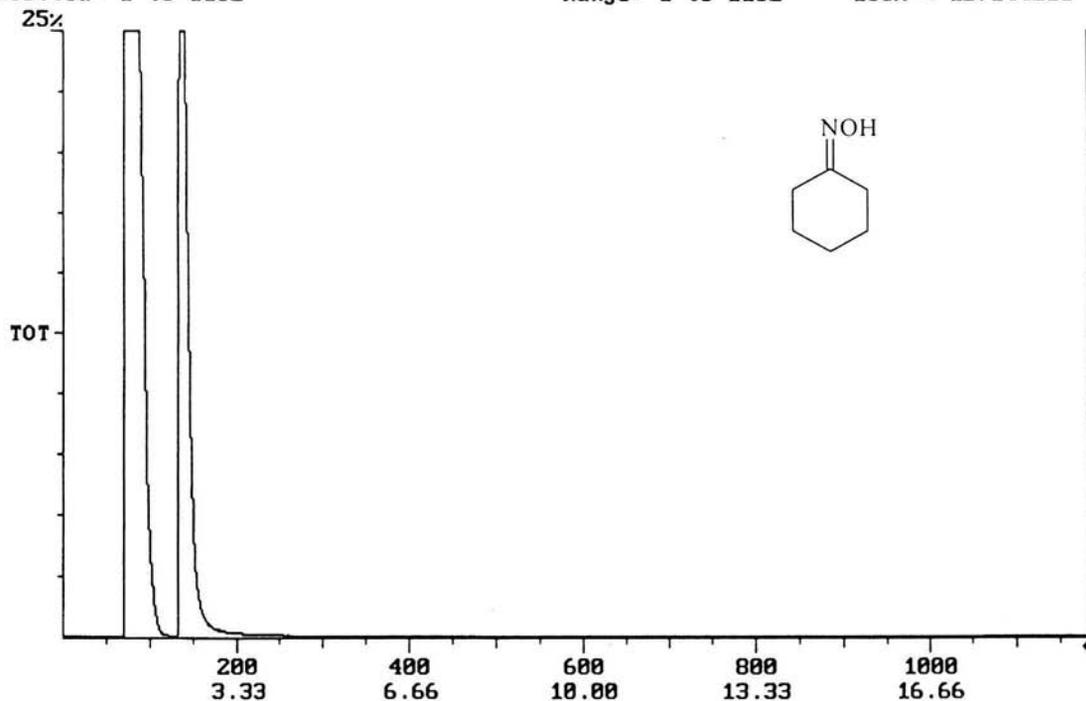
Tiempo de adquisición : 21.00 [mins]
 Volumen de inyección = 1.0000
 Dilución(%) = 100.000
 Multiplicador = 1.000
 Tubo # = 1

Método de Control : DIHIDROPIRIDINAS
 Método de análisis :
 Modo de Cálculo : % Área
 Número de integraciones : 0
 Fecha de última integración :

#	Nombre	Tr [min]	Área [pA*s]	%Área	%Altura
1		1.832	33875944	47.243	60.060
2		1.889	537512	0.750	0.977
3		1.934	1851590	2.582	2.480
4		2.038	1349170	1.882	2.071
5		2.211	20336821	28.362	19.237
6		2.245	155683	0.217	0.254
7		2.559	131744	0.184	0.137
8		2.997	669108	0.933	0.977
9		3.094	231277	0.323	0.338
10		3.834	259780	0.362	0.105
11		3.915	1854106	2.586	2.435
12		3.995	144892	0.202	0.112
13		4.033	204181	0.285	0.107
14		4.117	209156	0.292	0.149
15		4.183	229759	0.320	0.196
16		4.242	422441	0.589	0.369
17		4.364	161326	0.225	0.197
18		4.570	1310320	1.827	1.668
19		4.815	3796765	5.295	3.792
20		4.938	331380	0.462	0.302
21		5.019	1625633	2.267	1.901
22		5.129	270989	0.378	0.313
23		5.306	319959	0.446	0.273
24		5.500	270661	0.377	0.310
25		6.010	540175	0.753	0.526
26		6.336	156010	0.218	0.187
27		6.667	358353	0.500	0.432
28		6.912	100768	0.141	0.096

Datos obtenidos de la cromatografía de gases para la mezcla de reacción utilizando energía térmica.

Chromatogram Plot C:\SATURN\DATA\OXIMA Date: 05/12/04 16:44:23
Comment: 2-CLAVE OXIMA PM 113
Scan: 1182 Seg: 1 Group: 0 Retention: 19.69 RIC: 16314 Masses: 45-115
Plotted: 1 to 1182 Range: 1 to 1182 100% = 127144211



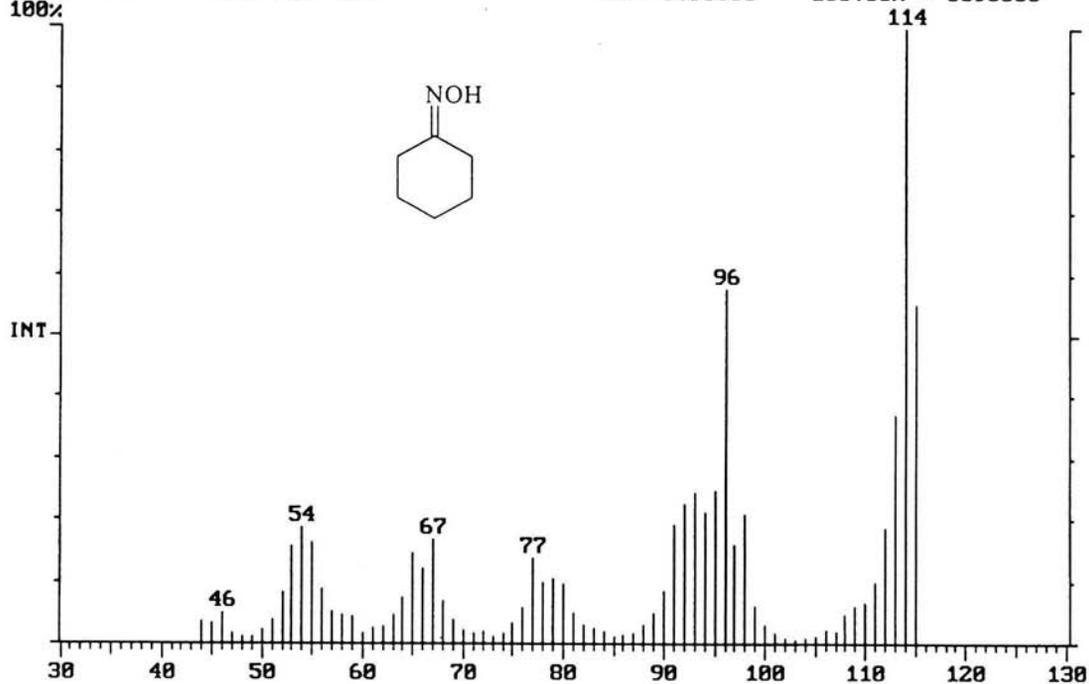
Cromatograma 7. Oxima de la ciclohexanona.

Integration Report Quan File: OXIMA Cali File: Entries: 4
 Comment: 2-CLAVE OXIMA PM 113
 Sorted via: Entry Number ↑ IS Factor: 1.000 Mult: 1.000 Div: 1.000

No	Name of Compound	R Time	Scan#	Mode	Peak Area	Pk Height
1	?	1.28	72	Auto	449,442,653	125,318,065
2	?	1.28	77	Auto	1134,829,123	127,109,679
3	?	1.41	85	Auto	394,461,613	49,518,064
4	?	2.21	133	Auto	520,170,227	48,607,671

Datos obtenidos de la cromatografía de gases-masas para la oxima de la ciclohexanona.

Spectrum Plot C:\SATURN\DATA\OXIMA Date: 05/12/04 16:44:23
Comment: 2-CLAVE OXIMA PM 113
Scan: 133 Seg: 1 Group: 0 Retention: 2.21 BIC: 48657886 Masses: 44-115
Pks: 72 Base Pk: 114 Int: 6698660 100.00% = 6698660
100%



Espectro I. E. M. de la oxima de la ciclohexanona.

Chromatogram Plot

C:\SATURN\DATA\CAPRO

Date: 05/12/04 15:43:50

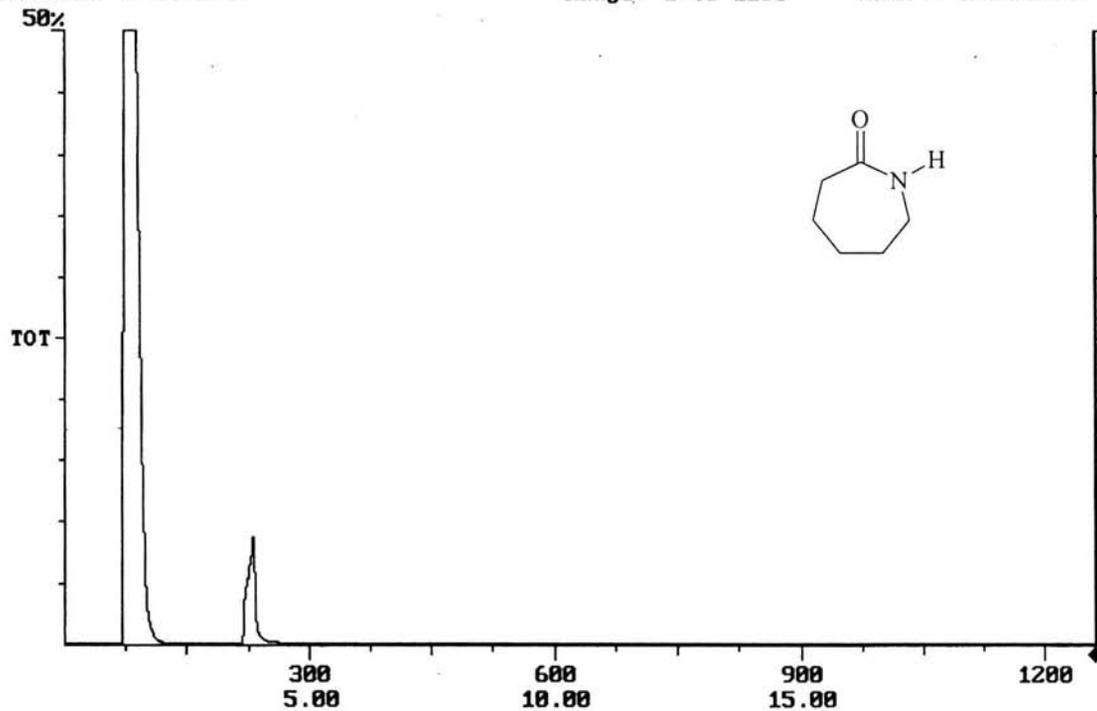
Comment: PM 113

Scan: 1260 Seg: 1 Group: 0 Retention: 20.99, RIE: 22067 Masses: 45-115

Plotted: 1 to 2000

Range: 1 to 1260

100% = 424488464



Cromatograma 8. ε-caprolactama.

Integration Report Quan File: CAPRO Cali File: Entries: 4
 Comment: PM 113
 Sorted via: Entry Number ↑ IS Factor: 1.000 Mult: 1.000 Div: 1.000

No	Name of Compound	R Time	Scan#	Mode	Peak Area	Pk Height
1	?	1.23	74	Auto	2005,187,120	402,270,930
2	?	1.28	77	Auto	1185,536,730	400,621,141
3	?	1.35	81	Auto	454,656,037	424,416,749
4	?	3.85	231	Auto	452,385,439	37,113,530

Datos obtenidos de la cromatografía de gases-masas para la ϵ -caprolactama.

Spectrum Plot

C:\SATURN\DATA\CAPRO

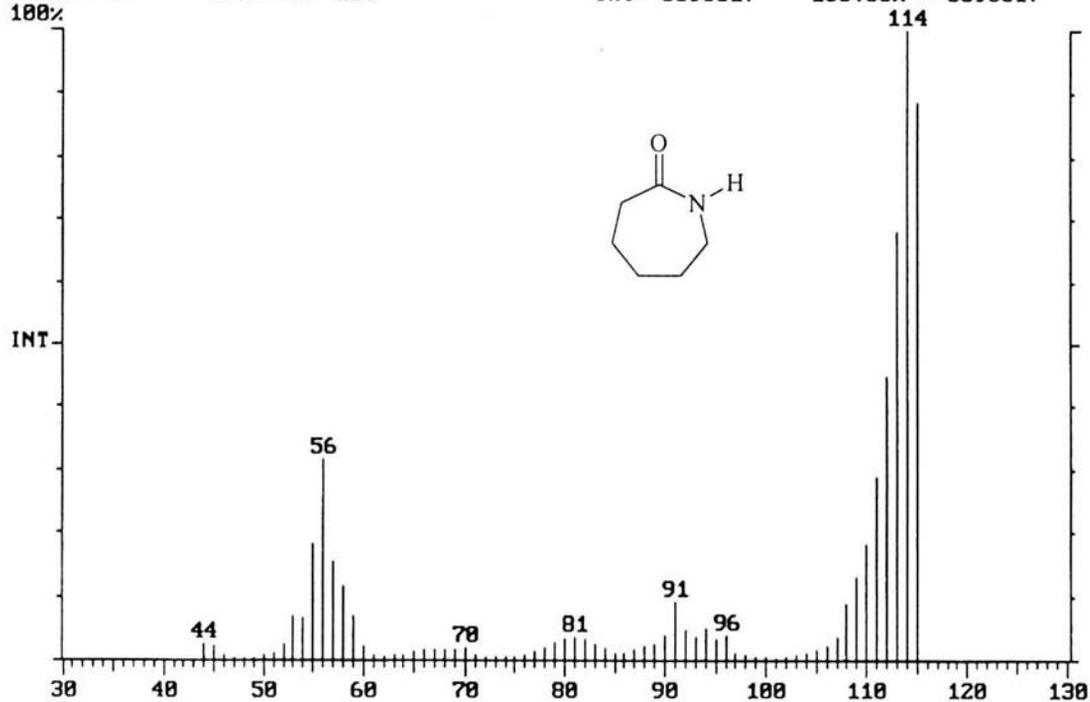
Date: 05/12/04 15:43:50

Comment: PM 113

Scan: 231 Seg: 1 Group: 0 Retention: 3.85 RIC: 37092581 Masses: 44-115

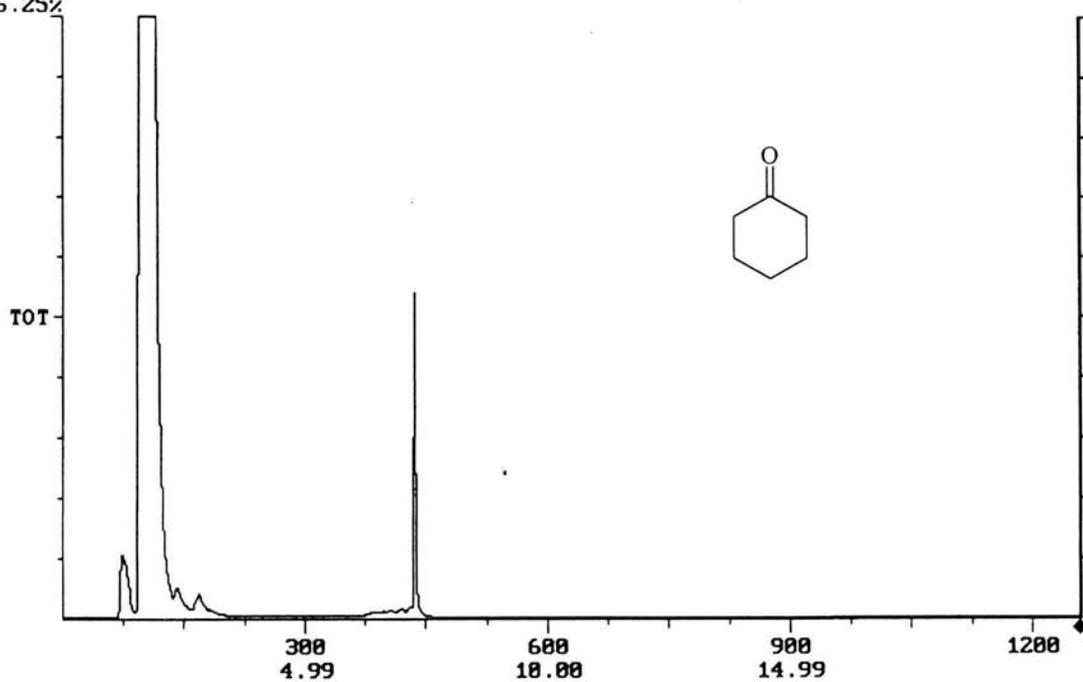
Pks: 72 Base Pk: 114 Int: 6590617 100.00% = 6590617

100%



Espectro 2. E. M. de la ϵ -caprolactama.

Chromatogram Plot C:\SATURN\DATA\CICLOHEX Date: 05/12/04 17:09:41
Comment: 3- CLAVE CICLOHEX PM 98
Scan: 1259 Seg: 1 Group: 0 Retention: 20.98 RIC: 14786 Masses: 45-100
Plotted: 1 to 2000 Range: 1 to 1259 100% = 524003517
6.25%



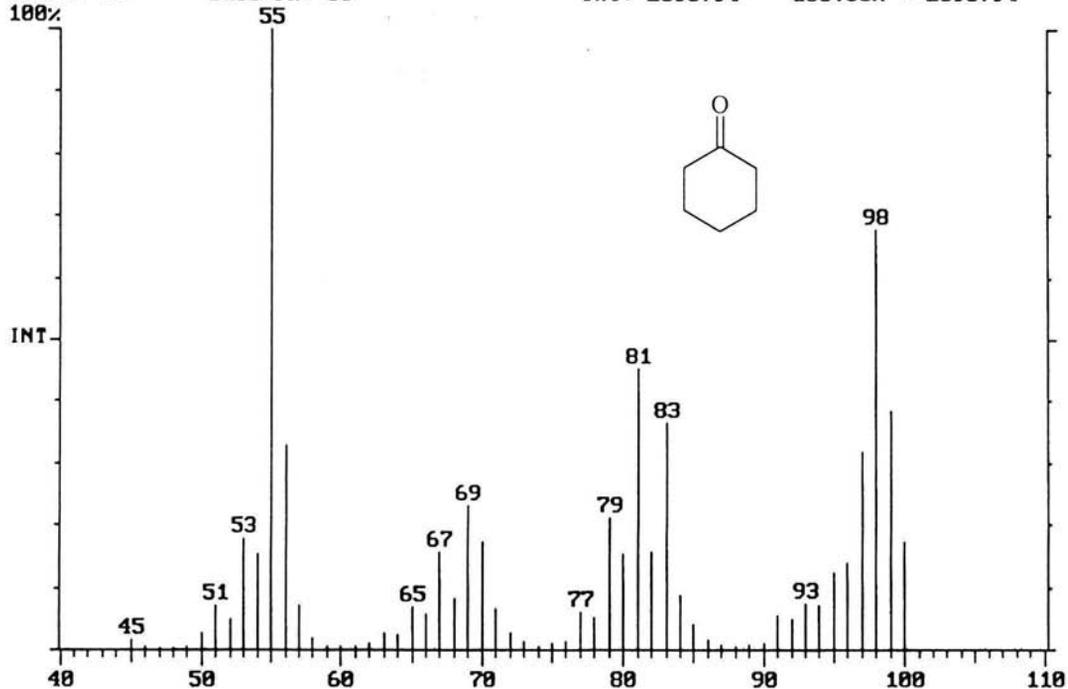
Cromatograma 9. Ciclohexanona.

Integration Report Quan File: CICLOHEX Cali File: Entries: 5
 Comment: 3- CLAVE CICLOHEX PM 98
 Sorted via: Entry Number ↑ IS Factor: 1.000 Mult: 1.000 Div: 1.000

No	Name of Compound	R Time	Scan#	Mode	Peak Area	Pk Height
1	?	1.54	93	Auto	1392,765,112	446,565,037
2	?	1.61	97	Auto	737,126,807	262,474,382
3	?	1.65	99	Auto	1018,612,563	258,497,051
4	?	1.75	105	Auto	-880506349	523,721,440
5	?	7.26	436	Auto	28,513,223	17,072,710

Datos obtenidos de la cromatografía de gases-masas para la ciclohexanona.

Spectrum Plot C:\SATURN\DATA\CICLOHEX Date: 05/12/04 17:09:41
Comment: 3- CLAVE CICLOHEX PM 98
Scan: 436 Seg: 1 Group: 0 Retention: 7.26 RIC: 17671464 Masses: 45-100
Pks: 56 Base Pk: 55 Int: 2695794 100.00% = 2695794
100%



Espectro 2. E. M. de la ciclohexanona.

Chromatogram Plot

C:\SATURN\DATA\MICRO

Date: 05/12/04 18:02:43

Comment: 4- CLAVE MICRO

Scan: 1260 Seg: 1

Group: 0

Retention: 20.99

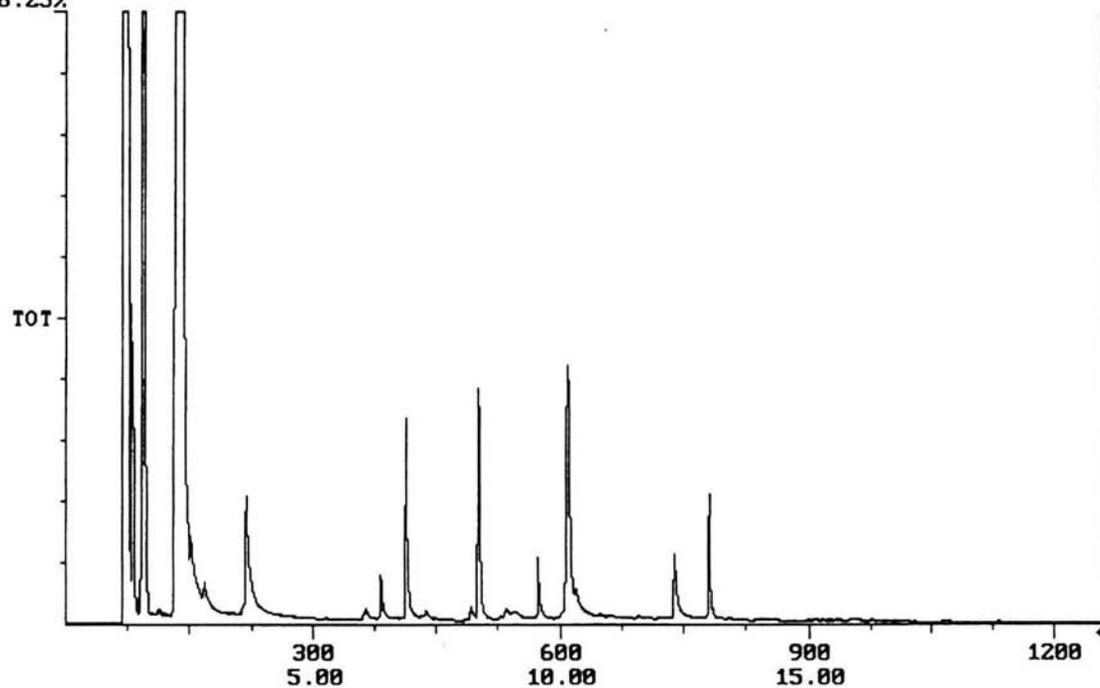
Masses: 45-115

Plotted: 1 to 2000

Range: 1 to 1260

100% = 384179381

6.25%



Cromatograma 10. Mezcla de reacción utilizando microondas.

Integration Report Quan File: MICRO Cali File: Entries: 8
 Comment: 4- CLAVE MICRO
 Sorted via: Entry Number ↑ IS Factor: 1.000 Mult: 1.000 Div: 1.000

No	Name of Compound	R Time	Scan#	Mode	Peak Area	Pk Height
1	?	1.21	73	Auto	1602,230,266	384,187,356
2	?	1.31	79	Auto	45,864,778	12,580,964
3	?	1.55	93	Auto	472,918,571	181,757,527
4	?	2.35	141	Auto	1380,575,861	190,204,560
5	?	6.88	413	Auto	19,008,612	7,839,837
6	?	8.34	501	Auto	28,439,130	8,979,508
7	?	10.16	610	Auto	52,621,720	9,944,438
8	?	13.01	781	Auto	11,223,132	4,899,965

Datos obtenidos de la cromatografía de gases-masas para la mezcla de reacción utilizando energía de microondas.

Spectrum Plot

C:\SATURN\DATA\MICRO

Date: 05/12/04 18:02:43

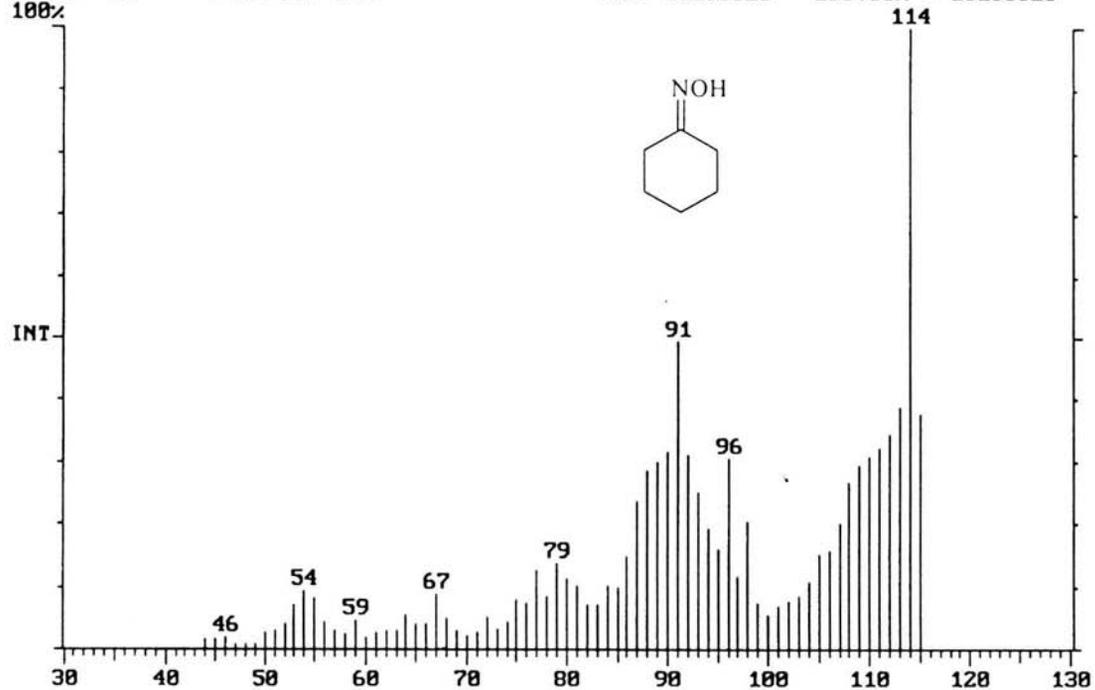
Comment: 4- CLAVE MICRO

Scan: 142 Seg: 1 Group: 0 Retention: 2.36 RIC: 98390083 Masses: 44-115

Pks: 72 Base Pk: 114

Int: 10100323 100.00% = 10100323

100%



Espectro 4. E. M. para la oxima de la ciclohexanona utilizando energía de microondas.

Spectrum Plot

C:\SATURN\DATA\MICRO

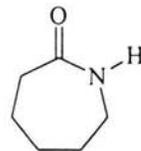
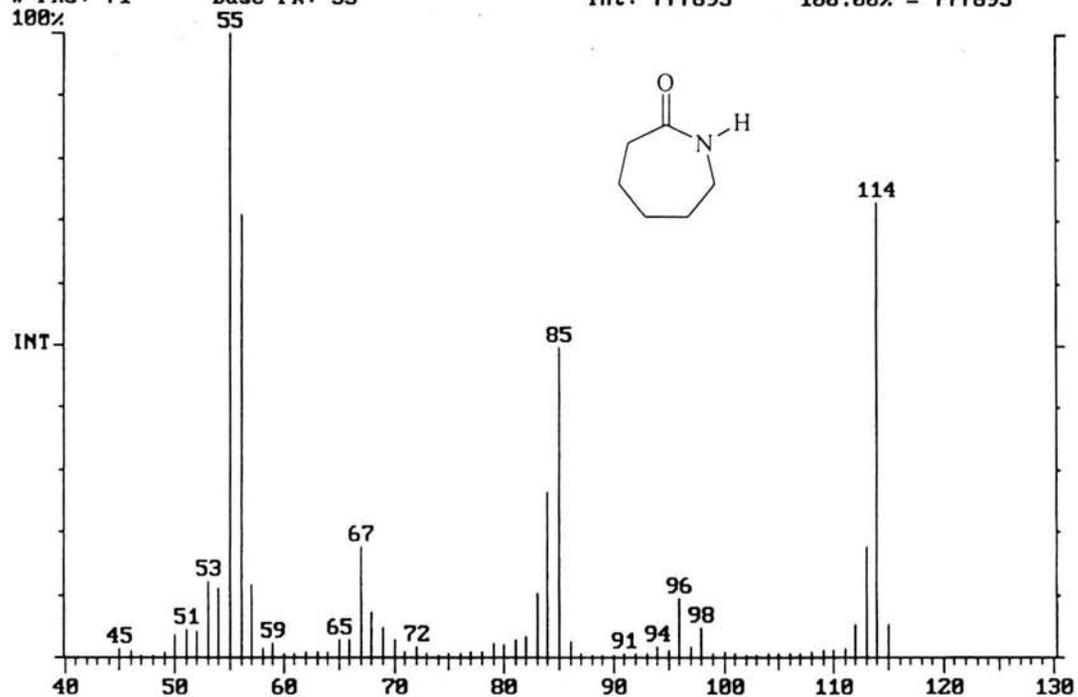
Date: 05/12/04 18:02:43

Comment: 4- CLAVE MICRO

Scan: 228 Seg: 1 Group: 0 Retention: 3.66 RIC: 3841228 Masses: 45-115

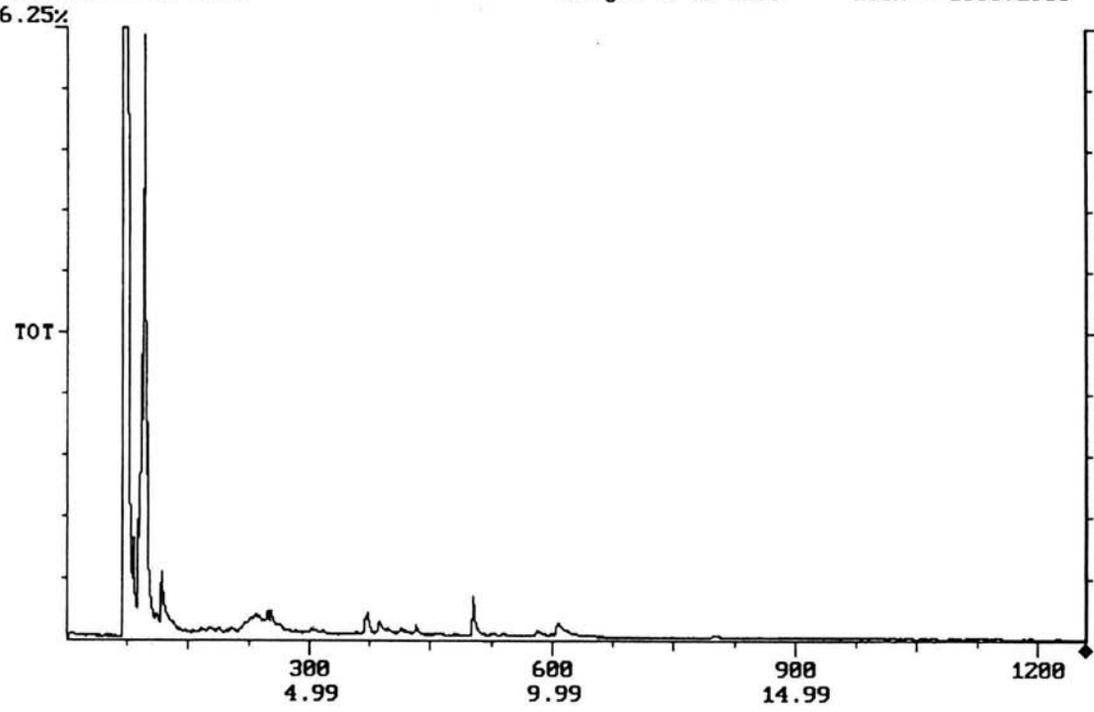
Pks: 71 Base Pk: 55

Int: 777695 100.00% = 777695



Spectro 5. E. M. para la ϵ -caprolactama utilizando energía de microondas.

Chromatogram Plot C:\SATURN\DATA\JEUR Date: 04/16/04 12:30:47
Comment: JEUR
Scan: 1259 Seg: 1 Group: 0 Retention: 20.98 RIC: 23143 Masses: 45-115
Plotted: 1 to 1259 Range: 1 to 1259 100% = 130672938



Cromatograma 11. Mezcla de reacción utilizando energía térmica.

Integration Report Quan File: JEUR Cali File: Entries: 25
 Comment: JEUR
 Sorted via: Entry Number ↑ IS Factor: 1.000 Mult: 1.000 Div: 1.000

No	Name of Compound	R Time	Scan#	Mode	Peak Area	Pk Height
1	?	1.16	70	Auto	435,837,603	114,416,860
2	?	1.21	73	Auto	366,567,640	130,658,612
3	?	1.53	92	Auto	5,800,570	2,467,395
4	?	1.58	95	Auto	17,902,205	6,805,524
5	?	1.65	99	Auto	-1570952	1,623,445
6	?	1.16	70	Auto	435,837,603	114,416,860
7	?	1.21	73	Auto	366,567,640	130,658,612
8	?	1.53	92	Auto	5,800,570	2,467,395
9	?	1.58	95	Auto	17,902,205	6,805,524
10	?	1.65	99	Auto	-1570952	1,623,445
11	?	1.16	70	Auto	435,837,603	114,416,860
12	?	1.21	73	Auto	366,567,640	130,658,612
13	?	1.53	92	Auto	5,800,570	2,467,395
14	?	1.58	95	Auto	17,902,205	6,805,524
15	?	1.65	99	Auto	-1570952	1,623,445
16	?	1.16	70	Auto	435,837,603	114,416,860
17	?	1.21	73	Auto	366,567,640	130,658,612
18	?	1.53	92	Auto	5,800,570	2,467,395
19	?	1.58	95	Auto	17,902,205	6,805,524
20	?	1.65	99	Auto	-1570952	1,623,445
21	?	1.16	70	Auto	435,837,603	114,416,860
22	?	1.21	73	Auto	366,567,640	130,658,612
23	?	1.53	92	Auto	5,800,570	2,467,395
24	?	1.58	95	Auto	17,902,205	6,805,524
25	?	1.65	99	Auto	-1570952	1,623,445

Datos obtenidos de la cromatografía de gases-masas para la mezcla de reacción utilizando energía térmica.

Spectrum Plot

C:\SATURN\DATA\JEVR

Date: 04/16/04 12:30:47

Comment: JEVR

Scan: 95

Seg: 1

Group: 0

Retention: 1.58

RIC: 0091241

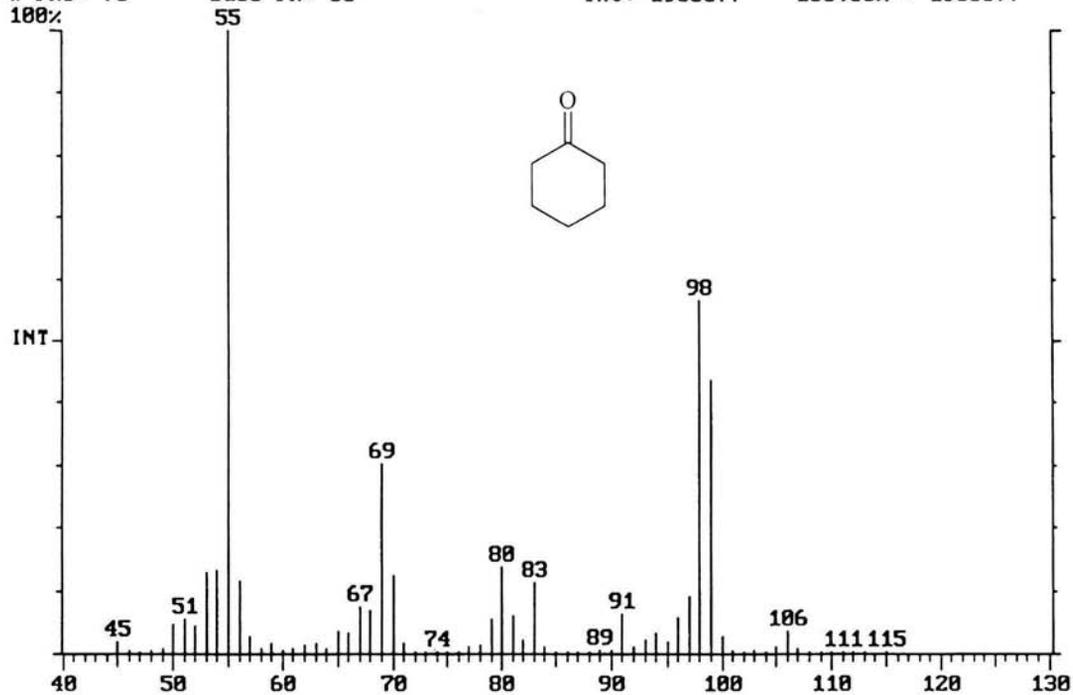
Masses: 45-115

Pks: 70

Base Pk: 55

Int: 1965877

100.00% = 1965877



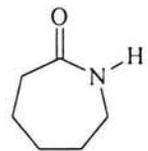
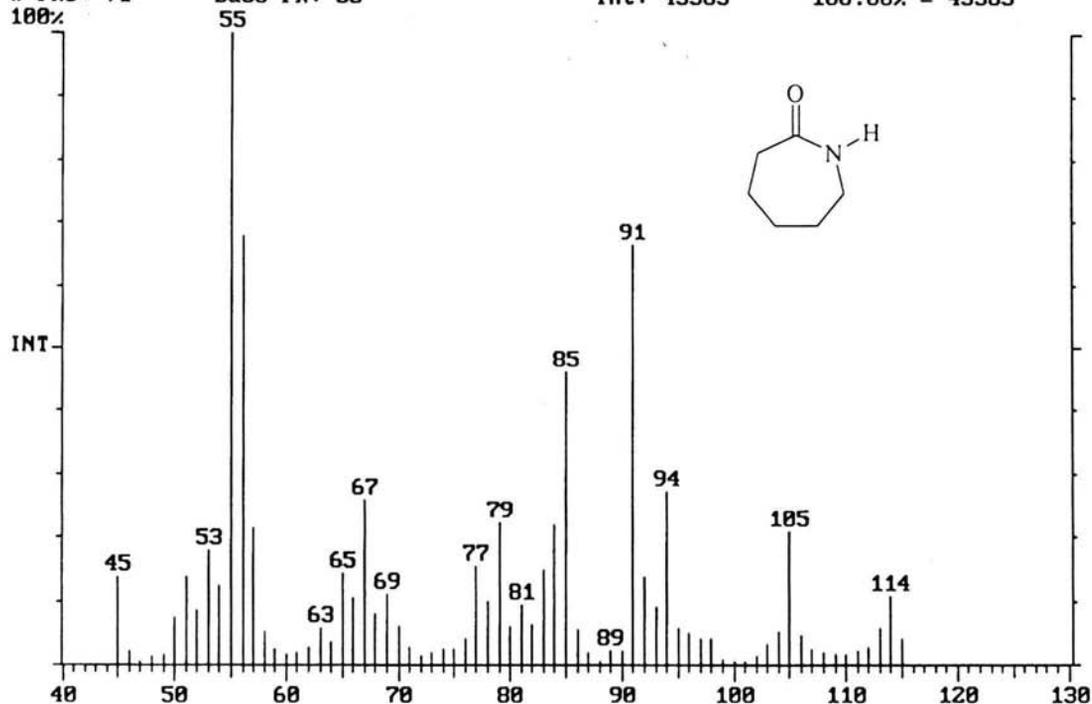
Espectro 6. E. M. para la ciclohexanona utilizando energía de térmica.

Spectrum Plot
Comment: JEVR

C:\SATURN\DATA\JEVR

Date: 04/16/84 12:30:47

Scan: 235 Seg: 1 Group: 0 Retention: 3.91 RIC: 338766 Masses: 45-115
Pks: 71 Base Pk: 55 Int: 45383 100.00% = 45383



Espectro 7. E. M. para la ϵ -caprolactama utilizando energía de térmica.

Spectrum Plot

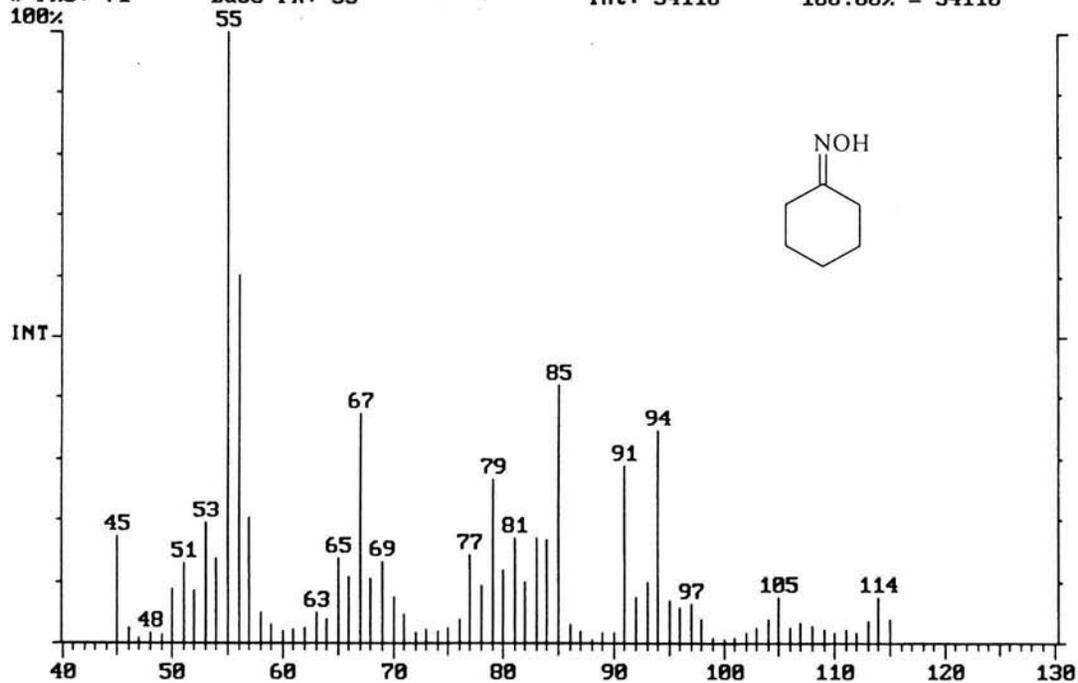
C:\SATURN\DATA\JEUR

Date: 04/16/04 12:38:47

Comment: JEUR

Scan: 251 Seg: 1 Group: 0 Retention: 4.18 RIC: 244998 Masses: 45-115

Pks: 71 Base Pk: 55 Int: 34110 100.00% = 34110



Espectro 8. E. M. para la oxima de la ciclohexanona utilizando energía de térmica.

Chromatogram Plot

C:\SATURN\DATA\INFRA

Date: 05/12/04 19:02:44

Comment: 5- CLAVE INFRA

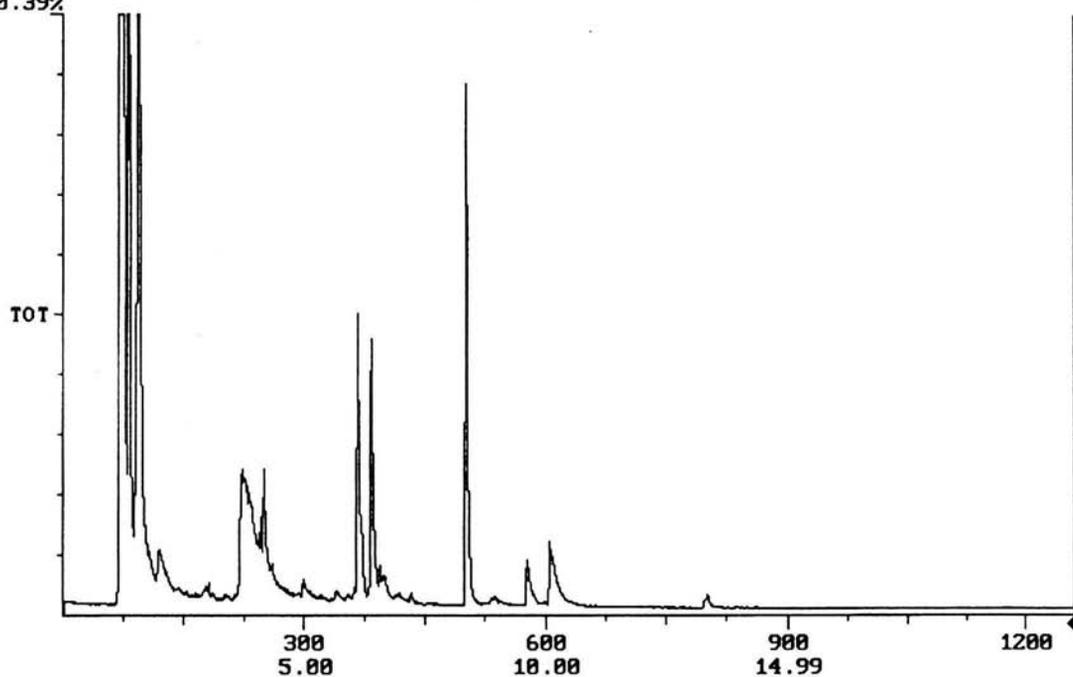
Scan: 1260 · Seg: 1 Group: 0 · Retention: 20.99 RIC: 11300 Masses: 45-115

Plotted: 1 to 2000

Range: 1 to 1260

100% = 296948922

0.39%



Cromatograma 12. Mezcla de reacción utilizando energía infrarroja.

Integration Report Quan File: INFRA Cali File: Entries: 2
Comment: 5- CLAVE INFRA
Sorted via: Entry Number ↑ IS Factor: 1.000 Mult: 1.000 Div: 1.000

No	Name of Compound	R Time	Scan#	Mode	Peak Area	Pk Height
1	?	1.18	71	Auto	682,047,295	296,895,120
2	?	1.54	93	Auto	18,248,574	11,031,510

Datos obtenidos de la cromatografía de gases-masas para la mezcla de reacción utilizando energía infrarroja.

Spectrum Plot

C:\SATURN\DATA\INFRA

Date: 05/12/04 19:02:44

Comment: 5- CLAVE INFRA

Scan: 93

Seg: 1

Group: 0

Retention: 1.54

RIC: 11170635

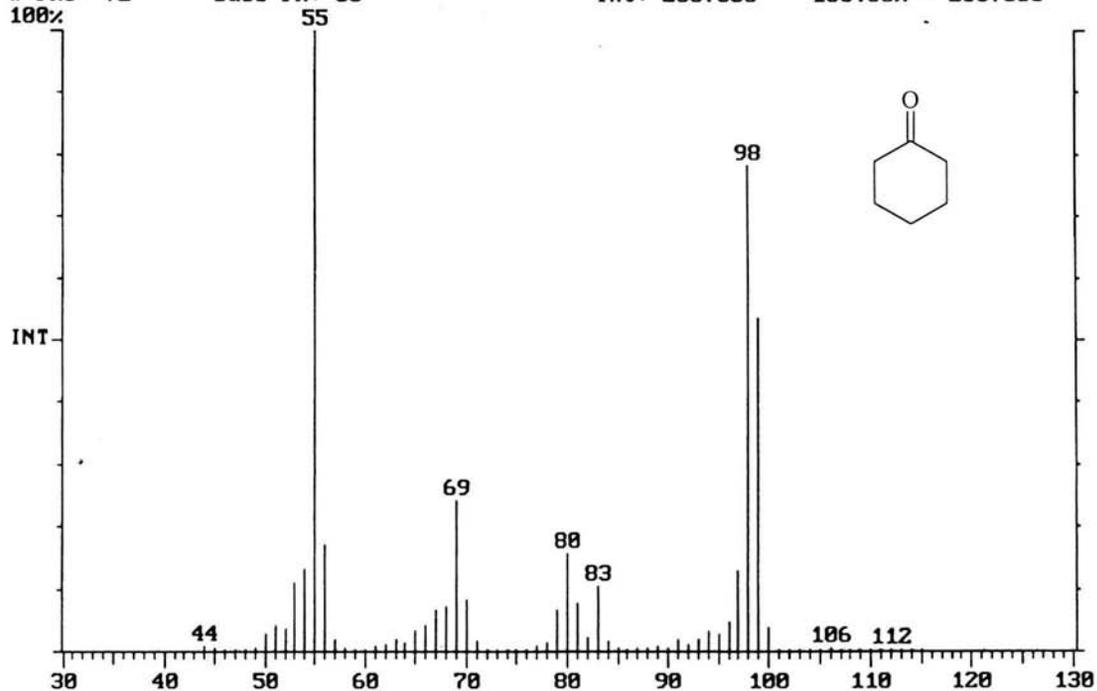
Masses: 44-115

Pks: 72

Base Pk: 55

Int: 2607856

100.00% = 2607856



Espectro 9. E. M. para la ciclohexanona utilizando energía de infrarroja.

Spectrum Plot

C:\SATURN\DATA\INFRA

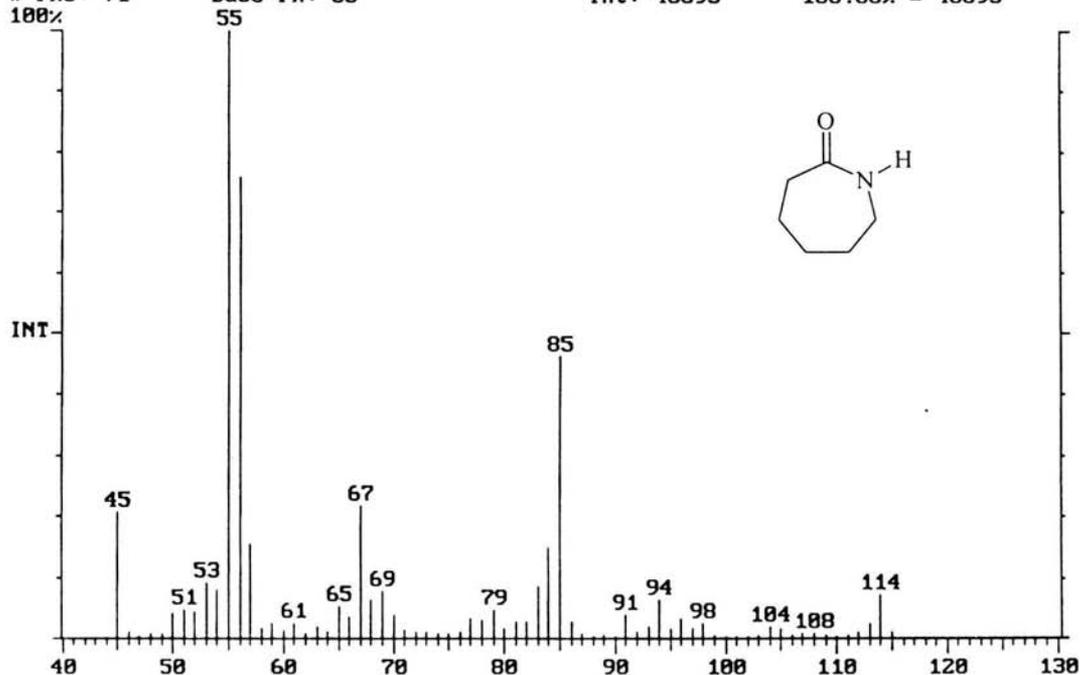
Date: 05/12/04 19:02:44

Comment: 5- CLAVE INFRA

Scan: 231 Seg: 1 Group: 0 Retention: 3.85 RIC: 214925 Masses: 45-115

Pks: 71 Base Pk: 55

Int: 48895 100.00% = 48895



Espectro 10. E. M. para la ϵ -caprolactama utilizando energía de infrarroja.