



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**TEMA DE TESIS**

**“OBTENCIÓN DE NITRATOS METÁLICOS SOPORTADOS EN UNA BENTONITA DE ORIGEN NACIONAL (TAFF), SU APLICACIÓN EN LA SÍNTESIS DE DISULFUROS ORGÁNICOS CON POSIBLE ACTIVIDAD BIOLÓGICA”**

**TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**DOCTOR EN CIENCIAS**

**PRESENTA**

**M en C GABRIEL ARTURO ARROYO RAZO**



**TUTOR: DR. CECILIO ÁLVAREZ TOLEDANO AÑO: 2008**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **DEDICATORIA**

A las mujeres que me enseñaron a valorar y amar la Vida:

A Antonia, Mí Mamá

A Elizdath, Mí Esposa

A Gala Clémentine, Mí Hija

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Nacional Autónoma de México y la Dirección General de Asuntos del Personal Académico por el apoyo económico otorgado para la realización de este trabajo mediante el proyecto PAPIIT-IN215598.

A mi familia José Guadalupe Arroyo Toledo, Antonia Razo Mosqueda, Violeta, Salvador, María, Antonio, Sandra, Lourdes, José Guadalupe, Reyna, Víctor, Juan y Guadalupe por su comprensión y apoyo.

A mi Tutor en la realización de este trabajo tesis, Dr. Cecilio Álvarez, por sus consejos siempre acertados, su paciencia y principalmente por su amistad.

Al Dr. René Miranda, Mi Maestro y Amigo, desde que lo conocí me ha compartido de sus conocimientos en todos los ámbitos y me ha honrado con brindarme su amistad, así como el apoyo irrestricto en todo momento.

Al Dr. Armando Cabrera, al Dr. Francisco Delgado y al Dr. Guillermo Penieres por el apoyo mostrado a lo largo de mi trayectoria académica y de forma especial su amistad.

A los Doctores Manuel Salmón, Norberto Farfán, Mariano Martínez y Miguel Pérez, por sus valiosas aportaciones y el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo, a quienes también les agradezco su afecto.

Al apoyo técnico de Javier Flores y Luis Velasco en la realización del estudio de espectrometría de masas y su afecto hacia mi persona.

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio 4, Edificio "B" Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Química-UNAM, fue publicado en *Heteroatoms Chemistry*, **14**, 262-265, (2003) y ha sido presentado en diferentes foros de divulgación científica como: 1).- *XXV Congreso Latinoamericano de Química y XXXVII Congreso Mexicano de Química*: Cancún, Quintana Roo, México, Septiembre 2002, 2).- *Primer Congreso PAPIIT*, México, DF, 2003, 3).- *XXXIX Congreso Mexicano de Química*, Mérida, Yucatán 2004.

# ÍNDICE

	<b>Página</b>
Glosario	<i>i</i>
Abstract	<i>iii</i>
Resumen	<i>iv</i>
Introducción	<i>v</i>
Planteamiento del problema	<i>ix</i>
Hipótesis	<i>x</i>
Objetivos	<i>xi</i>
1.- Antecedentes	1
1.1.- Arcillas	1
1.1.1.- Significado	1
1.1.2.- Composición	3
1.1.3.- Estructura	7
1.1.4.- Origen	7
1.1.5.- Importancia catalítica	8
1.1.6.- Bentonita	9
1.1.7.- Tonsil Actisil FF	10
1.1.8.- El TAFF empleado como soporte	10
1.2.- Disulfuros	17
1.3.- Nitratos Metálicos	22
1.4.- Caracterización de arcilla	24
1.4.1.- Difracción de Rayos X	25
1.4.2.- Resonancia Magnética Nuclear de <sup>29</sup> Si y <sup>27</sup> Al	26
1.4.3.- Análisis Térmico Gravimétrico y Diferencial	28
1.4.4.- Espectroscopia Infrarroja	29
1.4.5.- Caracterización de las Propiedades Superficiales	29
2.- Métodos Experimentales	31
2.1.- Reactivos, disolventes y equipos	31
2.2.- Purificación de disolventes y reactivos	32
2.3.- Preparación de los sistemas reactivos	32
2.4.- Obtención de los disulfuros	32
2.5.- Ensayo Biológico	33

2.6.- Caracterización de los productos	33
2.7.- Caracterización del TAFF	34
3.- Resultados y Discusión	
3.1.- Estudio Concerniente a la Reactividad de Tioles con Nitratos Metálicos Soportados en TAFF	36
3.2.- Caracterización del Sistema Reactivo $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$	58
3.2.1.- Difracción de rayos X	59
3.2.2.- Fluorescencia de rayos X	62
3.2.3.- Propiedades superficiales, Área superficial específica, volumen y diámetro de poro	64
3.2.4.- Espectrofotometría de absorción infrarroja	65
3.2.5.- Análisis térmico	69
3.2.6.- Resonancia magnética nuclear para núcleos de $^{27}\text{Al}$ y $^{29}\text{Si}$ mediante el empleo del ángulo mágico	72
3.3.- Estudio por Espectrometría de Masas	77
3.4.- Ensayo Biológico	92
Conclusiones	95
Referencias	98
APENDICE A	
Artículo	
APENDICE B	
Constancias de Congresos	

## GLOSARIO

<b>ATD</b>	<b>A</b> nálisis <b>T</b> érmico <b>D</b> iferencial
<b>ATG</b>	<b>A</b> nálisis <b>T</b> ermogravimétrico
<b>?</b>	<b>Á</b> ngstrom
<b>S</b>	Área <b>S</b> uperficial específica
<b>O</b>	Capa <b>O</b> ctaédrica
<b>T</b>	Capa <b>T</b> etraédrica
<b>CID</b>	<b>C</b> ollision <b>I</b> nduced <b>D</b> issociation (Siglas en inglés para disociación inducida por colisión )
<b>CG</b>	<b>C</b> romatografía de <b>G</b> ases
<b>CGEM</b>	<b>C</b> romatografía de <b>G</b> ases acoplada a <b>E</b> spectrometría de <b>M</b> asas
<b>ccf</b>	<b>C</b> romatografía en capa <b>f</b> ina
<b>cc</b>	<b>C</b> romatografía en <b>c</b> olumna
<b>CP</b>	<b>C</b> ross <b>P</b> olarization (Siglas en inglés de polarización cruzada)
<b>? ppm.</b>	Desplazamiento químico expresado en <b>p</b> artes <b>p</b> or <b>m</b> illón
<b>Dp</b>	<b>D</b> ímetro de <b>p</b> oro
<b>2 sen ? = <math>\frac{?}{d}</math></b>	Ecuación de Bragg
<b>eV</b>	<b>E</b> lectron <b>V</b> olts
<b>EMAR</b>	<b>E</b> spectrometría de <b>M</b> asas de <b>A</b> lta <b>R</b> esolución
<b>EMIE</b>	<b>E</b> spectrometría de <b>M</b> asas por <b>I</b> mpacto <b>E</b> lectrónico
<b>EMSIE</b>	<b>E</b> spectrometría de <b>M</b> asas por <b>S</b> eguimiento de <b>I</b> ones <b>E</b> ntrelazados (Linked-scans)
<b>? (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)</b>	Fenilo
<b>°C</b>	Grados <b>C</b> elsius
<b>h</b>	<b>H</b> ora(s)
<b>IR</b>	<b>I</b> nfrarrojo
<b>AIB</b>	<b>I</b> ntensidad de <b>A</b> bsorción para acidez de <b>B</b> rönsted-Löwry
<b>AIL</b>	<b>I</b> ntensidad de <b>A</b> bsorción para acidez de <b>L</b> ewis
<b>M<sup>+</sup></b>	Ion molecular
<b>BET(N<sub>2</sub>)</b>	Isoterma de adsorción (N <sub>2</sub> ) de <b>B</b> runauer- <b>E</b> mmett- <b>T</b> eller
<b>KHz</b>	<b>K</b> ilohertz
<b>KV</b>	<b>K</b> ilovolts
<b>MAS</b>	<b>M</b> agic <b>A</b> ngle <b>S</b> pin (Siglas en inglés de giro con ángulo mágico)
<b>MHz</b>	<b>M</b> egahertz
<b>min</b>	<b>M</b> inutos
<b>mL</b>	<b>M</b> ililitros
<b>?</b>	Momento dipolar



<b>ca</b>	(del latín <i>circa</i> ) Muy aproximado
<b>n-BuSH</b>	<i>n</i> -Butanotiol
<b>Py</b>	Piridina (Acrónimo del inglés <b>py</b> ridine)
<b>BPy</b>	<b>P</b> iridina fisioadsorbida en sitios ácidos de <b>B</b> rönsted-Löwry
<b>LPy</b>	<b>P</b> iridina fisioadsorbida en sitios ácidos de <b>L</b> ewis
<b>% ar</b>	Porcentaje de <b>a</b> bundancia <b>r</b> elativa
<b>RX</b>	<b>R</b> ayos <b>X</b> : difracción, fluorescencia, termodifracción
<b>vide supra</b>	Referencia anteriormente dada
<b>m/z</b>	Relación de masa a carga
<b>CC-r</b>	Repulsión núcleo-núcleo
<b>SEM</b>	<b>S</b> canning <b>E</b> lectron <b>M</b> icroscopy (Siglas en inglés de microscopía de barrido electrónico)
<b>TOT</b>	Sistema de capas <b>T</b> etraédrica- <b>O</b> ctaédrica- <b>T</b> etraédrica
<b>SEA</b>	<b>S</b> ustitución <b>E</b> lectrofílica <b>A</b> romática
<b>TAFF-Al<sup>+3</sup></b>	<b>TAFF</b> pilareado con aluminio
<b>TA</b>	<b>T</b> emperatura <b>A</b> mbiente
<b>TMS</b>	<b>T</b> etrametilsilano
<b>C<sub>7</sub>H<sub>8</sub></b>	Tolueno
<b>TAFF</b>	<b>T</b> onsil <b>a</b> ctisil <b>FF</b> (bentonita)
<b>TOE</b>	<b>T</b> onsil <b>o</b> ptimum <b>e</b> xtra
<b>UV</b>	<b>U</b> ltravioleta
<b>.)))</b>	Ultrasonido
<b>Vg</b>	<b>V</b> erbigracia
<b>Vp</b>	<b>V</b> olumen de <b>p</b> oro
<b>ZSM-5</b>	<b>Z</b> eolita con una proporción alta de sílice con respecto a la de alúmina.

## ABSTRACT

In the present work four metallic nitrates ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ) were supported on a bentonitic clay in order to study the behavior of these systems in the oxidation of various thiols to the corresponding disulfides.

In addition and as a consequence of the obtained results, with the title systems, that one corresponding to ferric nitrate was selected to be widely characterized due to its major reactivity with the substrates. In this sense, the corresponding characterization was performed by means of several analytical techniques:  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR to establish the magnetic environments of Si and Al; X-ray diffraction employed for the identification of the clay components, X ray fluorescence used to determinate the material chemical compositions; IR-spectrophotometry employing the pyridine method in order to evaluate the acid character Lewis vs Brønsted and Lowry; thermal analysis (DTA and TGA) was used to visualize volatile compounds; and the BET method by  $\text{N}_2$  adsorption establishing interesting surface parameters.

Moreover, interesting results were observed when the ferric nitrate supported on the clay was compared with the clay without any nitrates, in particular those, concerning the nitrate interaction with the clay surface. That interaction together with the experimental result observed during the chemical transformations suggests that the mechanism of mercaptans oxidation may occur *via* free radicals, in particular the species  $\cdot\text{NO}_2$ .

Complementarily, due to the novelty of the products, their biological activity in addition to the scarce mass spectral data of the target products, a mass spectrometric study was performed by means of electron impact ionization, high resolution and Collision induced dissociation-linked scans establishing a validated fragmentation pattern. Finally, it is worth noting the importance of the reaction products was high lighted assessing their antiparasitary and antifungal activities.

## RESUMEN

En el presente trabajo se soportaron cuatro nitratos metálicos ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ) en una arcilla bentonítica; para estudiar el comportamiento de estos sistemas en la oxidación de varios tioles a sus respectivos disulfuros.

Como consecuencia de los resultados preliminares obtenidos con los sistemas oxidantes, se seleccionó al nitrato férrico para llevar a cabo su caracterización por su mayor reactividad frente a los sustratos. La caracterización se realizó mediante diversas técnicas analíticas como: La resonancia magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  con giro en ángulo mágico, para establecer el ambiente magnético del Silicio y del Aluminio; la difracción de rayos X, se emplea para identificar los componentes de la arcilla; la fluorescencia de rayos X, se utiliza para determinar la composición química del material; la espectrofotometría de absorción en el infrarrojo, mediante el uso del método de la piridina evalúa el carácter ácido de Lewis vs Brønsted-Löwry; el análisis térmico sirve para visualizar los componentes volátiles; y el BET por el método de adsorción de  $\text{N}_2$ , permite conocer parámetros superficiales interesantes.

Al comparar los datos de la caracterización del sistema oxidante con los obtenidos para la arcilla, se observan resultados interesantes de la interacción de nitrato con la superficie de la arcilla; en complemento con lo observado durante las transformaciones químicas, sugiere que el mecanismo de oxidación de los mercaptanos puede ocurrir vía radicales libres, en particular la especie  $\cdot\text{NO}_2$ .

Complementariamente, debido a lo novedoso de los compuestos obtenidos y a la escasez de información de la actividad biológica y de espectrometría de masas, se les realizaron estudios para elucidar su patrón de fragmentación por medio de diferentes técnicas de espectrometría de masas como Impacto electrónico, alta resolución y colisión por iones entrelazados. Finalmente, observando la importancia de los productos de reacción se les efectuaron ensayos de su posible actividad como antiparasitarios y antimicóticos.

# INTRODUCCIÓN

Gran parte de los compuestos químicos descritos en la actualidad son generados mediante procesos catalíticos, empleando como catalizador algunos metales ó compuestos inorgánicos ó utilizando reactivos soportados en materiales inorgánicos; el uso de estos últimos, resulta generalmente ventajoso.

Los reactivos convenientemente depositados en sólidos finamente divididos, incrementan su área de superficie activa,<sup>1</sup> estos presentan en algunos casos nuevas propiedades (ácidas, básicas, oxidativas o reductivas, etc.), además de favorecer tanto la selectividad como la rapidez de reacción. En relación a lo anterior, en México desde hace algunos años, se ha venido usando con buenos resultados una arcilla natural como catalizador, reactivo y/o soporte en una amplia gama de reacciones orgánicas.<sup>2</sup> Los logros obtenidos con el empleo de dicho mineral, indican que las diferentes transformaciones químicas realizadas proceden con rendimientos excelentes, en condiciones suaves y tiempos cortos de reacción, además de simplificarse el trabajo experimental; lo anterior ha permitido considerar a este material como un ejemplo para trabajar de acuerdo con la filosofía de la Química Verde (Química Sustentable).

El Tonsil es una bentonita comercial de bajo costo originaria de México<sup>3</sup> (Tabla 1), el cual ha sido empleado como: promotor catalítico,<sup>4</sup> así como soporte de reactivos inorgánicos.<sup>5</sup> Estas propiedades, ha permitido su recomendación de uso a nivel internacional.<sup>6</sup> A la fecha, en nuestro país se han generado cerca de cien publicaciones internacionales,<sup>2</sup> en el área de química donde se informa sobre las diversas aplicaciones y ventajas con el empleo de esta arcilla.

En general la preparación y el uso de los reactivos soportados<sup>7</sup> es relativamente sencillo, obteniendo resultados excelentes, la efectividad de estos se puede atribuir a que se combinan factores diversos como el incremento de área superficial y la presencia de poros, entre otros. En relación a lo anterior, Wheeler,<sup>8</sup> Fetizón-Golfier,<sup>9, 10</sup> fueron los primeros en publicar sus resultados sobre reactivos soportados, existiendo hoy en día un gran número de publicaciones relacionadas con el tema. A pesar de lo antes expuesto, sólo se han utilizado como soporte la celita, el sílice, la alúmina, el carbón activado, el grafito, dos tipos montmorillonita<sup>7</sup> y algunas zeolitas.

**Tabla 1.** Precios comparativos de algunos ácidos de Lewis, así como de varios soportes vs Tonsil Actisil FF.

<b>Material<sup>a</sup></b>	<b>Precio Pesos/Kg</b>
ZnCl <sub>2</sub> (99.99%)	109,650.00
AlCl <sub>3</sub> (99.99%)	236,130.00
TiCl <sub>2</sub> (99.98% H <sub>2</sub> O <100 ppm)	1,118,600.00
BF <sub>3</sub> ·(Et <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	10,718.50 (1Lt)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (99.99%)	11,730.00
FeCl <sub>3</sub>	2,975.00
Montmorillonita K 1O	459.00
Montmorillonita K SF	386.75
Celita	470.00
SiO <sub>2</sub>	2,200.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	650.05
Tonsil Actisil FF <sup>b</sup>	13.50

a) www.sigmaaldrich.com.mx, 2008; b) Tonsil Actisil FF; Química Sumex.

Por otro lado, existe una gran variedad de compuestos químicos de interés biológico y farmacológico que presentan el grupo funcional disulfuro.<sup>11</sup> Se ha observado que la actividad biológica de estos compuestos está relacionada con el enlace S-S, el cual interactúa con los puentes de cisteína a nivel

proteico.<sup>12, 13</sup> Actuando así sobre algunos agentes infecciosos causantes de enfermedades, tales como: la tripanosomiasis o la enfermedad del Chagas. También funcionan como agentes antitumorales, antimicóticos o poseen propiedades citotóxicas. Debido a su importancia los disulfuros, se han obtenido por diferentes métodos que implican un gran número de reactivos y sustratos. Así, los disulfuros cíclicos se obtienen mediante una dimerización oxidativa empleando  $\alpha, \beta$ -ditioles (vg  $I_2$ ,  $NEt_3$ ;  $Pb(OAc)_4$ , S,  $H_2O_2/KI/AcOH$ );<sup>14-16</sup> y para los disulfuros acíclicos la forma más común de generarlos es mediante la oxidación de tioles,<sup>17</sup> también pueden prepararse haciendo reaccionar tiocianatos con  $NaOH$  o  $NH_3$ ,<sup>18</sup> así como por métodos electroquímicos<sup>19</sup> o empleando una fase sólida<sup>20</sup> entre otros.

En otro orden de ideas, el ion nitrato como ligante ha sido ampliamente estudiado<sup>21</sup> y sigue siendo un tema de interés actual.<sup>22, 23</sup> La reactividad de este grupo como agente oxidante depende de la naturaleza del enlace metal nitrato, siendo la coordinación bidentada simétrica la más activa.<sup>21</sup> Además, el uso del anión nitrato, implica un mecanismo complejo de óxido-reducción que involucra varios estados de oxidación del nitrógeno<sup>24-26</sup> y la descomposición a diversos óxidos de nitrógeno  $NO_x$ <sup>27-30</sup> generados en el medio.

Debido a las características antes mencionadas, tanto de la bentonita como del ion nitrato, han sido utilizados frecuentemente en síntesis orgánica, tanto en forma individual o como nitratos metálicos soportados, sistema en el que se establece una sinergia entre las propiedades de ambos reactivos, principalmente en reacciones de nitración y oxidación.<sup>31-32</sup> Dentro de los nitratos metálicos empleados destaca el  $Fe(NO_3)_3$  que, debido su estabilidad<sup>33</sup> permite un mayor contacto en el seno de la reacción generando mejores resultados. Así, el sistema de  $Fe(NO_3)_3$  depositado en la montmorillonita K10 ha sido estudiado principalmente por Laszlo para realizar varias reacciones orgánicas,<sup>34-40</sup> proponiendo la formación de un hidrato de acetona<sup>41</sup> como

especie reactiva, lo cual fue rectificado más tarde por Békássy et al<sup>42</sup> al realizar estudios termoanalíticos.

En este trabajo se presenta el estudio de la reactividad de nitratos metálicos ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) soportados en TAFF, en la reacción de oxidación de tioles a sus correspondientes disulfuros. Además de los disulfuros esperados otro tipo de productos fueron obtenidos los cuales fueron identificados principalmente mediante diversas técnicas de espectrometría de masas, proponiéndose ulteriormente su probable patrón de fragmentación.

Con base en los resultados en reactividad obtenidos, el sistema  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$ , fue caracterizado mediante diversas técnicas analíticas (FRx, DRx, IR, RMN/MAS, EPR, TGA y BET). Así, el análisis de los anterior permitieron ver diferencias considerables entre la arcilla comercial y el sistema  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$ .

En complemento con lo anterior, se realizaron con el sistema  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$  una serie transformaciones químicas con el propósito de conocer el papel que desempeña cada uno de los componentes del sistema soportado.

Los resultados obtenidos proporcionó la información necesaria para concluir que el mecanismo de reacción de la oxidación de los tioles a sus correspondientes disulfuros, es vía radicales libres e involucra como especie activa al radical  $\cdot\text{NO}_2$ .

Por otro lado, los disulfuros sintetizados mostraron una promisorio actividad antimicótica.<sup>44</sup>

## **PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

La necesidad actual de generar nuevos compuestos que puedan ser utilizados frente a enfermedades que a la fecha tienen gran índice de mortalidad (Cáncer, SIDA, Lepra, etc ) o en contra de algunos microorganismos fármacoresistentes, como lo son: los parásitos (Malaria), el tripanosoma (Tripanosomiasis) o los hongos (Micosomiasis), ha impulsado a los investigadores hacia la obtención de medicamentos más específicos que resuelvan estos problemas de salud pública.

En adición, cabe resaltar que en la literatura científica frecuentemente se citan compuestos que presentan potente actividad biológica contra algunas de las enfermedades citadas anteriormente que poseen en sus esqueletos enlaces azufre-azufre<sup>11</sup>.

En relación con lo anterior, en México y en particular con nuestro grupo de trabajo, se han venido empleando una serie de reactivos soportados en bentonita como agentes oxidantes con excelentes resultados en la oxidación de compuestos orgánicos. Sin embargo, a la fecha no se ha realizado un estudio detallado para determinar las propiedades superficiales y estructurales requeridas para caracterizar apropiadamente el sistema catalítico empleado y por ende tener bases para explicar adecuadamente su comportamiento.

## **HIPÓTESIS**



Dado que el Tonsil Actisil FF es un material bentonítico que por si solo ha demostrado poseer características especiales\* y que además, al interactuar con moléculas inorgánicas favorece un sinergismo, que se traduce en un aumento de reactividad; entonces, el TAFF es un material apropiado para soportar una serie de nitratos metálicos, esperando que el sinergismo de este sistema favorezca el acoplamiento oxidativo de mercaptanos para generar los disulfuros correspondientes, con posible actividad farmacológica.

\*Gran: Área superficial efectiva, volumen de poro y diámetro de poro, acidez de Brönsted-Löwry y Lewis, iniciador de radicales libres.

## OBJETIVO GENERAL

Preparar y caracterizar los sistemas oxidantes de Nitrato metálico /TAFF, para estudiar su comportamiento al interaccionar con una serie de mercaptanos y tioles.

### Objetivos particulares:

1. Emplear el TAFF como soporte de cuatro nitratos metálicos (  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ).
2. Probar la reactividad de los sistemas soportados en la obtención de disulfuros por medio de la oxidación de mercaptanos y tioles.
3. Caracterizar el nitrato que tenga las mejores características reactivas.
4. Estudiar por diversas técnicas de espectrometría de masas los productos obtenidos.
5. Efectuar ensayos de actividad biológica contra el *Tripanozoma brusei* y algunas cepas de hongos con los disulfuros obtenidos.

# 1.- ANTECEDENTES

## 1.1.- Arcillas

**1.1.1.- Significado.**<sup>46</sup> Las arcillas se caracterizan por un minúsculo tamaño de partícula, por su composición mineral y química; así como por la extensa variación en sus propiedades físicas y térmicas. Son rocas sedimentarias de aspecto dendrítico. Al respecto, las arcillas se consideran como una mezcla de materiales minerales que tienen la composición química de un ácido aluminosilícico\*, que por lo general está mezclado con una cantidad definida de arena, cuarzo y otros minerales, formando un conjunto que se hace plástico cuando se mezcla con agua. Algunos, son filosilicatos de estructura laminar, formada por la unión de capas tetraédricas y octaédricas respectivamente, Figura 1. La asociación de éstas suele ser diversa y compleja, pudiéndose generar una serie de minerales, entre los cuales en este capítulo sólo se comentan aquellos casos de interés para el presente estudio.

**1.1.2.- Composición.**<sup>47, 48</sup> Generalmente las arcillas se presentan en la forma de rocas o de polvos blancos, a veces ligeramente coloreados de rojo, rosa o amarillo, con propiedades tixotrópicas y una considerable plasticidad al contacto con el agua; adicionalmente, presentan propiedades fisicoquímicas interesantes como la capacidad de intercambio iónico, la adsorción y el endurecimiento cuando son secadas y calcinadas. La composición química de estos materiales se suele expresar en términos de óxidos: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, MgO, CaO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> entre otros y H<sub>2</sub>O; sin embargo, una descripción más significativa es la fórmula estructural, mediante la cual inclusive se puede llegar a precisar el grado de sustitución catiónica de las capas y la carga electrostática de cada una de ellas; tales materiales, en su estado natural, están compuestos de minerales arcillosos y de otras impurezas como: el cuarzo, la limonita, además de materia orgánica.

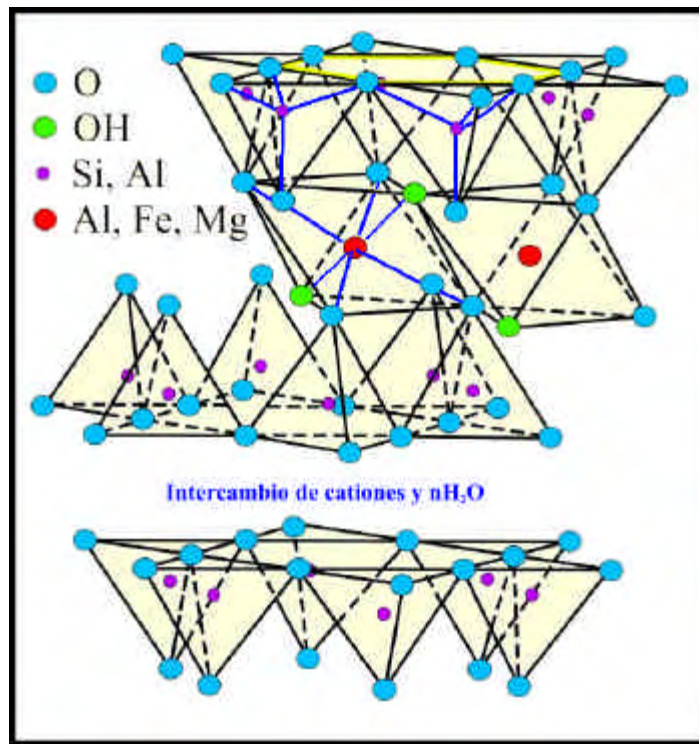
---

\*Son sinónimos: hidroxialuminosilicato; silicato de aluminio hidratado.

Hoja  
Tetraédrica  
(T)

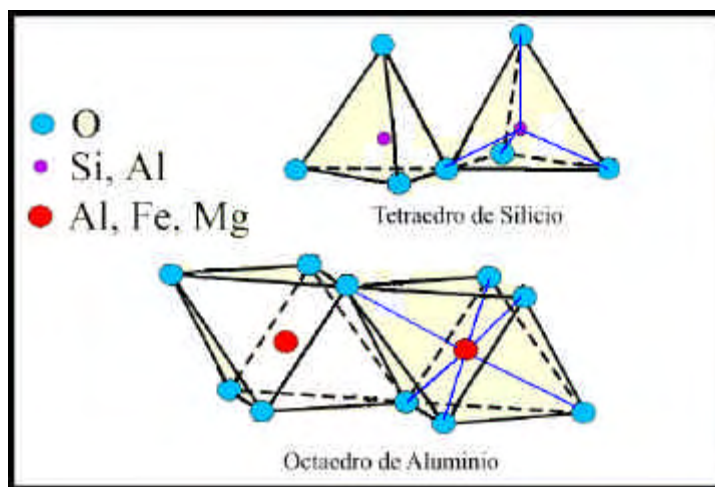
Hoja  
Octaédrica  
(O)

Hoja  
Tetraédrica  
(T)



Lamina de la  
arcilla con  
estructura

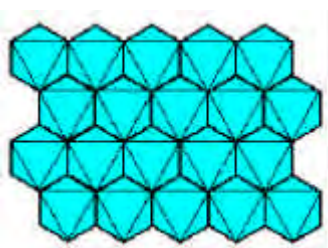
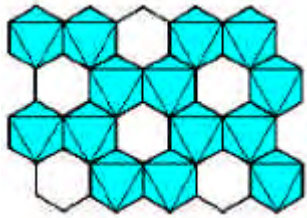
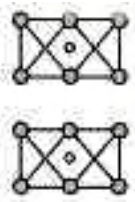
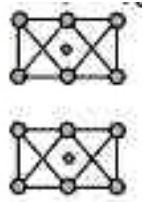
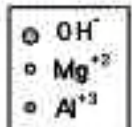
2:1

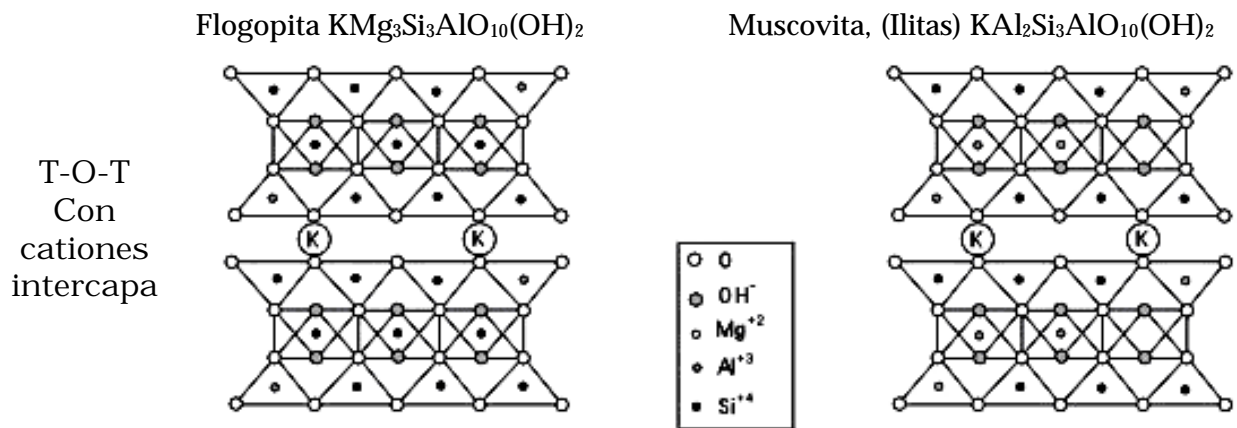
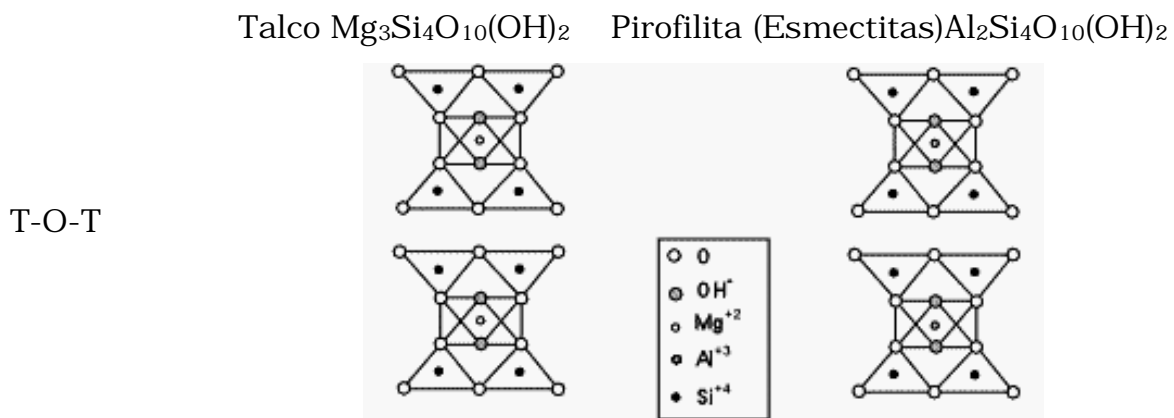
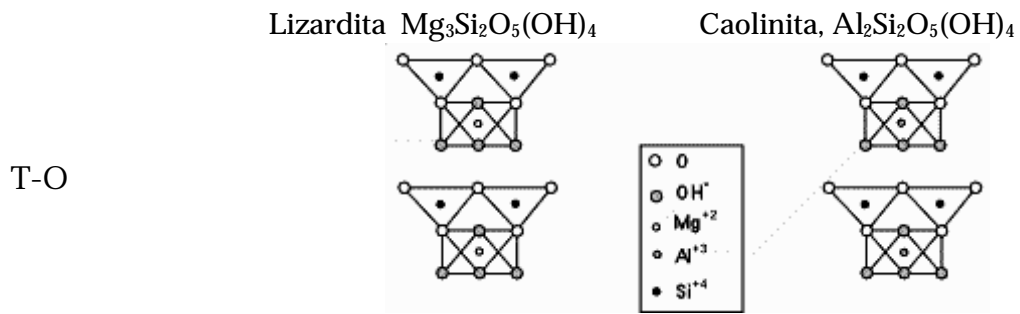


**Figura 1.** Arreglo estructural 2:1 en arcillas, ejemplificado mediante una montmorillonita.

**1.1.3.- Estructura.**<sup>49</sup> Existen dos arreglos fundamentales (tetraédrico y octaédrico) en la estructura de los minerales arcillosos, para  $[\text{SiO}_4]^{-4}$  y  $\text{AlO}_6$  respectivamente. La capa tetraédrica es un arreglo polimérico bidimensional de  $\text{SiO}_4$  unidos por tres vértices formando anillos hexagonales; a su vez la capa octaédrica es un arreglo bidimensional de  $\text{AlO}_6$  que comparten aristas. Si el catión situado en el centro del octaedro es trivalente, por ejemplo  $\text{Al}^{+3}$ , y dos de las tres posiciones de la celda elemental están ocupadas, entonces tanto la capa como el mineral son dioctaédricos Tabla 2. En cambio, si el catión octaédrico es divalente, como el  $\text{Mg}^{+2}$ , y las tres posiciones de la celda están ocupadas, la capa y el mineral se conocen como trioctaédricos. En ambos casos las capas tetraédrica y octaédrica permiten la sustitución catiónica, modificándose así la simetría, estructura y carga electrostática, confiriéndole propiedades distintas a las arcillas.

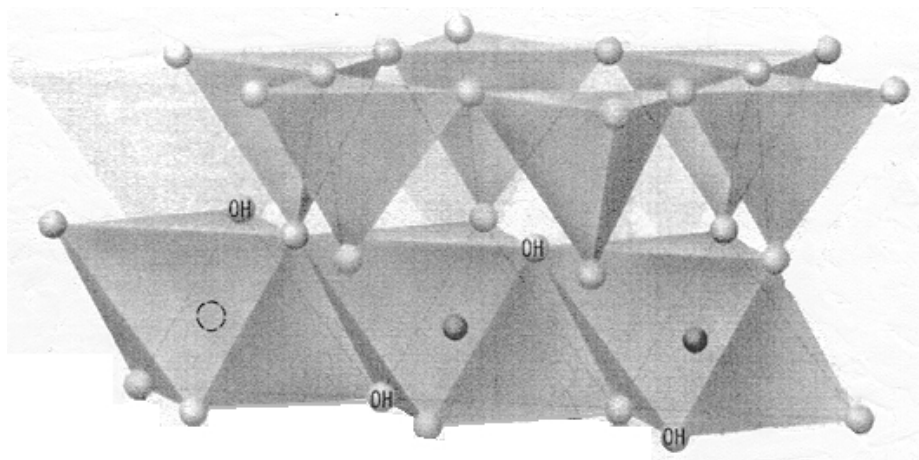
**Tabla 2.-** Minerales con estructuras trioctaédricas y dioctaédricas.

Capas	Trioctaédricas	Dioctaédricas
		
	Brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_3$	Gibbsita, $\text{Al}(\text{OH})_3$
Solo octaédrico (O)		
		



Cuando una capa tetraédrica se coordina con otra octaédrica, se forman las arcillas tipo 1:1 Figura 2; en este sentido, si la capa es dioctaédrica, se forman los minerales llamados “kanditas”, entre los cuales se encuentran la caolinita, la nacrita, la halloisita, así como la metahalloisita.

Por otro lado, si las estructuras se caracterizan por la unión de dos capas tetraédricas (T) con una capa octaédrica (O) intermedia (T-O-T), se les conoce como esmectitas o arcillas del tipo 2:1; en éstas, las dos capas tetraédricas se encuentran coordinadas arriba y abajo por un sistema central octaédrico, Figura 1. Al respecto las arcillas del tipo 2:1 y cuya fórmula representativa es  $Al_2 Si_4 O_{10} (OH)_2$ , se tipifican por la pirofilita, pero de manera especial, se debe resaltar el caso de las montmorillonitas que suelen representarse de una manera general por  $(Si_{8-x} Al_x) (Al_{4-y} Mg_y) O_{20} (OH)_4 M^{+x}$ , o como se mostró en la Figura 1.

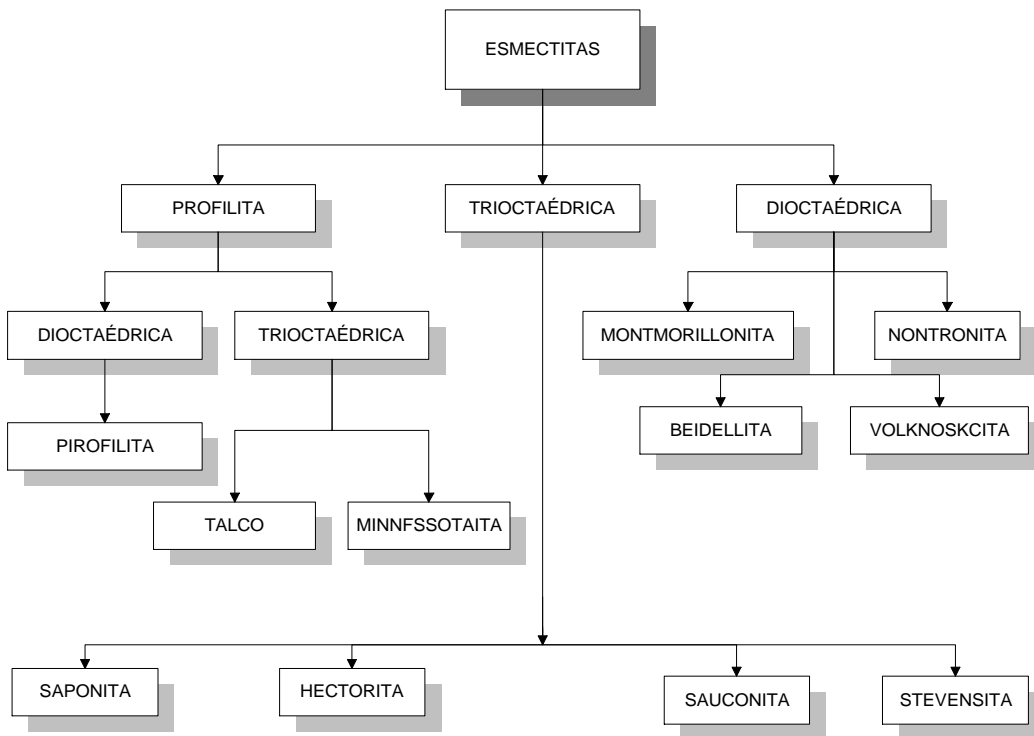


**Figura 2.-** Arreglo estructural 1:1 en arcillas.

Igualmente, si el sustrato es trioctaédrico la estructura también se clasifica como del tipo 2:1; al respecto, cuando la carga electrostática total es nula y el material es de fórmula general  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$  la arcilla correspondiente es el talco, pero si la carga no es nula, se forman minerales conocidos como saponitas  $(Si_{8-x} Al_x) Mg_6O_{20}(OH)_4 M^{+x}$  o hectoritas  $Si_8(Mg_{6-x}Li_x) O_{20}(OH)_4M^{+}$ .

Tanto en los sistemas dioctaédricos como los trioctaédricos, la sustitución catiónica y consecuentemente, el sitio donde se encuentra localizada la carga, puede ser en la octaédrica o bien en la tetraédrica. En ambos casos, la morfología del espacio interlaminar, su carga, distribución y número de sitios anómalos resulta diferente y por ende, las propiedades de las diversas arcillas no son iguales; así, en el Esquema 1 se representa al grupo de las esmectitas con sus consiguientes subgrupos, todos ellos típicos de minerales con estructura 2:1.

Otras arcillas análogas son la beidellita, trioctaédrica,  $(\text{Si}_{8-x} \text{Al}_x) (\text{Al}_{4-y-z} \text{Fe}_y \text{Mg}_z) \text{O}_{20} (\text{OH})_4 \text{M}^+$ , así como las micas trioctaédricas como las muscovitas, en las cuales la cuarta parte de los átomos tetraédricos se encuentran sustituidos por  $\text{Al}^{+3}$ , generándose un desbalance electrostático que a su vez requiere de un catión para su neutralización (vg  $\text{K}^+$ ):  $\text{K}^+ \text{Al}_2(\text{Al Si}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ .



**Esquema 1.** Árbol genealógico de las esmectitas.



**1.1.4.- Origen.**<sup>50</sup> De interés particular para este trabajo son las arcillas expandibles tipo 2:1, las montmorillonitas que son minerales presentes en depósitos sedimentarios, formados por diagénesis o metamorfismo de silicatos, minerales de bajo grado (vidrio volcánico, plagioclasas), contenidos generalmente en las rocas de composición ácida tales como las riolitas, los basaltos y las tobas.

Las montmorillonitas se originan por la alteración hidrotérmica de rocas ígneas (con alto contenido de feldespato) que, bajo ciertas condiciones de presión, temperatura y acidez, dan lugar a diversos minerales arcillosos, sílice libre y álcalis. Al respecto, es conveniente resaltar que la naturaleza de la roca y el proceso de alteración fijan las características de los minerales que se forman definiendo su estructura y composición química. Así, las rocas en condiciones ácidas producen minerales tales como la caolinita, mientras que en medios básicos forman montmorillonitas o talco.

**1.1.5.- Importancia catalítica.**<sup>51</sup> La valoración de minerales naturales, como las arcillas, es potencialmente interesante por sus aplicaciones en muy diversos procesos catalíticos, especialmente para el tratamiento de crudos pesados. Por otro lado, desde el punto de vista de la estructura y en consecuencia de las propiedades de las arcillas, éstas suelen ser altamente rentables como catalizadores para la industria química, y en particular la petroquímica.

Tanto entre las delgadas galerías como entre los minúsculos poros de los minerales suelen llevarse a cabo múltiples reacciones de interés industrial. Es en esos “minireactores” en donde se aceleran múltiples procesos químicos que definitivamente no se efectuarían en su ausencia; de esto se hace relevante que se efectúa una intensa investigación química invirtiéndose millones de dólares para la generación de productos que requieren del empleo de catalizadores, lo cual, visto de otra manera, arroja el hecho de que el 90 % de los productos

químicos implican al menos en una de sus etapas el empleo de las especies mencionadas. Al respecto, en la Tabla 3 se presentan sólo algunos de los miles de procesos catalíticos, mediante los cuales se pone de manifiesto la calidad catalítica de los aluminosilicatos. En vinculación con estas últimas líneas, muy recientemente una de las máximas autoridades en este campo, P. Lazlo, de la Universidad de Liège en Bélgica, resalta en forma sobresaliente los comentarios antes mencionados.<sup>52</sup>

**Tabla 3.** Algunas reacciones importantes a nivel industrial en que se usan aluminosilicatos como catalizadores

Proceso	Ejemplo
Cracking de hidrocarburos	$C_{12}H_{18} \xrightarrow{\text{Arcilla}} C_2H_4 + C_6H_6 + C_4H_8$
Desproporcionamiento de compuestos aromáticos	$2(C_6H_5CH_3) \xrightarrow{\text{ZSM-5}} C_6H_6 + C_8H_{10}$
Reacciones de alquilación	$C_6H_6 + C_2H_4 \xrightarrow{\text{ZSM-5}} C_6H_5C_2H_5$
Conversión de metanol a gasolina	$MeOH \xrightarrow{\text{ZSM-5}} \text{Gasolina} + H_2O$
Síntesis de metilterbutiléter (MTBE)	$MeOH + \text{C}_3\text{H}_6 \xrightarrow{\text{Arcilla}} t\text{-Bu OMe}$
Formación de acetato de etilo	$C_2H_4 + AcOH \xrightarrow{\text{Arcilla}} AcOEt$

**1.1.6.- Bentonita.** Término petrográfico empleado para yacimientos terrosos, no consolidados, que se componen principalmente de minerales del grupo de las esmectitas montmorilloníticas; dichos materiales son producto de la meteorización de cenizas o tobas volcánicas. En 1968, Wright estableció la definición que actualmente es aceptada para bentonita;<sup>53</sup> ésta se aplica para todas aquellas arcillas que contienen más del 50 % de minerales del tipo de la montmorillonita (Figura 1), pudiendo estar presentes entre otros minerales, la illita, la beidelita y la caolinita. Al respecto, el descubrimiento de este tipo de suelos se hizo en abril de 1905 en las proximidades de Moosburg, Alta Baviera, Alemania; por la misma época se localizaron las tierras de Fuller o de Benton, EUA, de donde toman el nombre. La explotación de las bentonitas brutas se

realiza en instalaciones mineras a cielo abierto (Figura 3) y parcialmente en minas subterráneas, para así poder extraer también las capas de arcilla situadas a mayor profundidad. Los principales yacimientos de arcilla bentonítica se encuentran localizados en regiones áridas, al respecto cabe señalar que México cuenta con yacimientos ricos en este tipo de arcillas, localizados principalmente en los Estados de Tlaxcala, Durango y Puebla.



Colinas de arcilla Bentonítica, Parque Nacional del Arrecifé, UTAH, EUA.



Valle de las tierras malas. Parque Provincial del Dinosaurio, Alberta, Canada.

**Figura 3**

**1.1.7.- Tonsil Actisil FF (TAFF)<sup>54</sup>.** Este es un material bentonítico, cuyas propiedades están gobernadas predominantemente por las esmectitas. Los minerales del grupo de la montmorillonita son su principal constituyente; por lo general el resto es una mezcla de cristobalita, cuarzo, feldespatos; asimismo es una arcilla muy accesible y de muy bajo costo (Tabla 1).

El Tonsil en dos de sus presentaciones ha sido empleado en México desde hace prácticamente cinco lustros, en un número amplio de investigaciones por muy diversos grupos; tanto, como catalizador<sup>6</sup> o como soporte de variados reactivos inorgánicos y medio de reacción. Su empleo principal es la la industria como agente decolorante de aceites comestibles, así como en los pozos petroleros como lodo de perforación.

**1.1.8.- El TAFF empleado como soporte.** Al observar que este material poseía características especiales, como su área superficial, volumen de poro y diámetro de poro, así como, la acidez de Lewis y Brønsted-Löwry, esta arcilla se utilizó como soporte de reactivos inorgánicos, en primer instancia se hizo adsorber cloruro de cromilo, un oxidante difícil de preparar, manipular y estabilizar con lo que se obtuvieron resultados magníficos.<sup>4</sup>

Cinco años después de haberse iniciado los estudios sobre la bentonita, la publicación sobre la promoción de fenilmetanos a partir de tolueno empleando bromo soportado sobre bentonita como sistema reactivo,<sup>5</sup> fue distinguida por su singularidad como una publicación de importancia al ser comentada en *Recent Topics from the Chemical Literature the Applied Highlights of Chemistry and Industry*, en 1991; citada también por *The Janssen Chimica Catalog* como ejemplo de un reactivo especial para uso en investigación.

A la fecha, y en esta misma área se ha contribuido con múltiples publicaciones internacionales; en ellas se informa sobre el uso de la arcilla aplicándose a la modificación de compuestos orgánicos en las cuales la bentonita actúa como catalizador heterogéneo tipo ácido de Lewis, así como de Brønsted-Löwry, o como soporte de varios reactivos inorgánicos.

A su vez, es obligado resaltar que el empleo de este tipo de sistemas soportados no es exclusivo de México y se han venido empleando en forma amplia, reactivos adsorbidos ó soportados en materiales inorgánicos. Ya que entre las principales ventajas que se manifiestan con esta opción,<sup>55</sup> está el hecho de que la mayoría de los procesos efectuados bajo estas condiciones son: rápidos, limpios, proceden con buenos rendimientos de reacción, requieren de condiciones suaves, y la separación de los componentes en la mezcla de reacción suele limitarse a una simple filtración.

La efectividad de los reactivos soportados se explica en base a la combinación de diversos factores:<sup>56, 57</sup> incremento del área superficial efectiva, presencia de poros que permiten una mayor interacción entre sustrato y reactivo, es decir,

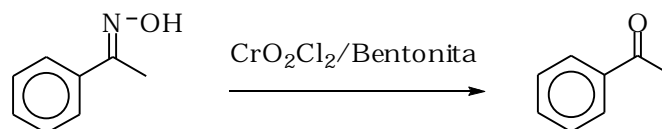
las colisiones entre ellos se limitan a dos dimensiones de la superficie del soporte, repercutiendo en una disminución de la energía de activación del proceso.

Así que, se puede citar que entre las primeras investigaciones en esta área, está la de Wheeler<sup>8</sup> quién informó de un nuevo método para la obtención de azocompuestos mediante oxidación de anilinas, por medio del uso de dióxido de manganeso soportado en grafito. Sin embargo, se reconoce como el primer trabajo en este campo los estudios realizados por Fetizon-Golfier,<sup>9</sup> dándole este nombre en su honor al reactivo empleado para la oxidación de alcoholes; así, hasta la fecha, existen una gran cantidad de publicaciones sobre el empleo de reactivos soportados, que tratan muchas y diferentes transformaciones de grupos funcionales. Sin embargo, el uso de dicho tipo de reactivos se ha limitado, principalmente, a: la celita, la sílice, la alúmina, el carbón activado, el grafito y sólo para algunas arcillas.

A continuación se presentan algunos de los trabajos que hasta el momento han emanado de esta área de investigación y que, por ende, resaltan la importancia que ha adquirido el material empleado como soporte de agentes oxidantes en el presente proyecto de investigación.

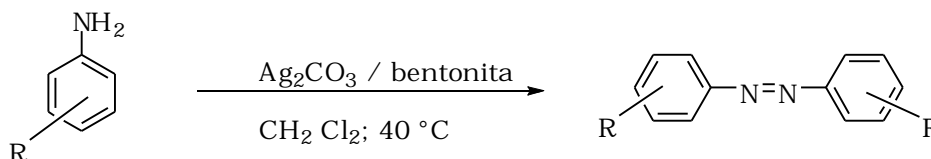
### ? **Ruptura Oxidativa de Aldo y Ceto Oximas con Cloruro de Cromilo Adsorbido Sobre Sílice y Arcilla Bentonítica.**<sup>5</sup>

En 1986, se generó un nuevo método de ruptura de aldo y ceto oximas valiéndose para tal efecto de la quimiadsorción del cloruro de cromilo sobre sílice o bentonita (Esquema 2). Los resultados obtenidos, señalan que es evidente que el cloruro de cromilo soportado es más eficiente y requiere menor tiempo de reacción que en fase homogénea; por otro lado los autores resaltan la mayor estabilidad de la entidad inorgánica soportada, así como una manipulación más adecuada.



**Esquema 2.-** Ruptura Oxidativa de Aldo y Ceto Oximas.

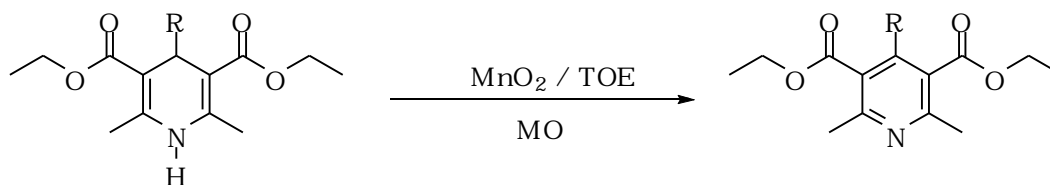
? **Oxidación de Anilinas con Carbonato de Plata Soportado en Bentonita.**<sup>58</sup>  
 Como parte del empleo del TOE como soporte de reactivos inorgánicos, se propuso una nueva opción para obtener azocompuestos de anilinas aromáticas (Esquema 3); para ello se usó carbonato de plata soportado sobre bentonita. Los resultados de la oxidación, llevada a cabo sobre diferentes anilinas empleando benceno anhidro como disolvente. Los rendimientos de reacción obtenidos mediante, este método, compiten con los de otros procedimientos.



**Esquema 3.-** Oxidación de anilinas con  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{TOE}$ .

? **Oxidación de 4-Alquil-1,4-Dihidropiridinas.**<sup>59</sup>

Continuando con el uso del TOE como soporte para entidades inorgánicas se da a conocer al sistema  $\text{MnO}_2/\text{TOE}$  para la oxidación de una serie de 1,4-dihidropiridinas. Al respecto sobresale el hecho del empleo de microondas como fuente de energía y sobre todo la ausencia de disolvente. Los rendimientos de reacción reportados (47-100 %) son convenientes, además de que los procesos se efectúan en tiempos relativamente cortos, 10 min, (Esquema 4).



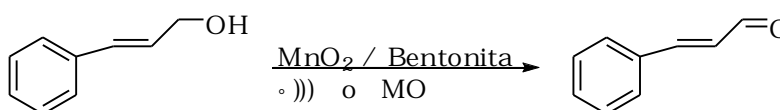
**Esquema 4.-** Reacción general de oxidación de ésteres de Hantzsch mediante el sistema  $\text{MnO}_2/\text{TOE}$ .

?  **$\text{HNO}_3/\text{TAFF}/\text{MO}$ , Nuevo Sistema Oxidante de Ésteres de Hantzsch.**<sup>60</sup>

El objetivo primordial de esta publicación, se encuentra enmarcado en el uso de la irradiación de microondas como fuente de energía, así como de la ausencia de disolvente (Química Verde). Para ello se oxidaron varias 1,4-dihidropiridinas con un nuevo sistema,  $\text{HNO}_3/\text{TAFF}$ . Al respecto, se reportan muy buenos rendimientos de reacción así como tiempos de reacción muy cortos.

? **Oxidación de Alcoholes Bencílicos y Alílicos.**<sup>61</sup>

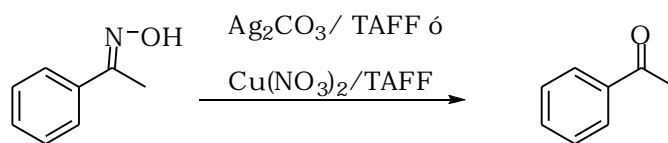
En continuación con la línea de investigación de reacciones en seco y del empleo de oxidantes soportados en TAFF, los autores informan un nuevo y sencillo método para la oxidación de alcoholes alílicos y bencílicos. La oxidación se efectúa mediante  $\text{MnO}_2$  soportado en bentonita y ausencia de disolvente; por otro lado, se recurre al ultrasonido o a las microondas como fuentes alternas de energía en el Esquema 5 se representa un ejemplo. Es de resaltar que pruebas en blanco de tonsil y  $\text{MnO}_2$  en forma aislada no dan la reacción de oxidación.



**Esquema 5**

### ? **Desoximación Oxidativa con los Sistemas $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{TAFF}$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{TAFF}$ .**<sup>62,63</sup>

En conexión con la serie de investigaciones realizadas con TAFF como soporte de especies inorgánicas, surgieron dos trabajos en los que se proponen nuevas alternativas para la desprotección de oximas de sustratos carbonílicos. Los sistemas empleados para tal efecto fueron carbonato de plata soportado en TAFF así como nitrato cúprico/TAFF (Esquema 6), al respecto, éstos se reportan como satisfactorios desde el punto de vista de: rendimientos y tiempos de reacción, simplicidad de los métodos, así como por el alto grado de selectividad de los reactivos.



**Esquema 6**

### ? **Contribución a la Síntesis de Hantzsch para Piridinas.**<sup>64</sup>

Dentro de las publicaciones emanadas del uso del TAFF como agente catalítico, se encuentra reportado un nuevo método con el cual se modifica la Síntesis de Hantzsch para piridinas. Esta nueva opción tiene como aspectos relevantes: llevarse a cabo en dos etapas en un solo sistema (Esquema 7), en general el proceso se efectúa en seco, la fuente energética es microondas, y como reactivo muy particular se emplea nitrato de amonio que produce *in situ* al  $\text{NH}_3$  y  $\text{HNO}_3$  como agente oxidante.

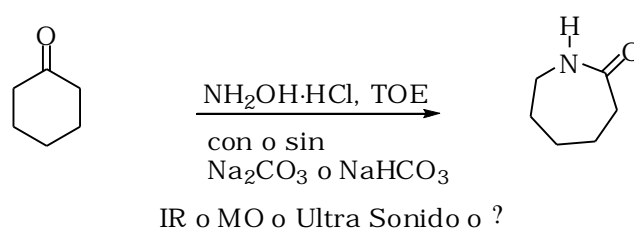


**Esquema 7.** Síntesis de Hantzsch modificada.



? **Estudio Comparativo para la Obtención de  $\epsilon$ -Caprolactama Mediante Diversas Fuentes de Energía y TOE como Soporte-Catalizador.**<sup>65</sup>

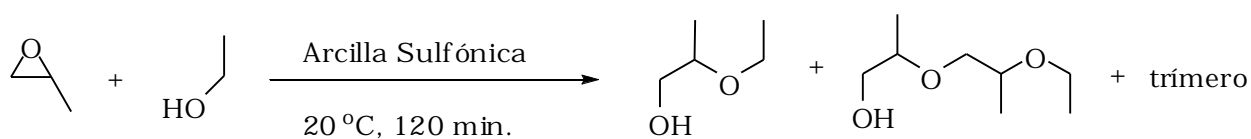
En este trabajo, se presentan y discuten los resultados de un estudio comparativo para obtener  $\epsilon$ -Caprolactama a partir de ciclohexanona y  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  usando como fuente de energía la irradiación infrarroja, el ultrasonido, las microondas y el calentamiento tradicional en presencia de una arcilla natural, otro de los aspectos importantes es que se llevo acabo la reacción en ausencia de disolvente (Esquema 8).



**Esquema 8.**- Obtención de  $\epsilon$ -Caprolactama usando diversas fuente de energía.

? **Transformación del Óxido de Propileno por una Bentonita Superácida.**<sup>66</sup>

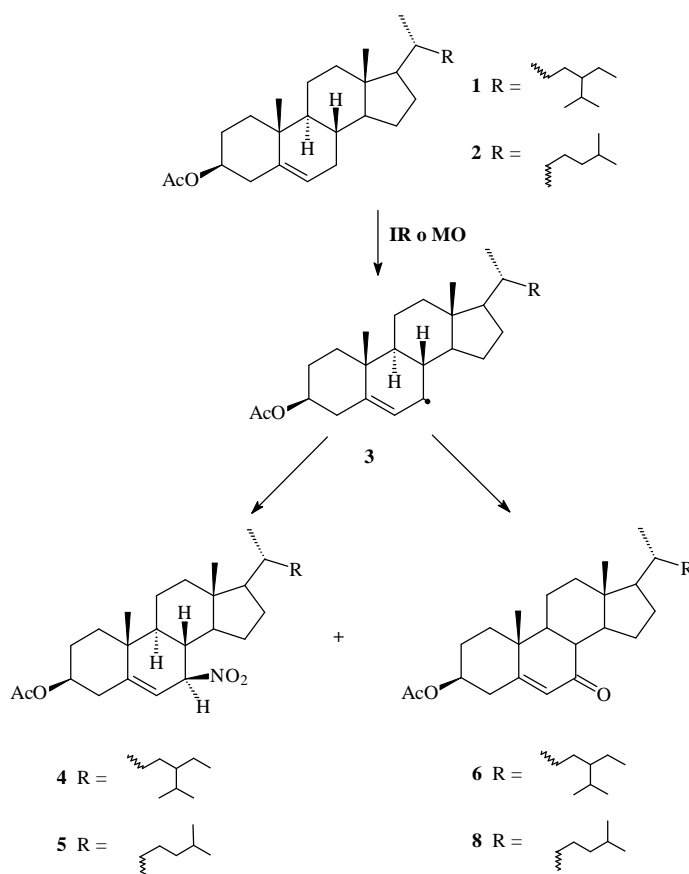
En este trabajo los autores informan sobre el uso de una arcilla superácida, la cual fue preparada con ácido trifluorometansulfónico y una arcilla tipo bentonita, esta la hicieron reaccionar con óxido de propileno observando un alto porcentaje de conversión y una gran selectividad en la reacción con los diversos substratos obteniendo productos en forma de monómeros, dímeros y trímeros, un ejemplo de lo anterior lo podemos ver en el Esquema 9.



**Esquema 9.**- Reacción de óxido de propileno con Bentonita Superácida y etanol.

? **Nitración Alílica en Compuestos Esteroidales Mediante el Sistema HNO<sub>3</sub>/Bentonita.**<sup>67</sup>

Entre los estudios más recientes que involucra a la química de reactivos soportados. Se encuentra el empleo del sistema HNO<sub>3</sub>/TOE para nitrar de manera regioselectiva (C-7) a los acetatos del 3 $\beta$ -sitosterol (**1**) y del colesterol (**2**) de acuerdo con el Esquema 10. Es pertinente mencionar que en la serie de experimentos realizados se emplearon irradiaciones infrarroja y de microondas como fuentes de energía; manifestándose un intermediario común (**3**) para generar los productos respectivos (**4**).



**Esquema 10.-** Nitración regioselectiva (C-7) de acetatos esteroidales.

Finalmente uno de los antecedentes directos del presente trabajo es un estudio comparativo para la oxidación de ésteres de Hantzsch, este se realizó mediante cuatro nitratos metálicos ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ) soportados en TAFF<sup>42</sup> al respecto y de particular interés se detecto un posible sinergismo entre el ion metálico y el ion nitrato.

## **1.2.- Disulfuros**

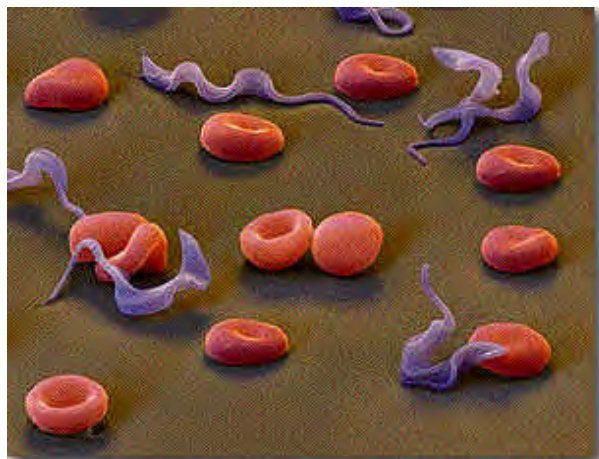
Estos compuestos han despertado gran interés debido a que presentan una gran actividad biológica, que se ha observado se encuentra relacionada con el enlace S-S, lo anterior es atribuido a que en general los organismos patógenos presentan en su estructura un enlace de disulfuro;<sup>11</sup> así el enlace S-S de las moléculas estudiadas interactúa con los puentes de cisteina a nivel proteico, ocasionando un rompimiento y la formación de enlaces entrecruzados de la cisteina con el compuesto disulfuro causando así la inhibición del organismo invasor.

Un ejemplo de agente infeccioso es el *Trypanosoma brucei* (Figura 4) causante de la tripanosomiasis o la enfermedad del chagas, al respecto, se informó de un trabajo que contempla el empleo del metantiosulfonato de metilo (MTSM), que actúa eficientemente a nivel de puentes de disulfuro en residuos de cisteina en la posición catorce (Cys 14) de la estructura del *Trypanosoma brucei*,<sup>12, 13</sup> no obstante hasta la actualidad no se ha encontrado una cura definitiva, para esta enfermedad. También se ha podido comprobar actividad antitumoral,<sup>68</sup> de una serie de disulfuros del 2-imidazoil, estos presentaron una inhibición competitiva en el crecimiento de células mutantes, al interaccionar con la tioredoxin reductasa enzima presente en este tipo de alteraciones celulares, también se han realizado ensayos contra el virus de inmunodeficiencia humana HIV-1<sup>69</sup>, obteniéndose resultados interesantes al probar disulfuros de hexapeptidos, los cuales presentan una potencia inhibitoria alta sobre la enzima integrasa y la transferencia de nucleósidos del ADNviral al cromosoma

celular, esenciales en el ciclo de replicación del virus y del proceso de infección respectivamente; asimismo, en este trabajo se pudo constatar que los disulfuros ejercen una acción fungicida sobre ciertos hongos que aquejan al humano y finalmente estos también poseen propiedades citotóxicas.



Mosca Tsetse portadora del *Trypanosoma brucei*.



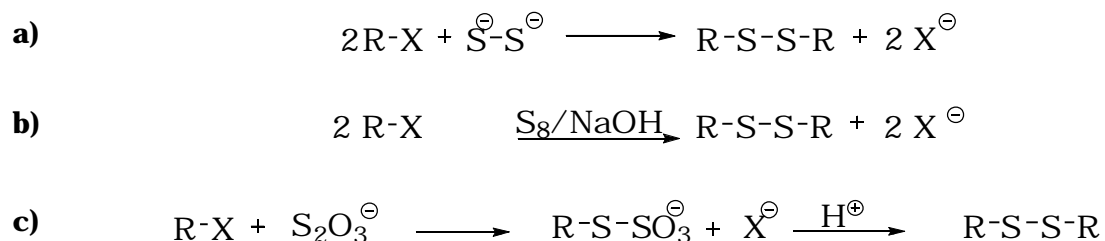
*Trypanosoma brucei* en sangre

#### Figura 4

Como se puede apreciar los disulfuros han generado gran expectativa, ya que tienen incidencia en enfermedades muy importantes, por lo que los diferentes grupos de investigadores en el mundo interesados en esta área, se han dado a la tarea de generar diferentes métodos para su síntesis. Lo anterior implica que se utilicen una gran diversidad tanto de reactivos, como de sustratos. Dado lo anterior, a continuación se hará una breve semblanza de los métodos de obtención de disulfuros que considero más trascendentes.

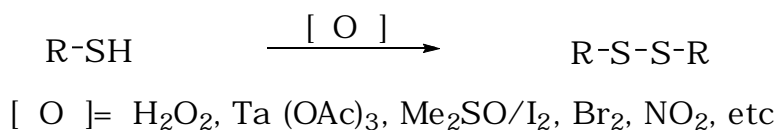
Uno de los primeros métodos informados en la literatura data de 1960 en el cual se obtienen los disulfuros haciendo reaccionar el dianión disulfuro con dos moles de un halogenuro del alquilo (Esquema 11a),<sup>70</sup> o empleando una técnica muy similar en la cual se somete a reflujo una mezcla de azufre, hidróxido de sodio y un halogenuro de alquilo (Esquema 11b),<sup>71</sup> en adición, podemos mencionar la obtención de las sales Bunte<sup>72</sup> que en su momento era uno de

métodos mas usado para la formación de disulfuros (Esquema 11c), este consiste en hacer reaccionar halogenuros de alquilo primarios o secundarios, pero no terciarios con tiosulfato de sodio, para obtener la sal  $\text{RSSO}_3^- \text{Na}^+$ , la cual posteriormente se hidroliza con ácido para obtener los correspondiente mercaptanos<sup>73</sup>, disulfuros, tetrasulfuros o pentasulfuros<sup>74</sup>.



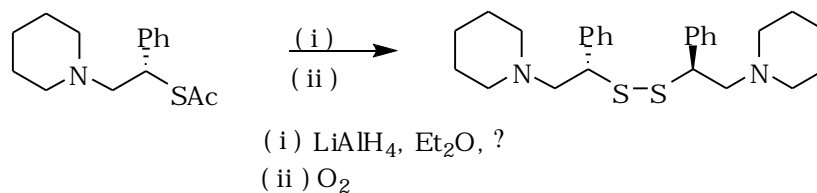
### Esquema 11

Otro manera de sintetizar los disulfuros acíclicos y la técnica más común actualmente, es generarlos mediante la oxidación de tioles o mercaptanos para ello se utilizan una gran variedad de reactivos oxidantes comunes (Esquema 12),<sup>17</sup> o también pueden prepararse haciendo reaccionar tiocianatos con NaOH o  $\text{NH}_3$ .<sup>18</sup>



### Esquema 12

Por otro lado, existen métodos que usan reactivos reductores, cuando se dispone obviamente de un sustrato susceptible a ser reducido como lo es un amino tioacetato, el disulfuro resultante es empleado como catalizador para llevar a cabo una adición enantioselectiva a aldehídos (Esquema 13).<sup>75</sup>



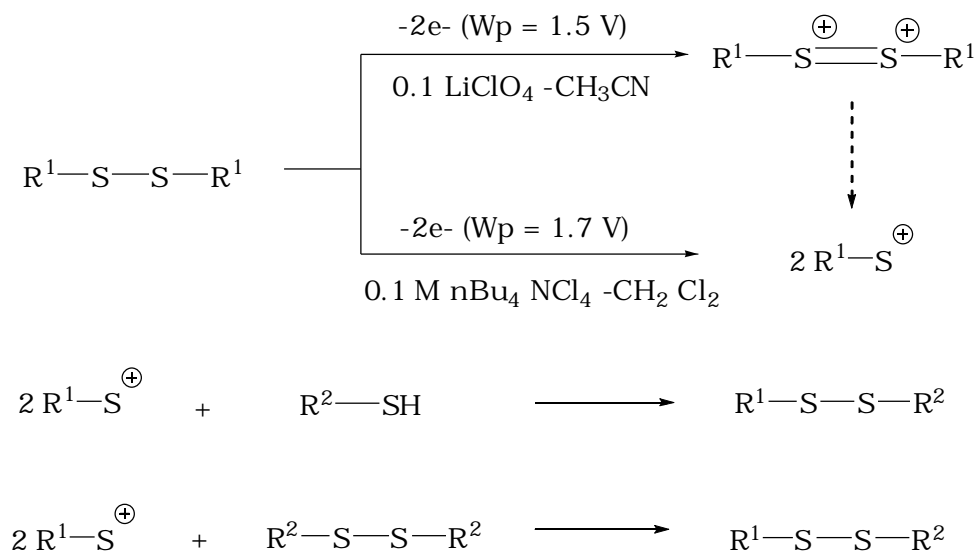
### Esquema 13

De igual forma se puede emplear un reductor menos reactivo, el borohidruro de sodio, este se combina con azufre y una resina intercambiadora y se hace reaccionar con halogenuros de alquilo o aril-alquilo y así obtener su disulfuro correspondiente.<sup>76</sup>

Así, como se pueden usar estos reductores, igualmente se pueden utilizar reactivos no tan convencionales como los citados en párrafos anteriores, en primer lugar se debe mencionar al vanadil acetil acetato ( $\text{VO}(\text{ACAC})_2$ )<sup>77</sup>, que combinado con el *tert*-butilhidroperóxido, son adicionados en cantidades catalíticas para oxidar quimiosselectivamente y bajo condiciones suaves de reacción a una amplia variedad de tioles, a sus disulfuros respectivos, con el mismo proposito se emplea el ácido tricloroisocianurico[1,3,5-tricloro-1,3,5-triazina-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-triona],<sup>78</sup> el clorocromato de piridinium (PCC) en ausencia de disolvente,<sup>79</sup> también existen procesos utilizando compuestos organometálicos como la ftalocianina tetrasulfonamida de cobalto [ $\text{CoPc}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_4$ ] bajo atmósfera de oxígeno,<sup>80</sup> con complejos de Rodio I y III e iridio III,<sup>81</sup> dando la formación de cristales interesantes, por otro lado, observando la gran actividad de estos compuestos y con el propósito de hacerlos más selectivos, actualmente se esta dirigiendo la atención a la formación de disulfuros que contengan péptidos<sup>69</sup> y que sean quirales<sup>82, 83</sup>.

Por otro lado, es conveniente hacer mención que también se han utilizado métodos electroquímicos<sup>19</sup> para obtener disulfuros y estos tienen la particularidad que pueden generar disulfuros asimétricos, lo que es muy difícil por los técnicas tradicionales, para llevar acabo estos estudios se usan

electrodos de platino, de carbón y uno de calomel como referencia, se aplica un voltaje dependiendo de la naturaleza de la molécula objetivo (Esquema 14).

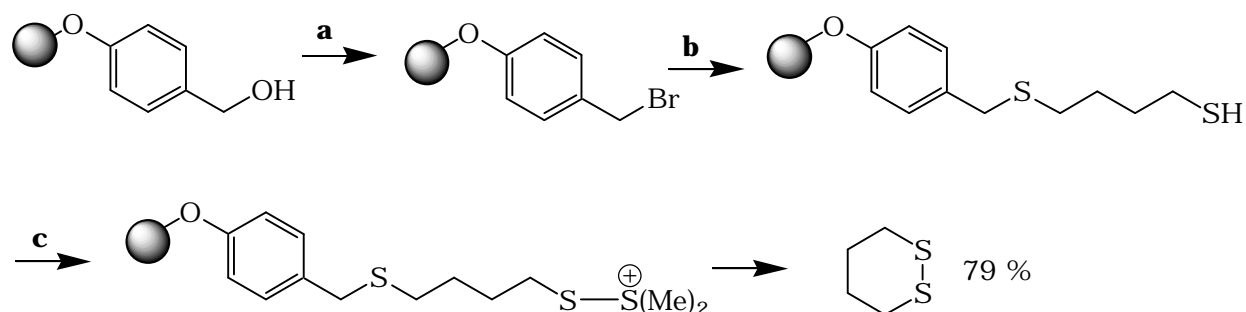


**Esquema 14**

No únicamente se pueden obtener disulfuros acíclicos, también hay la posibilidad de formar disulfuros cíclicos, la facilidad de ciclación depende de gran manera de la longitud de la cadena hidrocarbonada y de los sustituyentes que está posea; en general, estos se obtienen mediante una dimerización oxidativa empleando  $\text{I}_2$ ,  $\text{NET}_3$ ,<sup>14</sup>  $\text{Pb(OAc)}_4$ ,  $\text{S}$ ,<sup>15</sup>  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KI}/\text{AcOH}$ ,<sup>16</sup>  $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ ,<sup>84</sup>  $\text{Br}_2$ .<sup>85</sup> Uno de los métodos más recientes para sintetizar disulfuros cíclicos, emplea bistiocianatos<sup>86</sup> como sustratos y el fluoruro de tetrabutil amonio (FTBA) como reactivo, con este procedimiento se obtienen ciclos de diversos tamaños y respeta algunos otros grupos funcionales.

Por otro lado, debido al auge que han tenido los polímeros y su uso como ancla para realizar síntesis, se informó también de un trabajo en donde se emplea a un polímero como fase sólida y a un alcohol bencílico como linker o ligante

entre el polímero y el sustrato, con este procedimiento se pueden producir disulfuros acíclicos, pero se obtienen principalmente cíclicos (Esquema 15).<sup>20</sup>



(a) NBS,  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $0^\circ\text{C}$ , (b)  $\text{HSCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{SH}$ , DBU, Tolueno, t. a, (c) NCS,  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $0^\circ\text{C}$ , t. a.

**Esquema 15**

### 1.3.- Nitratos Metálicos

El nitrato como grupo y en particular su capacidad como ligante ha sido estudiado ampliamente durante muchos años<sup>21</sup> y sigue siendo un tema de interés<sup>22, 23</sup> el ion nitrato puede ser encontrado libre o coordinado a un centro metálico. Hay cuatro formas de coordinación básicas: bidentado simétrica, bidentado asimétrica, unidentado y formando puentes.

Geometría				
Descripción	Bidentado simétrica	Bidentado asimétrica	unidentado	formando puentes

La reactividad de este grupo como un oxidante depende de la naturaleza del enlace metal nitrato, siendo la coordinación bidentada simétrica la más activa,<sup>21</sup> presentándose en el ion nitrato varios estados de oxidación mediante



un mecanismo complejo de oxido-reducción.<sup>24-26</sup> Con relación a lo anterior, la descomposición de NO<sub>x</sub> (x = 1, 2, 3) también ha sido investigada considerablemente<sup>27-29</sup> y se ha podido constatar que el ciclo redox nitrito/nitrato puede formar N<sub>2</sub>O cuando se encuentra en contacto con la zeolita Fe-ZSM-5; en donde el mecanismo propuesto involucra especies como NO<sup>?</sup>, NO<sub>2</sub><sup>?</sup>, NO<sub>3</sub><sup>?</sup> pero no involucra la reducción del catión Fe<sup>3+</sup>,<sup>30</sup> posteriormente se pudo constatar con este mismo sistema que el hierro estabiliza<sup>87</sup> los iones NO<sup>?</sup>, NO<sub>2</sub><sup>?</sup>, NO<sub>3</sub><sup>?</sup> mediante la formación de complejos.

Debido a las características antes mencionadas, tanto de la bentonita como de los nitratos, estos han sido usados abundantemente en forma combinada, es decir como nitratos metálicos soportados, sistema reactivo que presenta una sinergia de las propiedades de ambos, principalmente en reacciones de nitración y oxidación,<sup>31-32</sup> entre los diversos nitratos metálicos empleados se ha destacado el de Hierro III debido a que posee características que favorecen la estabilidad de ion nitrato<sup>33</sup> y por lo tanto permite que este permanezca mayor tiempo dentro del sistema reactivo lo cual conlleva a mejores resultados.

Así, el sistema Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> soportado en montmorillonita K10 se ha explorado con gran interés, siendo el pionero en esta área Laszlo que ha estudiado su reactividad en varias reacciones orgánicas como la ciclo adición tipo Diels-Alder<sup>34</sup> la oxidación de alcoholes para obtener aldehídos y cetonas<sup>35,36</sup> la obtención de tío nitritos a partir de tioles,<sup>37</sup> la nitración de fenoles<sup>38,39</sup> entre otras<sup>40</sup>; Laszlo propone que la especie activa involucrada en la presente reacción es un hidrato de acetona<sup>41</sup> formado por la interacción entre el nitrato con la acetona que se utiliza para disolverlo en la preparación de sistema soportado, esta aseveración fue refutada por Békássy<sup>42</sup> al llevar a cabo estudios termoanalíticos en los que no encontró residuos orgánicos, por lo que propuso como especie reactiva al NO<sub>2</sub><sup>?</sup> y NO<sup>?</sup> que provienen de la descomposición del ion NO<sub>3</sub><sup>?</sup> el cual es inerte por si mismo.

#### **1.4.- Caracterización de arcillas**

Entre los aspectos a considerar en la catálisis heterogénea a efecto de obtener información adecuada de los procesos de transformación generados por un catalizador, se deben tener en cuenta los llevados a cabo en el seno de éste. Así, dados los fenómenos que se presentan, deben estudiarse los siguientes puntos.

- ? La forma en que está constituido el material catalítico, tanto en su interior, así como en la superficie, además de las transformaciones que están sucediendo (reacciones químicas, intercambio de átomos entre la superficie, así como en todo el volumen del sólido).
- ? La manera en que los reactivos se están modificando en el curso de la reacción.
- ? La naturaleza de la interfase (especies adsorbidas, y vínculos entre éstas y la superficie del catalizador).

La relación existente entre estos puntos está estrechamente vinculada, razón por la cual con frecuencia se llevan a cabo estudios e investigaciones simultáneas sobre la interrelación que la catálisis heterogénea tiene con la ciencia de los materiales.

Debido a las múltiples aplicaciones de los diversos materiales catalíticos, los cuales comúnmente se presentan como materiales policristalinos y multifásicos y a la amplia diversidad de las arcillas, se requiere de una caracterización amplia y adecuada de cada uno de ellos a efecto de tener un pleno conocimiento de los mismos. Al respecto, los especialistas en las ciencias de los materiales sugieren el empleo de diversas técnicas analíticas (Tabla 4).

**Tabla 4.** Técnicas recomendadas para caracterizar arcillas.

<b>Determinación</b>	<b>Información</b>
Difracción de rayos X (en polvo).	Identificación de minerales presentes.
Fluorescencia de rayos X.	Composición química.
Termodifracción de rayos X.	Estabilidad de red cristalina del mineral, en función de la temperatura.
Microscopía de barrido electrónico.	Textura y forma de la superficie.
Resonancia Magnética Nuclear de <sup>29</sup> Si de <sup>27</sup> Al	Ambiente Químico del Silicio y Aluminio
Análisis térmico	Pérdida de "volátiles" por temperatura, transformación de fases y estabilidad de la estructura.
Espectrofotometría de absorción infrarroja (KBr/Piridina).	Acidez cualitativa de Lewis y de Brønsted-Löwry.
Valoración con Piridina	Determinación cuantitativa promedio de la acidez de Lewis.
BET (N <sub>2</sub> ).	Área superficial específica, volumen y diámetro de poro.

**1.4.1.- Difracción de Rayos X.**- La DRX es una técnica muy importante en la caracterización de materiales, mediante ésta, se obtiene información acerca del arreglo o disposición de sistemas periódicos (cristalinos). Esta información es necesaria en el análisis de un material sólido y en la determinación de la microestructura (cristalinidad, composición de las fases cristalinas, tamaño del cristal, etc.)

El método de polvos es muy útil para determinar distancias interplanares, por lo cual es de gran utilidad en la identificación de materiales sólidos ordenados (cristalinos). Los rayos X, con una longitud de onda conocida inciden sobre la muestra (polvo), obteniéndose un haz difractado a un ángulo específico con relación al haz incidente que cumple con la ley de Bragg (Ecuación 1).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda conocida,  $\theta$  es el ángulo de difracción y  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar. Debido a que el difractograma de rayos X depende del tipo y tamaño de la red, de la posición de los planos y la naturaleza de los mismos, la determinación del parámetro de red  $d_{hkl}$  es importante para la identificación de un arreglo cristalino, porque cada especie cristalina presentará un perfil de difracción característico constituyendo un patrón de identidad del material en análisis. La DRX tiene la limitante de que el material a analizar debe poseer un arreglo periódico (cristalino), en donde los planos formados por este arreglo producen máximos de difracción bien definidos.

**1.4.2.- Resonancia Magnética Nuclear de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$ .**- El núcleo 29 de silicio tiene espín de  $1/2$  y una abundancia natural de 4.7% por lo que se considera ideal para ser analizado mediante técnicas de RMN. Las técnicas de RMN de  $^{29}\text{Si}$  utilizando monocristales en condiciones estáticas, pueden dar información muy valiosa del ambiente local, de la simetría de los sólidos, así como de la anisotropía del desplazamiento químico, sin embargo estas técnicas son poco usadas especialmente por la dificultad en obtener cristales relativamente grandes (5 mm). Además la obtención de los espectros requiere de tiempos de medición largos y las líneas de resonancia se ensanchan y se traslapan. La principal razón para el ensanchamiento de las líneas es debida a la anisotropía del desplazamiento químico, que puede ser completamente promediado mediante la aplicación de giro con ángulo mágico (MAS). Debido a que la anisotropía observada en  $^{29}\text{Si}$ , es generalmente menor a 100 ppm, es posible obtener líneas estrechas usando un campo magnético isotrópico. Mediante el uso de MAS y campo magnético isotrópico se obtienen espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de alta resolución, lo que hace que esta técnica sea muy importante en la caracterización estructural de un amplio intervalo de materiales que contienen silicio.

La RMN de  $^{29}\text{Si}$  en estado sólido usando la técnica de MAS, puede dar información detallada de la estructura química y electrónica local de los átomos de silicio. Esta espectroscopia también puede ser útil para diferenciar entre

átomos de silicio que se encuentran en la red estructural, de los que se encuentran en la superficie o en los intersticios de sólidos amorfos o desordenados.

La arcilla natural solo presenta dos señales para el  $^{29}\text{Si}$  en diferente ambiente químico, una de ellas asignada a cristobalita en  $-113.7$  ppm y en  $-96.6$  ppm, pico asignado al silicio presente en la red montmorillonítica sin ningún átomo de aluminio vecino. Los grupos Si-OH en los aluminosilicatos también son observables alrededor de  $-110$  ppm, variando de acuerdo a la distancia entre los átomos de Si...H.

El segundo núcleo más estudiado en RMN-sólidos es  $^{27}\text{Al}$  con abundancia relativa del 100% con número de spin  $5/2$ , el primer problema que se presenta es que pertenece a los núcleos cuadrupolares, el acoplamiento entre su momento cuadrupolar ( $q$ ) y el gradiente de campo eléctrico (EFG), llamada constante de acoplamiento cuadrupolar (QCC), es fuertemente influenciada por cualquier modificación de la simetría de los átomos de oxígeno ligados alrededor del núcleo.

Contrario a la RMN-sólidos para  $^{29}\text{Si}$  que nos provee datos tan importantes como el ambiente químico, distribución de la red cristalina e incluso la relación Si/Al en un mineral, al realizar estos experimentos para  $^{27}\text{Al}$  nos encontramos que la información más relevante en un espectro normal es el grado de coordinación del  $^{27}\text{Al}$  y con la deconvolución conseguimos asignar adecuadamente el tipo de aluminio presente, la mayor de las veces los datos obtenidos en estos experimentos no permite relacionarla directamente como la obtenida para  $^{29}\text{Si}$ .

Las especies químicas que comúnmente se encuentran en los aluminosilicatos son:  $\text{Al}^{\text{IV}}$  y  $\text{Al}^{\text{VI}}$ , con geometría tetraédrica y octaédrica respectivamente, sin embargo encontramos que es factible encontrar  $\text{Al}^{\text{IV}}$  y  $\text{Al}^{\text{III}}$ , este último no ha sido experimentalmente asignado, a pesar de que estudios teóricos afirman su existencia.

De acuerdo a la literatura existente, el aluminio tetraédrico ( $Al^{IV}$ ) se encuentra en el intervalo de 50-80 ppm, dependiendo de su grado de polimerización y este se basa en lo siguiente  $(-SiO)_n-AlO_{4-n}$ .  $n=0$  ( $Q^0$ );  $n=1$  ( $Q^1$ );  $n=2$  ( $Q^2$ );  $n=3$  ( $Q^3$ ); cuando disminuye el grado de polimerización los desplazamientos son hacia campos más bajos, es decir hacia los 80 ppm. Cuando se detectan dos núcleos de esta geometría con el mismo grado de polimerización el desplazamiento químico incrementa (a campo más alto), principalmente por dos factores: la disminución de la relación  $Si/Si+Al^{IV}$ , y la desprotección de los núcleos en los aluminosilicatos laminares es contrario al ambiente fuertemente protegido en los minerales del tipo esqueleto.

El aluminio octaédrico  $Al^{VI}$  se encuentra comúnmente entre -10 a +20 ppm y cuando aumenta la polimerización el núcleo se desplaza hacia valores más negativos incluso arriba de -20 ppm.

Por otro lado, el aluminio pentacoordinado aparece alrededor de +30 a +40 ppm y la especie tricoordinada ( $Al^{III}$ ) poco frecuente pero factible de ser observada principalmente como dímero o heteroaducto se ubica entre +90 a +100.

**1.4.3.- Análisis Térmico Gravimétrico y Diferencial.-** Los análisis térmicos nos dan información referente a los cambios (pérdidas de peso y/o energías involucradas en los procesos) que ocurren en los materiales en función de la temperatura. Los datos obtenidos pueden dar a conocer la estabilidad térmica y la temperatura de descomposición del material. También pueden ser útiles para estudiar reacciones de deshidratación, de polimerización y para conocer la estabilidad de los materiales en diferentes atmósferas.

El análisis térmico gravimétrico (TGA) se basa en la medida de la variación de peso de un material en función de la temperatura y se aplica principalmente en el estudio de la descomposición térmica de materiales inorgánicos, orgánicos y poliméricos. Este método es cuantitativo por naturaleza, porque es posible

determinar con precisión los cambios de masa. Sin embargo, la determinación de las temperaturas en las que ocurren los cambios depende de las condiciones de operación y del aparato utilizado. Los equipos para ATG consisten principalmente de una microbalanza y un horno conectado a un controlador de temperatura.

En el análisis térmico diferencial (ATD), mide la diferencia de temperaturas entre el material a analizar y una referencia al ser calentadas progresivamente en un horno común. La referencia no debe presentar ningún cambio físico o químico en el intervalo de temperaturas utilizado. Así, los cambios energéticos serán atribuidos a efectos entálpicos (endotérmicos o exotérmicos) que ocurren durante los cambios físicos (fusión, cambios de fase cristalina) o químicos (oxidación, descomposición) del material en estudio.

**1.4.4.- Espectroscopia Infrarroja.-** La espectroscopia de infrarrojo es ampliamente aplicada en química y ciencia de materiales, debido principalmente a que es posible obtener información de los grupos funcionales. Cada molécula o material covalentemente enlazado tiene formas vibracionales con una frecuencia característica y se puede estudiar en estado gaseoso, líquido o sólido. Es posible usar la espectroscopia vibracional como una herramienta para identificar y medir concentraciones de los grupos funcionales presentes en los materiales. Considerando que un material (o molécula) está constituido principalmente por partículas (átomos) unidos a otros de diferente masa, es posible identificar las conexiones con los electrones enlazantes.

**1.4.5.- Caracterización de las Propiedades Superficiales.-** Isotermas de Adsorción de Brunauer, Emmett y Teller (BET); Los métodos de adsorción nos pueden dar información a cerca del área específica de un catalizador. Así como la fracción de área que cubren los sitios activos y en algunos casos la población (cantidad) de los mismos. La interacción entre el adsorbato y el adsorbente puede ser química (quimisorción) o física (fisisorción).

La adsorción física es usada en el método BET, el cual se basa en la interpretación de los datos que constituyen una isoterma de adsorción, para determinar las propiedades texturales. Una característica textural de gran importancia es el área específica la cual se obtiene calculando el volumen de la monocapa del gas adsorbido y conociendo el área transversal del mismo (generalmente  $N_2$  cuya área transversal es  $16.2 \text{ \AA}^2$ ).

El área específica de los sólidos está formada por las contribuciones de las regiones planas, el área de las paredes de los poros y el área expuesta entre las partículas. La cuantificación del porcentaje de área con el que contribuyen los poros es de gran importancia, porque es en el interior de éstos donde se lleva a cabo un gran porcentaje del fenómeno catalítico, para ello es necesario conocer si el tamaño de los poros permitirá a las moléculas de los reactivos, difundirse al interior y si el complejo del estado de transición puede ser formado en ese espacio.

Una vez que se obtiene la isoterma de adsorción, el gas se desorbe para obtener una curva de desorción (regularmente se observa una histéresis) con estos datos es posible obtener la distribución de diámetro de poros utilizando el método de Barret, Joyner y Halenda (BJH) el cual se basa en un modelo de poros cilíndricos.



## 2.- MÉTODOS EXPERIMENTALES

### 2.1.- Reactivos, disolventes y equipos

En la preparación de los sistemas oxidantes y en las transformaciones químicas, los disolventes empleados, fueron los siguientes:

? Acetona anhidra (99.5%), Etanol anhidro, Aldrich, THF grado cromatográfico, tolueno (98%), hexano (98%); Merck.

Los diferentes reactivos fueron empleados sin algún tratamiento previo; el listado de ellos con su fuente de adquisición es el siguiente:

? Tonsil Actisil FF; Química Sumex

? Tiofenol, Bencilmercaptano, 2-Naftalentiol, Butanotiol, Mercaptoetanol, 1,2-Etanditiol, 1,3-Propanditiol, 3-Mercapto-2-butanol, Ácido 3-Mercaptopropiónico, 7-(Trifluorometil)-4-quinolintioliol, 2-Mercaptobenzimidazol, 2-Mercaptobenzoxazol, ácido 6-Mercaptonicotínico, todos grado reactivo y adquiridos de Sigma Aldrich Chemical.

? Nitrato de plata, nitrato de cobre, nitrato de cobalto y nitrato de fierro grado analítico de Merck.

### 2.2.- Purificación de disolventes y reactivos

**Etanol.** El etanol (98%), se mezcló con CaO (cal viva) antes de someterse a reflujo por un periodo de 24 h, acto seguido, el etanol anhidro, se destiló (585 mm Hg) y almacenó en un recipiente con atmósfera de N<sub>2</sub>.

**Tetrahidrofurano.** El THF se percoló inicialmente a través de una columna empacada con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; después el disolvente se sometió a reflujo en presencia de KOH bajo corriente de N<sub>2</sub> por un periodo de 24 h. Posteriormente se destiló el disolvente y a reflujo en presencia de Sodio metálico usando benzofenona como indicador en atmosfera inerte. El THF anhidro se destiló directamente del matraz en el que se realizó el reflujo.

**Tolueno.** Este se purificó hasta grado anhidro mediante tratamientos análogos al del THF, omitiéndose el reflujo en presencia de KOH.

### **2.3.- Preparación de los sistemas reactivos**

Se disolvió 0.0178 mol del nitrato metálico ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ) en 25 mL de acetona anhidra (en etanol seco para la  $\text{Ag}^{1+}$ ), a esta disolución se le adiciona la cantidad en gramos necesaria para que se tenga una relación 1 a 1.3 de nitrato metálico en TAAF respectivamente, este último previamente activado 120 °C. La mezcla se mantiene a reflujo y en agitación a 55 °C por 30 minutos; posteriormente, se elimina el disolvente a presión reducida y el sólido resultante, se deposita en un vial y se mantiene a temperatura ambiente.

### **2.4.- Obtención de los disulfuros**

En un matraz de bola de 25 mL se adicionan 4.668 mmol del tiol, 15 mL de tolueno y la cantidad necesaria del sistema oxidante que contenga 4.668 mmol de nitrato metálico.

Para el seguimiento de las reacciones se emplearon cromatofolios de aluminio cubiertos de gel de sílice 60 F<sub>254</sub> con 0.25 mm de espesor con revelador, Merck Co., empleando una fase móvil de 70:30 hexano acetato de etilo respectivamente, utilizando como reveladores, disolución de  $\text{CeSO}_4$  al 1% en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N, vapores de yodo o luz ultravioleta (lámpara Cole Parmer 9815 series Lamps: 365 nm, 254 nm). Las cromatografías en columna se efectuaron utilizando gel de sílice 60 Merck 70-230 Mesh ASTM como soporte.

## **2.5.- Ensayo Biológico.**

Los hongos filamentosos que fueron empleados son: el *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus candidus* y *Microsporum gypseum*; las levaduras usadas fueron *Candida albicans* y *Cryptococcus neoformans*, estas se obtuvieron del Laboratorio de Microbiología, FESC-UNAM, México, se usó como referencia al ketoconazol adquirido en Sigma-Aldrich Chemical.

Los hongos Filamentosos se inocularon en frascos de Erlenmeyer de 250 mL con 50 mL de caldo de crecimiento del extracto de malta (15 g extracto malta y 5 g peptona en 1 L de agua destilada). Esto se incubó a 25 a 28 °C durante cuatro días, hasta un crecimiento micelar fuerte. El crecimiento de las levaduras fue realizado en el mismo tipo de medio y se incubaron a 30 °C por 36 h. Los cultivos de hongos se mantuvieron en caldo de extracto de malta más 15 g de un medio antibiótico (Bioxon) número 3 (Becton Dickinson de México, S.A. de C.V. Cuautitlán Izcalli, Carr. Mex. Qro. Km. 37.5, Edo. de Mex.). La actividad biológica se evaluó usando como referencia al ketoconazol en base de la proporción de crecimiento para ambos, hongos filamentosos y levaduriformes en soluciones acuosas, según Smith y Ingroff.<sup>88</sup>

## **2.6.- Caracterización de los productos.**

Los productos obtenidos fueron caracterizados mediante diversos experimentos de espectrometría de masas: como el acoplado de cromatografía de gases-espectrómetro de masas VARIAN SATURN 4D Figura 6, las técnicas de impacto electrónico (70 eV), alta resolución y de CID linked scan fueron realizados en los espectrómetros JEOL-JMS AX 505 HA y JEOL-JMS-SX102-A, finalmente, las determinaciones de RMN se realizaron un espectrómetro Varian Mercury 300.

## **2.7.- Caracterización del TAFF.**

Resonancia magnética nuclear en estado sólido. Los espectros de RMN en estado sólido para los diversos sistemas fueron obtenidos en un espectrómetro Varian Unity 300 utilizando un campo magnético externo de 9.3 Tesla a 79.18 MHz para  $^{27}\text{Al}$  y 59.59 MHz para el  $^{29}\text{Si}$ , mediante la técnica de giro con ángulo mágico con una magnitud de rotación de 8 KHz para el  $^{29}\text{Si}$  y 12 KHz para el  $^{27}\text{Al}$ , empleando para ello rotores de óxido de zirconio de 7 mm de diámetro.

Microscopía de barrido electrónico. Para la determinación de SEM se empleó un microscopio de barrido electrónico Zeiss Germany DSM 960, (empleando un detector situado a un ángulo de  $35^\circ$  con respecto a la muestra. La cuantificación se logró por comparación de los picos simulados por computadora en un análisis sin muestra; ésta fue inicialmente adherida sobre grafito como soporte y después se bañó con vapores de oro en una cámara de vacío a  $10^{-6}$  Hpa. Finalmente se procedió al análisis de la arcilla mediante un barrido con electrones acelerados a 25 KV.

Difracción y fluorescencia de rayos X en polvo. Los difractogramas de rayos X se adquirieron en un equipo Siemens D-5005, la identificación de los componentes de la bentonita estudiada se logró por difracción de rayos X utilizando para ello la radiación del Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) en presencia de un filtro de níquel. Los difractogramas respectivos se adquirieron en un intervalo de ángulo  $2\theta$  de  $2^\circ$  a  $80^\circ$ , con una rapidez de barrido de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ . El análisis de fluorescencia de rayos X, se obtuvieron en un adaptador con un tubo de rodio; para la determinación de aluminio y silicio se empleó  $\text{PET}_{200}$  (pentaeritritol) como cristal analizador, y para los elementos restantes  $\text{FLi}_{100}$ .

Espectrofotometría de absorción infrarroja empleando el método de la piridina. Los experimentos se realizaron en un espectrofotómetro Nicolet 170-SX- FTIR; y la técnica de la piridina se desarrollo de la siguiente manera: La muestra se sometió inicialmente al vacío ( $10^{-6}$  mm Hg) a una temperatura de 150 °C durante una hora, después se dejó enfriar a temperatura ambiente por una hora, manteniéndose el vacío. Acto seguido, la muestra se baño con piridina anhidra por un periodo de media hora; después, la piridina remanente se eliminó al vacío, por último se procedió a determinar la serie de experimentos de IR a diferentes temperaturas, 25, 100, 200, 300 y 400 °C.

Análisis térmicos. Los análisis térmicos (ATG y ATD) se determinaron en un equipo Instrumento Análisis Térmico 2960 SDT, estos se adquirieron en un intervalo de temperatura de 20-500 °C empleando 15 mg de muestra con un flujo de aire de 10 mL min<sup>-1</sup>; a su vez se empleó una rapidez de calentamiento de 15 °C min<sup>-1</sup> para ATD y de 10 °C min<sup>-1</sup> para ATG.

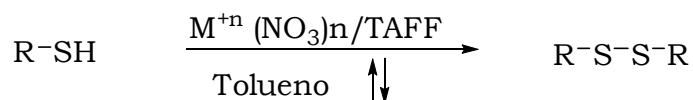
Área superficial, volumen y diámetro de poro. Las propiedades superficiales de la arcilla se evaluaron con los datos adquiridos en un instrumento Micrometrics ASAP 2000, se midieron mediante el método de isotermas para monocapa de Brunauer-Emmet-Teller empleando nitrógeno como gas de adsorción.

### 3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1.- Estudio concerniente a la reactividad de tioles con nitratos metálicos soportados en TAFF.

Se sabe que los reactivos al interaccionar con el material en el que son soportados, manifiestan una sinergia, es decir, se pueden tornar más activos o pueden manifestar nuevas propiedades catalíticas que favorezcan tanto la selectividad como la rapidez de reacción.

Inicialmente se preparó una serie de nitratos metálicos de  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  soportados en TAFF de acuerdo al método informado por Laszlo.<sup>34</sup> De los sistemas resultantes fueron evaluados en su frente a diversos mercaptanos (**1-9**), los cuales mediante un acoplamiento oxidativo condujeron a los disulfuros correspondientes (Esquema 16). Los rendimientos de los productos obtenidos para los nitratos de plata y cobre fueron muy similares (alrededor del 80%), por el contrario el sistema con nitrato de cobalto proporcionó los rendimientos mas bajos (cercanos del 50 %). De las cuatro especies estudiadas el nitrato de hierro es el que presenta los mejores rendimientos (igual o mayores del 90%). (Tabla 5).

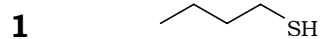


R = Alifático o Aromático

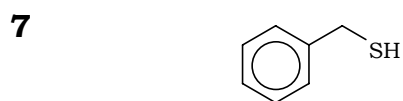
**Esquema 16**

Sustratos empleados

---

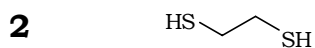


**Butanotiol**

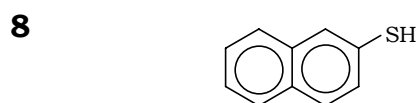


**Bencilmercaptano**

---

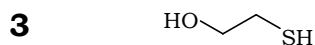


**1,2-Etanditiol**

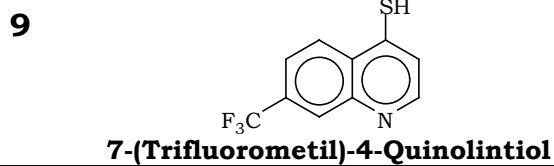


**2-Naftelentiol**

---

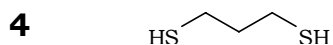


**2-Mercaptoetanol**

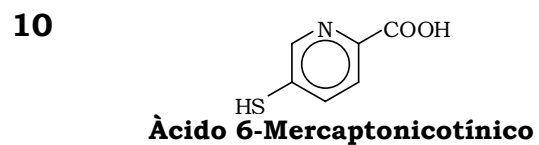


**7-(Trifluorometil)-4-Quinolintiol**

---

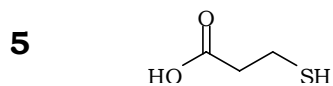


**1,3-Propanditiol**

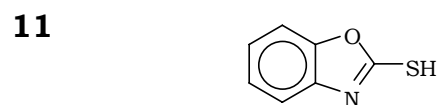


**Àcido 6-Mercaptocotínico**

---

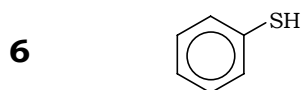


**Ácido 3-mercaptopropiónico**

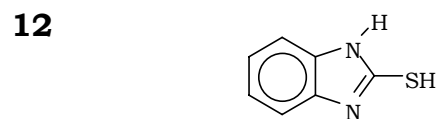


**2-Mercaptobenzoxazol**

---



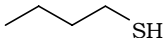
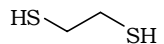
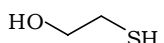
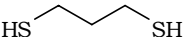
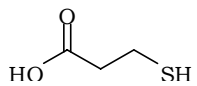
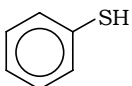
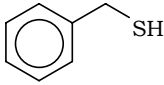
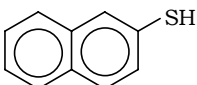
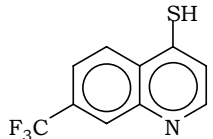
**Tiofenol**



**2-Mercaptobenzimidazol**

---

**TABLA 5.- Síntesis de disulfuros mediante el empleo de nitratos metálicos soportados en TAFF.**

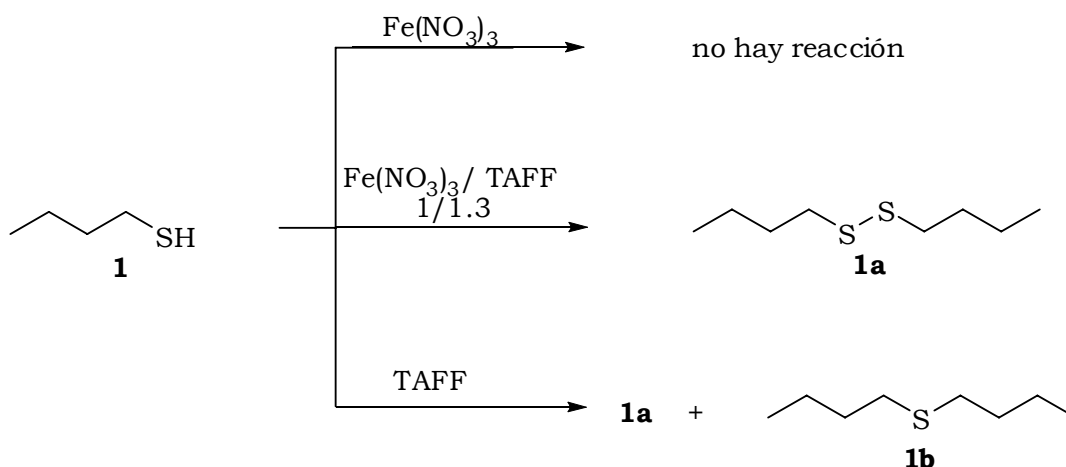
	<b>SUSTRATO</b>	<b>AgNO<sub>3</sub></b>	<b>Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	<b>Co(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>
<b>1</b>		<b>75</b>	<b>80</b>	<b>90</b>	<b>50</b>
<b>2</b>		<b>75</b>	<b>80</b>	<b>90</b>	<b>40</b>
<b>3</b>		<b>75</b>	<b>85</b>	<b>85</b>	<b>40</b>
<b>4</b>		<b>80</b>	<b>85</b>	<b>95</b>	<b>50</b>
<b>5</b>		<b>70</b>	<b>75</b>	<b>85</b>	<b>50</b>
<b>6</b>		<b>80</b>	<b>90</b>	<b>90</b>	<b>50</b>
<b>7</b>		<b>80</b>	<b>80</b>	<b>90</b>	<b>50</b>
<b>8</b>		<b>75</b>	<b>77</b>	<b>85</b>	<b>40</b>
<b>9</b>		<b>55</b>	<b>65</b>	<b>70</b>	<b>65</b>

Las cantidades expresadas corresponden al rendimiento total de las reacciones.



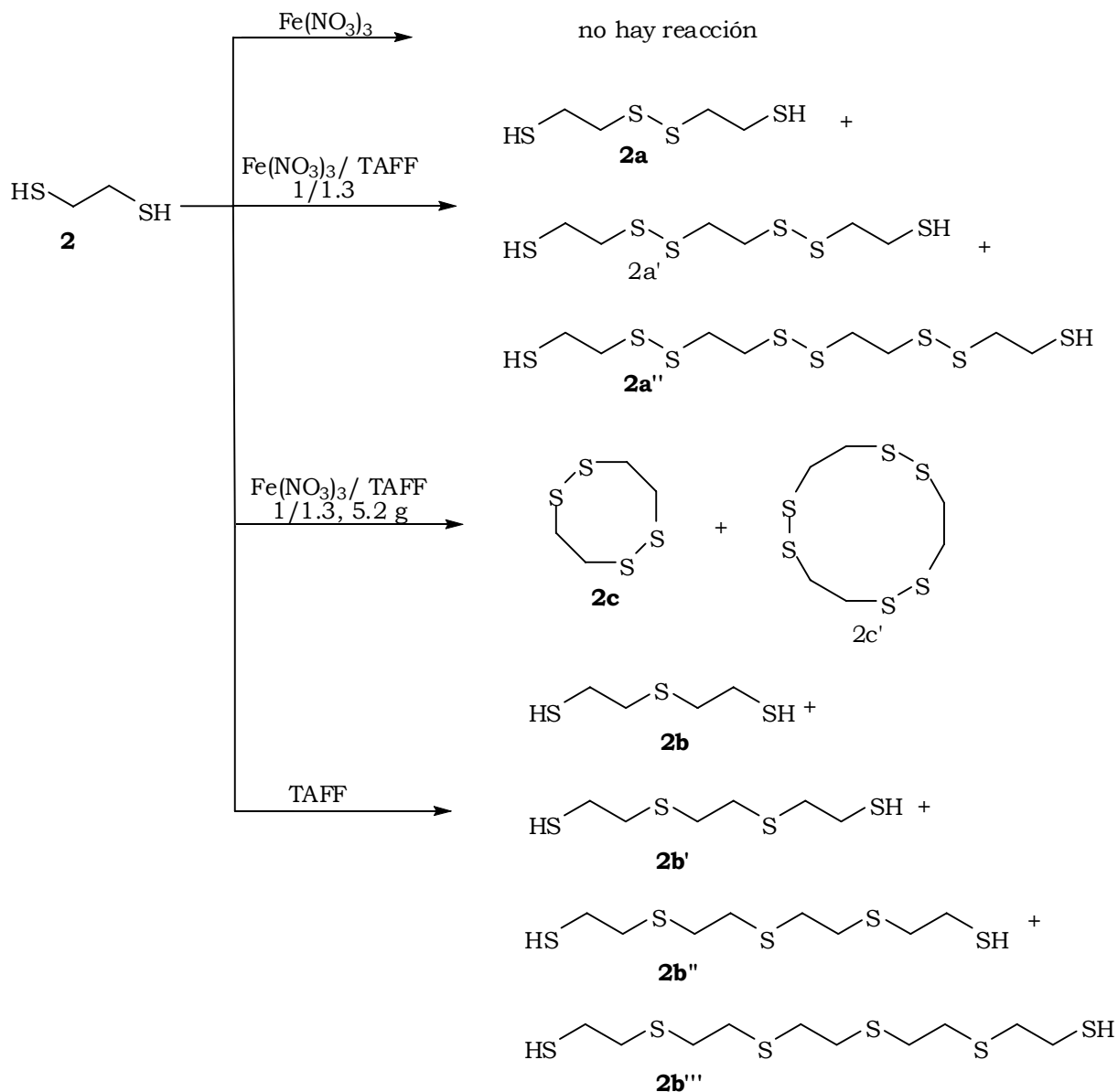
De acuerdo a los resultados obtenidos en la tabla 5 se puede aseverar que el sistema de nitrato férrico/TAFF es el más reactivo. Lo anterior es debido a que Hierro III favorece la estabilidad el ion nitrato, (*vide supra*)<sup>33</sup> lo que permite que éste permanezca más tiempo en el sistema de reacción, es decir que el nitrato se va descomponiendo paulatinamente, permitiéndole que vaya reaccionando con las moléculas del tiol, que de lo contrario al descomponerse muy rápido, los óxidos de nitrógeno correspondientes se desprenderían del seno de la reacción y no reaccionarían con las moléculas sustrato. Por lo anterior, se eligió al soporte de nitrato férrico/TAFF para optimizar la condiciones del acoplamiento oxidativo por lo que se vario la concentración del nitrato metálico con relación al TAFF y los tiempos de reacción. Los resultados obtenidos con los diferentes sustratos utilizados se muestran en las Tablas 6-14.

**Tabla 6.-** Obtención de disulfuros mediante 1-butanotiol **1** y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$



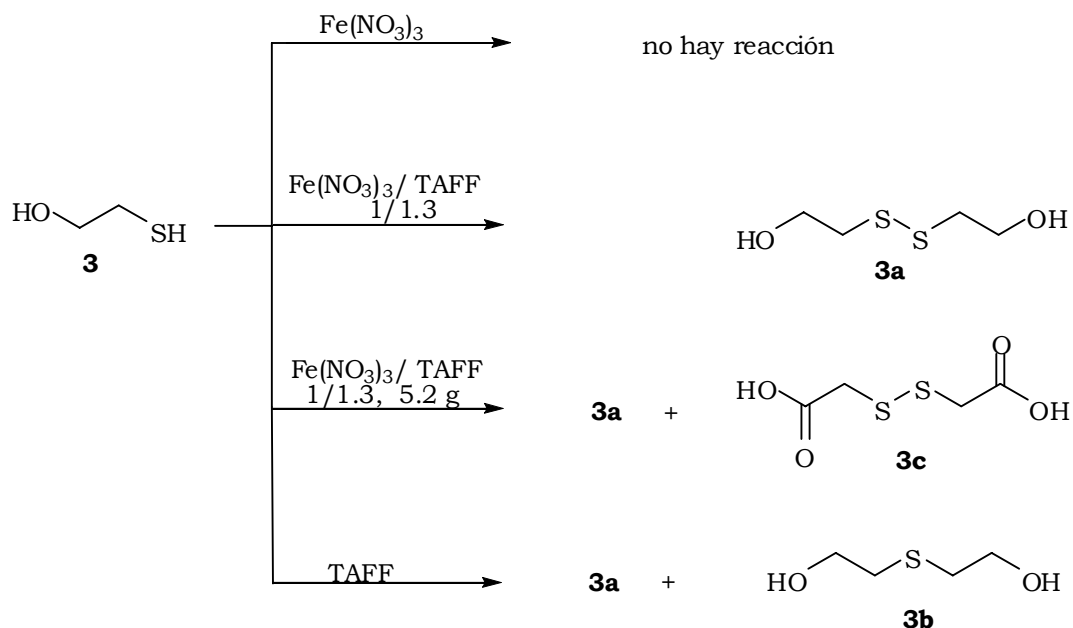
Relación $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$	Tiempo de reacción (hrs)	Rendimiento (%)	
		<b>1a</b>	<b>1b</b>
1/0	3	-----	-----
1/0	5	-----	-----
1/0	7	-----	-----
1/1.3	3	50	-----
1/1.3	5	75	-----
1/1.3	7	90	-----
1/2	3	20	-----
1/2	5	50	-----
1/2	7	50	-----
1/4	3	-----	-----
1/4	5	-----	-----
1/4	7	10	20
1/8	3	-----	-----
1/8	5	-----	-----
1/8	7	10	50
0/1	3	-----	30
0/1	5	10	50
0/1	7	10	50

**Tabla 7.-** Obtención de disulfuros mediante 1,2-etanditiol **2** y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$



Relación $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$	Tiempo de reacción (hrs)	Rendimiento (%)		
		<b>2a, 2a', 2a''</b>	<b>2b, 2b', 2b'', 2b'''</b>	<b>2c, 2c'</b>
1/0	3	-----	-----	-----
1/1.3	3	90	-----	-----
1/1.3 (5.2 g)	5	-----	-----	90
0/1	3	-----	20	-----

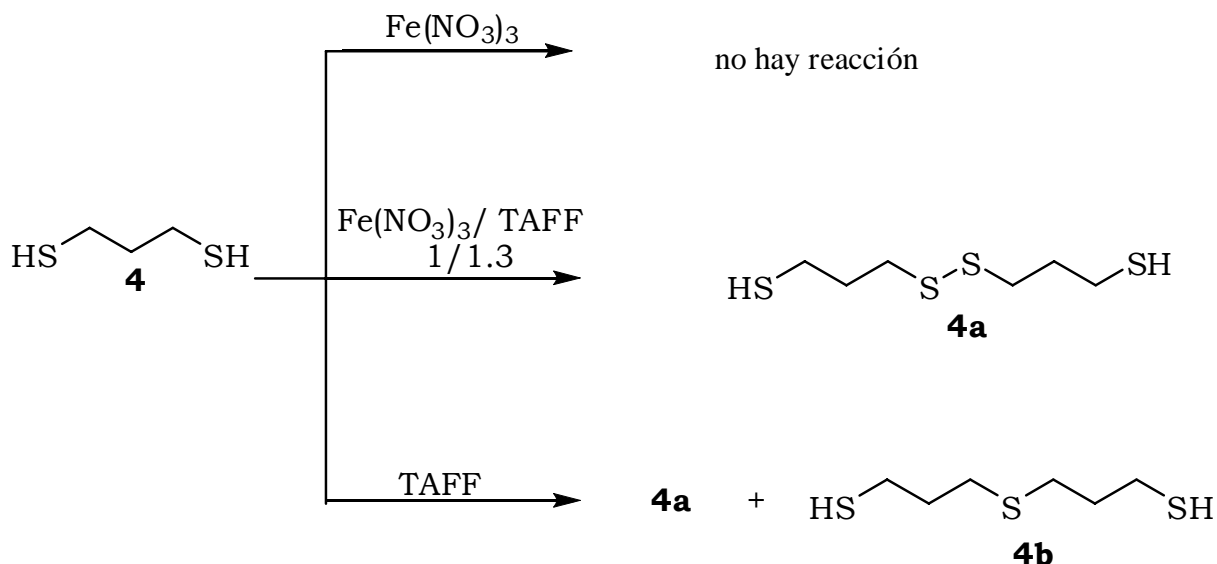
**Tabla 8.-** Obtención de disulfuros mediante 2-mercaptoetanol **3** y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$



Relación $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$	Tiempo de reacción (hrs)	Rendimiento (%)		
		<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>3c</b>
1/0	3	-----	-----	-----
1/0	5	-----	-----	-----
1/0	7	-----	-----	-----
1/1.3	3	50		
1/1.3	5	60		
1/1.3	7	70		
1/1.3	9	80		
1/1.3, 5.2 g	9	50		30
1/2	3	50		
1/2	5	50		
1/2	7	50		
1/2	9	60		
0/1	3	-----	5	5
0/1	5	5	15	15
0/1	7	15	25	25
0/1	9	15	30	30

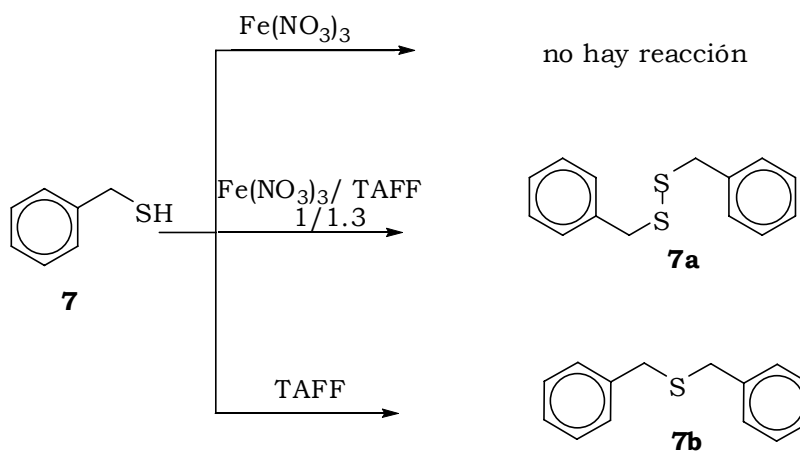
Las concentraciones 1/4 y 1/8 no se realizaron por seguir la misma tendencia que las reacciones anteriores.

**Tabla 9.-** Obtención de disulfuros mediante 1,3-propanodiol **4** y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$ .



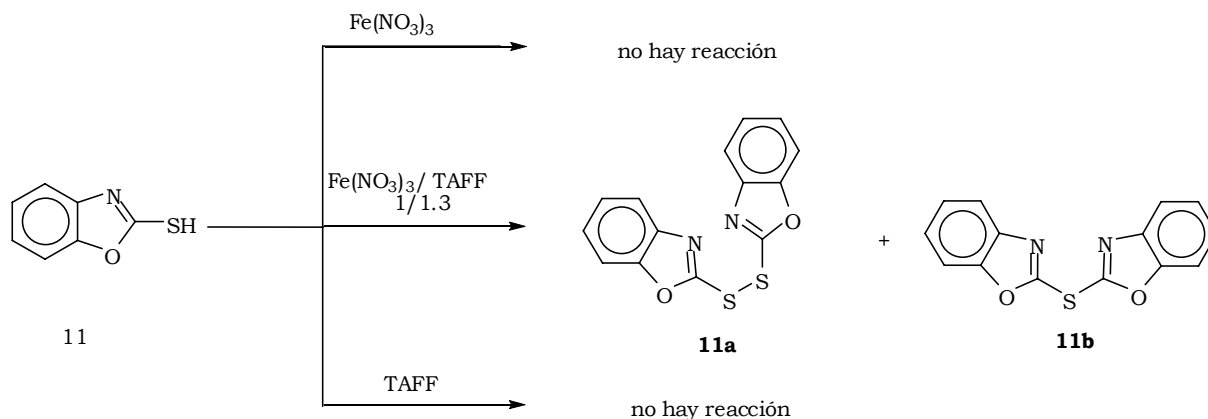
Relación $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$	Tiempo de reacción (hrs)	Rendimiento (%)	
		<b>4a</b>	<b>4b</b>
1/0	3	-----	-----
1/0	5	-----	-----
1/0	7	-----	-----
1/1.3	3	60	-----
1/1.3	5	70	-----
1/1.3	7	80	-----
1/2	3	40	-----
1/2	5	50	-----
1/2	7	60	-----
1/4	3	20	-----
1/4	5	20	-----
1/4	7	30	10
1/8	3	20	
1/8	5	20	10
1/8	7	20	20
0/1	3	-----	10
0/1	5	5	25
0/1	7	10	40

**Tabla 10.-** Obtención de disulfuros mediante Bencilmercaptano **7** y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$



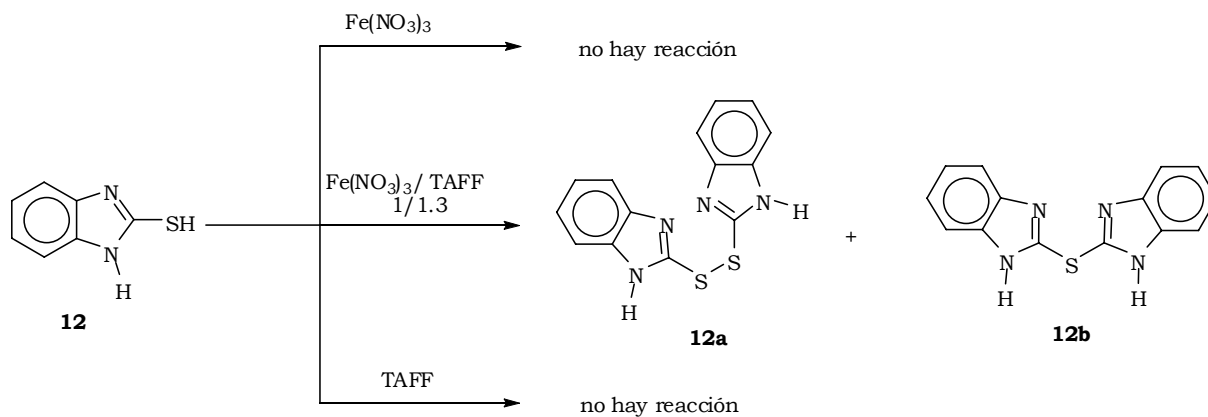
Relación $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$	Tiempo de reacción (hrs)	Rendimiento (%)	
		<b>7a</b>	<b>7b</b>
1/0	3	-----	-----
1/0	5	-----	-----
1/0	7	-----	-----
1/1.3	3	50	-----
1/1.3	5	70	-----
1/1.3	7	90	-----
1/2	3	40	-----
1/2	5	40	-----
1/2	7	60	-----
1/4	3	20	-----
1/4	5	20	10
1/4	7	30	20
1/8	3	-----	-----
1/8	5	-----	20
1/8	7	-----	40
0/1	3	-----	40
0/1	5	-----	65
0/1	7	-----	80

**Tabla 11.-** Obtención de disulfuros mediante 2-Mercapto benzoxazol **11** y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$ .



Relación $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$	Tiempo de reacción (hrs)	Rendimiento (%)	
		<b>11a</b>	<b>11b</b>
1/1.3	3	30	-----
1/1.3	6	50	-----
1/1.3	8	40	10
1/1.3	10	35	15
1/1.3	12	35	15
1/2	3	-----	-----
1/2	6	-----	-----
1/2	8	20	-----
1/2	10	30	-----
1/2	12	20	10
1/4	3	-----	-----
1/4	6	-----	-----
1/4	8	20	-----
1/4	10	20	-----
1/4	12	25	-----
1/8	3	-----	-----
1/8	6	-----	-----
1/8	8	10	-----
1/8	10	15	-----
1/8	12	15	-----

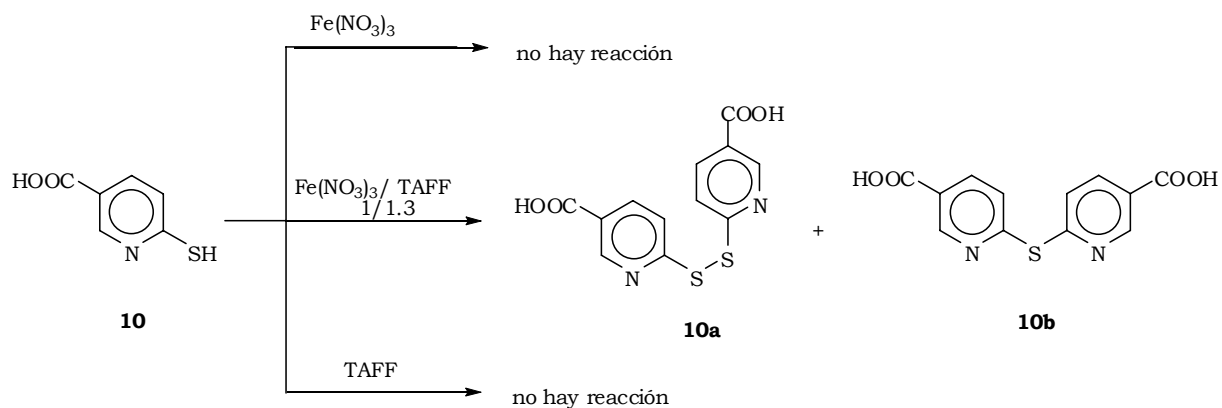
**Tabla 12.-** Obtención de disulfuros mediante 2-Mercapto benzoimidazol **12** y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$ .



Relación $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$	Tiempo de reacción (hrs)	Rendimiento (%)	
		<b>12a</b>	<b>12b</b>
1/1.3	3	25	-----
1/1.3	6	45	-----
1/1.3	8	35	10
1/1.3	10	33	12
1/1.3	12	35	15
1/2	3	-----	-----
1/2	6	-----	-----
1/2	8	20	-----
1/2	10	30	-----
1/2	12	20	10
1/4	3	-----	-----
1/4	6	-----	-----
1/4	8	20	-----
1/4	10	20	-----
1/4	12	30	-----
1/8	3	-----	-----
1/8	6	-----	-----
1/8	8	10	-----
1/8	10	20	-----
1/8	12	20	-----

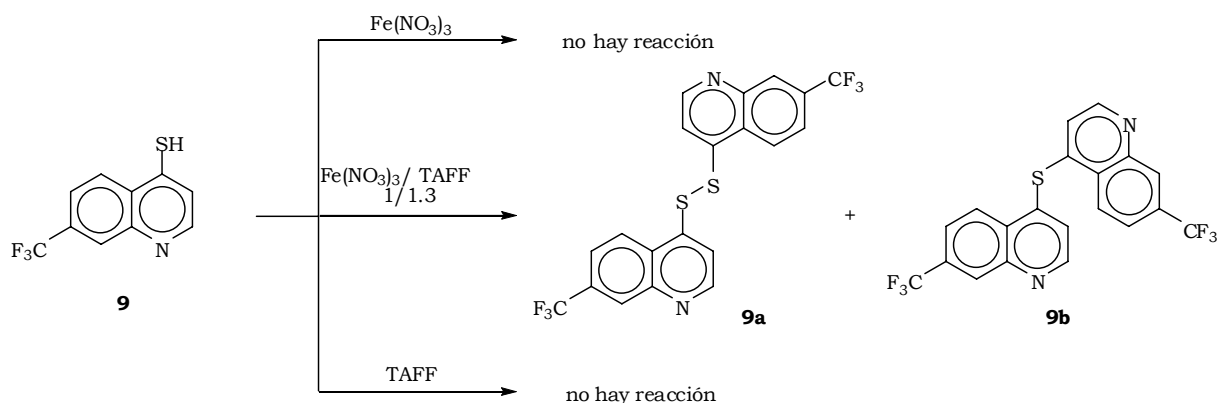


**Tabla 13.-** Obtención de disulfuros mediante ácido 6-Mercapto nicotínico **10** y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$ .



Relación $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$	Tiempo de reacción (hrs)	Rendimiento (%)	
		<b>10a</b>	<b>10b</b>
1/1.3	3	30	-----
1/1.3	6	50	-----
1/1.3	8	40	20
1/1.3	10	40	30
1/1.3	12	40	40
1/2	3	20	-----
1/2	6	30	-----
1/2	8	30	-----
1/2	10	30	-----
1/2	12	30	20

**Tabla 14.-** Obtención de disulfuros mediante 7-trifluorometil-4-quinolintiol **9** y Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/TAFF.

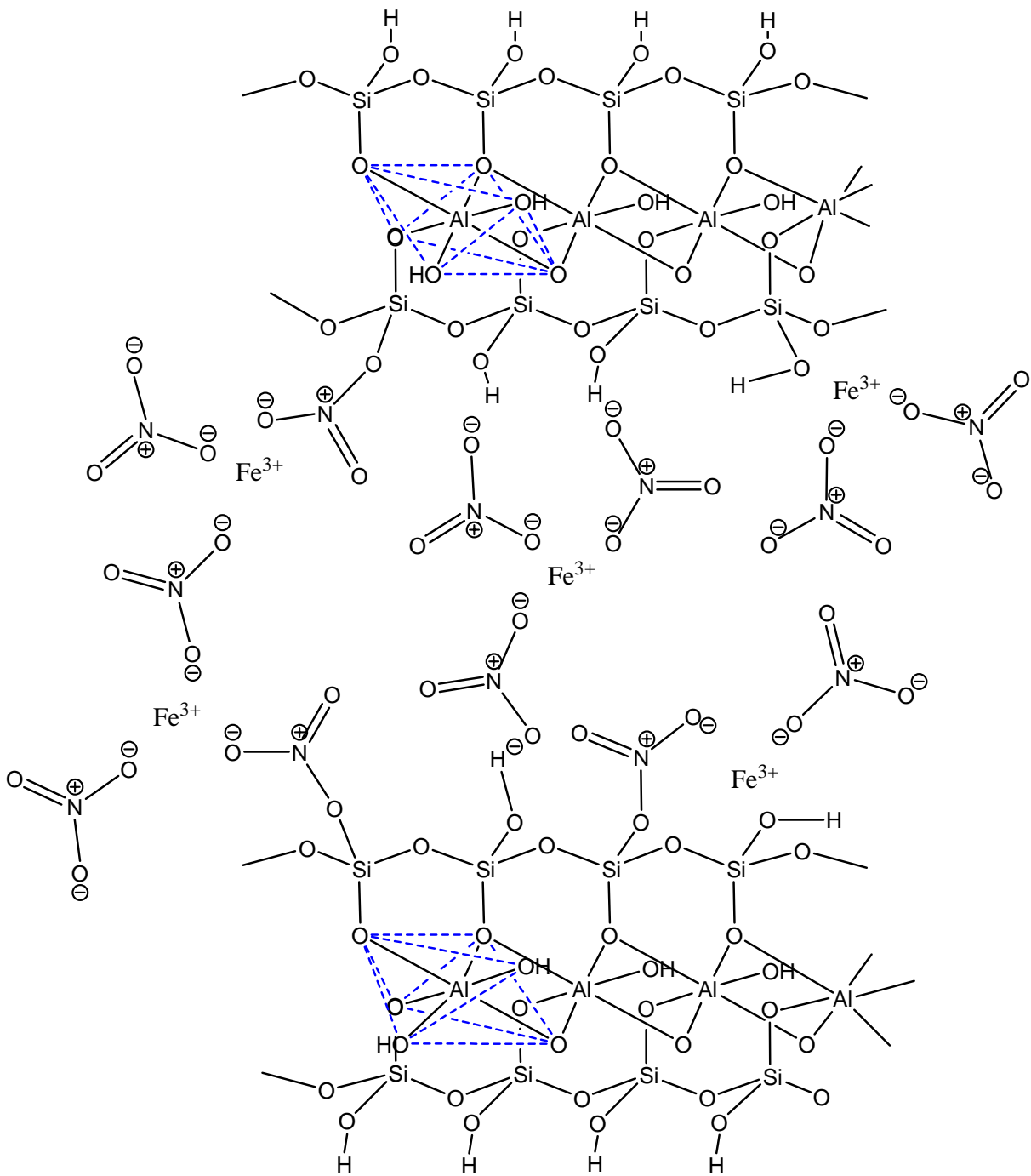


Relación Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /TAFF	Tiempo de reacción (hrs)	Rendimiento(%)	
		<b>9a</b>	<b>9b</b>
1/1.3	3	20	-----
1/1.3	6	40	-----
1/1.3	8	30	10
1/1.3	10	40	20
1/1.3	12	40	30

En general se puede ver ciertas tendencias para los sustratos alifáticos, cuando se hizo la reacción únicamente con nitrato férrico a diferentes tiempos de contacto en ninguno de los casos hubo reacción, cuando solo se empleo el TAFF, se formaron dos tipos de producto, el disulfuro en mínima cantidad y el sulfuro como producto mayoritario, encontrándose la mayor conversión al termino de 5 horas, en complemento con lo anterior cuando se utiliza sistema Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/TAFF y conforme se aumenta la proporción de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y el tiempo de reacción del mismo modo se incrementa la cantidad del disulfuro obtenido, disminuyendo la del sulfuro, así cuando se empleo la máxima concentración de nitrato férrico en 7 horas, solo se observa la formación del disulfuro. Por otro lado, las pruebas en blanco con Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y TAFF de los sustratos aromáticos no promueven a ninguna transformación,

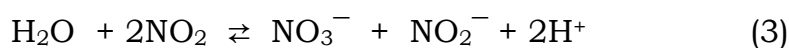
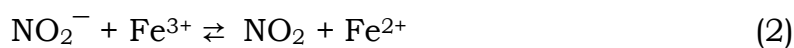
sin embargo, cuando este tipo de sustratos se hacen reaccionar con el sistema oxidante, se encontró que la mejor relación del sistema reactivo es la de 1/1.3 con tiempos de reacción de 10 a 12 horas obteniéndose entre 50 y 70% de rendimiento, principalmente el disulfuro y una pequeña proporción del sulfuro, esta reacción tiene un comportamiento peculiar, ya que se pudo observar que primero se forma el disulfuro y hasta que este se encuentra en cierta cantidad se comienza a formar el sulfuro, lo que no sucede con los alifáticos, porque en estos se van formando a la par y dependiendo de la relación de nitrato/TAFF será la proporción del disulfuro con respecto al sulfuro.

Lo anterior hace suponer que tanto los disulfuros alifáticos como los aromáticos se forman mediante una misma ruta mecanística en la que está involucrado en primera instancia el ion nitrato. Para explicar lo anterior, es necesario hacer un análisis de los pasos desde la preparación del sistema oxidante. Al disolver el nitrato de hierro en acetona, éste se disocia en iones nitrato y  $\text{Fe}^{3+}$  y al agregar el TAFF interaccionan con éste, es bien conocido que el  $\text{Fe}^{3+}$  tiene mayor afinidad por el agua que por los iones  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{Fe}^{3+}$ :  $\text{H}_2\text{O} > \text{NO}_3^- > \text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), (esto es debido a que los iones nitrato no pueden penetrar la esfera de coordinación del átomo de hierro cuando hay una competencia con las moléculas de agua,<sup>89</sup>) por lo tanto es de esperarse una interacción mayor de los grupos OH de los silanoles del TAFF con los iones metálicos, lo cual deja libres los iones nitrato, que a su vez también pueden formar ésteres de silanol, razón por lo cual al evaporar la acetona, sólo una pequeña parte del nitrato férrico se regenera depositándose en la superficie de la arcilla (Esquema 17).

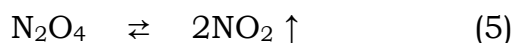
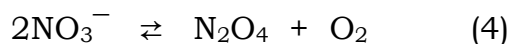


**Esquema 17**

De esta manera, los iones nitrato en sus diversas formas al interactuar con los mercaptanos y/o al elevar la temperatura, pueden comenzar a degradarse y formar entre otros óxidos de nitrógeno  $\text{NO}_2^-$ ,<sup>33</sup> el cual por medio de una reacción de óxido-reducción produce  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{NO}_2$ , pudiendo este último reaccionar con las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  presentes en el soporte regenerando los iones nitrato  $\text{NO}_3^-$  y también seguir aportando protones al medio, los cuales se ha podido constatar que contribuyen a la reacción de oxidación<sup>90</sup> ecuaciones 2 y 3.



Adicionalmente en nuestro sistema se produce un humo café que es relacionado a la formación de  $\text{NO}_2$ , esto es atribuido a la descomposición del ion nitrato de acuerdo a las siguientes reacciones, ec. (4) y (5).

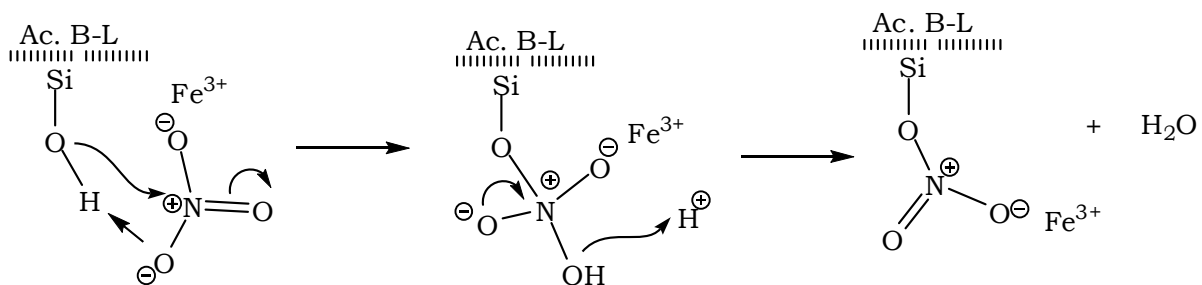


Además, esta informado en la literatura que los iones nitrato puede llegar a formar diferentes especies como  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$  y  $\text{NO}$  las cuales pueden estar bajo la esfera de coordinación del centro metálico y también participar en reacciones de oxidación.<sup>23, 33, 91.</sup>

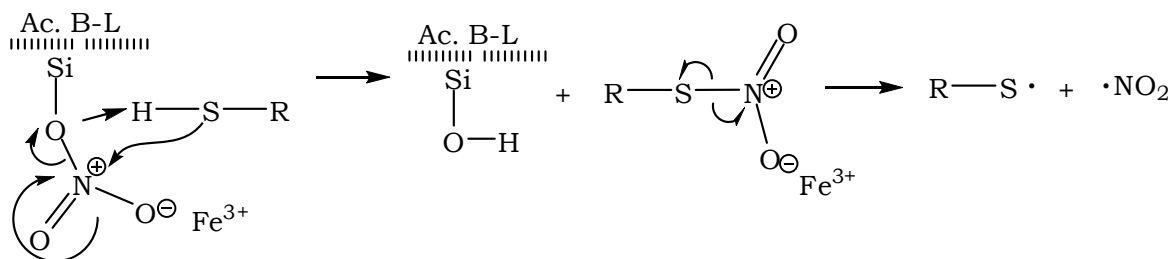
Por lo tanto, cuando se trabaja a la máxima concentración utilizada del nitrato férrico, se puede pensar que una gran parte los sitios activos de la bentonita están ocupados por la sal estabilizada permitiendo de esta manera

la interacción de los sustratos con el sistema oxidante, obteniéndose los disulfuros tanto para los sustratos alifáticos, como para los aromáticos de acuerdo al mecanismo propuesto en el esquema (Esquema 18).

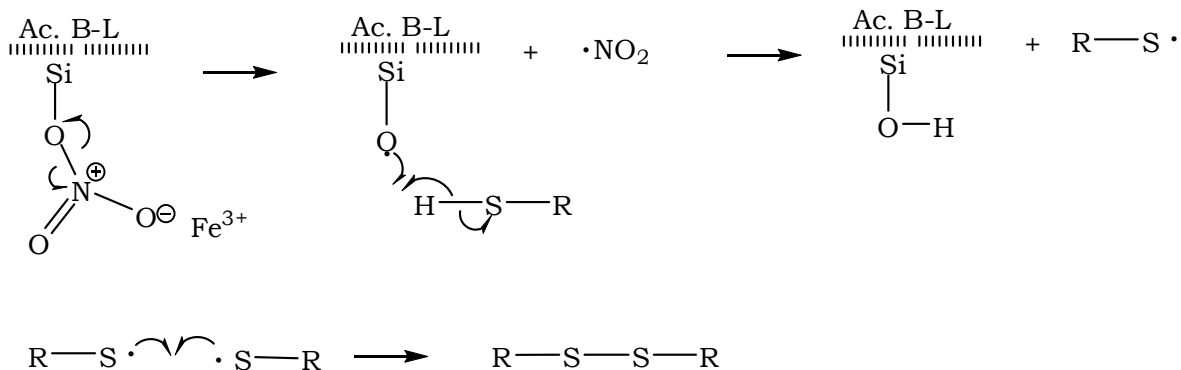
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$



Vía 1

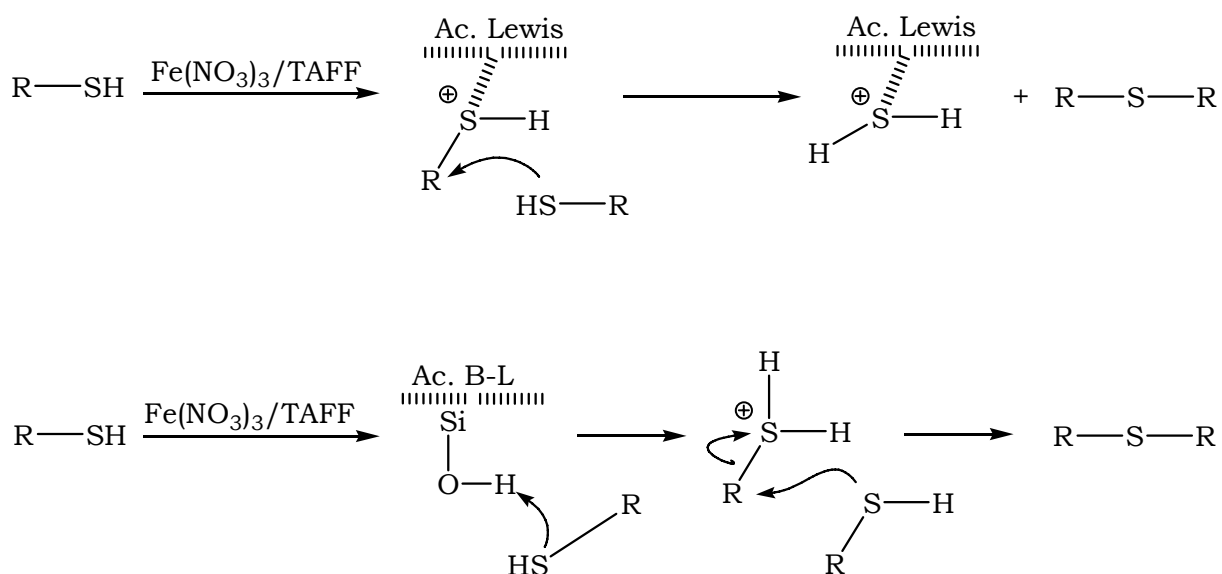


Vía 2



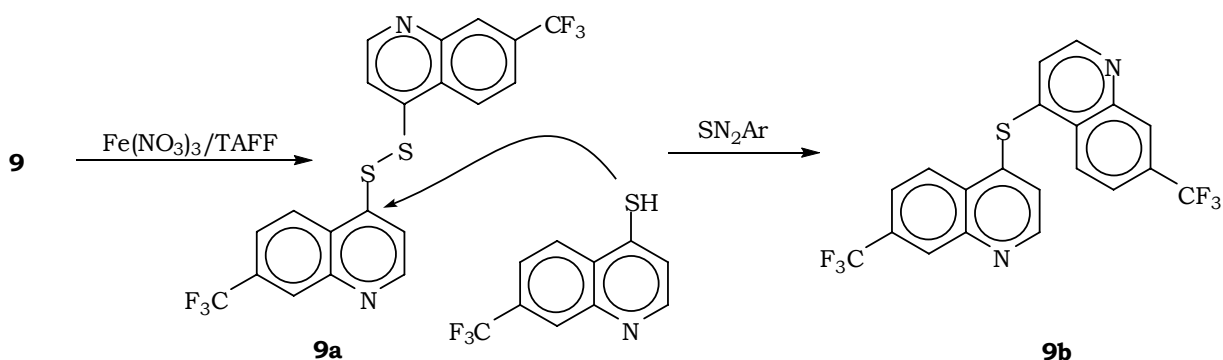
**Esquema 18**

En adición a lo anterior, cuando se va disminuyendo la cantidad del nitrato férrico con relación al TAFF los sulfuros alifáticos se van formando en mayor proporción, lo que presupone que hay más interacción de los SH con la bentonita, esto hace creer que los sulfuros alifáticos correspondientes se forman vía una sustitución nucleofílica alifática, catalizada por los sitios ácidos de Brönsted-Löwry y de Lewis inherentes a la arcilla (Esquema 19).



**Esquema 19**

Por otro lado, los sulfuros aromáticos solo se obtienen después de que se alcanza cierta concentración del disulfuro, es decir que para formar el sulfuro es imprescindible que primero se forme el disulfuro, a este tipo de fenómeno se le conoce como efecto umpolung,<sup>92-94</sup> que explica la sustitución nucleofílica aromática por parte de otra molécula de mercaptano y con ello la formación del sulfuro aromático (Esquema 20), en adición se puede resaltar que cuando solo se empleo TAAF para este tipo de sustratos no hubo reacción, lo que implica que es necesario la presencia de los nitratos para la formación inicial del disulfuro.



**Esquema 20**

Otra evidencia que permite corroborar la aseveración anterior, es que cuando se empleó el ácido 6-mercaptocotínico **10** (70%) y 7-trifluorometil-4-quinolintiol **9** (80%) el rendimiento aumenta en 20 y 30% respectivamente con relación a 2-Mercaptobenzoxazol **11** (50 %) y 2-Mercaptobenzimidazol **12** (50 %), como se puede observar **10** y **9** poseen un grupo electroattractor que ayuda a una posible  $\text{SN}_2\text{Ar}$ , en el primero es un carbonilo que se encuentra en la posición *para* con respecto al enlace disulfuro, esto permite una mayor conjugación y contribuye directamente al híbrido de resonancia, facilitando, así la sustitución, mientras **9** (70 %) tiene un trifluoruro de carbono que aunque no aporta al híbrido de resonancia, es electroattractor por efecto inductivo, debido a la gran electronegatividad del flúor, pero este de menor importancia que el de resonancia, lo anterior se ve reflejado en su rendimiento, aunque es mayor que **11** (50 %) y **12** (50 %) pero por debajo de **10** (80 %).

Por otro lado y también de gran relevancia son los sustratos con doble funcionalidad, así el 1,2-etanditiol **2**, al reaccionar el con el sistema de nitrato férrico/TAFF en proporción 1/1.3, forma el dímero y el trímero lineal **2a** y **2a'** respectivamente, pero cuando se usa una concentración doble del sistema oxidante, el dímero forma el ciclo bis disulfuro **2c** y el trímero cíclico tris disulfuro **2c'**, sin embargo si el etanditiol se hace reaccionar únicamente

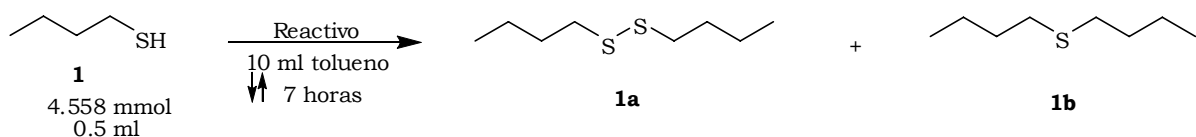


con TAFF, se obtienen los sulfuros lineales en forma de dímero **2b**, trímero **2b'** y tetrámero **2b''**, es de destacar que esta molécula es la única que presenta este comportamiento y con lo anterior se vuelve a constatar que el sistema saturado con nitratos metálicos favorece el acoplamiento oxidativo, mientras que la ausencia de estos permite casi exclusivamente la sustitución nucleofílica alifática.

Otro sustrato con dos grupos funcionales es el 1,2-mercapto etanol **3** que al interactuar con un exceso de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$  promueve la oxidación del carbono base del oxígeno al ácido carboxílico correspondiente **3c**, esto prueba que también se pueden llevar a cabo la oxidación de átomos de carbono deficientes de densidad electrónica. Finalmente en la reacción 1,3-propanditiol **4**, se esperaba el mismo comportamiento que para el 1,2-etanditiol **2**, pero al parecer el largo de la cadena hidrocarbonada solo permite que se forme el dímero y el trímero lineal y no los compuestos cíclicos correspondientes, esto puede deberse a que al formarse los polímeros adoptan conformaciones que no permiten la interacción con la entidad reactiva.

En concordancia con lo antes expuesto y con el interés de elucidar la posible entidad reactiva que provoca la formación del disulfuro, se realizó una serie de reacciones con  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  e hidroquinona como inhibidor de radicales libres con el propósito de discernir si la reacción procede mediante un mecanismo que involucre iones o radicales libres, seleccionándose como sustrato al butanotiol (Tabla 15), debido a que este dio buenos rendimientos sin subproductos en tiempos de reacción aceptables.

**Tabla 15.-** Estudio de la reactividad del butanotiol **1** con diversos sistemas reactivos.



Reacción	Reactivo	Rendimiento(%)	
		1a	1b
<b>A</b>	TAFF	10	50
<b>B</b>	TAFF + hidroquinona	-----	20
<b>C</b>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-----	-----
<b>D</b>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /TAFF	80	10
<b>E</b>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /TAFF + hidroquinona	-----	-----
<b>F</b>	FeCl <sub>3</sub>	10	-----
<b>G</b>	FeCl <sub>3</sub> /TAFF	20	-----
<b>H</b>	FeCl <sub>3</sub> /TAFF + hidroquinona	-----	-----
<b>I</b>	HNO <sub>3</sub>	30	5
<b>J</b>	HNO <sub>3</sub> /TAFF	65	
<b>K</b>	HNO <sub>3</sub> /TAFF + hidroquinona	-----	-----
<b>L</b>	HNO <sub>3</sub> + FeCl <sub>3</sub>	40	-----
<b>M</b>	(HNO <sub>3</sub> + FeCl <sub>3</sub> )/TAFF	60	-----
<b>N</b>	(HNO <sub>3</sub> + FeCl <sub>3</sub> )/TAFF + hidroquinona	-----	-----

Los reactivos se adicionaron a la reacción conservando la misma cantidad de 4.668 mmoles de entidad reactiva.

De la tabla 15, se pueden deducir lo siguiente: cuando se utiliza únicamente TAFF reacción **A** como se mencionó (*vide supra*) se favorece la formación del sulfuro, sin embargo cuando se adiciona hidroquinona como en **B**, se inhibe totalmente la formación del disulfuro y disminuye en un 20 % el rendimiento del sulfuro, lo que indica de que si hay formación de radicales libres y que el sulfuro se forma predominantemente mediante un sistema iónico, al continuar el estudio se realizó la serie de reacciones con nitrato férrico, como se puede notar cuando solo se emplea Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> **C** no hay reacción, al efectuar la reacción con el sistema oxidante **D**, la formación del disulfuro alcanzo el 80%, con una pequeña formación del sulfuro y cuando a este sistema se le

adiciona la hidroquinona **E**, no se percibió la formación de productos, esta serie de reacciones nos indican que el nitrato férrico por si solo es inactivo.

Asimismo con lo anterior, se probó la posible acción el hierro III por separado, para esto se preparó con la misma metodología un soporte de  $\text{FeCl}_3$  en TAFF respetando el mismo número de moles de Hierro III que en el sistema nitrato férrico/TAFF, así, al hacer primero la reacción empleando únicamente  $\text{FeCl}_3$  (**F**), solo se ve la formación del disulfuro en mínimo porcentaje, mientras que al usar sistema del cloruro férrico en bentonita (**G**) se advierte un 10% de aumento y al realizar la reacción con  $\text{FeCl}_3$ /TAFF e hidroquinona **H**, el disulfuro ya no se observa, lo anterior indica que la contribución de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  por si solos no son el único factor que intervienen en la formación de los productos, bien que si promueven la formación de radicales y participan en los ciclos de oxido-reducción.<sup>33, 95</sup>

Por otro lado, al seguir el mismo procedimiento pero ahora para los iones nitrato, se sustituyo el  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  por ácido nítrico como proveedor de estos, en la reacción **I** cuando solo se empleo ácido nítrico se nota un ligero aumento en la formación del disulfuro y unas trazas del sulfuro, al usar el soporte de  $\text{HNO}_3$  en bentonita (**J**) el rendimiento del disulfuro se incremento en 25% con respecto al de **I** y al hacer la reacción empleando el sistema oxidativo con  $\text{HNO}_3$  mas la hidroquinona (**K**), esta ultima no permitió la transformación de tiol a disulfuro o sulfuro; de esta serie de reacciones se puede resaltar que el ion nitrato esta involucrado directamente en el acoplamiento oxidativo, pero también se puede rescatar que la interacción entre el ácido nítrico con la arcilla no es tan buena, como la del nitrato férrico.

Finalmente la reacción entre el  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  y el butanotiol **L**, únicamente forma el disulfuro con rendimientos medianos, cuando se preparo el sistema de estos dos reactivos en TAFF (**M**) y se hizo reaccionar con el sustrato, el

disulfuro aumento en 20%, por último al adicionar hidroquinona **N**, como en los casos anteriores se observó una total inhibición de los productos.

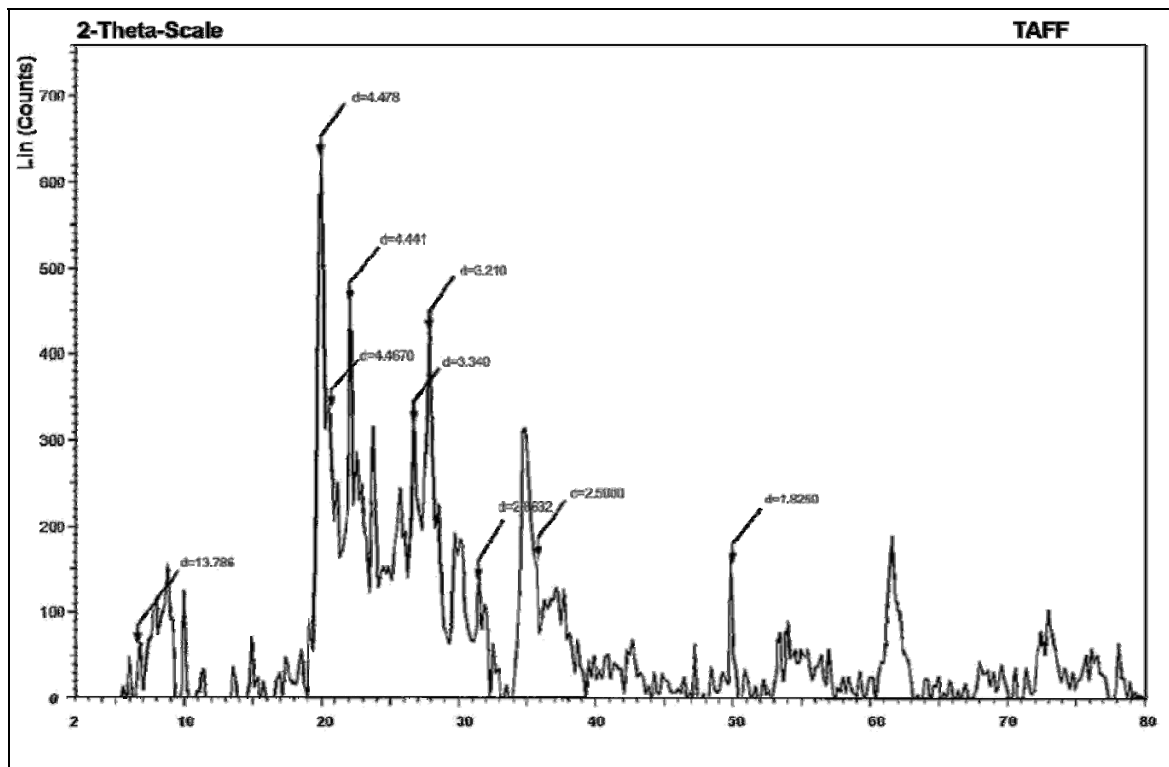
Por lo tanto, todo lo anterior indica que la sinergia generada de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  y  $-\text{NO}_3$  del  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y TAFF resulta la mas adecuada para realizar este tipo de reacción y que es necesario que se produzcan en primer instancia iones nitratos para que interactúen con los sitios activos de la superficie de la bentonita y se puedan promover los radicales libres y así sintetizar finalmente los disulfuros(Esquema 17 y 18).

### **3.2.- Caracterización del sistema reactivo $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ /TAFF**

A pesar del intervalo amplio de tiempo durante el cual se ha utilizado al tonsil como soporte en múltiples investigaciones, a la fecha no se le había realizado un estudio que permitiera tener un conocimiento adecuado de sus propiedades físicas y químicas, mediante las cuales se pudiera comprender mejor la acción del sistema reactivo en las reacciones en las que se ha empleado, siendo esto uno de los objetivos de este trabajo. En la Tabla 4, mostrada con anterioridad, se indican las técnicas principales que se recomiendan para la caracterización de materiales aluminosilícicos y que algunas en consecuencia fueron usadas para el análisis de diversas muestras de los sistemas previamente mencionados. Al respecto, los resultados obtenidos se presentan y discuten por técnica de manera particular, esto es para resaltar las características específicas obtenidas por medio de cada una de ellas, comparando los datos que se consideraron de mayor importancia con los del TAFF y así poder discernir, si la estructura de este se modifica al interaccionar con el  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .

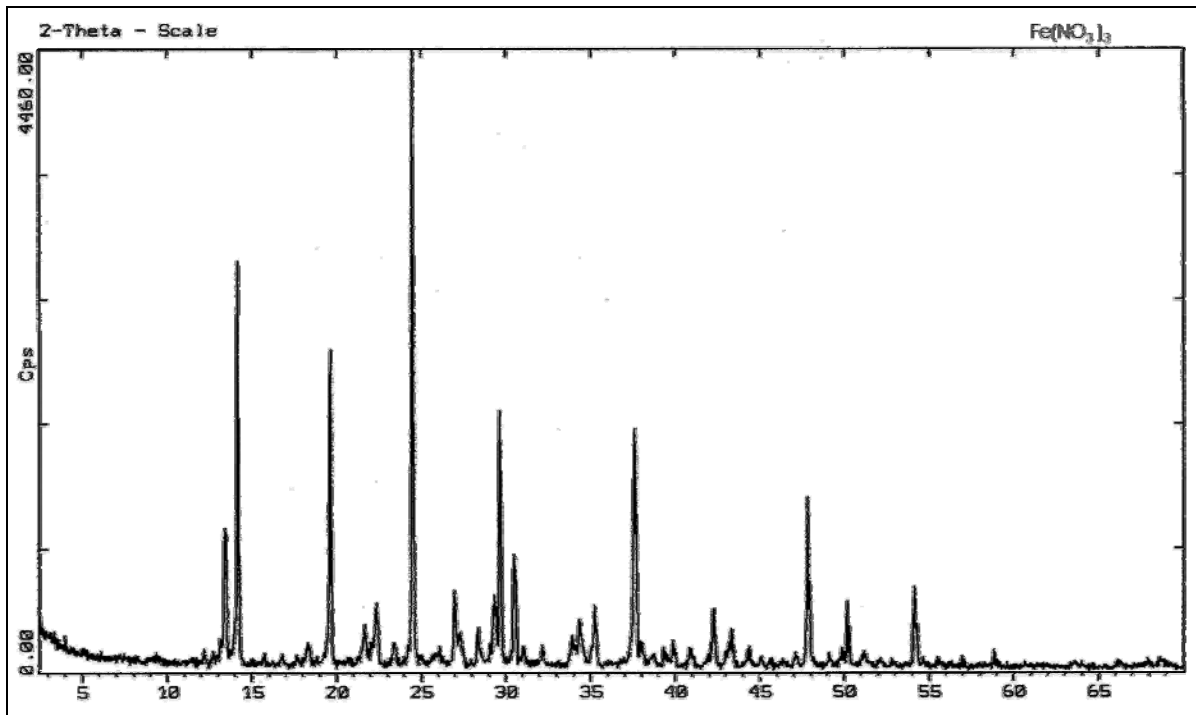
**3.2.1.- Difracción de rayos X(en polvo).** Esta se considera como la técnica principal para la identificación y caracterización de fases en minerales. En este sentido se obtuvieron los difractogramas para la bentonita, el nitrato férrico y este último en TAFF en diversas concentraciones 1/1.3, 1/2, 1/4 1/8 y 1/16.

Como puede observarse, en la Figura 13 el difractograma para el TAFF muestra tres conjuntos de fases con los siguientes valores de ángulo  $2\theta$ , 6.42, 19.79, 27.76 / 21.94, 35.78, 31.45 / 26.64, 20.82, 50.12 Å, correspondientes para un mineral montmorillonítico, cristobalita y cuarzo respectivamente, lo anterior es característico de un material bentonítico.



**Figura 13.-** Difractogramas de rayos X para el TAFF;

Asimismo, en el difractograma para el nitrato férrico (Figura 14), se puede observar picos intensos, lo que es propio de un compuesto cristalino, de estos se pueden destacar los valores en ángulo  $2\theta$  de 14.0, 19.8, 25.0 y 29.9 Å.



**Figura 14.-** Difractogramas de rayos X para el  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .

Así, al comparar estos difractogramas con el obtenido para sistema  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$  (Figura 15) con la concentración óptima de trabajo 1/1.3, se puede encontrar las señales antes citadas para el TAFF y el nitrato férrico al mismo ángulo  $2\theta$ , lo que indica que la arcilla mantiene su estructura bilaminar y que el  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  se deposita en forma cristalina sobre la superficie de la arcilla, para comprobar esta última aseveración, se obtuvieron los difractogramas para los sistemas reactivos con menor concentración de nitrato férrico Figura 16, en esto se puede ver que conforme va disminuyendo la concentración del  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , los picos pertenecientes a este, se van reduciendo en intensidad hasta casi desaparecer en la mínima concentración y por el contrario los picos en ángulo  $2\theta$  de 20.0, 27.5, 35.0 y 62.0 característicos para la montmorillonita se hacen más patentes sugiriendo la dispersión de nitrato férrico.

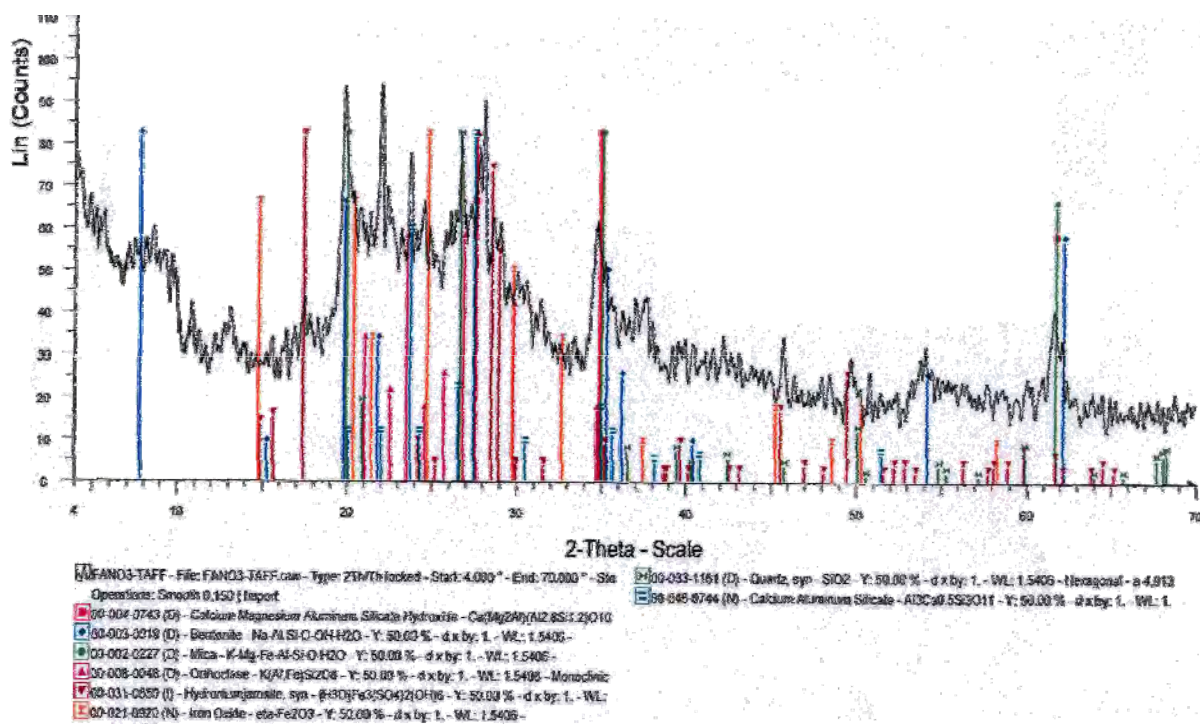
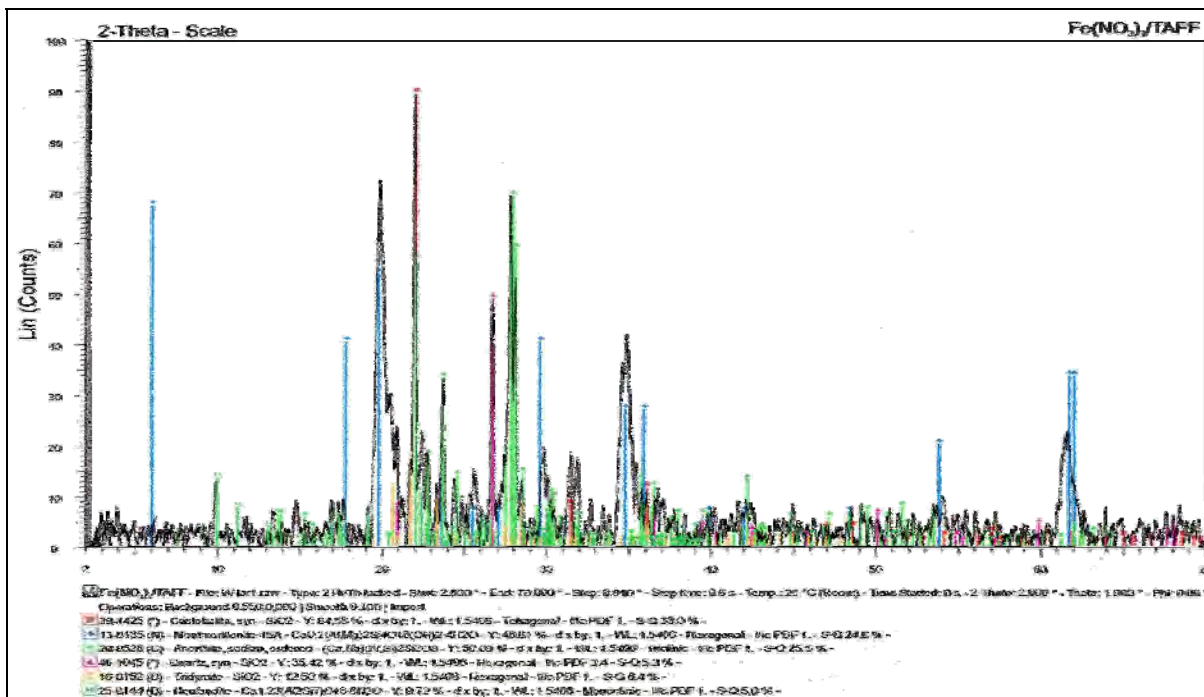
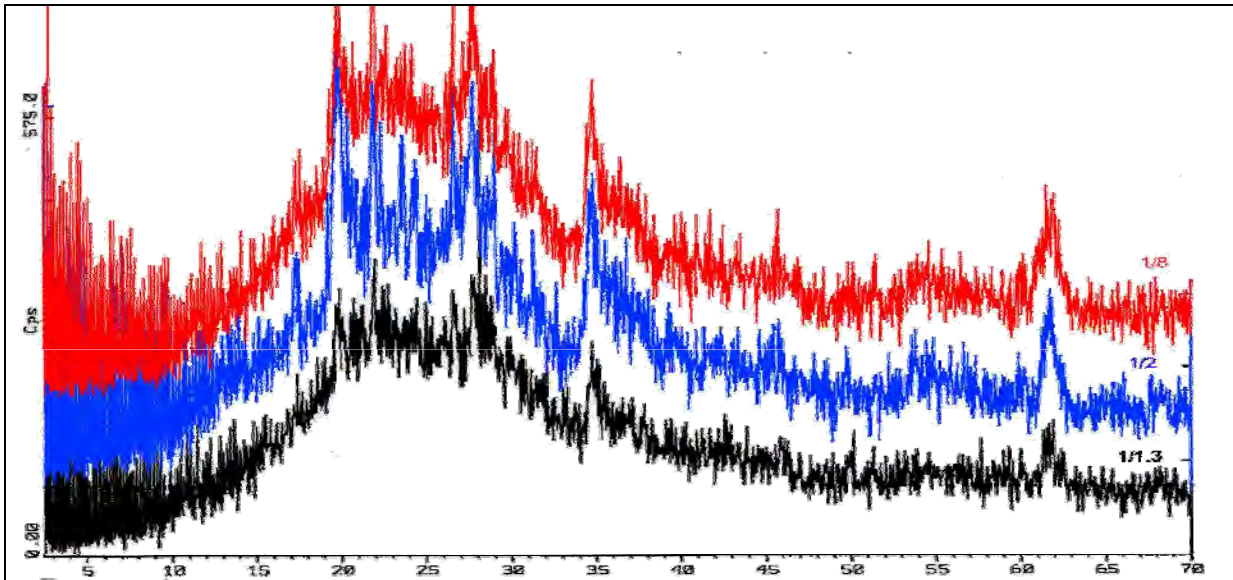


Figura 15.- Difractogramas de rayos X para el sistema Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/TAFF.



**Figura 16.-** Difractogramas de rayos X para el sistema  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$  en concentraciones 1/1.3, 1/2 y 1/8.

Por otro lado, de particular interés resultó la correlación de los difractogramas obtenidos con la base de datos del difractómetro para identificar los minerales presentes. Los resultados indicaron la presencia principalmente de minerales montmorilloníticos, además de cuarzo y cristobalita, así como mínimas cantidades de diversos óxidos metálicos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ), además se logró constatar que el nitrato férrico presenta interacción con la capa tetraédrica de silicio, observándose principalmente la presencia del hierro en varias formas (Figura 15).

**3.2.2.- La fluorescencia de rayos X** es otro de los análisis necesarios para la caracterización de materiales. Al respecto, en la Tabla 16 se resumen los resultados obtenidos del estudio del TAFF y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$ , siendo éstos el producto del promedio de varios análisis, los cuales presentaron entre sí buena consistencia para silicio y aluminio.

De la tabla 16, se consigue rescatar algo interesante, al analizar los porcentajes componentes obtenidos tanto del TAFF como del sistema  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$ , se observa que los porcentajes de este último son muy bajos con respecto al TAFF, a simple vista parece lógico, pero al hacer los cálculos para obtener el porcentaje teórico, es decir, si se considera que para hacer el



análisis de fluorescencia de rayos X para TAFF se supone que este está en un 100 %, en cambio para el sistema empleado, el TAFF solo se encuentra en 56.5 % de la muestra analizada, como se puede advertir en los resultados de la cuarta columna, además estos difieren notablemente con los de la tercera, esta diferencia se podría explicar considerando que el nitrato férrico está interaccionando con la estructura de la bentonita, por lo que aumentaría el peso de referencia y disminuiría el porcentaje de átomos en una cantidad determinada de la muestra, así la suma del  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  que solo interacciona “podríamos suponer fisisorbido” y el que si reacciona “quimisorbido” esquema 18 nos daría una posible explicación del menor porcentaje obtenido para los diferentes átomos en la tercer columna de la tabla 16, otro indicio de lo anterior, lo proporciona el porcentaje para el óxido de hierro, este si concuerda, ya que la suma del porcentaje esperado con lo que aporta el TAFF, es igual al análisis obtenido para el sistema  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$ .

**Tabla 16.** Resultados de fluorescencia de rayos X para **TAFF vs.  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$ .**

<b>Composición</b>	<b>TAFF</b> %	<b><math>\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}</math></b> %	<b><math>\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}</math></b> <b>4.35/5.65g ,%Teórico</b>
MgO	1.8692	0.267	1.056
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.4646	2.024	4.779
SiO <sub>2</sub>	71.4994	21.846	40.39
CaO	8.6921	2.290	4.91
K <sub>2</sub> O	2.4722	2.567	1.39
TiO <sub>2</sub>	0.9054	0.805	0.50
MnO <sub>2</sub>	0.0257	0.095	0.014
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.8999	13.352	3.32 TAFF 10.00 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ; 13.32
CuO	0.0099	0.017	0.005
ZnO	0.0142	0.022	0.008
SeO <sub>2</sub>	0.0055	0.002	0.003
Rb <sub>2</sub> O	0.0276	0.062	0.015
SrO	0.1028	0.210	0.058

Los resultados obtenidos por fluorescencia de rayos X proporcionaron la composición elemental del TAFF, demostrándose la presencia de un alto contenido de metales, en especial aluminio; estos permitieron avalar el carácter ácido de Lewis de la bentonita estudiada, de la misma forma para el sistema oxidante resalta de sobremanera el aumento del hierro presente.

**3.2.3.- Propiedades superficiales, área superficial específica, volumen y diámetro de poro.** El entendimiento de las propiedades superficiales de un catalizador suele explicarse en función de los resultados generados por la adsorción de un gas (generalmente nitrógeno) sobre la superficie del material, lo anterior mediante el empleo de la teoría y ecuación de isothermas de Brunauer, Emmett y Teller (BET N<sub>2</sub>). Al respecto, dado que con la ecuación de BET<sup>96</sup> se describe la serie de isothermas de adsorción de una superficie, consecuentemente se determina la capacidad de adsorción de un sólido dado, obteniéndose como resultado las propiedades superficiales de interés catalítico.

Para el caso que nos ocupa, los resultados de la caracterización por fisisorción de nitrógeno del sistema reactivo se presentan en la tabla 17, en esta se puede observar que la presencia de nitrato férrico tiene un efecto sobre el área superficial específica del TAFF, ya que a medida que se va incrementando la concentración de nitrato férrico, el área específica va disminuyendo al igual que el diámetro de poro, lo cual nos indica que hay un posible bloqueo de los poros al ir depositándose en la periferia de ellos cristales de nitrato férrico, posiblemente llevando a cabo una fisisorción o una quimisorción, en adición a lo anterior se puede notar que el volumen de poro permanece prácticamente igual, esto corrobora la anterior aseveración, ya que al obstruirse la entrada del poro, no se permite que el Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> entre hacia el interior de este.

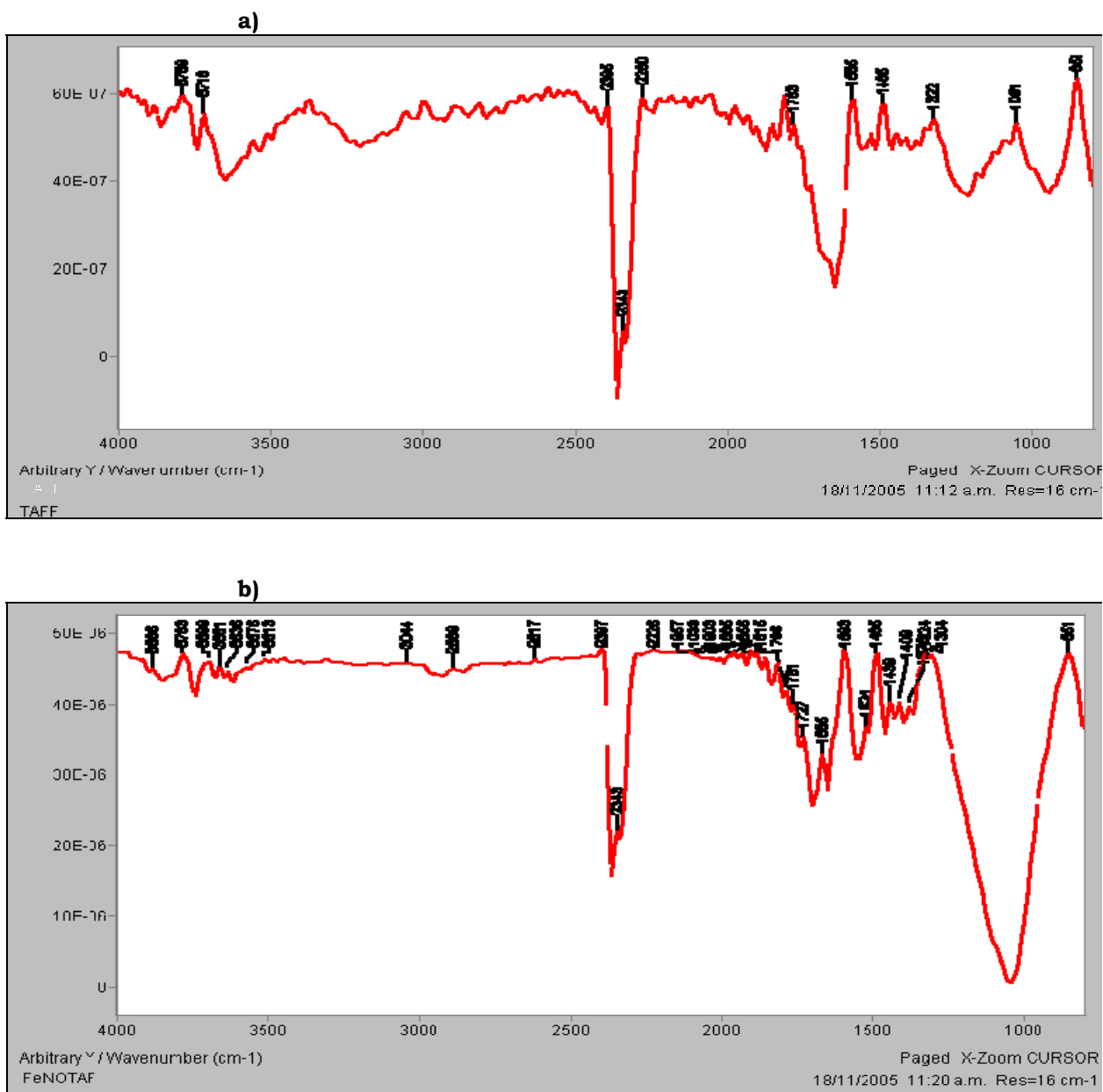
**Tabla 17.-** Propiedades texturales del sistema Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/TAFF a diferentes concentraciones.

Sistema <b>Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/TAFF</b>	Área Superficial específica m <sup>2</sup> /g	Diámetro de poro Å	Volumen de poro cm <sup>3</sup> /g
0/1	198.00	77.80	0.32
1/8	153.00	14.78	0.37
1/4	150.10	14.59	0.32
1/2	140.19	16.89	0.20
1/1.3	131.00	14.73	0.27

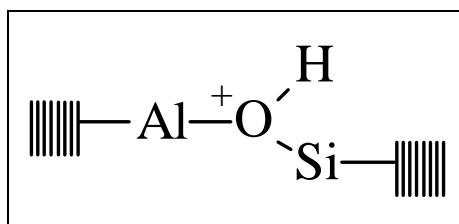
Como consecuencia del análisis de estos resultados, se deduce que el **TAFF** es un material con poros grandes en comparación a otras montmorillonitas,<sup>97, 98</sup> dato por demás importante, ya que del tamaño promedio de poro de un catalizador suele depender la selectividad en una reacción, es decir, de esta manera se controla el diámetro o tamaño de las moléculas (reactivos o productos) que se pueden distribuir a través del catalizador; así en general, podemos decir que el TAFF posee un valor mediano de superficie, lo que le confiere marcada actividad catalítica y propiedades reactivas especiales, ya que se puede llevar a cabo reacciones con alguna moléculas orgánica, tanto en la superficie como en el interior de los poros, mientras que para el sistema reactivo de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$  de acuerdo a lo discutido previamente, las reacciones se realizarán en gran medida en la superficie del material, debido a la disminución del diámetro de poro, lo cual no permitirá que alguna molécula con un diámetro mayor a 14.00 Å entre al seno del poro, con esto dejando prácticamente intacto el volumen de poro, por lo que podemos exponer sin lugar a dudas que las reacciones de acoplamiento oxidativo se llevan a cabo en la superficie.

**3.2.4.- Espectrofotometría de absorción infrarroja.** En la Figura 17 se presentan los espectros de absorción infrarroja para el TAFF y el sistema soportado, en el espectro correspondiente al TAFF fig. 17a, se pueden observar bandas que se asignan inequívocamente a un esqueleto de aluminosilicato.<sup>99</sup> Al respecto, en el intervalo de 900-1300  $\text{cm}^{-1}$  se percibe una serie de bandas sobrepuestas, de ellas las pertenecientes a la región de 1100-1047  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones asimétricas para un acortamiento en el sistema T-O, asimismo resalta la banda en 795  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al enlace Si-O de los silicatos no estructurales, es decir para diferentes formas alotrópicas de la sílice (cristobalita y cuarzo). Otras absorciones muy notorias son las presentes en 3637, 3434 y 1637  $\text{cm}^{-1}$  que por correlación con lo informado en la literatura<sup>100</sup> pertenecen a las vibraciones de diversos ambientes de los grupos silanoles y a las del tipo mostrado en la Figura 18;

éstas son las responsables del carácter ácido de Brönsted-Löwry del material estudiado, también se logran ver dos bandas de especial interés en  $3740\text{ cm}^{-1}$  la cual corresponde a los grupos silanol de la superficie que no poseen carácter ácido<sup>101</sup> y en  $2343\text{ cm}^{-1}$  perteneciente a la vibración de tensión media de Si-H.



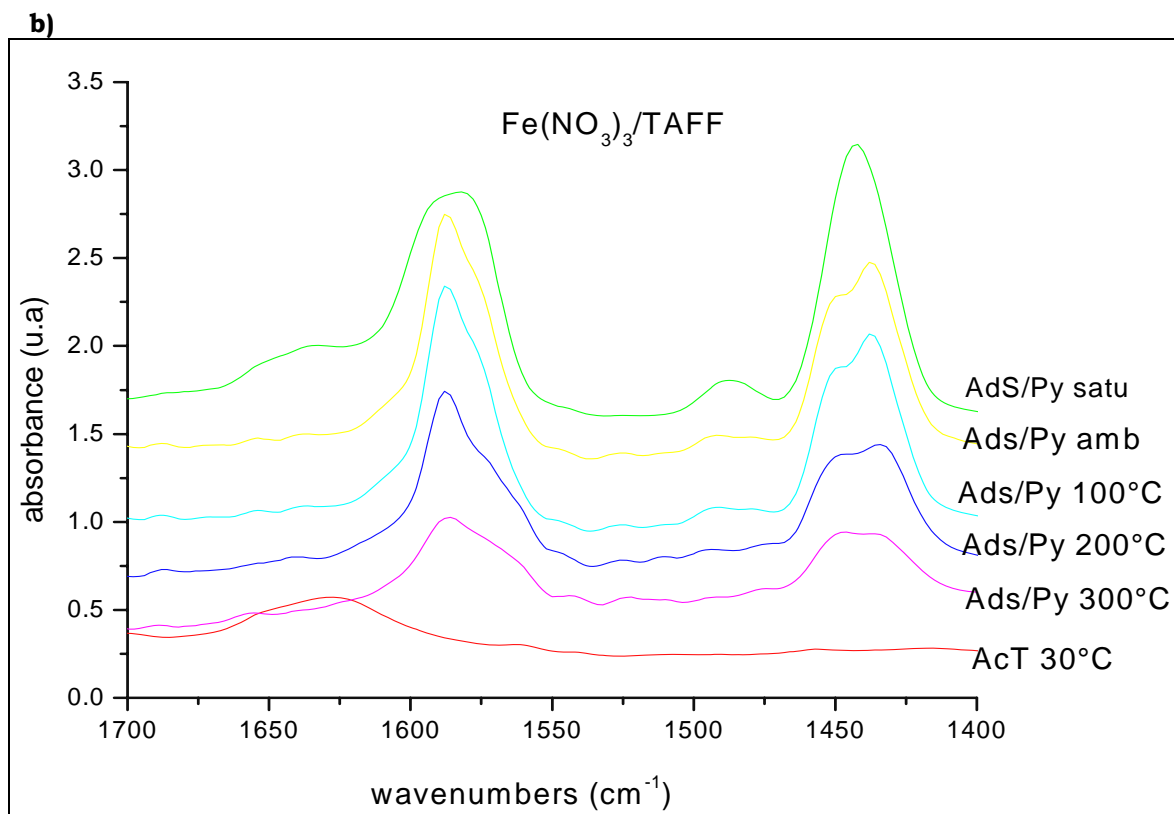
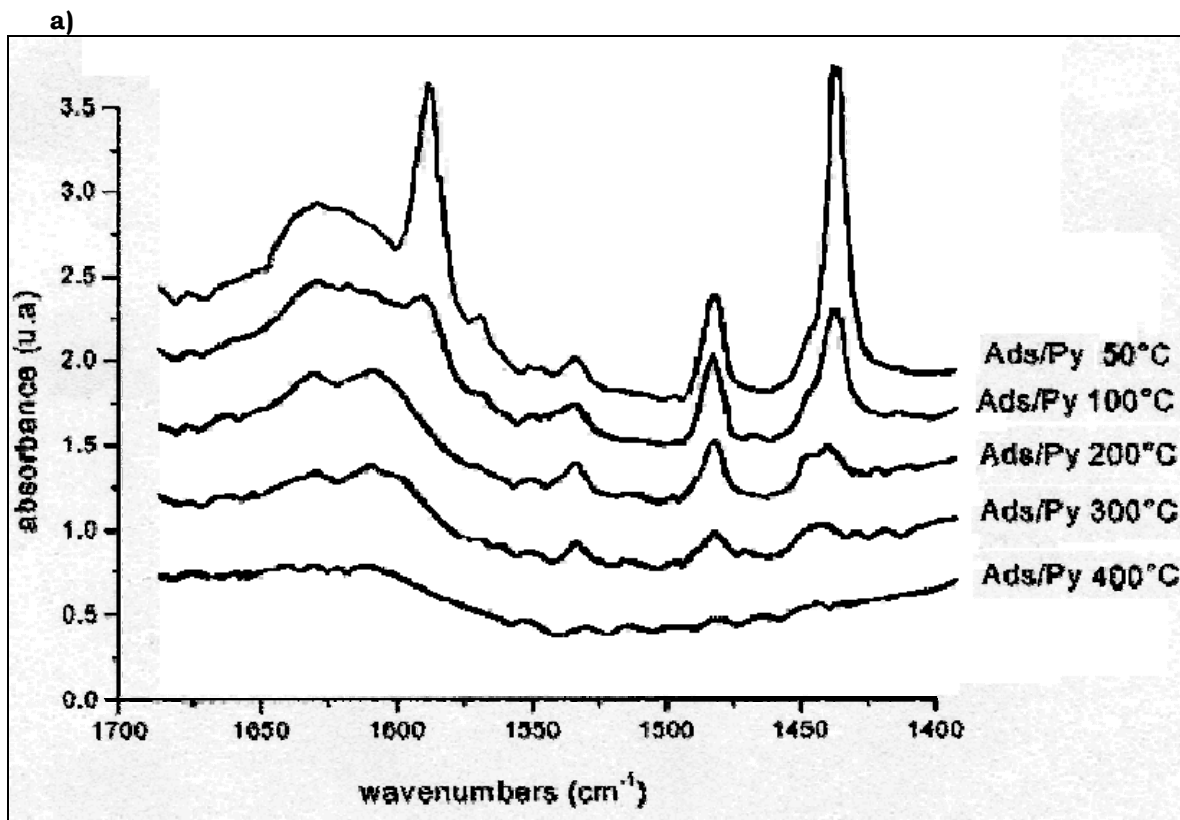
**Figura 17.** Espectros de absorción infrarroja **a)** TAFF, **b)** Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/TAFF



**Figura 18**

En la figura 17b se muestra el espectro de IR para el sistema oxidante, en este se puede observar la modificación de las bandas que evidencian la formación de enlaces químicos entre el nitrato y la superficie de la bentonita.<sup>102</sup> En  $3650\text{ cm}^{-1}$  se ve que disminuye drásticamente de intensidad esta banda, debido a que la vibración de tensión SiO-H, es sustituida por una SiO-NO<sub>2</sub>, esto se hace más patente al analizar la zona que se encuentran en el intervalo<sup>103</sup> de  $1350$  y  $850\text{ cm}^{-1}$ , ésta es resultado de la suma de las siguientes señales: en  $1100\text{ cm}^{-1}$  del enlace Si-O que unido a NO<sub>2</sub> hace que incremente su señal, a las características del R-O-NO<sub>2</sub> que aparecen en  $1300\text{ cm}^{-1}$  de estiramiento simétrico y  $870\text{ cm}^{-1}$  de estiramiento, en adición a lo anterior observamos la diferenciación de las bandas en  $1665\text{ cm}^{-1}$  de estiramiento asimétrico característica para un sistema Si-O-NO<sub>2</sub>.

Posteriormente, se efectuaron una serie de experimentos para ampliar el estudio de la acidez de Lewis, así como la de Brønsted-Löwry, empleándose la técnica de la piridina.<sup>104-106</sup> Al respecto en la Figura 19 se observan las bandas propias de la coordinación de la azina con diferentes metales y en particular con el aluminio en  $1448$  y  $1494\text{ cm}^{-1}$ , mediante las cuales se explica el carácter ácido de Lewis (LPy); a su vez, en  $1543$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$  las atribuidas para sitios ácidos de Brønsted-Löwry (BPy).



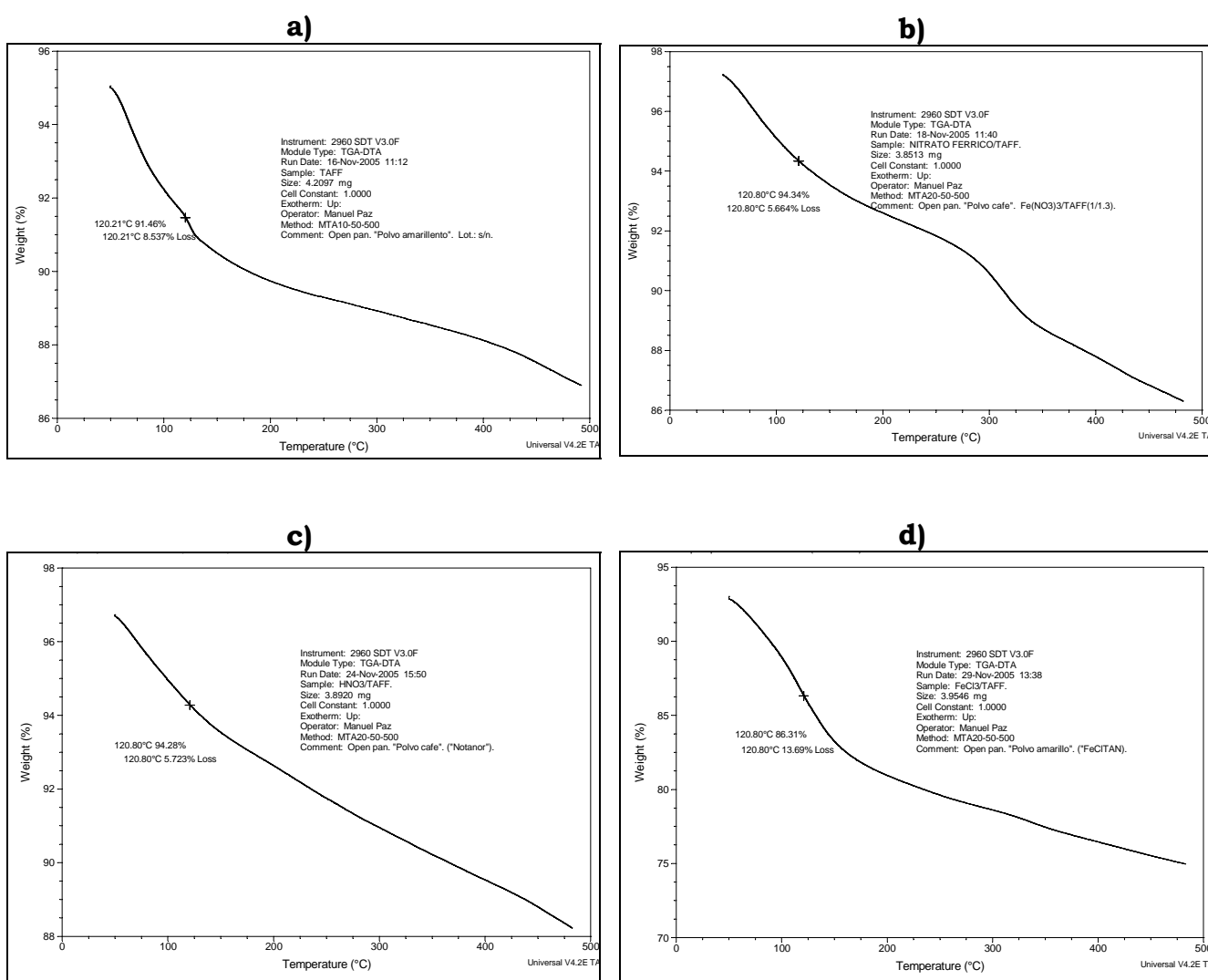
**Figura 19.** Espectro de IR para los sistemas **a)** TAFF/Py, **b)** TAFF/ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ /Py

En general, resalta que la acidez de Lewis y Brönsted-Löwry disminuyen conforme se incrementa la temperatura en los sistemas; asimismo es muy notoria la diferencia entre los dos tipos de acidez, lo cual es evidente por comparación de las intensidades de sus respectivas bandas de absorción, AIL ( $1448\text{ cm}^{-1}$  y  $1494\text{ cm}^{-1}$ ) *vs* AIB ( $1543\text{ cm}^{-1}$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$ ), en adición a lo anterior, es conveniente destacar que estas bandas se amplían notoriamente para el sistema de TAFF/ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  con respecto a la del TAFF, con esto se corrobora la dualidad como el incremento de las propiedades ácidas de Lewis y Brönsted-Löwry, del  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$  con respecto al TAFF, esto provee una excelente ayuda en el proceso de oxidación de los tioles y contribuye a explicar el incremento en los rendimientos de los productos respectivos.

**3.2.5.- Análisis térmico.** Mediante los análisis termogravimétricos<sup>107</sup> se determina la variación del peso de una sustancia sólida en función de la temperatura aplicada; en particular en la termogravimetría dinámica, conocida comúnmente como análisis termogravimétrico (ATG), la temperatura de la muestra varía en forma continua, la cual es programada linealmente. Al respecto, las determinaciones ATG y ATD para el TAFF contempladas en la Figura 20 proporcionan la siguiente información: el análisis de la fig. 20a muestra que entre  $80.0$  y  $150.0\text{ }^\circ\text{C}$  hay pérdida respectivamente de agua adsorbida y agua interlamilar, fenómenos congruentes con la estructura de la bentonita. Asimismo, se presenta una pérdida atribuida a procesos de deshidratación estructural entre  $250$  y  $490\text{ }^\circ\text{C}$ .

Al realizar la comparación con el TGA-DTA para  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$ , fig 20b podemos notar claramente que la pérdida de peso correspondiente al  $\text{H}_2\text{O}$  superficial disminuye en un 3%, dejando claro con ello, que ésta se sustituye por el nitrato férrico, este último se comienza a descomponer perdiéndose óxido nitroso la cual se observa en el intervalo de  $150$  a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , lo que

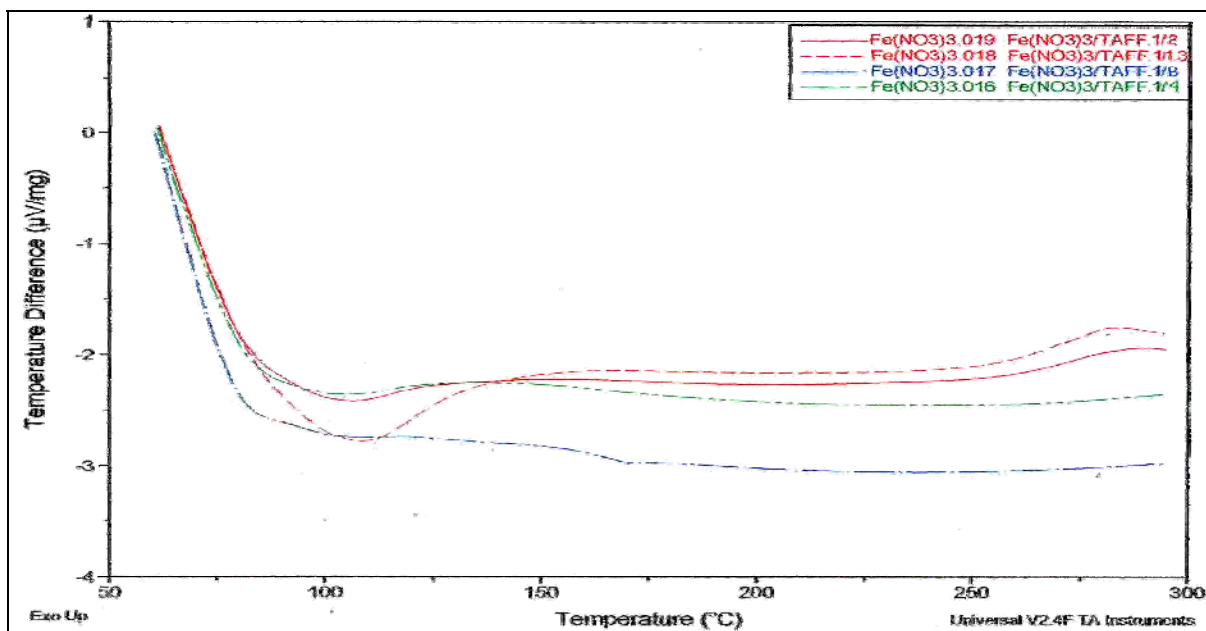
permite que el hierro inmediatamente comience a oxidarse para luego desprenderse como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entre 350 y 500 °C, confirmando lo observado en el difractograma para el  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$  figura 15. Lo anterior, se puede constatar al observar la fig 20c donde el TGA-DTA para el sistema  $\text{HNO}_3/\text{TAFF}$  nos muestra la tendencia de pérdida de agua y de óxido nitroso similar a la del  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$  y al no haber hierro en el medio, se puede ver de manera evidente la propensión a desprender  $\text{H}_2\text{O}$  estructural entre 250 y 490 °C igual a la de la bentonita.



**Figura 20.** Análisis TGA-DTA para: **a)** TAFF; **b)**  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$ ; **c)**  $\text{HNO}_3/\text{TAFF}$ ; **d)**  $\text{FeCl}_3/\text{TAFF}$



Por otro lado, al realizar un análisis de TGA para el sistema  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$  en concentraciones diferentes del nitrato férrico (Figura 21), se observa que a medida que va disminuyendo la concentración de este, de la misma forma decrece la pérdida de agua superficial, esto indica que el nitrato férrico va desprendiendo moléculas de agua que son parte de sus estructura primaria, con ello contribuye también la acidez de Brönsted-Löwry, en conveniente mencionar que este desprendimiento de agua superficial es menor que la del TAFF puro. Por otro lado y en relación con lo anterior, también constata la pérdida de hierro como óxido, ya que a razón de que va disminuyendo la concentración del  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  del mismo modo lo hace el desprendimiento del óxido.

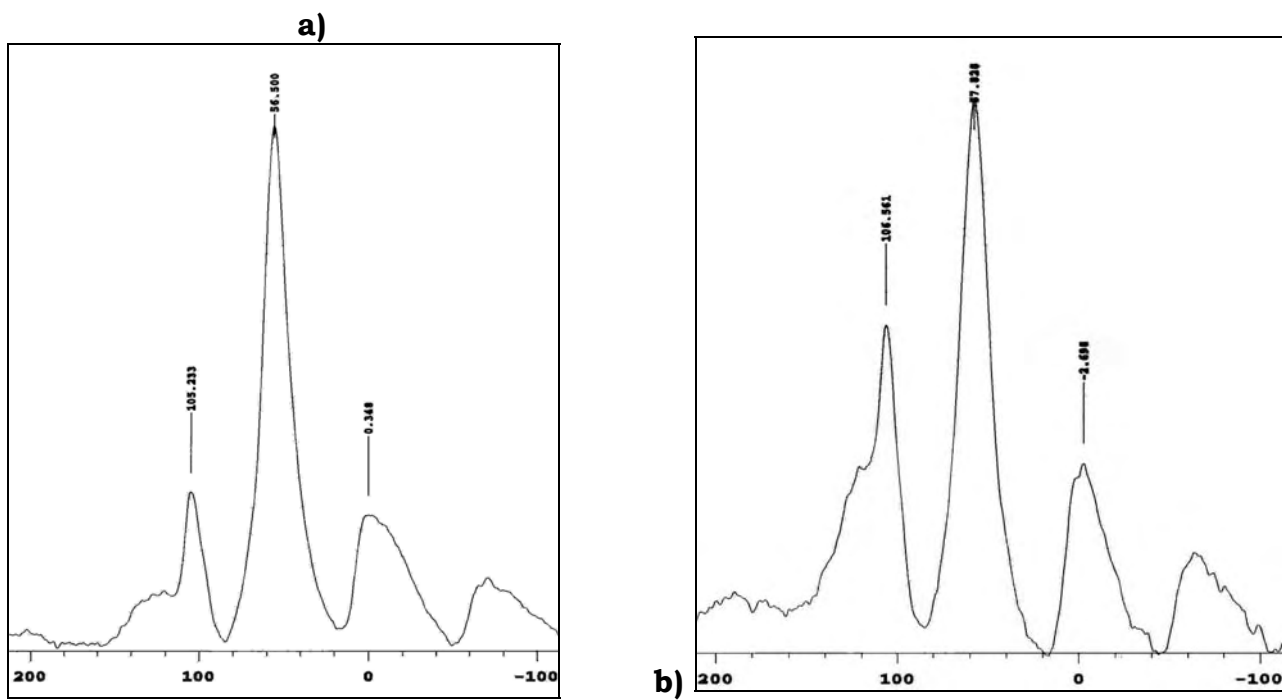


**Figura 21.-** TGA para el sistema  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$  en concentraciones diferentes del nitrato férrico.

En general, al analizar los termodifractogramas del TAFF, resaltó principalmente la pérdida de agua superficial y menor cantidad la estructural, en cuanto a nuestro sistema estudiado se observa que presenta menos pérdida agua superficial y estructural, pero lo que más resalta es que se puede percibir la pérdida de los nitratos como óxidos nitrosos y la de óxidos férricos.

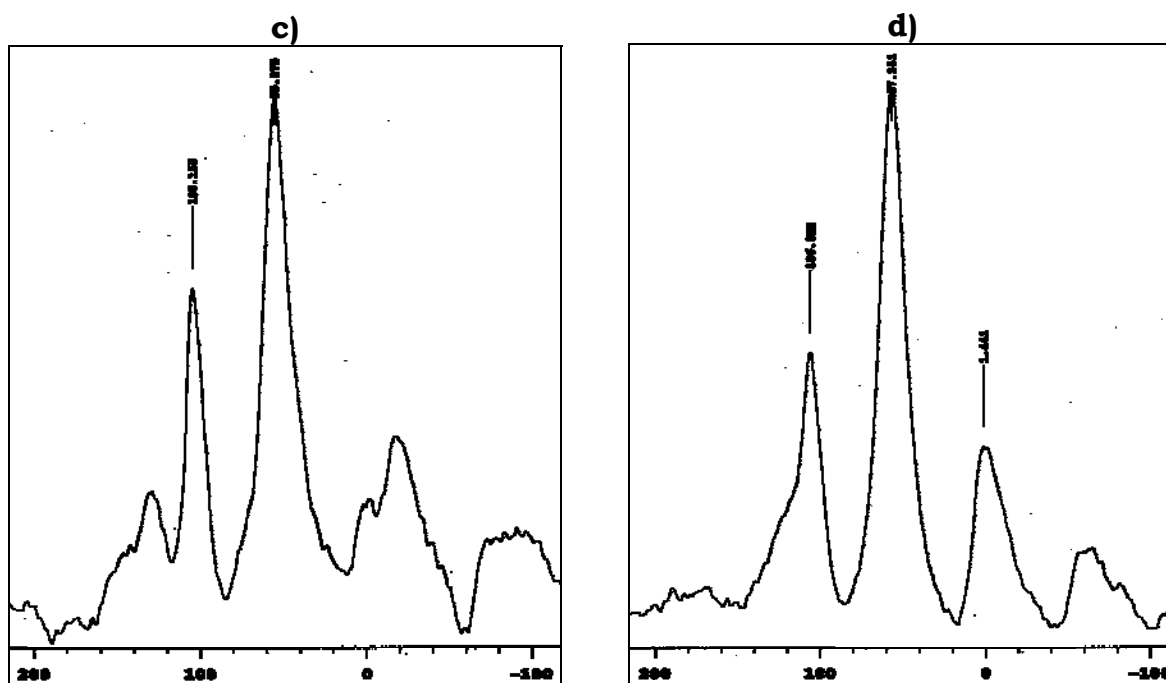
**3.2.6.- Resonancia magnética nuclear para núcleos de  $^{27}\text{Al}$  y  $^{29}\text{Si}$  mediante el empleo del ángulo mágico.** En la Figura 22a correspondiente al espectro de RMN-MAS  $^{27}\text{Al}$ , se observan tres señales en 0.34, 56.5 y 105.23 ppm, las cuales de manera respectiva son asignadas para núcleos de aluminio con hibridación  $\text{sp}^3\text{d}^2$  vinculados a seis átomos de oxígeno, es decir unidades  $\text{Al}(\text{O})_6$  con geometría octaédrica, el segundo desplazamiento son núcleos híbridos de aluminio  $\text{sp}^3$ , con conectividades de tipo  $\text{Al}(\text{O})_4$  cuya geometría es tetraédrica, estos dos tipos de comportamiento son característicos cuando el Aluminio comparte uno o varios oxígenos con el silicio, la tercer señal es típica de un  $\text{Al}(\text{O})_4$  tetraédrico que no comparte ningún oxígeno con el silicio y este forma cadenas por interacción con algún catión.

Estas mismas señales aparecen en el espectro correspondiente al  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$ , figura 22b, pero con un ligero desplazamiento de una ppm hacia campo alto, -2.69, 57.82 y 106.56 respectivamente, haciendo evidente que hay interacción del nitrato férrico con el aluminio estructural,



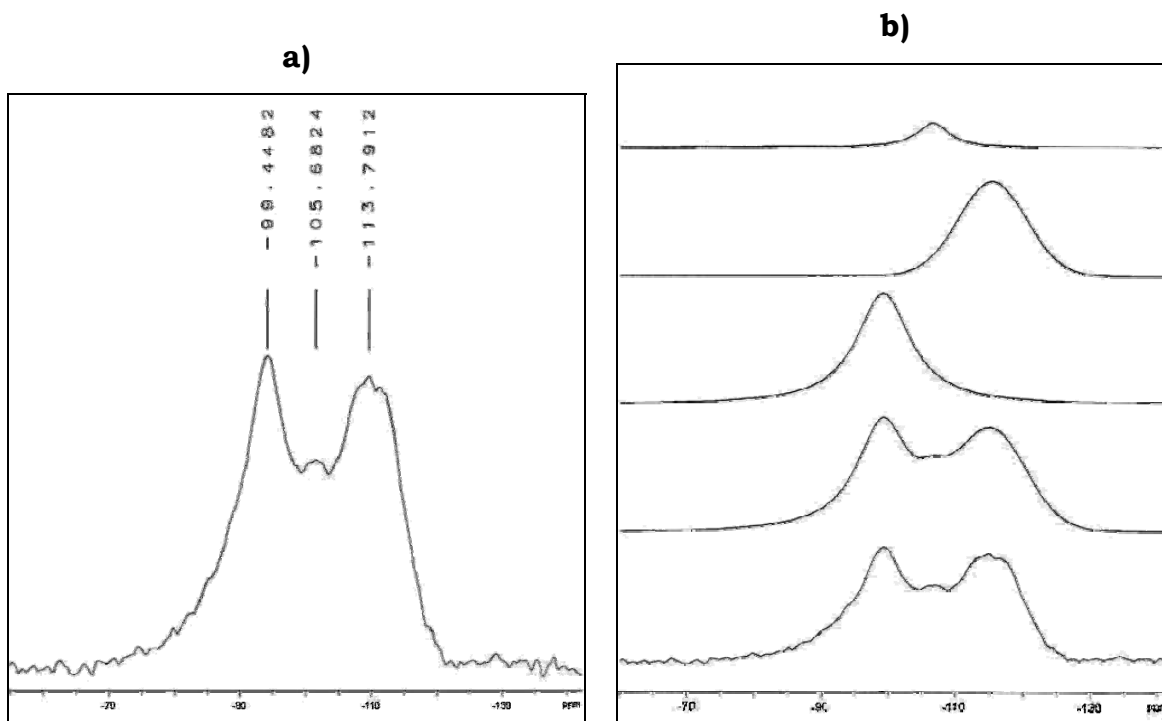
**Figura 22.** Espectro de RMN-MAS de  $^{27}\text{Al}$  para: **a)** TAFF, **b)**  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$ ,

Para elucidar quién ejerce la influencia sobre el Al se obtuvieron los espectros correspondientes para  $\text{FeCl}_3/\text{TAFF}$  figura 23a y  $\text{HNO}_3/\text{TAFF}$  fig. 23b. El primero presenta el mismo comportamiento que el TAFF, en cambio en el segundo las señales muestran el mismo desplazamiento que el del  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$ , con ello demostrando que el nitrato es quien tiene una interacción y que el hierro no tiene influencia sobre  $\text{Al}^{108}$ .



**Figura 23.** Espectro de RMN-MAS de  $^{27}\text{Al}$  para: **a)**  $\text{FeCl}_3/\text{TAFF}$ , **b)**  $\text{HNO}_3/\text{TAFF}$ .

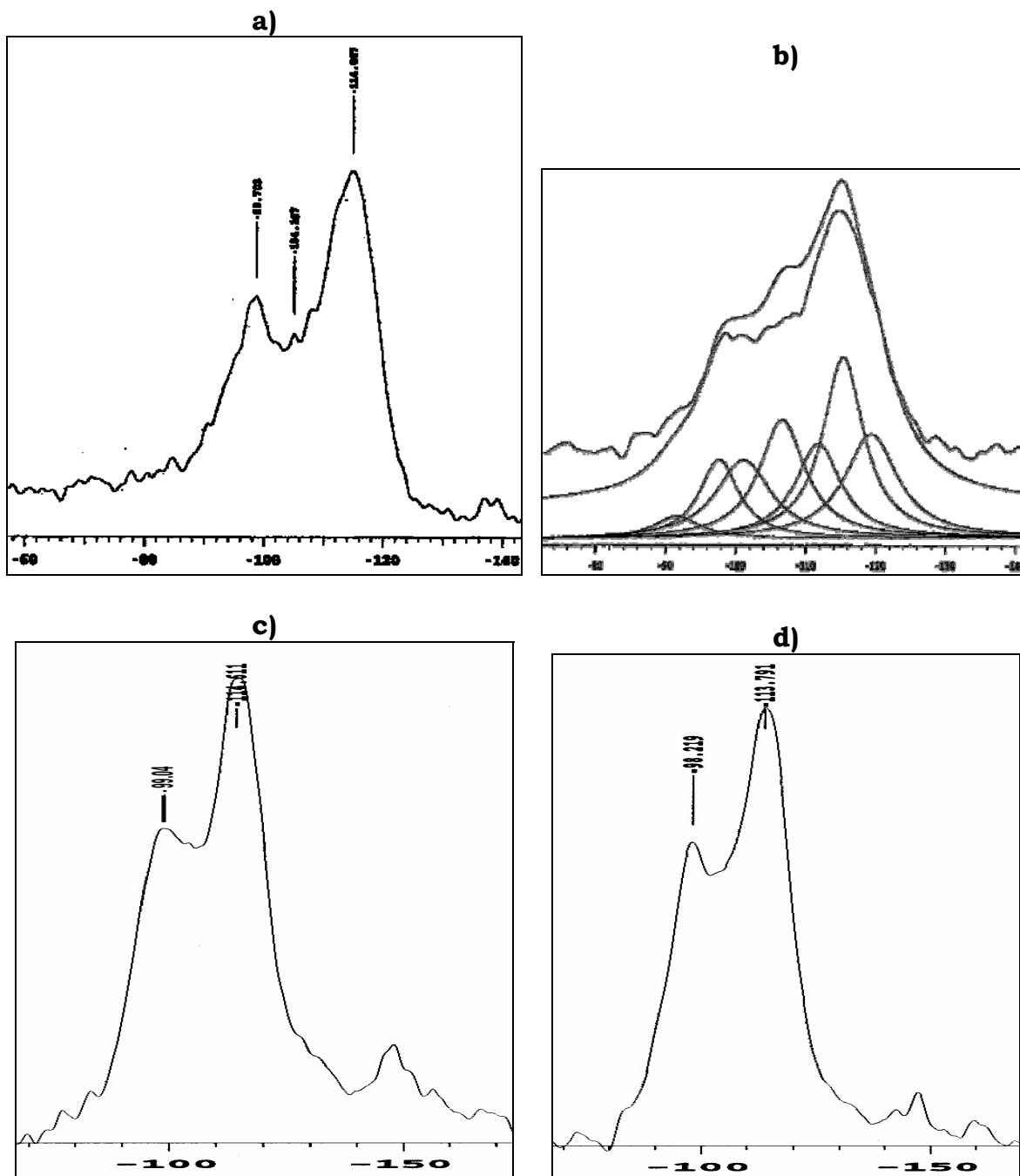
En los espectros de RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$  (Figura 24) se observan señales muy anchas y sobrepuestas, las cuales son indicativas de un compuesto con ambientes químicos muy diversos para los núcleos de  $^{29}\text{Si}$  Figura 24a. En consecuencia, se le aplicó una función de Gauss-Lorentz al FID Fig. 24b, obteniéndose un espectro en el cual se detectan tres señales para un mismo número de ambientes químicos de  $^{29}\text{Si}$ : -99.44 ppm para  $\text{Si}(\text{Al})_2$ , a -105.68 ppm para  $\text{Si}(1\text{Al})$  y a -113.79 para  $\text{Si}(0\text{Al})$  con abundancias relativas del 54.1, 6.68 y 39.21%, respectivamente. Es conveniente mencionar que las asignaciones aquí propuestas fueron confirmadas por correlación con las publicadas para otros materiales montmorilloníticos. <sup>109, 110</sup>



**Figura 24.** Espectro de RMN-MAS de  $^{29}\text{Si}$  para **TAFF**, **a)** normal y **b)** por aplicación de una función Gaussiana.

Al analizar el espectro de RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$  para el sistema  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$  (fig 25a ) se evidencia un desplazamiento de las señales hacia campo alto y al realizar el relajamiento de estas, se ven claramente seis señales (fig 25b), que se pueden agrupar en dos series de tres de la manera siguiente:

i) -97.33, -106.83 y -115.66 ppm; ii) -101.16, -111.63 y -119.63 ppm, lo que nos indica que las tres señales originales para el TAFF, se encuentran en dos ambientes químicos diferentes y la literatura nos indica que los silicios que se encuentren más sustituidos por O-Si estarán más desplazados hacia valores de frecuencias bajas, con la anterior observación podemos suponer que la serie *i* es debido a que los silanoles se puede estar sustituidos por los nitratos y la serie *ii* puede ser causada por la interacción de los grupos silanol con el Hierro y este a su vez interaccionan con los nitratos como Esquema 17.



**Figura 25.** Espectro de RMN-MAS de  $^{29}\text{Si}$  para **a)** TAFF, **b)**  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$ , **c)**  $\text{FeCl}_3/\text{TAFF}$ , **d)**  $\text{HNO}_3/\text{TAFF}$ .

La anterior aseveración, se puede correlacionar con las señales en 98.19, 105.4 y 113.79 ppm obtenidas para el sistema de  $\text{HNO}_3/\text{TAFF}$  Figura 25d, que como se puede observar tiene el mismo comportamiento que la serie *i*, evidencia de la influencia de los grupos nitro, de la misma forma se obtuvo el

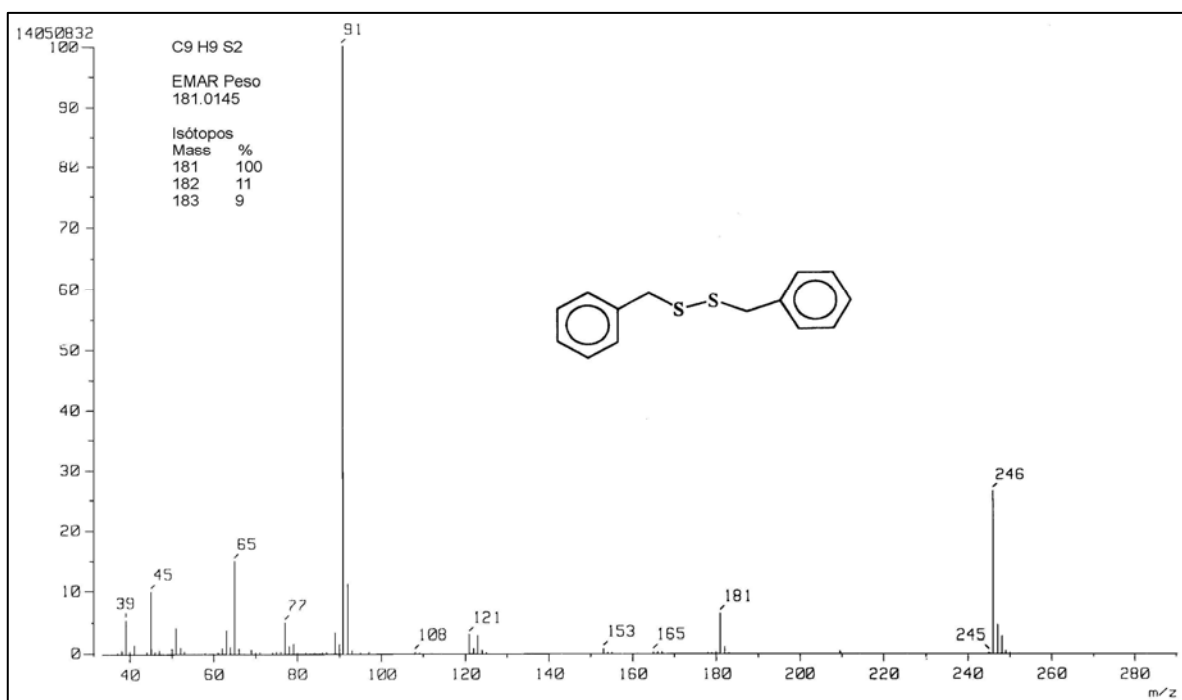
espectro para el sistema  $\text{FeCl}_3/\text{TAFF}$ , en la Figura 25c en esta se observa la misma tendencia que la serie *ii*, indicando con ello que los silanoles al interactuar con hierro tiende a desplazarse hacia valores negativos o campo alto y cuando los hace con los nitratos hacia valores positivos o campo bajo. Esta aseveración, se puede complementar argumentando que el nitrato tiene mayor fuerza para atraer los electrones del oxígeno del silanol que el hierro, de ahí la diferencia en desplazamientos del Si al interactuar con uno u con otro.

Después de revisar los espectros de RMN-MAS de la arcilla, es innegable que ésta presenta ambientes químicos diversos que rodean al silicio (tetraédrico) y al aluminio (octaédrico y tetraédrico) y al hacer el análisis de la RMN-MAS de  $^{29}\text{Si}$  para nitrato férrico-TAFF se puede constatar que el  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  interactúa con la capa del silicio, provocando siete ambientes químicos diferentes.

### 3.3.- Estudio por Espectrometría de Masas

Debido a la gran diversidad de productos que fueron resultando en el estudio de la reactividad de los mercaptanos con el sistema reactivos  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$  se decidió realizar un análisis por espectrometría de masas para validar la presencia y variedad de estos, empleando para ello las diversas técnicas como lo son: El impacto electrónico(EMIE), Bombardeo por átomos rápidos (FAB), Linked scan (EMLS) y alta resolución (EMAR), también es preciso mencionar que solo se presentará y discutirá el estudio para aquellos que aporten algo a la elucidación del tipo de patrón de fragmentación que tiene este clase de moléculas o en donde se presente alguna ambigüedad sobre la obtención de los productos.

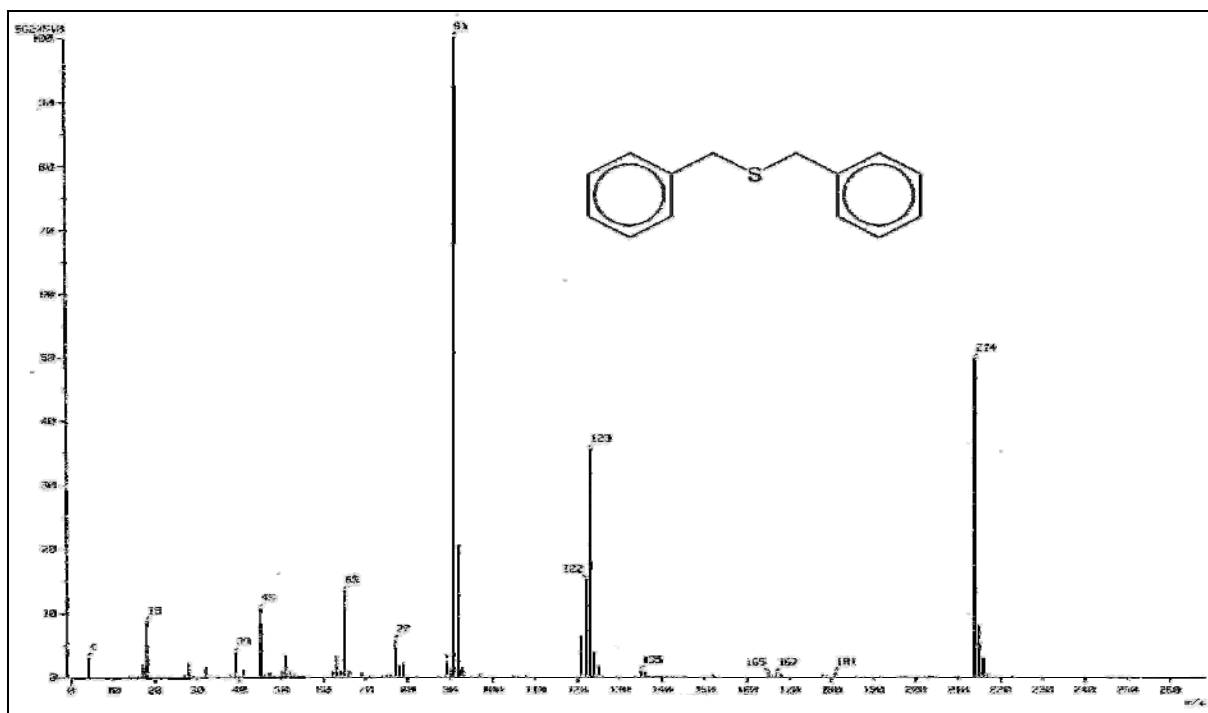
En primer lugar se revisará la fragmentación para el disulfuro del bencil mercaptano **7a**, al analizar el espectro de EMIE (Figura 26), se puede percibir que presenta un ion molecular ( $\text{M}^{+\bullet}$ ) de  $m/z$  246 con 26% de abundancia relativa (*ar*), un pico base (*pb*) de  $m/z$  91, que pertenece al ion tropylium siendo está la estructura de fragmentación más estable.



**Figura 26.-** Espectro de EMIE y EMAR para disulfuro del bencil mercaptano **7a**.

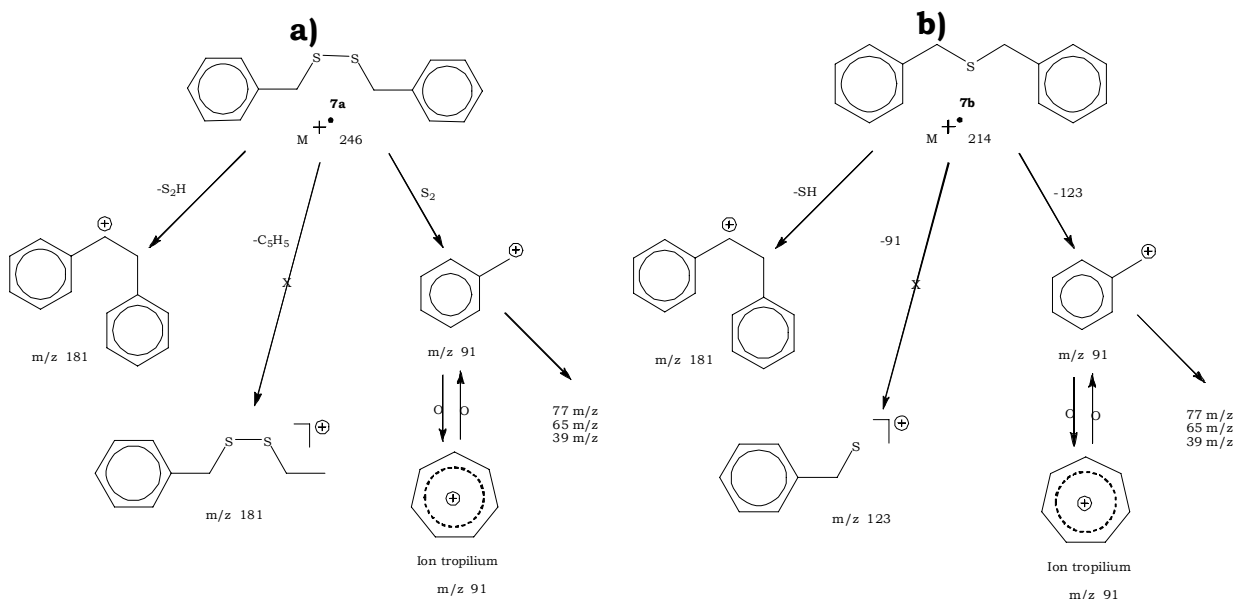
Por otro lado, se observa un pico en 181 m/z que proviene del ión molecular cuando pierde 65 unidades, esto puede corresponder a la pérdida de C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> ó S<sub>2</sub>H, un primer indicio para resolver esto, lo revela las contribuciones isotópicas para 181 m/z, si la estructura que corresponde a este tuviera azufre, se deberían ver picos para m/z 182 con 11 % y m/z 183 con 9 % de *ar* con respecto a 181 m/z, pero no es así, ya que se observan picos en 182 m/z con 15 % y 183 con 1% de *ar* con relación al de 181 m/z, siendo éstas las contribuciones isotópicas típicas para un pico con fórmula molecular C<sub>14</sub>H<sub>13</sub> y como se puede advertir sin azufre y al obtener la EMAR (Figura 26) para este indica que es de 181.1017 que corresponde a un pico con fórmula molecular sin azufre, lo que confirma totalmente que si se pierde 65 unidades por medio de S<sub>2</sub>H; también cabe resaltar que como la molécula es simétrica la salida del S-S genera dos veces el pico base que es siempre el de 100% de *ar* y corresponde a la estructura fragmentada más estable. Por otro lado, el pico en m/z 123 que es la fragmentación a la mitad del disulfuro con 2.5% *ar* indica que este rompimiento no es tan factible Esquema 21a y al compararlo con la segmentación del sulfuro del bencil mercaptano **3b**, Esquema 21b, este mismo pico aparece en el EMIE para **7b** (Figura 27) con el 35% de *ar*, esto indica que al no existir el enlace S-S, es fácil que se pierda un átomo de azufre junto con la estructura a la que se encuentra enlazado, en este caso formando el ion del bencil mercaptano.





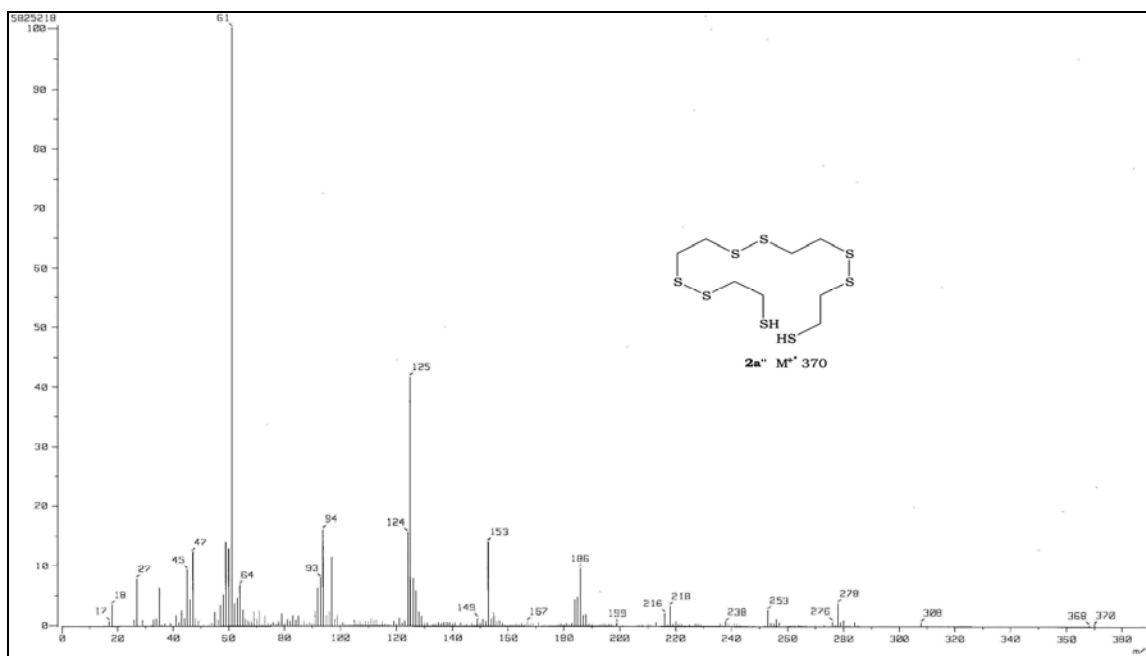
**Figura 27.-** Espectro de EMIE para sulfuro del bencilmercaptano **7b**.

Asimismo al revisar el pico  $m/z$  181 para **7b** este apenas es perceptible, ya que para que este se pudiera generar, sería necesario que el  $M^{+\bullet}$  (214  $m/z$ ) pierda 33 unidades de masa y de acuerdo la estructura de **7b** es imposible que con tan solo C e H se pueda llevar a cabo esta pérdida, por lo que la fragmentación lógica es que pierda SH y que como vimos anteriormente es muy difícil de que así suceda, de ahí su pequeña abundancia relativa, apenas del 1%, entonces extrapolando esto al disulfuro **7a** se puede decir que el S-S es más susceptible a salir y por la tanto es más factible que se pierdan 65 unidades correspondientes al fragmento  $S_2H$  generando así el pico 181  $m/z$  y no por pérdida de  $C_5H_5$ .



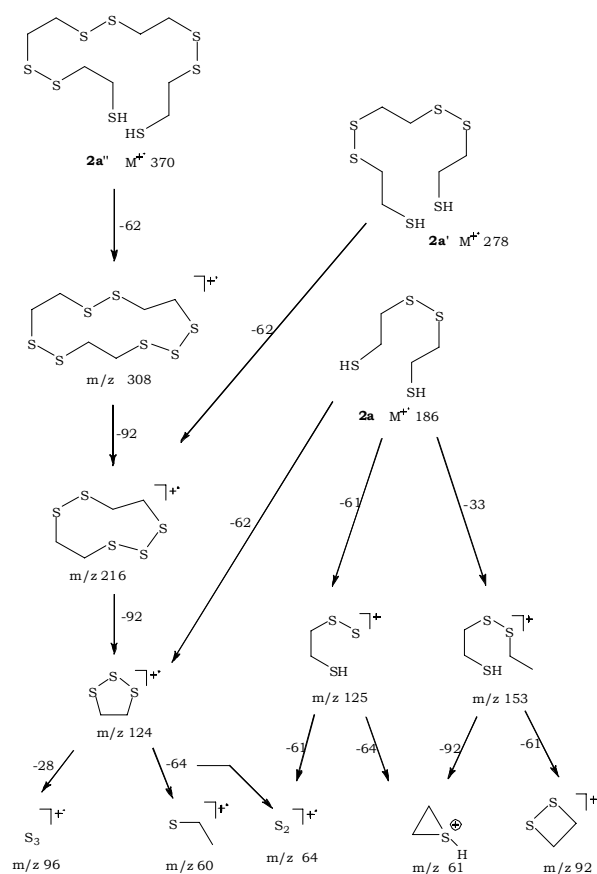
**Esquema 21.-** Patrón de fragmentación del: **a)** Disulfuro del bencil-mercaptano **7a**, **b)** Sulfuro del bencil mercaptano **7b**

Otro análisis de interés son los productos de la reacción del 1,2 etanditiol en el cual se puede ver en el EMIE (Figura 28) que hay picos para el tetrámero **2a''** ( $M^{\bullet+}$  370), trímero **2a'** ( $M^{\bullet+}$  278) y el dímero **2a** ( $M^{\bullet+}$  186) del disulfuro.



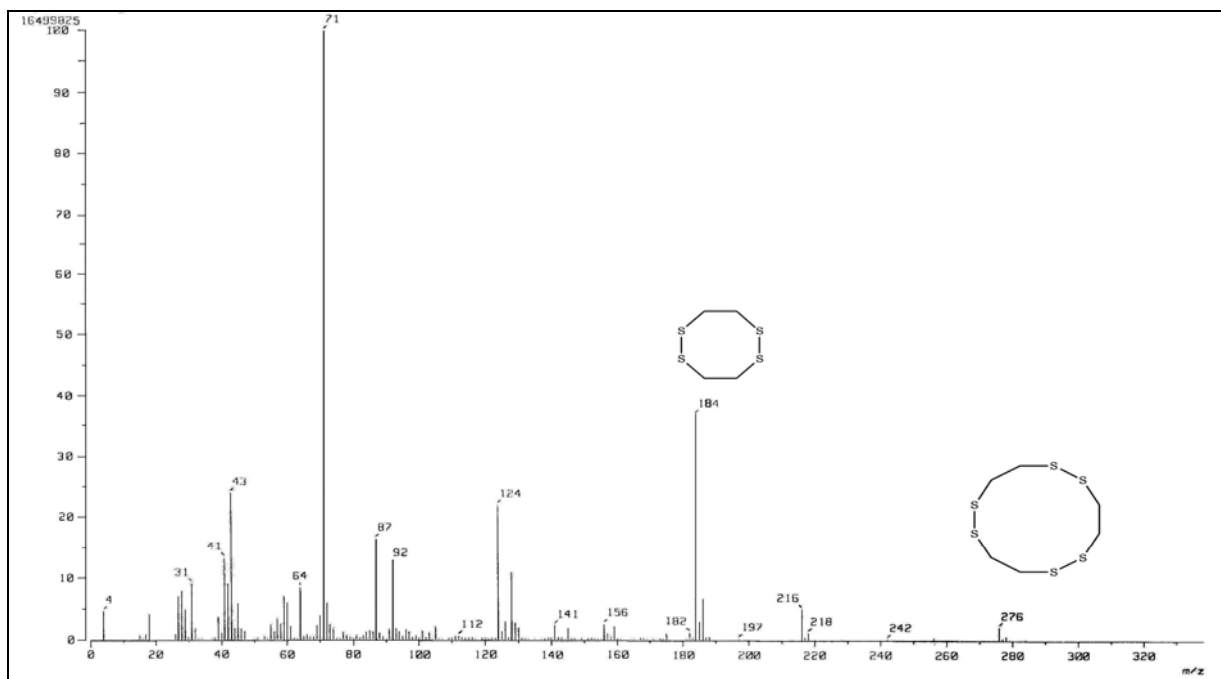
**Figura 28.-** Espectro de EMIE de los productos de la reacción del 1,2 etanditiol: tetrámero **2a''**, trímero **2a'** y el dímero **2a** del disulfuro.

Cabe resaltar que a través de la fragmentación que tienen estas moléculas por lo general se conserva el enlace disulfuro. Esquema 22, en primer instancia podemos observar que el pico base es de  $m/z$  61 y se atribuye a la pérdida  $C_2H_5S$  a partir ion molecular y corresponde a los extremos de las cadenas y en términos generales es un etanotiol, en adición a lo anterior también podemos apreciar que se pierden 62 unidades ( $C_2H_6S$ ) y a continuación de esta fragmentación se van observando segmentaciones de 92 unidades que pertenecen a la salida de  $C_2H_4S_2$  que es un disulfuro mas dos carbonos con dos hidrógenos cada uno y así sucesivamente hasta que se genera una estructura con  $m/z$  124 en la que podemos ver que se conserva el enlace azufre-azufre e inclusive se puede notar que se permite la salida de 64  $m/z$  que refiere al peso de dos azufres unidos, es decir que el enlace disulfuro se conserva prácticamente hasta el final.



**Esquema 22**

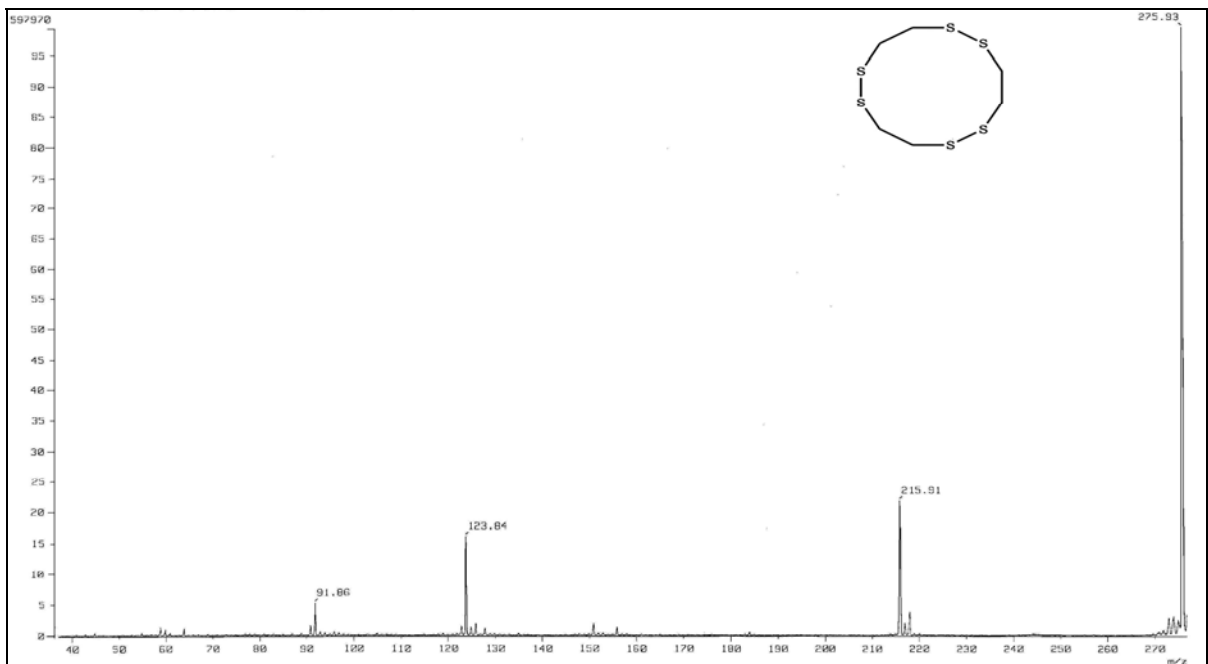
Al revisar la espectrometría de masas de EMIE (Figura 29) para la reacción de etanditiol con 5.2 g del sistema reactivo, nos percatamos de la formación de disulfuros cíclicos en forma de dímico **5c** ( $M^{+}$  184) y de trímero **5c'** ( $M^{+}$  276).



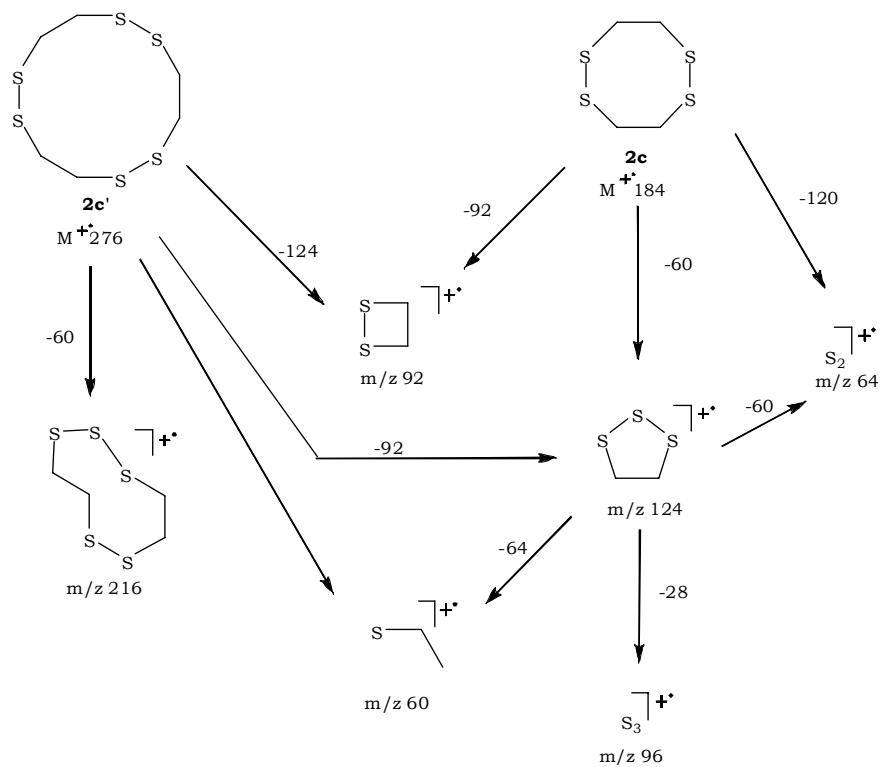
**Figura 29.-** Espectro de EMIE de disulfuros cíclicos del dímico **2c** y de trímero **2c'** del etanditiol con 5.2 g del sistema reactivo.

Al observar la fragmentación (Esquema 23) de estos por EMLS (Figura 30) indica en primer lugar que **2c'** en ningún momento genera **2c** es decir que ambos son productos de reacción.

Por otro lado, podemos notar que a partir del ion molecular 276  $M^{+}$  se pierden 60 unidades ( $C_2H_4S$ ), para **2c'** genera un pico de 216 m/z y para **2c** un pico de 124 m/z esto nos corrobora la propuesta de fragmentación para **2a''**, **2a'** y **2a**, como vimos anteriormente son lineales y prácticamente tienen la misma fragmentación que los cíclicos, y además de igual manera se conserva el enlace disulfuro, lo que nos hace pensar que este compuesto tiende a formar ciclos.

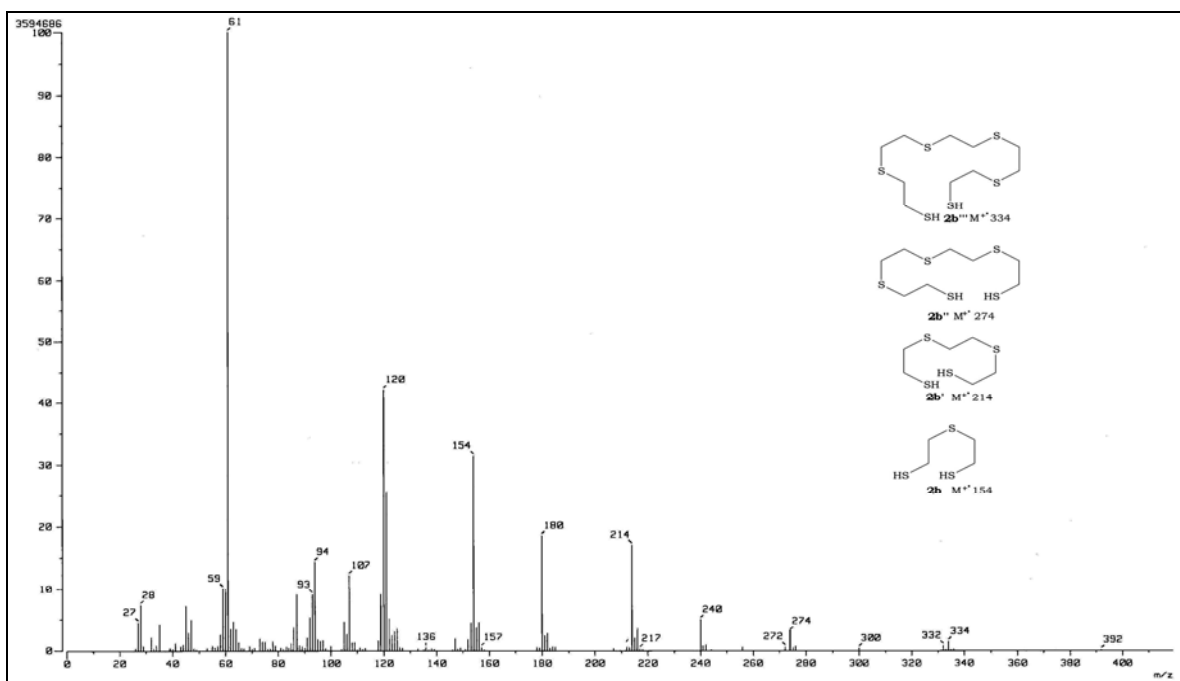


**Figura 30.-** Espectro de EMLS del disulfuro cíclico trímico **2c'** ( $M^{+}$  276) del etanditiol con exceso del sistema reactivo.



**Esquema 23**

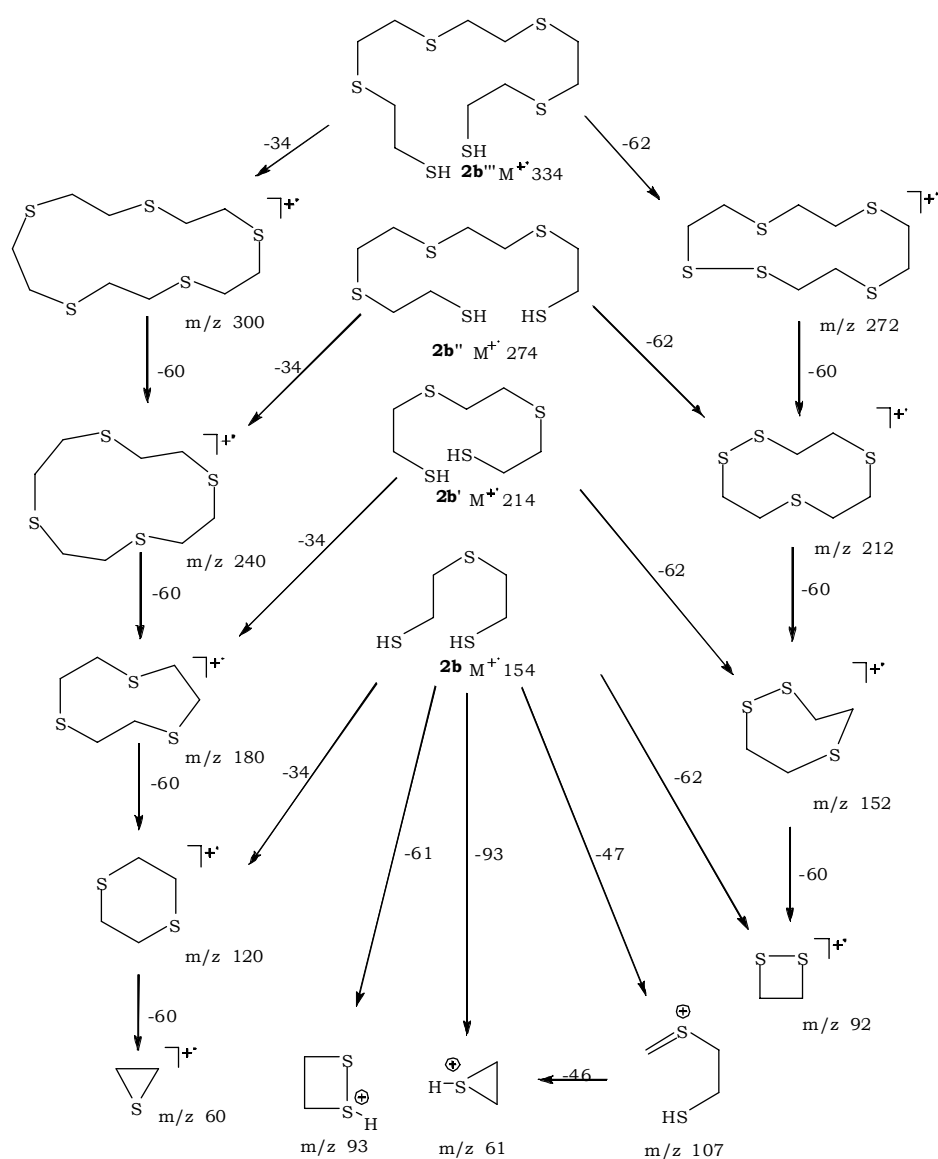
En adición a lo anterior y al examinar el espectro EMIE (Figura 31) de la reacción del etanditiol **2** en TAFF, se observan picos que corresponden a la formación de polímeros como sulfuros: **2b**, **2b'**, **2b''**, **2b'''** dímero, trímero, tetrámero y pentámero respectivamente.



**Figura 31.-** Espectro EMIE de la reacción del etanditiol **2** en TAFF, dímero **2b**, trímero **2b'**, tetrámero **2b''** y pentámero **2b'''** como sulfuros.

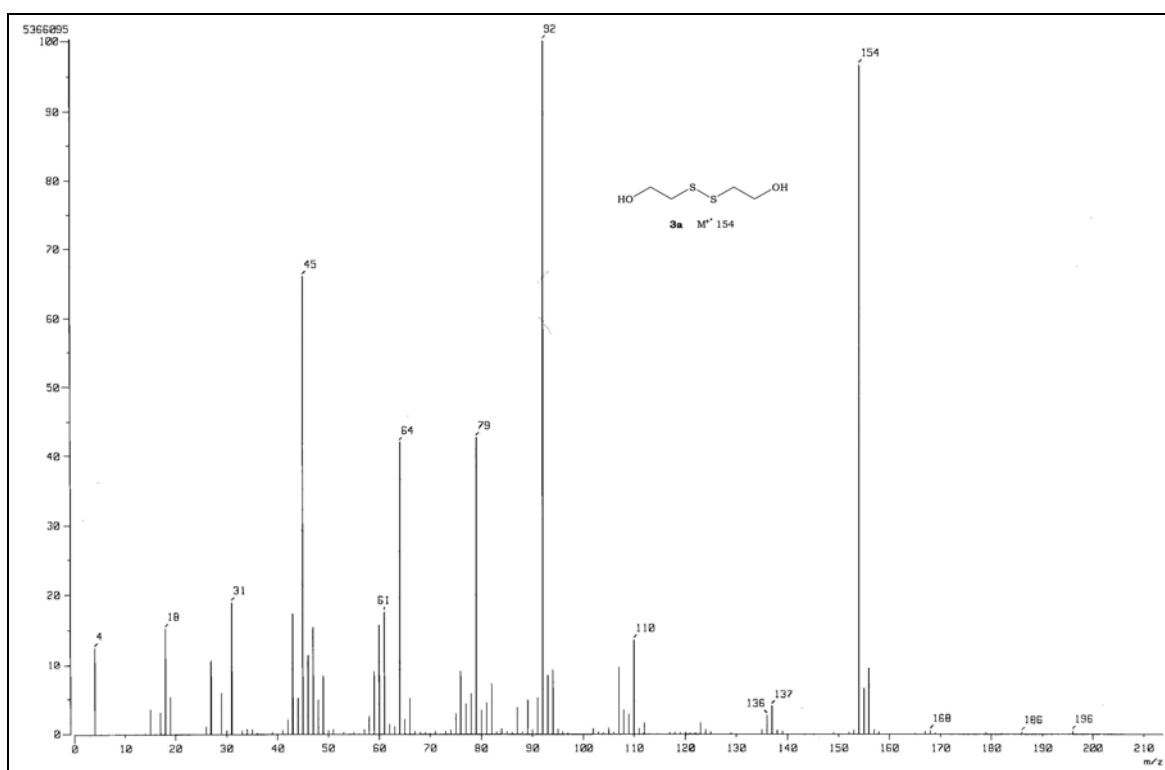
Al realizar la fragmentación de estos también se observó el mismo pico base de 61 m/z (Esquema 24) que para **2a** (Figura 28), es decir que tal vez estas cadenas adquieran una conformación tal que les permita a los extremos y por lo tanto a los SH estar cerca. Lo anterior se puede proponer, ya que también se aprecia en **2b'''**, **2b''**, **2b'** y **2b** la pérdida de 34 y 62 unidades correspondientes a SH<sub>2</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SH<sub>2</sub> respectivamente y a partir de ahí escisiones de 60 unidades (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S). Esto se puede corroborar también ya que no se observa la pérdida de 59 unidades posterior a la salida 34 o 62 unidades, esto se explica de la forma siguiente, para que la molécula pierda 34 unidades, el SH tiene que tomar un hidrógeno de algún lugar y las

posibilidades son sustraerle un H al carbono con el que está enlazado, lo que daría una fragmentación posterior de 59 unidades que no ocurre y otra posibilidad es tomarlo del SH del otro extremo de la cadena y luego pérdida de 60 unidades lo que si se observa, por lo tanto al ocurrir la interacción entre extremos la molécula tiende a formar un ciclo como se puede constatar al observar los productos formados del etanditiol y la similitud en la fragmentación de estos, tanto de las moléculas lineares como de las cíclicas.



**Esquema 24**

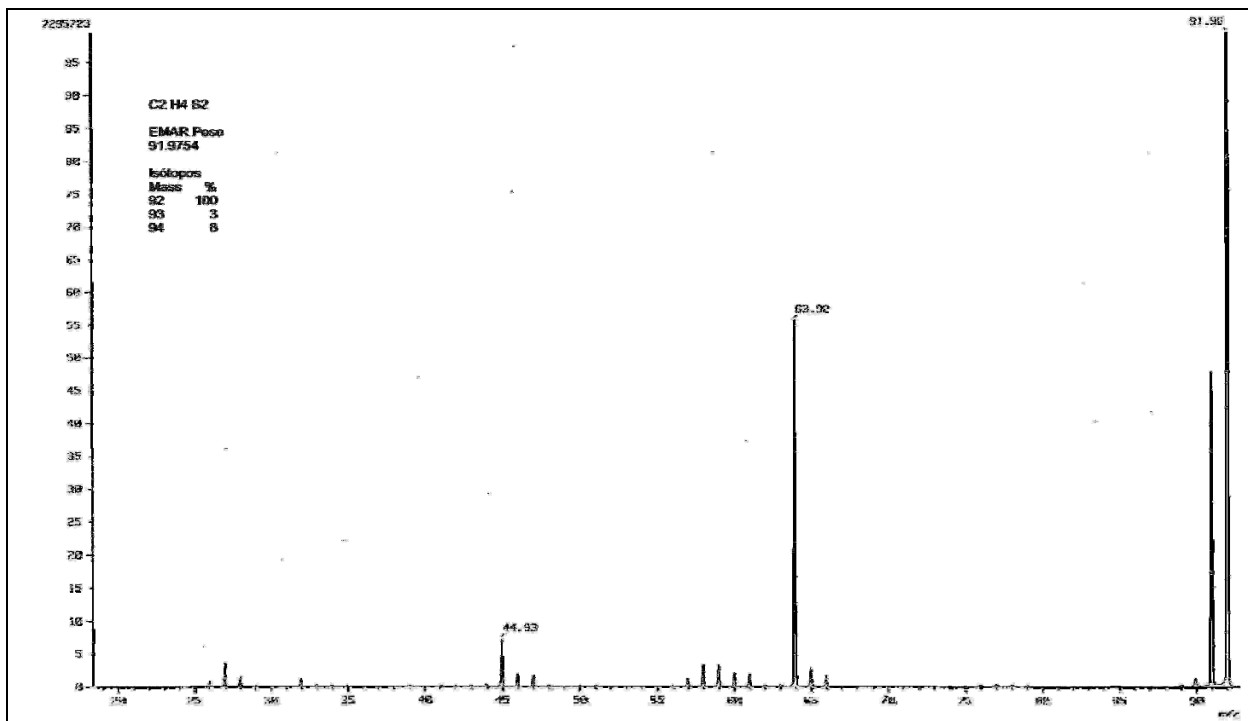
Por otro lado, al analizar los espectros de EMIE (Figura 32) del mercaptoetanol **3**, se puede observar solo la formación del disulfuro correspondiente **3a** y que tiene perdidas características para este tipo de funcionalidades tales como OH y H<sub>2</sub>O, también se puede notar que es una molécula muy estable, ya que presenta un ion molecular con 90 % de abundancia relativa y en cuanto al pico base es generado como M-62 y tiene m/z 92 unidades (Esquema 25) pero este presenta dos posibilidades en cuanto a su posible fórmula molecular.



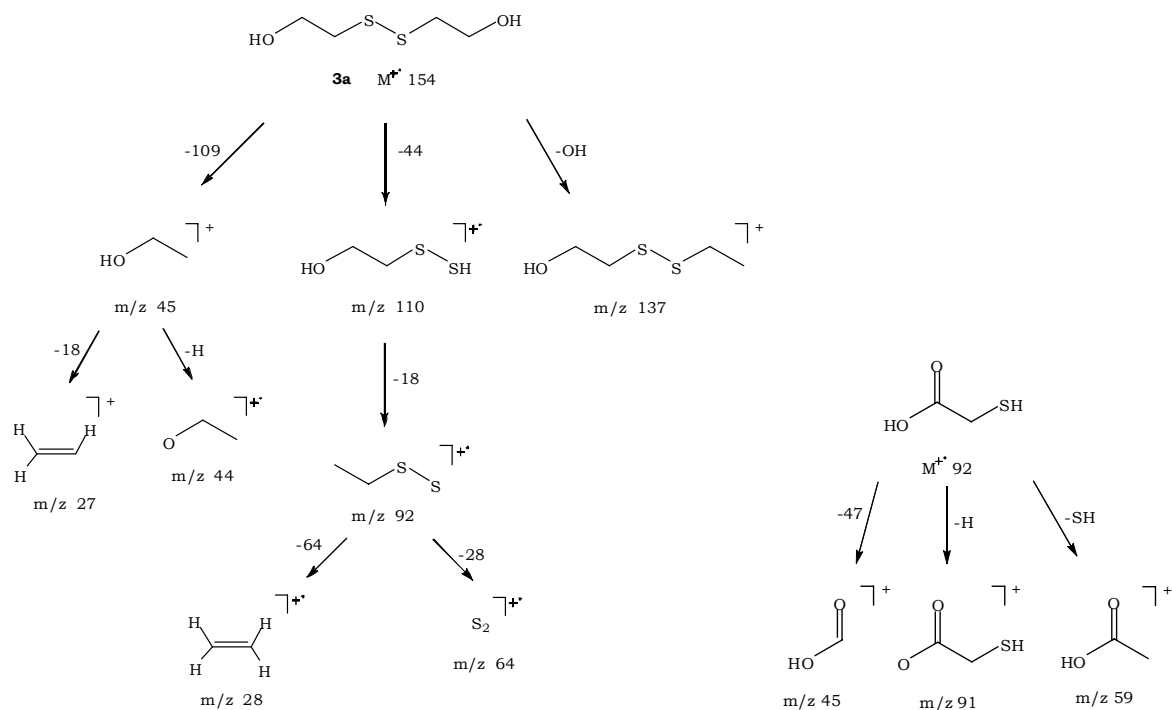
**Figura 32.-** Espectro de EMIE del disulfuro del mercaptoetanol **3**.

Para aclarar lo anterior, se realizó una EMAR. En este se puede observar que esta constituido por C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, al obtener el Linked Scan (Figura 33) para este pico, se puede ver fragmentos lógicos para este tipo de estructura, pero también fragmentaciones características para un ácido carboxílico que genera picos m/z 45 y m/z 59 unidades, lo que indica una posible mezcla de un fragmento de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sub>2</sub> y un ion molecular C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S.



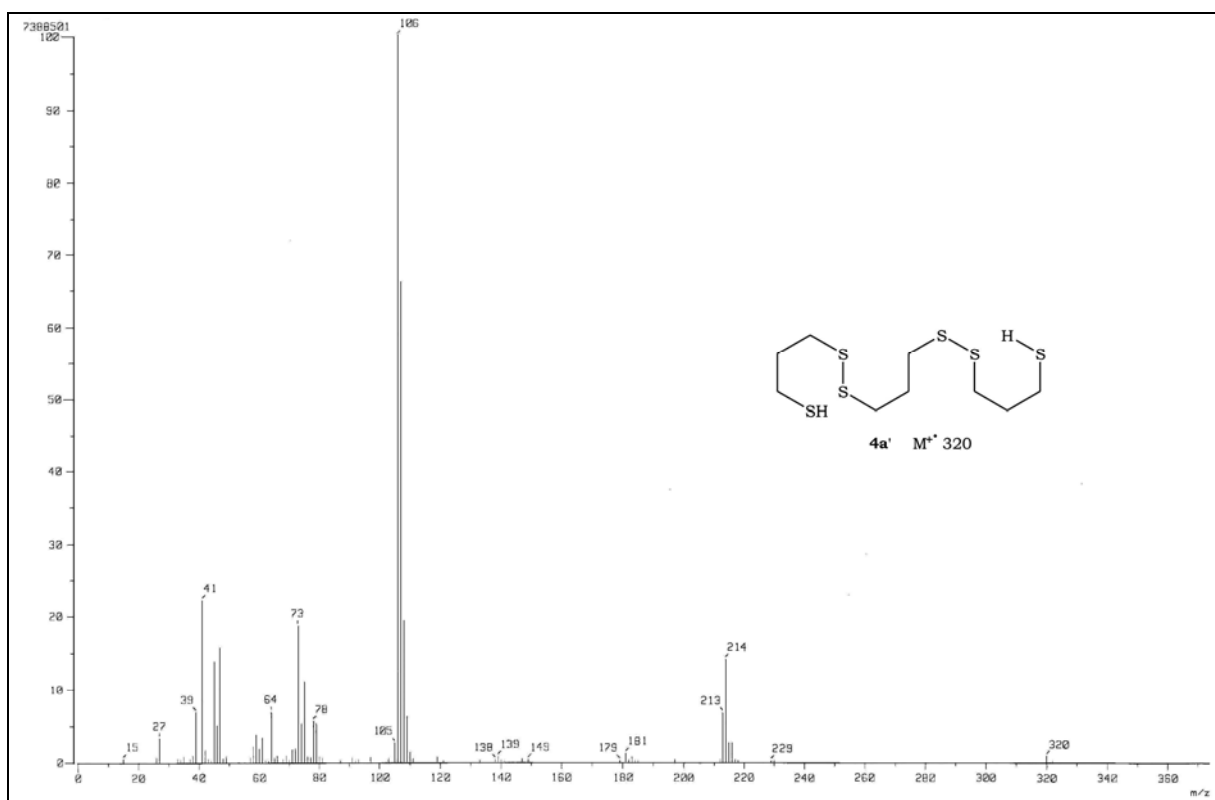


**Figura 33.-** Espectro de EMLS para el pico con m/z 92 del disulfuro del mercaptoetanol **3**.

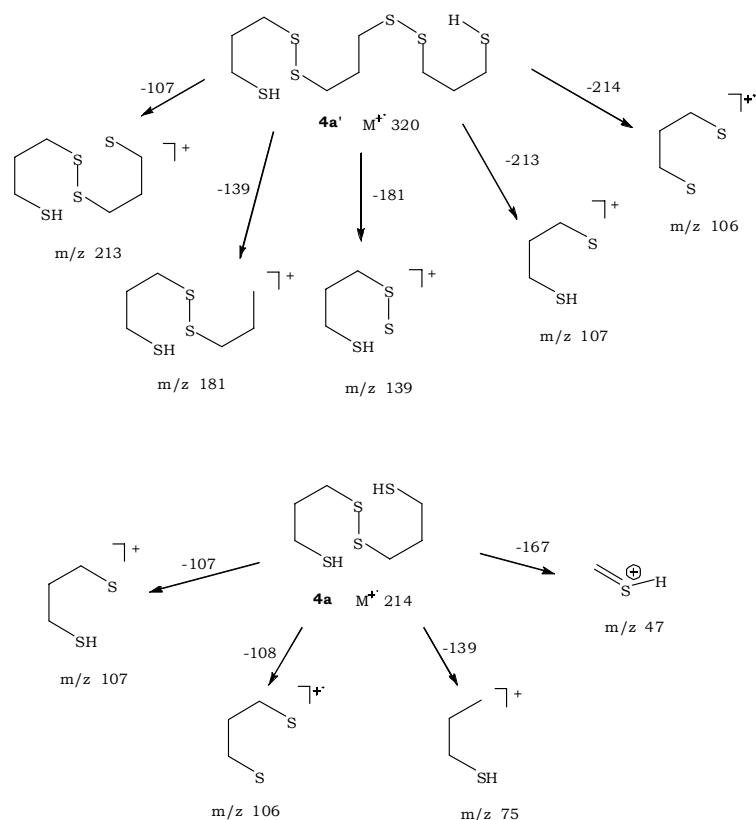


**Esquema 25**

La espectrometría de masas por impacto electrónico (Figura 34) para el disulfuro del 1,3-propanoditiol como dímero y trímero revela que estos compuestos, si permiten el rompimiento del enlace disulfuro e inclusive el pico base de  $m/z$  106 se genera de lo anterior, esto puede deberse a que en un momento dado el hidrógeno terminal de la cadena puede estar interaccionando con un azufre de enlace disulfuro, con ello facilitando la ruptura de este, aunque si se puede observar un pico de  $m/z$  64 de apenas 5% de *ar* indicativo de la pequeña conservación del enlace azufre-azufre, otro aspecto relevante que también podría explicarse con la anterior aseveración, es que sus pérdidas son grandes a partir del ion molecular y además que estas moléculas no tienden a ciclarse como se había visto con otros compuestos de estructura parecida Esquema 26.

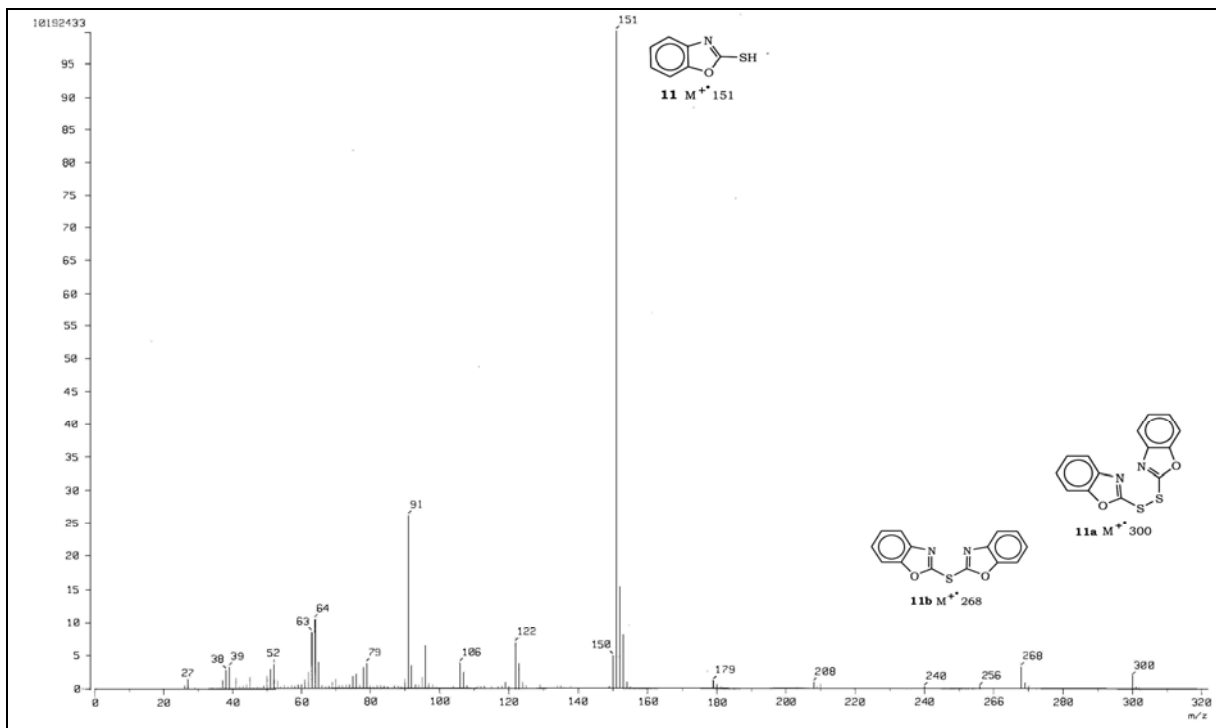


**Figura 34.-** Espectro de EMIE para el disulfuro del 1,3-propanoditiol como dímero y trímero.

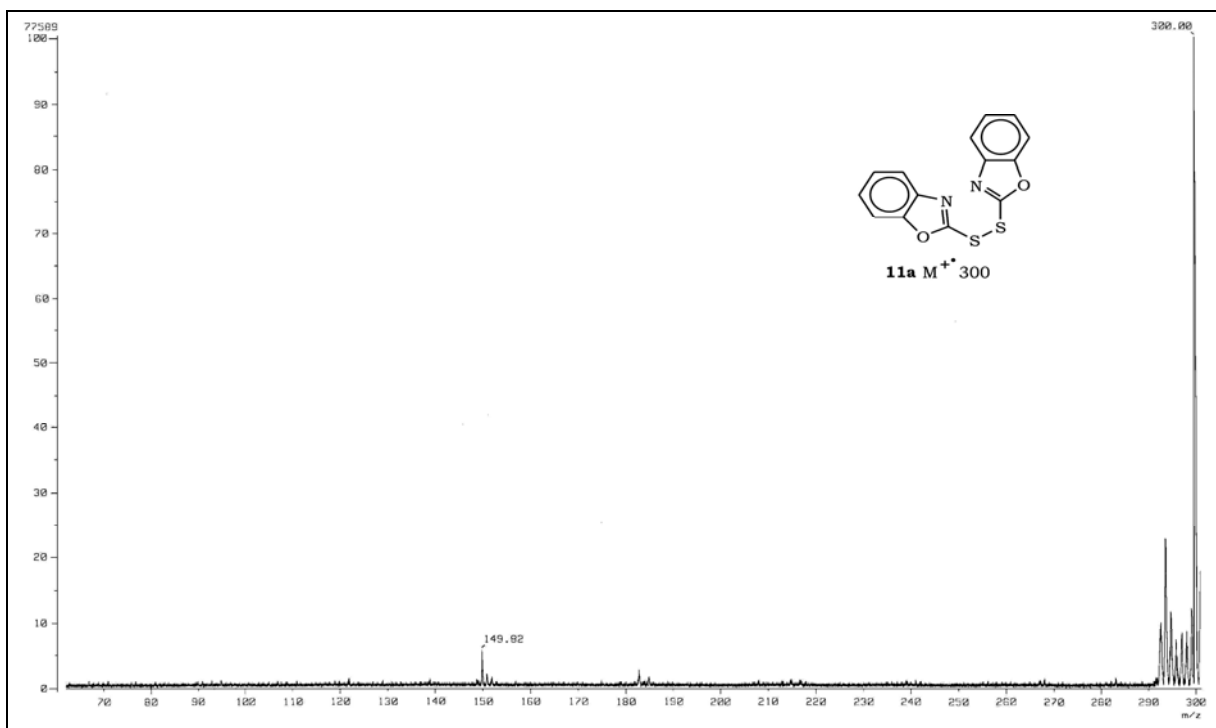


**Esquema 26**

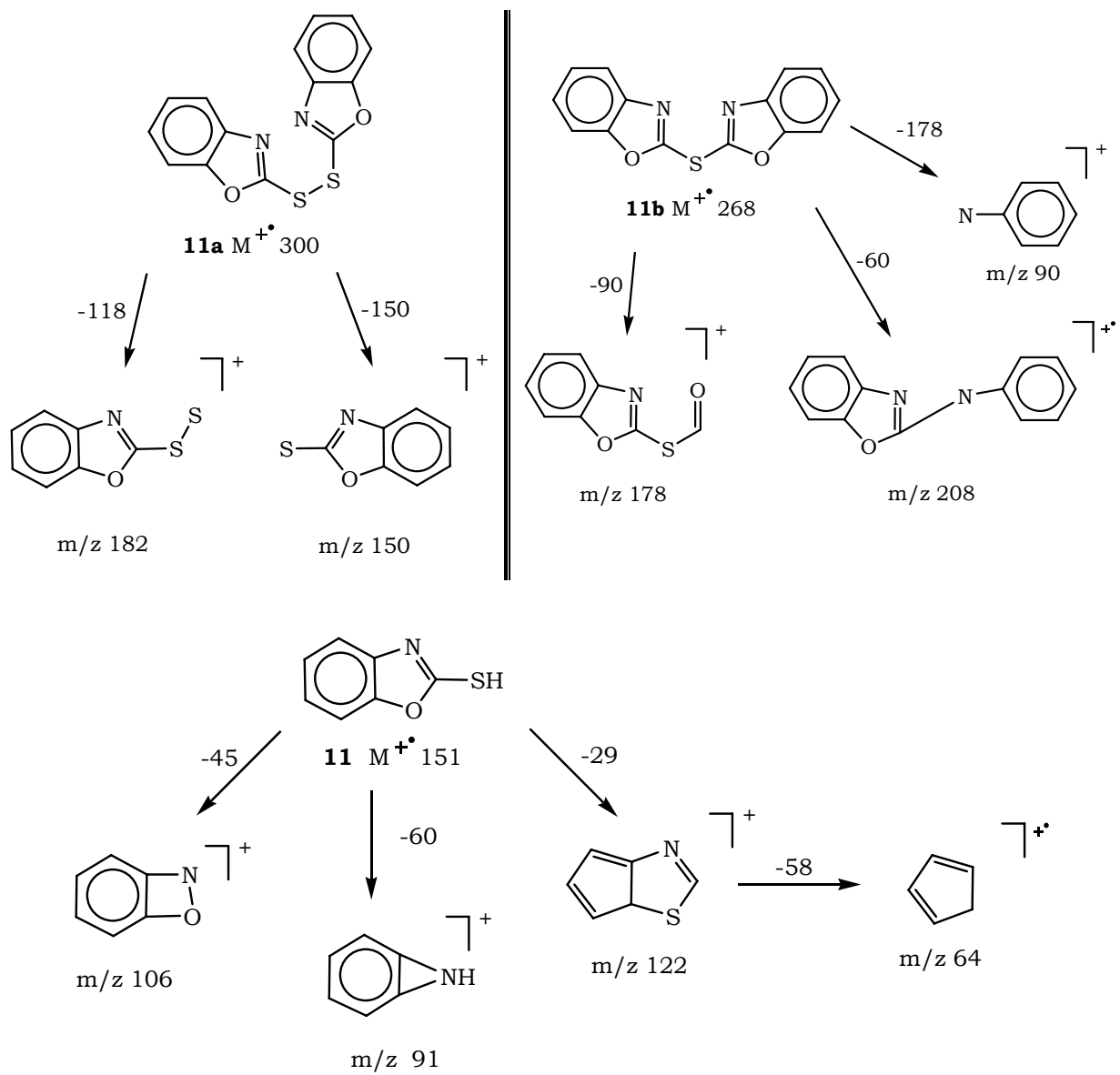
Finalmente al estudiar los espectros de EMIE para los compuestos heterocíclicos aromáticos **9-12** se pudo observar los picos correspondientes al ion molecular tanto para el disulfuro y como el sulfuro, de estos tomamos al 2-Mercapto benzoxazol **11** como ejemplo, en la Figura 35 se puede apreciar EMIE para este donde se ve poca fragmentación, esta es únicamente en la parte del heterociclo y no se toca prácticamente el anillo bencénico, pero lo más relevante de este estudio es que se pudo validar por Linked Scan, que tanto el disulfuro como el sulfuro son efectivamente productos de la reacción, es decir que al analizar el espectro de EMLS (Figura 36) para el pico  $m/z$  300 correspondiente al ion molecular para el disulfuro del 2-Mercapto benzoxazol, no se aprecia el sulfuro con  $m/z$  268, por lo que este último no es producto de la fragmentación del disulfuro y que de haberlo sido también sería un caso extraordinario por que en ningún disulfuro estudiado se ha presentado la pérdida de solo azufre Esquema 27.



**Figura 35.-** Espectro de EMIE del disulfuro del 2-Mercaptobenzoxazol **11**.



**Figura 36.-** EMLS para el pico  $m/z$  300 del disulfuro del 2-Mercaptobenzoxazol **11**.



**Esquema 27**

### **3.4.- Ensayo Biológico**

Los disulfuros presentan una gran actividad biológica debido a que reaccionan con el enlace S-S de la cisteína a nivel proteico de los organismos, el *Tripanosoma brucei* es un ejemplo de un agente infeccioso con estas características y es el causante de la tripanosomiasis o la enfermedad del chagas y a la fecha no hay una cura efectiva para este padecimiento, por lo anterior se decidió probar la posible actividad los compuestos obtenidos, en el primer ensayo se experimento con los disulfuros **1a-5a**, que resultaron sumamente reactivos, es decir si inhibían al *Tripanosoma brucei*, pero además reaccionaron con todo tipo de células del organismo a curar, debido a esto se decidió sintetizar disulfuros con anillos heterocíclicos **9a-12a**, esperando que estos fueran selectivos, sin embargo, a pesar de que fueron menos reactivos, no cumplieron con lo mínimo requerido para ser utilizados como agentes anti-tripanosomiasis, ya que uno de los problemas es que el *Tripanosoma* se encuentra en la sangre, por lo que el compuesto a utilizar tiene que ser muy selectivo, haciendo con ello que el disulfuro no reaccione con alguna otra proteína que contenga el puente de cisteína lo que no se logró con este tipo de moléculas.

En relación a lo anterior y observando la gran reactividad de los disulfuros se decidió probar los compuestos de forma que se puedan usar tópicamente, por lo que se ensayo con los disulfuros **2a, 3a, 3c, 4a** y ketoconazol como referencia en cuatro hongos filamentoso y dos levaduras (tabla 18).

Tabla 18.- **Ensayos de actividad antimicótica**

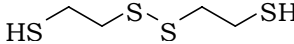
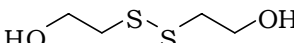
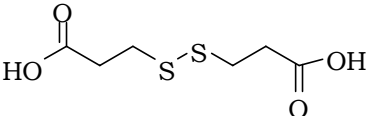
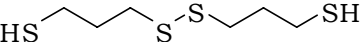
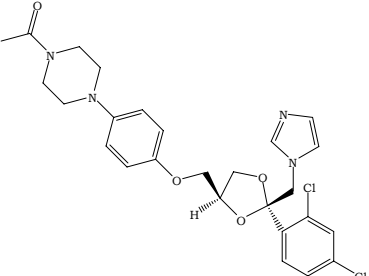
Compuestos	Cepas Hongos
 <p style="text-align: center;"><b>2a</b></p>	<p><b>Filamentosos (HF)</b>  <i>Aspergillus fumigatus</i> (<b>HF1</b>)  <i>Aspergillus Níger</i> (<b>HF2</b>)  <i>Aspergillus candidus</i> (<b>HF3</b>)  <i>Microsporum gypseum</i> (<b>HF4</b>)</p> <p><b>Levaduras(HL)</b>  <i>Candida albicaus</i> (<b>HL1</b>)  <i>Cryptococcus neoformans</i> (<b>HL2</b>)</p>
 <p style="text-align: center;"><b>3a</b></p>	
 <p style="text-align: center;"><b>3c</b></p>	
 <p style="text-align: center;"><b>4a</b></p>	
 <p style="text-align: center;"><b>Ketoconazol</b>                  ((±)-<i>cis</i>-1-Acetyl-4-(4-[(2-[2,4-dichlorophenyl]-2-[1H-imidazol-1-ylmethyl]-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]phenyl)piperazine</p>	

Tabla 19.- **Ensayos de actividad antimicótica**

Producto	Cepas de hongos					
	(HF1)	(HF2)	(HF3)	(HF4)	(HL1)	(HL2)
<b>2a</b>	FC	FE	FC	FE	(S/A)	(S/A)
<b>3a</b>	(S/A)	(S/A)	(S/A)	FC	FE	FE
<b>3c</b>	(S/A)	(S/A)	(S/A)	FC	FE	FE
<b>4a</b>	FC	FC	FC	(S/A)	(S/A)	(S/A)
<b>Ketoconazol</b>	FE	FE	FE	FE	FE	FE

Fungicida (FC), fungistático (FE), Sin Actividad (S/A)

Cuando se hace el ensayo de **2a** con los hongos filamentosos se puede observar que desde el primer día hay una inhibición, hasta alcanzar su máxima actividad en 48 horas, así a partir del tercer día comienza un retroceso en el halo para las cepas de *Microsporium gypseum* y *Aspergillus Níger*, es decir solo actúa como fungistático(FE) de estas, en cambio **2a** ejerce una actividad fungicida(FC) sobre *Aspergillus fumigatus* y *Aspergillus candidus*(tabla 19), ya que se mantiene el halo e inclusive avanza un poco para esta última cepa; sin embargo cuando **2a** se enfrenta a las levaduras HL1 y HL2 solo se percibe un poco de actividad en 24 horas de contacto, para el tiempo restante ya no se ve un incremento e inclusive el halo retrocede completamente al término de 36 h.

Al continuar el estudio con **3a** y **3c**, se puede apreciar que ambos de manera coincidente solo actúan como fungicidas contra una sola cepa de hongo filamentosos como lo es *Microsporium gypseum* y por el contrario a **2a** inhiben completamente las dos levaduras *Candida albicans* y *Cryptococcus neoformans*, finalmente **4a** observa actividad desde las primeras horas de contacto cuando se ensaya con los hongos filamentosos *A. fumigatus*, *A. niger* y *A. candidus*, hasta alcanzar un halo de inhibición máximo en 48 horas, así al término del experimento se observa que este no se repliega por lo que se le considera un fungicida de estas cepas, sin embargo no presenta ninguna acción sobre *Microsporium gypseum* y las dos cepas de levaduras.

Cabe resaltar la diferencia de actividad que ejercen los disulfuros sobre las diversas cepas con el solo hecho de variar el número de carbonos en la cadena alifática, haciéndose por demás patente en los casos de **3a** y **4a**, si observamos con cuidado **3a** es complemento de **4a**, es decir **4a** ejerce acción inhibitoria sobre las cepas en las que no actúa **3a** y viceversa.

Finalmente cuando se hace el ensayo con el Ketoconazol se pudo constatar que este solamente actúa como fungistático en todas las cepas, también es conveniente destacar que este es el único que tiene actividad sobre todas las cepas.



## 1.6.- CONCLUSIONES

En el presente trabajo de tesis, se realizaron diferentes estudios que implicaron el uso del Tonsil Actisil FF, una arcilla bentonítica de origen nacional; como soporte de  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Cu(NO}_3)_2$ ,  $\text{Co(NO}_3)_3$  y  $\text{Fe(NO}_3)_3$  para preparar sistemas oxidantes de mercaptanos. Mediante ellos, se obtuvieron resultados que implican nuevas e interesantes aportaciones a una línea de investigación iniciada hace dos décadas.

A continuación se presentan las conclusiones correspondientes.

- ✍ Se evaluaron los sistemas oxidantes de  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Cu(NO}_3)_2$ ,  $\text{Co(NO}_3)_3$  y  $\text{Fe(NO}_3)_3$ , mediante una serie de reacciones con diversos mercaptanos, resultando que  $\text{Fe(NO}_3)_3$  tiene la mayor capacidad para convertir a disulfuros las moléculas sustrato empleadas.
- ✍ Con el nitrato férrico como mejor sistema oxidante, se realizaron una serie de estudios con mercaptanos observándose una gran diversidad de productos de acoplamiento oxidativo.
- ✍ Se logró resaltar el sinergismo catalítico proporcionado por la acidez de Brönsted-Lewis en la formación de los disulfuros o de los sulfuros.
- ✍ Fue posible proponer una preferencia de crecimiento de los polímeros, gobernadas mediante el empleo del sistema nitrato férrico-TAFF.
- ✍ Se pudo constatar mediante una serie de ensayos que el ion nitrato es la especie con mayor actividad en la conversión de mercaptanos a disulfuros y que esto ocurre por la descomposición de este a

- varias especies  $\text{NO}_x$ , principalmente  $\text{NO}_2$  vía un mecanismo por radicales libres.
- ✍ Se comprobó que la arcilla por si sola, induce la formación de sulfuros alifáticos por medio de una sustitución nucleofílica alifática y que los sulfuros aromáticos solo se forman cuando se emplea el sistema oxidante vía una sustitución nucleofílica aromática con asistencia de un efecto *umpolung*.
  - ✍ Como complemento del estudio referido con anterioridad, se analizaron las mezclas de los productos obtenidos empleándose diversas técnicas de la espectrometría de masas (ie, cid-iones entrelazados, emar), lográndose de esta forma, identificar y caracterizar a los disulfuros, sulfuros y diferentes polímeros presentes de las especies anteriores.
  - ✍ Se realizó por primera vez un estudio extenso de caracterización fisicoquímica del sistema oxidante de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$ , empleándose diversas técnicas analíticas, adquiriéndose un conocimiento amplio de este soporte.
  - ✍ Se comparó el estudio de la caracterización del  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$  vs TAFF.
  - ✍ Se logró constatar plenamente que  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  interactúa con la superficie de la arcilla, lo que hace que presente diferencias relevantes con respecto a la arcilla natural.
  - ✍ Se determinaron las propiedades superficiales y estructurales del  $\text{TAFF}/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y en consecuencia resaltó su capacidad catalítica, particularmente como ácido de Lewis y de Brönsted-Löwry.

- ✍ Los disulfuros trascendieron como compuestos adecuados para eliminar el *Trypanosoma brucei* sin ser selectivos.
  
- ✍ Algunos disulfuros probaron ser excelentes agentes antimicóticos.
  
- ✍ Se logró comprobar que al modificarse la longitud de la cadena hidrocarbonada se modifica drásticamente la actividad sobre las diferentes cepas de hongos.
  
- ✍ A manera de conclusión general, misma que surgió de los resultados obtenidos de las investigaciones realizadas en este trabajo tesis en conjunto con los adquiridos en trabajos anteriores, se debe considerar al Tonsil FF como un catalizador ácido de Lewis y de Brønsted-Löwry muy versátil, apropiado para soportar nitratos metálicos, ya que la combinación de ambos provoca un sinergismo, dando como resultado un sistema oxidativo eficiente.

## 5.- REFERENCIAS

- 1) P. Laszlo, *Preparative Chemistry Using Supported Reagents*, Academic Press, Inc., San Diego, (1987); P. Laszlo, *Science*, **235**, 1473, (1987).
- 2) R. Miranda, G. A. Arroyo, G. Penieres, F. Delgado, A. Cabrera, C. Álvarez, M. Salmón, *Research Trends, In Heterocyclic Chemistry*, **9**, 195, (2003).
- 3) Esta de US 0.95/kg; caracterizada por fluorescencia de rayos X, esta arcilla presenta la siguiente composición (en por ciento): SiO<sub>2</sub> 74.5; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 9.3; MgO, 0.4; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.3; CaO, 0.4; K<sub>2</sub>O, 0.4; TiO<sub>2</sub>, 0.4; H<sub>2</sub>O, 9.5 (110 °C). La arcilla exhibe un área superficial específica determinada por el método de BET (N<sub>2</sub>) de 190 m<sup>2</sup>/g. Utilizando difracción de rayos X (de polvo) presentó una distancia interlaminar típica de una montmorillonita de 15 Å (2θ = 7). Por termodifracción de rayos X la estructura laminar resulta inestable por encima de los 150 °C (T = 100, 200,.....800 °C).
- 4) M. Salmón, G. Penieres, R. Miranda, C. Álvarez, *J. Heterocyclic Chem.*, **18**, 1475, (1981).
- 5) M. Salmón, E. Ángeles, R. Miranda, *Synth. Commun.*, **16**, 1827, (1986).
- 6) M. Salmón, E. Ángeles, R. Miranda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **17**, 1188, (1990).
- 7) McKillop, D. Young, *Synthesis*, 481, (1979).
- 8) Wheeler, D. González, *Tetrahedron*, **20**, 189, (1964).
- 9) M. Fetizon, M. Golfier, *C.R. Acad. Sci. Ser. C.*, **267**, 900, (1968).
- 10) M. Fetizon, M. Golfier, J. Louis. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1102, (1969).

- 11) F. Freeman, M. Aregullin, E. Rodríguez, *Rev. Heteroat., Chem.*, **9**, 1, (1993), K. Tabashi, Y. Kawashima, *Chem. Pharm. Bull*, **41**, 1066, (1993.).
- 12) D. Voet, J.G. Voet, *Biochemistry*, John Wiley and Sons, New York, p. 114, (1990).
- 13) A. Gómez, E. Saavedra, I. Becker, R. A. Zubillaga, A. Rojo, R. Perez, *Chemistry and Biology*, **2**, 847, (1995).
- 14) L. Field, R.B. Barbee, *J. Org. Chem.*, **34**, 36, (1969), D.N. Harp, J.G. Gleason, *J. Org. Chem.*, **35**, 3259, (1970).
- 15) R.H. Cragg, A.F. Weston, *Tetrahedron Lett.*, **14**, 655, (1973).
- 16) L. Field, Y.H. Khim, *J. Org. Chem.*, **37**, 2710, (1972).
- 17) G. Capozzi, G. Modena, *The chemistry of the thiols group, Part II*, Ed. S. Patai, John Wiley and Sons, New York, p. 785, (1974).
- 18) R.G. Guy, *The chemistry of Cyanates and their thio Derivates, Part II* Ed. S. Patai, John Wiley and Sons, New York, p. 867, (1977).
- 19) Q. Tho Do, D. Elothmani, G.L. Guillanton, J. Simonet, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 3383, (1997).
- 20) T. Zoller, J.B. Ducep, C. Tahtaoui, M. Hibert, *Tetrahedron Lett.*, **41**, 9989, (2000).
- 21) C. Addison, N. Logan, S. C. Wallwork, *Q. Rev.* **25**, 289, (1971) y referencias incluidas.
- 22) Z. D. Zivkovic, D. T. Zivkovic, D. B. Grujicic, *J. Therm. Anal.*, **53**, 617, (1998).
- 23) A. Malecki, R. Gajerski, S. Labus, B. Prochowska, K. T. Wojciechowski, *J. Therm. Anal. Cal.*, **60**, 17, (2000).
- 24) O. W. J. S. Rutten, A. VanSandwijk, G. VanWeert, *J. Appl. Electrochem.*, **29**, 87, (1999).
- 25) J. Mack, J. R. Bolton, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **128**, 1, (1999).

- 26) I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni Jr., *J. Chem. Eng. Data*, **44**, 124, (1999).
- 27) V. I. Parvalescu, P. Grange, B. Delmon, *Catal. Today*, **46**, 233, (1998).
- 28) C. Tofan, D. Klvana, J. Kirchnerova, *Appl. Catal. A Gen.*, **223**, 275, (2002).
- 29) J. Zawadzki, M. Wisniewski, K. Skowronska, *Appl. Catal. B Environ.*, **35**, 255, (2002).
- 30) C. S. Sang, C. R. F. Lund, *Catal. Lett.*, **73**, 73, (2001).
- 31) A. Cornelis, P. Laszlo, *Synthesis*, 10, **909**, (1985).
- 32) T. Nishiguchi, M. Bougauchi, *J. Org. Chem.*, **55**, 5606, (1990).
- 33) L. I. Rossi, S. E. Martín, *Applied Catalysis A General*, **250**, 271, (2003).
- 34) P. Laszlo, J. Lucchetti, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 1567, (1984).
- 35) P. Laszlo, J. Lucchetti, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 2147, (1984).
- 36) P. Laszlo, J. Lucchetti, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 4387, (1984).
- 37) A. Cornelis, P. Y. Hervé, P. Laszlo, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 5035, (1982).
- 38) A. Cornelis, N. Depaye, A. Gerstmab, P. Laszlo, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 3103, (1983).
- 39) A. Cornelis, P. Laszlo, P. Pennetreau, *J. Org. Chem.*, **48**, 4771, (1983).
- 40) A. Cornelis, P. Laszlo, P. Pennetreau, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **93**, 961, (1984).
- 41) A. Cornelis, P. Laszlo, *Synthesis*, 909. (1985).
- 42) S. Békássy, T. Cseri, G. Kenessey, G. Pokol, K. Tomor, G. Liptay, *J. Therm. Anal. Cal.*, **40**, 1285, (1993).

- 43) R. Miranda, J. M. Aceves, C. Gutiérrez, R. Martínez, F. Delgado, A. Cabrera, M. Salmón, *Heterocyclic Commun.*, **3**, 147, (1997).
- 44) G. A. Arroyo, R. Osnaya, T. Cruz, A. Londoño, C. Álvarez, F. Delgado, R. Santiago, R. Miranda, *Heteroatom Chem.*, **14**, 262, (2003).
- 45) R. Miranda, H. Ríos, F. Delgado, M. Castro, A. Cogordan, M. Salmón, *Appl. Catal. A General*, **244**, 217, (2003).
- 46) A. B. Searlle, *Refractory Materials*, Griffin, London, (1924).
- 47) J. M. Domínguez, O. Guzmán, A. Montoya, P. Del angel, I. Schifter, *M.R.S. Proc. Fall Meet*, U.S.A., Boston MA (1990).
- 48) A. Montoya, J. M. Domínguez, A. Gómez, I. Schifter, *M. R. S Proc. Fall Meet*, U.S.A., Boston MA (1990).
- 49) E. Houdry, W. F. Burt, A. E. Pew, W. Peters, *Nat. Pet. News*, **48**, R570-R580 (1938); S. Marshall, *Pet. Refiner.*, **31**, 263, (1952); T. H. Milliken, A. G. Oblad, G. A. Mills, *Clay and Clay Miner.*, **1**, 314, (1955); R. M. Barrer, "Zeolites and Clay Minerals as Molecular Sieves"; Academic Press, New York (1978); R. M. Barrer, D.M. McLeod, *Trans. Farad. Soc.*, **51**, 1290, (1955); W. M. Meier, *Proc. 7th. Intl. Zeol. Cong.*, Ed. Murakami-Kodansha/Elsevier, 13 (1986); J. V. Smith, W.J. Dytrych, *Nature*, **309**, 607 (1984); H. Ming-Yuan, L. Zhonghui, M. Enze, *Catal. Today*, **2**, 321 (1988).
- 50) L. De Pablo, *Clay and Clay Miner.*, 36, (1990).
- 51) J. M. Thomas, *Scientific American*, **112**, (1992).
- 52) P. Lazlo, *J. Phys. Org. Chem.*, **11**, 36, (1998).
- 53) P. C. Wright, *J. Geol. Soc. Aust.*, **15**, 347, (1968).
- 54) Tonsil Actisil FF, se adquiere de Tonsil Mexicana S.A. de C.V., Av. Insurgentes Sur 1971, CP. 01020, México D. F.
- 55) A. McKillop, D. Young, *Synthesis*, 481, (1979).
- 56) P. Laszlo, *Preparative Chemistry Using Supported Reagents*, Academic Press, Inc., San Diego, (1987);

- 57) P. Laszlo, *Science*, **235**, 1473, (1987).
- 58) R. Miranda, E. Trejo, A. Cano, *Rev. Latinoamer. Quim.*, **21**, 144, (1990).
- 59) F. Delgado, C. Álvarez, O. García, G. Penieres, C. Márquez, *Synth. Commun.*, **21**, 2137, (1991).
- 60) O. García, F. Delgado, A. Cano, C. Álvarez, *Tetrahedron Lett.*, **34**, 623, (1993).
- 61) A. Martínez, O. García, F. Delgado, C. Alvarez, R. Patiño, *Tetrahedron Lett.*, **34**, 5293, (1993).
- 62) R. Sanabria, R. Miranda, V. Lara, F. Delgado, *Synth. Commun.*, **24**, 2805, (1994);
- 63) R. Sanabria, P. Castañeda, R. Miranda, A. Tobón, F. Delgado, L. Velasco, *Oppi Briefs*, **27**, 480, (1995).
- 64) R. Miranda, J. M. Aceves, C. Gutiérrez, R. Martínez, F. Delgado, A. Cabrera, M. Salmón, *Heterocyclic Commun.*, **3**, 147, (1997).
- 65) G. Penieres, A. Flores, G. Mendoza, C. Álvarez, O. García, J. M. Aceves. *Heterocyclic Commun.*, **3**, 507, (1997).
- 66) M. Salmón, M. Pérez-Luna, C. López-Franco, E. Hernández, R. A. Alvarez-Ramírez, A. López-Ortega, J. M. Domínguez, *J. Mol. Cat., A. Chemical*, **122**, 169, (1997).
- 67) M. Jiménez, O. García, A. O. Navarro, J. L. Eusebio, C. Álvarez, G. Penieres, R. Gutiérrez. *Steroids.*, **62**, 500, (1997).
- 68) D. Kirkpatrick, M. Kuperus, M. Dowdeswell, N. Potier, L. J. Donald, M. Kunkel, M. Berggren, M. Angulo, G. Powis, *Biochemical Pharmacology*, **55**, 987, (1998).
- 69) K. Krajewki, Y. Q. Long, C. Marchand, Y. Pommier, P. Roller, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **13**, 3203-3205, (2003).
- 70) Reid, "*Organic Chemistry of bivalent sulfur*" vol. **1** pp 22-29, 32-35, vol **5**, 27 34, Chemical Publishing Company, New Cork, 1958, 1963.



- 71) S. Chorbadjiev, C. Roumian, P. Markov, *J. Prakt. Chem.*, **319**, 1036, (1977).
- 72) B. Milligan, J. M. Swan, *Rev. Pure. Appl. Chem.*, **12**, 72-94, (1962); W. Disler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **6**, 544-553, (1967).
- 73) J. L Kice, *J. Org. Chem.*, **28**, 957, (1963).
- 74) B. Milligan, B. Saville, J. M. Swan, *J. Chem. Soc.*, 3608, (1963).
- 75) D. A. Foulton, C. L. Gibson, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 2019, (1997).
- 76) B. P. Bandgar, L. S. Uppalla, V. S. Sadavarte, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 6741, (2001).
- 77) R. Sadagopan, A. Rajender, J. Suju-C, A. R. Mohd. *Synth. Commun.*, **31**, 1477, (2000).
- 78) Z. Ping, G. Meng-Ping, *Synth. Commun.*, **31**, 1825, (2001).
- 79) P. Salehi, A. Farrokhi, M. Gholizadeh, *Synth. Commun.*, **31**, 2777, (2001).
- 80) T. Venkateshwar-Rao, K. Narasimha-Rao, S. L. Jain, B. Sainy, *Synth. Commun.*, **32**, 1151, (2002).
- 81) E. S. Manso, M. Valderrama, P. Gantzel, C. Kubiak, *J. Organometal. Chem.* **651**, 90-97, (2002),
- 82) S. Chattopadhyay, S. Srivastava, K. V. Sashidhara, A. K. Tripathi, A. K. Bhattacharya, A. S. Negi, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **14**, 1729-1731, (2004),
- 83) J. I. Candela, S. G. Davies, P. M. Roberts, B. Roux, A. J. Russell, E. M. Sánchez, A. D. Smith, *Tetrahedron Asymetric*, **17**, 1135-1145, (2006).
- 84) W.W. Cleland, *Biochemistry*, **3**, 480, (1964).
- 85) X. Wu, R. D. Rieke, L. Zhu, *Synth. Commun.*, **26**, 91, (1996).
- 86) J. C. Burns, L. D. Field, J. Morgan, D. D. Ridley, V. Vignevich, *Tetrahedron Lett.*, **40**, 6489, (1999).
- 87) A.M. Volodin, G.M. Zhidomirov, K.A. Dubkov, E.J.M. Hensen, R.A. van Santen, *Catalysis Today*, **110**, 247-254, (2005).

- 88) S. Smith, E. Ingroff, *In Manual of Clinical Microbiology*, 3rd ed. H. E. Lennette, (Ed.); American Society for Microbiology: Washington, DC, pp. 647–653, (1990).
- 89) C. C. Addison, *Chem. Rev.*, **80**, 26, (1980).
- 90) S. Békássy, T. Cseri, Z. Bódás, *New J. Chem.*, **20**, 357-364, (1996).
- 91) R. N. Leoppky, S. P. Sigh, S. Elomari, R. Hasting, T. E. Theiss, *J. Am Chem. Soc.*, **120**, 5193, (1998).
- 92) J. Corey, *J. Org. Chem.*, **40**(2); 231, (1975).
- 93) B. Smith, M. Xian, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**(1), 66, (2006).
- 94) Christian Fischer, Sean W. Smith, David A. Powell, and Gregory C. Fu *J. Am. Chem. Soc.*, 128(5), 1472, (2006).
- 95) E. Baciochi, O. Lanzalunga, A. Lapi, L. Manduchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 5783, (1998).
- 96) Baiker, *Int. Chem. Eng.*, **25**, 16, (1985).
- 97) M. Hino, Ph D. Thesis, Hokkaido University (1982); H. Matsushashi, M. Hino, K. Arata, *Chem. Letter*, 1027, (1988).
- 98) K. Arata, M. Hino, *Appl. Catal.*, **59**, 197, (1990).
- 99) F. Edith, H. Khatami, A. S. Herman, *J. Am. Chem. Soc. Advances in Chemistry Series*, Washington D. C, **106**, 435, (1984).
- 100) R. A. Van Santen, G.S. Kramer, *Chem. Rev.*, **95**, 637, (1995).
- 101) E. Brunner, *Catalysis Today*, **38**, 361, (1997).
- 102) G. D. Pirngruber, P. K. Roy, *Catalysis Today*, **110**, 119, (2005).
- 103) P. Yuan, H. He, F. Bergaya, D. Wu, Q. Zhou, J. Zhu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **88**, 8, (2006).
- 104) T. Cseri, S. Békássy, F. Figueras, E. Cseke, L. C. de Menorval, R. Dutartre, *J. Appl. Catal., A General*, **132**, 141, (1995).

- 105) K. Onaka, T. Shinoda, Y. Izumi, E. Nolen, *Chemistry Lett.*, 117, (1993)
- 106) K. Okada, K. Tanaka, J. Nayadaira, N. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **36**, 64, (1992).
- 107) A. Baiker, *Int. Chem. Eng.*, **25**, 30, (1985); T. Daniels, *Thermal Analysis*, Kogan Page, London, (1973).
- 108) M. Kurian, S. Sugunam; *Chem. Eng. J.*, **115**, 139, (2006).
- 109) C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, W. J. Murphy, R. S. Ozvbko, D.A. Slack, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4435, (1984).
- 110) C. A. Fyfe, J. M. Thomas, J. Klinowski, G. C. Gobbi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **22**, 259, (1983).
- 111) D. Plee, F. Borg, L. Gatineau, J. J. Fripiat, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 2362, (1985).

# APENDICE A

Heteroatom Chemistry  
Volume 14, Number 3, 2003

## Oxidation of Thiols with Metal Nitrates Supported on TAFF

Gabriel Arroyo,<sup>1</sup> Roberto Osnaya,<sup>1</sup> Tonatiuh Cruz,<sup>1</sup> Amparo Londoño,<sup>1</sup> Cecilio Álvarez,<sup>2</sup> Francisco Delgado,<sup>3</sup> Ricardo Santiago,<sup>1</sup> and René Miranda<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Campo 1, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. 1ro de Mayo s/n, esquina con Av. del vidrio, Colonia Santa María de las Torres, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, CP 54740

<sup>2</sup>Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, México, D.F., CP 04510

<sup>3</sup>Departamento de Química Orgánica, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Prolongación Carpio y Plan de Ayala, Casco de Santo Tomás, México, D.F., CP 11340

Received 13 April 2002; revised 31 October 2002

**ABSTRACT:** Twelve thiols were readily oxidized to the corresponding disulfides by means of four metal nitrates supported on TAFF, a bentonitic clay, under mild conditions. However, in some cases, thioethers and other interesting by-products were detected. Some of the disulfides showed antimicrobial activities against *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus candidus*, *Microsporum gypseum*, *Candida albicans*, and *Cryptococcus neoformans*. © 2003 Wiley Periodicals, Inc. *Heteroatom Chem* 14:262–265, 2003; Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com). DOI 10.1002/hc.10138

### INTRODUCTION

Disulfides are an important class of molecules [1–3], e.g., they are employed as vulcanizing agents for rubber and elastomers [4]. Oxidation of thiols is the most common way to obtain the corresponding disulfides; thus, various reagents have been used, e.g., bromine [5], dimethyl sulfoxide [6], clayfen [7] and more recently trichloroisocyanuric acid [8], vanadyl acetylacetonate [9], and pyridinium chlorochromate [10], among others. However, the reported reagents suffer from one or more of the following disadvantages: availability, preparation, toxicity, and high cost, all of this in addition to cumbersome work-up procedures.

In our earlier research [11–13] on the use of TAFF, a commercial bentonitic clay [14], as a catalyst or as a support of inorganic molecules, we have provided alternative procedures to produce heterocyclic compounds [15]. Recently, experiments were performed to achieve a general alternative for the heterogeneous catalytic preparation of S,S-acetals [11].

This article reports the results of the reactions of various thiols, **1–12**, with several metal nitrates supported on TAFF.

Correspondence to: Gabriel Arroyo; e-mail: garroyo@servidor.unam.mx; and to René Miranda; e-mail: mirruv@latinmail.com.  
Contract grant sponsor: DGAPA-UNAM.  
Contract grant number: PAPIIT-IN215598.  
© 2003 Wiley Periodicals, Inc.

## RESULTS AND DISCUSSION

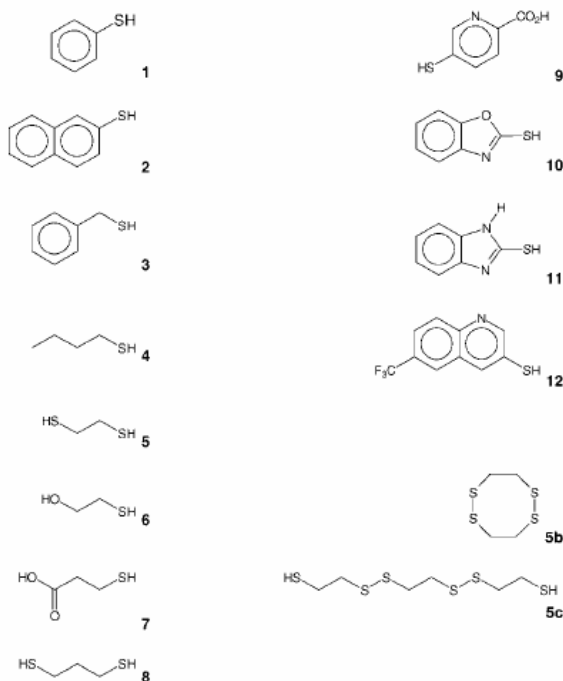
## Disulfide Syntheses and Identification

The oxidative coupling of different types of mercaptans (Scheme 1) with four metal nitrates ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , and  $\text{Co}^{2+}$ ) supported on TAFF was investigated, Tables 1 and 2. As it can be seen in Table 1, both aromatic and aliphatic thiols **1–8** reacted efficiently to give the corresponding disulfides **1a–8a**, in good yields; however, low yields were achieved with cobalt(II) nitrate.

Of particular significance, no oxidation of the hydroxylic group was observed for the thiol **6** in the presence of cupric and ferric nitrate; however, the use of an excess of oxidant led to the formation of a low percentage of the corresponding dicarboxylic derivative (10%), as evidenced by GC-MS.

Another interesting case was the oxidation of **5** because in addition to the target compound **5a** (80%), the cyclic bis(disulfide) **5b** (6%), and the acyclic bis(disulfide) **5c** (5%) were also produced. **5a–c** were identified by their molecular ions in HRMS:  $m/z$  185.9665 ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_4$ ), 183.9509 ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_4$ ), and 277.9419 ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_6$ ), respectively.

As summarized in Table 2, we found that the reaction of the thiols **9–12** afforded the corresponding



SCHEME 1 Thiols used (**1–12**) and observed cyclic bis(disulfide) **5b** and acyclic bis(disulfide) **5c**.

TABLE 1 Oxidative Coupling of Thiols **1–8** by Metal Nitrates Supported on TAFF

	Disulfide Yield (%) <sup>a,b</sup>			
	$\text{Ag}^+$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Co}^{2+}$
<b>1</b>	80	90	90	50
<b>2</b>	75	77	85	40
<b>3</b>	80	80	90	50
<b>4</b>	75	80	90	50
<b>5</b>	75	80	90	40
<b>6</b>	75	85	85	40
<b>7</b>	70	75	85	50
<b>8</b>	80	85	95	50

<sup>a</sup>The resulting disulfides **1a–8a** are known products and were identified by comparison of their spectroscopical data ( $^1\text{H NMR}$  and EIMS), see Refs. [16a–e].

<sup>b</sup>Yields are of isolated pure products.

disulfides **9a–12a** as the major products. In addition, the respective thioethers **9b–12b** were also obtained. The separation of these two products by column chromatography seems to be impossible. However, they were quantified by GC-MS, and evidenced by means of HRMS and use of CID-linked scans. Thus, it was demonstrated that **9b–12b** have nothing in common with the corresponding disulfides in terms of mass spectroscopy, for example, the ion  $m/z$  268 was not present in the CID-linked scan mass spectra of the molecular ion of **10a**.

## Antifungal Activity

The biological study of the disulfides **5a–8a** was performed by assaying four filamentous fungi and two genus of yeast. The results indicate that compound **5a** acted as a fungicide against *Aspergillus fumigatus* and *Aspergillus candidus*, but appeared fungistatic with *Microsporum gypseum* and *Aspergillus niger*. The disulfide **8b** showed only fungicide activity when assayed with *A. fumigatus*, *A. niger*, and *A. candidus*.

TABLE 2 Oxidative Coupling of Thiols **9–12** and Formation of Thioethers, Using  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{TAFF}$

	Disulfide (%) <sup>a</sup>	Thioether (%) <sup>a</sup>	HRMS	
			Disulfide	Thioethers
<b>9</b>	30	25	307.9925	276.0204
			$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$
<b>10</b>	35	15	300.0027	268.0306
			$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$
<b>11</b>	40	10	298.0346	266.0626
			$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}_2$	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}$
<b>12</b>	50	20	456.0189	424.0468
			$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{N}_2\text{S}_2$	$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{N}_2\text{S}$

<sup>a</sup>Percentage of formation acquired by GC-MS.

Finally **6a** and **7a** acted as fungicides against *M. gypseum* as well as both yeasts assayed.

### EXPERIMENTAL

Toluene and *n*-hexane (Aldrich) were dried prior to use (Na/benzophenone). The mercaptans (Aldrich) were used as received. The bentonitic material was obtained from Tonsil Mexicana and analyzed prior to use with a Siemens D-5000 X-ray diffractometer using Cu K $\alpha_1$  radiation. Purified products were characterized by spectroscopic means:  $^1\text{H}$  NMR spectra were recorded on a Varian Mercury-300 spectrometer, using CDCl $_3$  as solvent and TMS as internal reference; EIMS (70 eV) spectra, the HRMS and the CID-linked scans data were obtained using JEOL MS AX 505 HA and MS-SM 102 mass spectrometers. Thin layer chromatographic analyses were performed using Merck precoated plates (silica gel 60 F $_{254}$ , 0.25 mm); for the corresponding column chromatography (flash), silica gel Merck 230-400 mesh was employed. The melting points were determined on a Fisher-Johns apparatus and are uncorrected. The supported reagents were prepared according to a previously reported procedure [15]. All the known compounds (see Tables 1 and 2) were identified by comparison with authentic samples, using physical (mp) and spectroscopical data ( $^1\text{H}$  NMR and EIMS) [16].

#### Oxidative Coupling of Mercaptans

One hundred milligrams of each mercaptan and 100 mg of M(NO $_3$ ) $_n$ /TAFF in 20 ml of toluene were placed in a round-bottomed flask (50 ml) equipped with a condenser and gently refluxed for 3–12 h. The reaction was monitored by TLC (*n*-hexane/EtOAc) each hour. At the end of each reaction, the reaction mixture was filtered over celite and washed with hot toluene. Once the solvent had been evaporated under vacuum, some of the residue (substrates **1–8**) were purified by preparative film chromatography and crystallized from toluene.

#### Biological Assay

The following filamentous fungi were employed: *A. fumigatus*, *A. niger*, *A. candidus*, and *M. gypseum*. The yeast strains used were *Candida albicans* and *Cryptococcus neoformans*. They were obtained from Laboratorio de Microbiología, FESC-UNAM, México.

Filamentous fungi were inoculated in 250 ml Erlenmeyer flasks with 50 ml growth medium malt extract broth (15 g malt extract and 5 g peptone in 1 l distilled water). Then, each solution was incubated at 30°C until a strong mycelial growth was obtained

(8 days). Yeasts were grown in the same medium and were incubated at 30°C for 36 h. Fungal cultures were maintained on malt extract broth plus 15 g antibiotic medium (Bioxon) number 3 (Becton Dickinson of México, S.A. of C.V. Cuautitlán Izcalli, Carretera México Queretaro Km. 37.5, Estado de México). The biological activity was assessed on the basis of the growth rate for both filamentous fungi and yeasts aqueous solutions [17].

### ACKNOWLEDGMENT

The authors thank Eva Hernández Godínez and Raymundo Garduño Monroy for technical assistance.

### REFERENCES

- [1] Schmidt, B.; Lindman, S.; Tong, W.; Lindeberg, G.; Gogoll, A.; Lai, Z.; Thornwall, M.; Synnergren, B.; Nilsson, A.; Welch, C. J.; Sohtell, M.; Westerlund, C.; Nyberg, F.; Karlen, A.; Hallberg, A. *J Med Chem* 1997, 40, 903–919.
- [2] Li, K. W.; Wu, J.; Xing, W.; Simon, J. A. *J Am Chem Soc* 1996, 118, 7237–7238.
- [3] Palmer, B. D.; Newcastle, G. W.; Thompson, A. M.; Boyd, M.; Showalter, H. D. H.; Sercel, A. D.; Fry, D. W.; Kraker, A. J.; Denny, W. A. *J Med Chem* 1995, 38, 58–67.
- [4] Ramadas, K.; Srinivasan, N. *Synth Commun* 1995, 25, 227–234.
- [5] Wu, X.; Rieke, R. D.; Zhu, L. *Synth Commun* 1996, 26, 191–196.
- [6] Yiannios, C. N.; Karabinos, J. V. *J Org Chem* 1963, 28, 3246–3248.
- [7] Cornelis, A.; Depaye, N.; Gerstmans, A.; Laszlo, P. *Tetrahedron Lett* 1983, 24, 3103–3106.
- [8] Zhong, P.; Guo, M. P. *Synth Commun* 2001, 31, 1825–1828.
- [9] Raghavan, S.; Rajender, A.; Joseph, S. C.; Rasheed, M. A. *Synth Commun* 2001, 31, 1477–1480.
- [10] Salehi, P.; Farrokhi, A.; Gholizadeh, M. *Synth Commun* 2001, 31, 2777–2781.
- [11] Miranda, R.; Osnaya, R.; Garduño, R.; Delgado, F.; Álvarez, C.; Salmón, M. *Synth Commun* 2001, 31, 1587–1597; and references therein.
- [12] Miranda, R.; Escobar, J.; Delgado, F.; Salmón, M.; Cabrera, A. *J Mol Catal* 1999, 150, 299–305; and references therein.
- [13] Obrador, E.; Castro, M.; Tamariz, J.; Zepeda, G.; Miranda, R.; Delgado, F. *Synth Commun* 1998, 28, 4649–4663; and references therein.
- [14] (a) Tonsil Actisil FF (TAFF), a commercial Mexican bentonitic clay, is available from Tonsil Mexicana S. A. de C. V. Mexico City, Mexico at US\$ 1.30/kg. When examined with X-ray fluorescence, this clay proved to have the following composition (in percent): SiO $_2$ , 74.5; Al $_2$ O $_3$ , 9.3; MgO, 0.4; Fe $_2$ O $_3$ , 1.3; CaO, 4.0; K $_2$ O, 0.4; TiO $_2$ , 0.4; H $_2$ O, 9.7. When X-ray thermodiffractograms were run, the laminar structure was found to be unstable above 150°C. Quartz and cristobalite are also important components in the clay

LA FEDERACION LATINOAMERICANA DE ASOCIACIONES QUIMICAS



y la

SOCIEDAD QUIMICA DE MEXICO, A. C.

Extienden la presente



## Constancia

A los autores: M.C. GABRIEL ARTURO ARROYO RAZO, Q.F.B. ROBERTO OSNAYA MORALES, DR. RENE MIRANDA RUVALCABA, DR. CECILIO ALVAREZ TOLEDANO, DR. ARMANDO CABRERA ORTIZ, DR. FRANCISCO DELGADO REYES

del trabajo intitulado: CONCERNING THE STUDY ON THE REACTIVITY OF THIOLS WITH METALLIC NITRATES SUPPORTE ON TAFP

que presentaron en el marco de las actividades científicas del

## XXV Congreso Latinoamericano de Química

celebrado en Cancún, Quintana Roo, México

Septiembre 22 - 26, 2002.

  
M. Sc. Olga R. Lock Sing  
Presidenta - FEIQ

  
M. en C. Jaime Noriega Bernucha  
Presidente Nacional - SQM



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

# RECTORÍA

Torre de Rectoría, 6º. Piso  
04510 Ciudad Universitaria, D.F.  
Tels. 5622-1280 5622-1281 Fax 5550-8772

**M. en C. Gabriel Arturo Arroyo Razo**  
**Profesor de la FES Cuautitlán**  
**Presente.**

Estimado maestro Arroyo:

Con motivo de su valiosa participación en el *1er. Congreso PAPIIT* con el proyecto *Obtención y carburación de nitratos metálicos soportados sobre una arcilla de origen nacional (TAFF) y su aplicación en la síntesis de compuestos con posible actividad biológica*, deseo expresarle mi más profundo reconocimiento por su contribución para que este Congreso resultara exitoso y mostrara las aportaciones al conocimiento que la Universidad Nacional Autónoma de México genera. Le pido hacer extensiva esta felicitación a los académicos y alumnos participantes en el proyecto mencionado. Reciba un cordial saludo.

Atentamente.

“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”

Ciudad Universitaria, D.F., a 24 de octubre del 2003.

EL RECTOR

Dr. Juan Ramón de la Fuente





# SOCIEDAD QUIMICA DE MEXICO, A. C.

Extiende la presente

## CONSTANCIA

A los Autores: **CDR. GABRIEL ARTURO ARROYO RAZO**, DR. CECILIO ÁLVAREZ TOLEDANO, DR. ARMANDO CABRERA ORTIZ, DR. RICARDO GÓMEZ ROMERO, DR. RENÉ MIRANDA RUVALCABA.

Del trabajo intitulado: **CARACTERIZACION Y MECANISMO DE ACCIÓN DEL SISTEMA  $Fe(NO_3)_3$ /TAFF; REACTIVO EMPLEADO PARA OXIDAR TIOLES**

que presentaron en el marco de las actividades científicas del

## XXXIX CONGRESO MEXICANO DE QUIMICA

Celebrado en Mérida, Yucatán  
Octubre 3 – 7, 2004

  
I. Q. I. Andrés Cerda Oncfre  
Presidente Nacional Electo - SQM

  
Dr. Víctor Manuel Loyola-Vargas  
Coordinador Científico

  
Presidente de Sesión