



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Reactividad de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ con dímeros y polímeros naturales

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Jacobo Vázquez Santiago

Dr. Juventino José García Alejandre

Facultad de Química

Cd. Mx. mayo 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Reactividad de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ con dímeros y polímeros naturales

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Jacobo Vázquez Santiago



Ciudad de México, mayo 2021

Jurado asignado

Presidente	Dr. Ivan Castillo Pérez	Instituto de Química, UNAM
Vocal	Dra. Maria de Jesus Rosales Hoz	CINVESTAV, IPN
Vocal	Dr. Miguel Parra Hake	Instituto Tecnológico de Tijuana
Vocal	Dra. María del Carmen Virginia Ortega Alfaro	Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM
Secretario	Dra. Susana Porcel García	Instituto de Química, UNAM

El presente trabajo se realizó bajo la asesoría del Dr. Juventino José García Alejandro del Laboratorio 304 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Mx, 04510, México

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por la formación académica y cultural que me han otorgado

Al financiamiento económico DGAPA-PAPIIT con número de proyecto IN-200119, y CONACyT con el proyecto A1-S-7657 y al programa de apoyo a la investigación y el posgrado (PAIP) de la Facultad de Química

Al Dr. Juventino García por su asesoría, responsabilidad, compromiso y por su contribución para la elaboración del presente trabajo de tesis.

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas de la UNAM y al CONACyT por el otorgamiento de la beca nacional para estudios de maestría con número de CVU: 912127

A los miembros del jurado: Dr. Ivan Castillo Pérez, Dra. Maria de Jesus Rosales Hoz, Dra. Susana Porcel García, Dr. Miguel Parra Hake y a la Dra. María del Carmen Virginia Ortega Alfaro por sus comentarios y correcciones a este trabajo.

A mis abuelos Agustín Santiago Lerdo y Juana Varela López por su paciencia, comprensión, cariño y por su apoyo tanto económico como mental.

A mis hermanos Paola Vázquez Santiago, Dulce Itzuri Vázquez Santiago y José Lorenzo Vázquez Santiago por todo su cariño y apoyo

A mis amigos Daniela Pérez, Ana Alfaro, Eduardo Jaimes, Felipe Barajas, Arturo Aguirre, Misael Gasca y Óscar Carreon

A mis compañeros y amigos del Laboratorio 303: Alma Arévalo, Uzi García, Tania González, Tamara Jurado, Diego Roa y Elvis Robles.

Abreviaturas

°C	Grados Celsius
%W	Porcentaje en peso
%C	Porcentaje de conversión
% v/v	Porcentaje volumen/volumen
μL	Microlitros
μg	Microgramos
[M]	Precursor metálico
eq.	Equivalentes
GC-MS	Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas
g/mol	Gramos/mol
h	Horas
IR	Infrarrojo
K	Grados Kelvin
k_{acetil}	Constante de rapidez acetil
$k_{\text{glicosídico}}$	Constante de rapidez acetil
HPLC-MS	Cromatografía de líquidos de alta eficiencia acoplada a espectrometría de masas
M	Molaridad
mg	Miligramos
mL	Mililitros
m/z	Relación masa/carga
pH	Potencial de hidrógeno
ppm	Partes por millón
psi	Libras por pulgada cuadrada
RuNPs	Nanopartículas de rutenio
SEM	Microscopía electrónica de barrido
S _N 1	Sustitución nucleofílica unimolecular

S_N2

Sustitución nucleofílica bimolecular

UV

Ultravioleta

Índice

2. Antecedentes	2
2.1. Carbohidratos	2
2.1.1 Monosacáridos	2
2.2. Prueba de Molisch	13
2.3. Polisacáridos	14
2.3.1. Quitosano	14
2.4. Hierro	20
2.4.1 Complejos y nanopartículas de hierro con quitosano	20
3. Hipótesis	23
4. Objetivos	24
5. Resultados	25
5.1 Reactividad de Quitosano con [Fe₃(CO)₁₂]	25
5.1.1. Mecanismo de reacción	32
5.2. Reactividad con otros carbonilos metálicos	35
5.3. Reactividad de celobiosa y del exoesqueleto del camarón con [Fe₃(CO)₁₂]	37
6. Conclusiones	39
7. Sección experimental	40
7.1 Consideraciones generales	40
7.2. Equipos	40
7.3. Procedimiento general de la reacción de quitosano con [Fe₃(CO)₁₂] ...	41
7.4. Procedimiento general para la derivatización de glucosa, glucosamina y celobiosa	41
7.5. Procedimiento general para la derivatización del p-TsOH	41
7.6. Procedimiento general para la derivatización del producto de la reacción con el quitosano	42
7.7. Reacción de celobiosa con [Fe₃(CO)₁₂]	42
7.8. Reacción con el exoesqueleto de camarón con [Ru₃(CO)₁₂]	43
7.9. Análisis de Infrarojo de la reacción de cáscara de camarón con [Ru₃(CO)₁₂]	43
7.10. Prueba de Molisch	44

7.11. Prueba de homogeneidad con Hg (0).....	44
8. Referencias.....	45
9. Anexos.....	48
9.1. Anexo 1.....	48
9.1.1. Hierro.....	52
9.1.2. Rutenio.....	59
9.1.3. Manganeso.....	63
9.2. Anexo 2.....	66
9.3. Anexo 3.....	69

1. Resumen

El presente trabajo estudia la reactividad de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ en presencia del quitosano en diferentes condiciones de reacción. Particularmente se observó la degradación de dicho polímero mediante la hidrólisis del mismo catalizada por el metal, cuyos productos se identificaron como carbohidratos con la prueba de Molisch y posteriormente se identificaron cualitativamente y cuantitativamente mediante cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC-MS).

Para poder identificar los azúcares obtenidos por cromatografía de gases, se derivatizaron estos para disminuir su polaridad y aumentar su volatilidad (silanización). Dentro de los carbohidratos identificados se encuentran: glucosa, fructosa, N-acetilglucosamina, glucosamina. Adicionalmente, se ha propuesto un mecanismo de reacción en el cual se explica la formación de los monómeros del quitosano, la obtención de glucosa, y su isomerización a fructuosa.

Además, se exploró la reactividad de otros precursores metálicos, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$, en presencia del quitosano de manera comparativa. Los resultados con rutenio muestran una mayor reactividad que la del hierro, así como menor selectividad. Mientras que el uso de manganeso no genera los monómeros del quitosano.

2. Antecedentes

2.1. Carbohidratos

Los términos carbohidrato, sacárido, glúcido y azúcar se usan indistintamente para referirse a una clase amplia de aldehídos y cetonas polihidroxiados llamados comúnmente azúcares, con fórmula general $C_n(H_2O)_n$ (donde n es un entero ≥ 3). La palabra sacárido proviene de la palabra azúcar en varios idiomas antiguos (*sarkara* en sánscrito, *sakcharon* en griego y *saccharum* en latín).¹

Los carbohidratos se clasifican por lo general como simples y complejos. Los azúcares simples, o monosacáridos que no pueden convertirse en azúcares más pequeños por hidrólisis. Los carbohidratos complejos están formados de dos o más azúcares simples unidos entre sí por enlaces acetal, los disacáridos tienen dos monosacáridos unidos entre sí, los oligosacáridos tienen de 3 a 10, y los polisacáridos de 10 en adelante.²

2.1.1 Monosacáridos

Los monosacáridos o azúcares simples son los carbohidratos que no pueden convertirse en azúcares más pequeños mediante una hidrólisis. Los monosacáridos son clasificados como aldosas o cetosas, mientras el sufijo -osa designa un carbohidrato, los prefijos aldo- y ceto- corresponden al tipo de grupo carbonilo presente en la molécula, ya sea un aldehído o una cetona.¹ Además, el número de átomos de carbono en el monosacárido se indica con el uso del prefijo numérico apropiado, tri-, tetr-, pent-, hex-, y así sucesivamente, Figura 1.

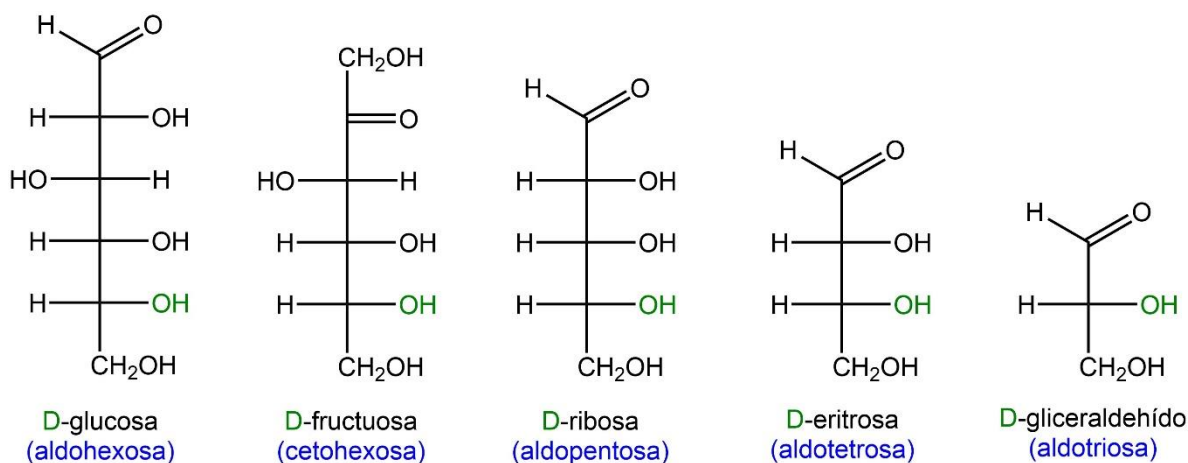


Figura 1. Clasificación de los carbohidratos.

La letra D representa una configuración absoluta "R" del enantiómero del centro quiral más alejado del grupo carbonilo. Por razones históricas coincide con isómero dextrorrotatorio (al isómero que rota el plano de la luz polarizada en el sentido de las manecillas del reloj se dice que es dextrorrotatorio, dextrógiro o una forma dextro).

Los símbolos D y L indican la configuración de un centro asimétrico, así como la configuración R y S, pero no indican si el compuesto rota el plano de la luz polarizada hacia la derecha (+) o hacia la izquierda (-).

Además de asignarle al nombre una letra "D" o "L" también se puede usar un signo positivo (+) para aclarar que se trata del isómero dextrorrotatorio o un signo menos (-) para el enantiómero levorrotatorio, Figura 2.

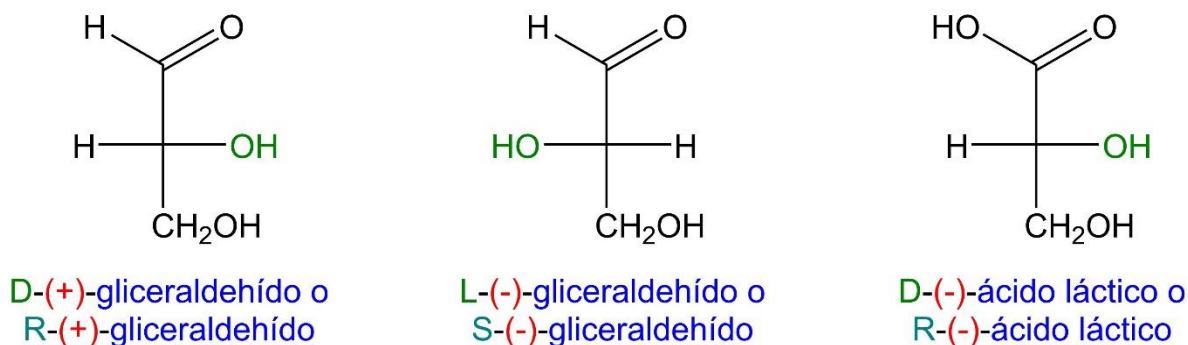


Figura 2. La notación D y L y su equivalencia.

Cuando un aldehído reacciona con un alcohol forma un hemiacetal y con una segunda molécula de alcohol forma un acetal. El hemiacetal no suele ser tan estable como el acetal, y la mayoría de los hemiacetales se descomponen de manera espontánea al aldehído y al alcohol y rara vez se aíslan los hemiacetales. En los azúcares al tener un grupo carbonilo y uno hidroxilo en la misma molécula puede suceder una adición nucleofílica intramolecular rápida y reversible, que conduce a la formación de un hemiacetal cíclico. Los hemiacetales cíclicos de cinco y seis miembros están relativamente libres de tensión y son estables.

A un hemiacetal cíclico de seis miembros se le llama piranosa, derivado del nombre del éter cíclico con seis miembros: pirano. A un hemiacetal cíclico de cinco miembros se le llama furanosa, derivado del nombre del éter cíclico con cinco miembros furano. Por ejemplo, al anillo de seis miembros de la glucosa se le llama glucopiranososa y al anillo de cinco miembros de la fructosa se le llama fructofuranosa, Figura 3.

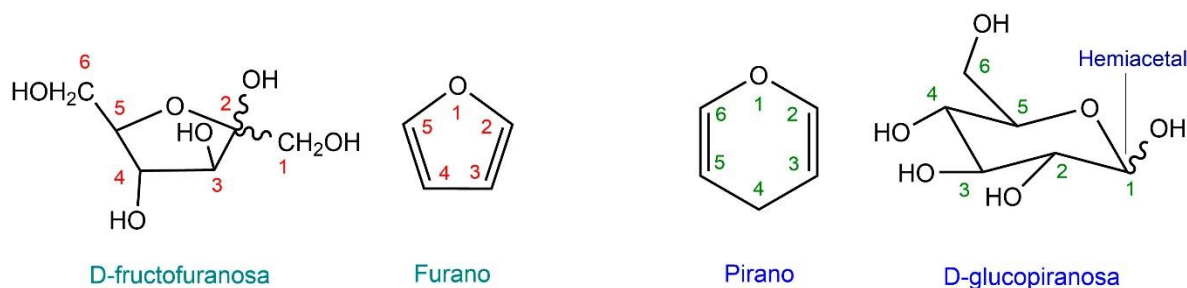


Figura 3. Nomenclatura de las furanosas y piranosas.

Cuando se cierra el anillo de una piranosa o una furanosa, el átomo de carbono del hemiacetal se convierte de un grupo carbonilo plano a un carbono asimétrico. Dependiendo de qué cara del grupo carbonilo (protonado) se ataque, el grupo -OH del hemiacetal puede dirigirse hacia arriba o hacia abajo. Estas dos orientaciones del grupo -OH hemiacetal forman productos diastereoméricos llamados anómeros. Al átomo de carbono del hemiacetal se le llama carbono anomérico, al anómero con el grupo -OH en posición axial se le llama anómero α (alfa), y al que tiene al grupo -OH anomérico en posición ecuatorial se le llama anómero β (beta).^{1,3}

2.1.1.1. Glucosa

La glucosa es un azúcar de fórmula molecular $C_6H_{12}O_6$. La palabra "glucosa" proviene del griego antiguo $\gamma\lambda\epsilon\tilde{\upsilon}\kappa\omicron\varsigma$ que designaba a vinos dulces o incluso el mosto. Dado que no se puede hidrolizar en carbohidratos más simples es un monosacárido. La presencia de un grupo carbonilo tipo aldehído en su forma lineal lo convierte en una aldosa, mientras que sus seis átomos de carbono lo convierten en una hexosa; por lo tanto, es una aldohexosa.

Debido a que los anómeros de la glucosa son diasterómeros, por lo general tienen diferentes propiedades. Por ejemplo, la α -D-glucopiranososa tiene un punto de fusión de $146\text{ }^\circ\text{C}$ y una rotación específica de 112.2° , mientras que la β -D-glucopiranososa tiene un punto de fusión de $150\text{ }^\circ\text{C}$ y una rotación específica de 18.7° .³

Cuando la glucosa se cristaliza en agua a temperatura ambiente, resulta la α -D-glucopiranososa cristalina pura. Si la glucosa se cristaliza del agua dejando que ésta se evapore a una temperatura arriba de los $98\text{ }^\circ\text{C}$, se forman cristales de β -D-glucopiranososa pura. Cuando uno de los anómeros de glucosa puros se disuelve en agua, se observa un cambio interesante en la rotación específica. Cuando se disuelve el anómero α , su rotación específica disminuye poco a poco su valor inicial de 112.2° a 52.6° . Cuando se disuelve el anómero β puro, su rotación específica aumenta de 18.7° al mismo valor de 52.6° . A este cambio en la rotación específica se le llama mutarrotación.³ La mutarrotación ocurre debido a que los dos anómeros se interconvierten en la disolución. Cuando cualquiera de los anómeros puros se disuelve en agua, su rotación cambia de manera gradual a una rotación intermedia que resulta de las concentraciones al equilibrio de los anómeros. La distribución de las formas anoméricas en el equilibrio se calcula a partir de las rotaciones ópticas de los isómeros puros y de la rotación óptica final de la disolución.

La resonancia magnética nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ indica que en disolución se encuentran presentes: α -piranososa (38.8 %), β -piranososa (60.9 %), la α -furanosa (0.14 %), β -furanosa (0.15 %) y la cadena abierta (0.0045 %) Figura 4.⁴

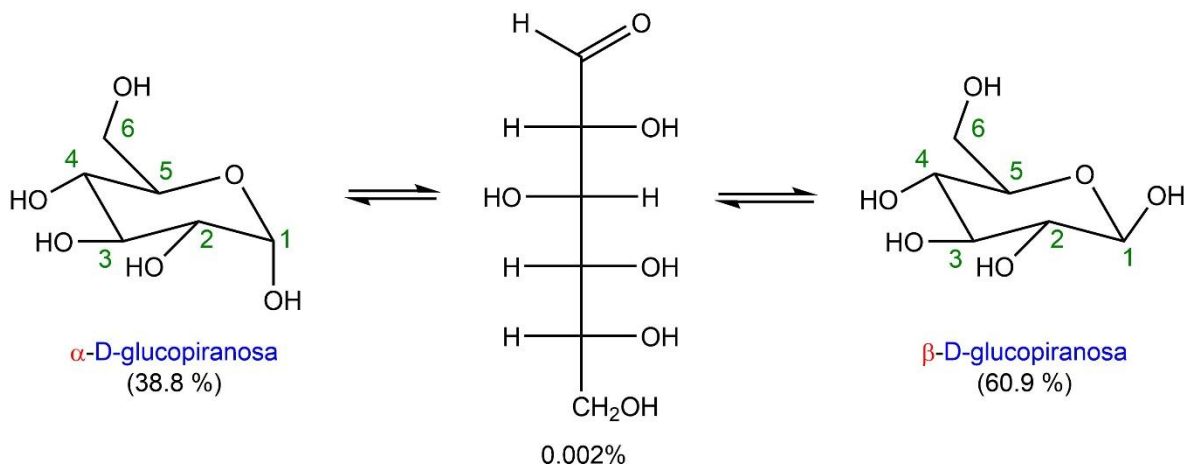


Figura 4. Isómeros de la D-glucosa.

La abundancia relativa de los diastereoisómeros α - y β -piranososa en disolución depende de dos factores. El primero es la solvatación del grupo hidroxilo anomérico. Un -OH ecuatorial está menos impedido estéricamente y mejor solvatado en disolución acuosa, que uno axial. Este efecto estabiliza y favorece la forma β -piranososa en la disolución. El otro factor es el efecto anomérico,^{1,3,4} que implica la preferencia para que un sustituyente electronegativo (OH) ocupe una orientación axial cuando está enlazado con el carbono anomérico en la forma piranososa. Este efecto es una interacción de enlace entre el par solitario axial en el átomo de oxígeno en el anillo y el orbital σ^* del enlace C-OH, es decir, la molécula puede estabilizarse mediante la deslocalización de electrones por parte de la densidad de electrones desde el orbital sp^3 del oxígeno al orbital antienlazante σ^* , Figura 5.^{1,3}

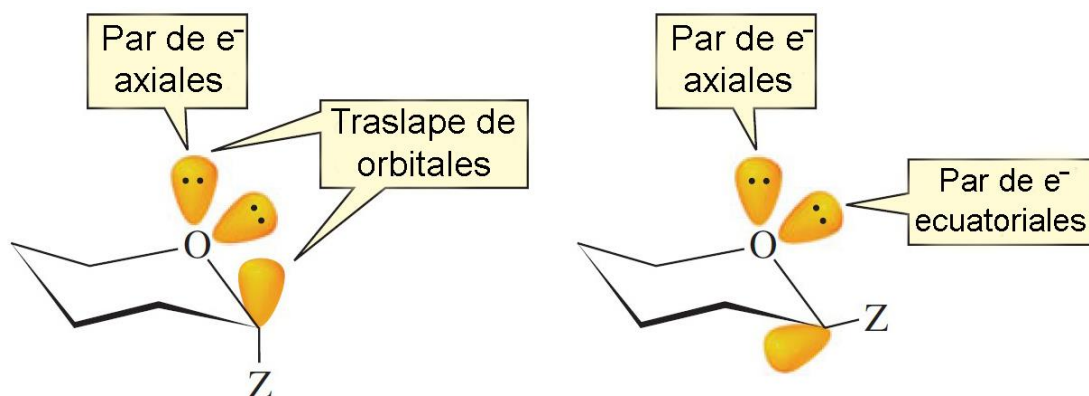


Figura 5. Representación esquemática de la posición de orbitales en una piranosa.

2.1.1.2. Fructosa

La fructosa (o levulosa) es un azúcar simple no hidrolizable del grupo de la cetosas, que se encuentra en abundancia en frutas y en la miel. Es una hexosa que tiene la misma fórmula molecular que sus isómeros, en particular la glucosa: $C_6H_{12}O_6$.

La D-fructosa existe en disolución acuosa como 70% de β -piranosa, 2% de α -piranosa, 0.7% de cadena abierta, 23% de β -furanosa y 5% de α -furanosa. La forma piranosa resulta de la adición del OH en C6 al grupo carbonilo, mientras que la forma furanosa resulta de la adición del OH en C5 al grupo carbonilo,⁵ Figura 6.

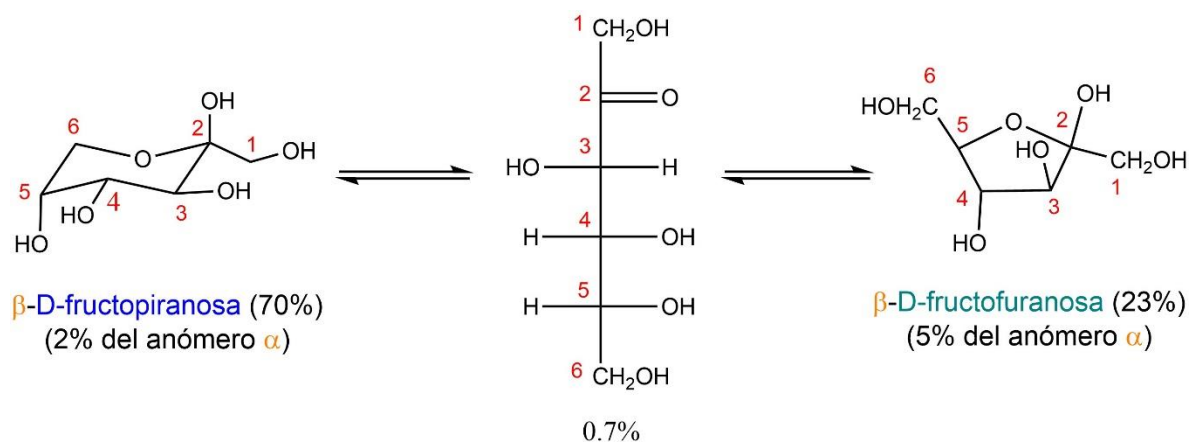


Figura 6. Isómeros de la fructosa en disolución acuosa (piranosa y furanosa).

2.1.1.3. Reacciones de isomerización

En condiciones básicas, se elimina de manera reversible el protón alfa al grupo carbonilo del aldehído (o cetona). En el ion enolato resultante, el C2 ya no es asimétrico y la estereoquímica se pierde. La reprotonación puede llevarse a cabo en cualquier cara del enolato, formando así cualquier configuración. El resultado es una mezcla en equilibrio del azúcar original y su epímero C2. Debido a que el resultado es una mezcla de epímeros, a este cambio estereoquímico se le llama epimerización. El mecanismo involucra un equilibrio rápido, catalizado por base, de la glucosa a una mezcla de glucosa y su epímero C2, manosa, Figura 7.⁶

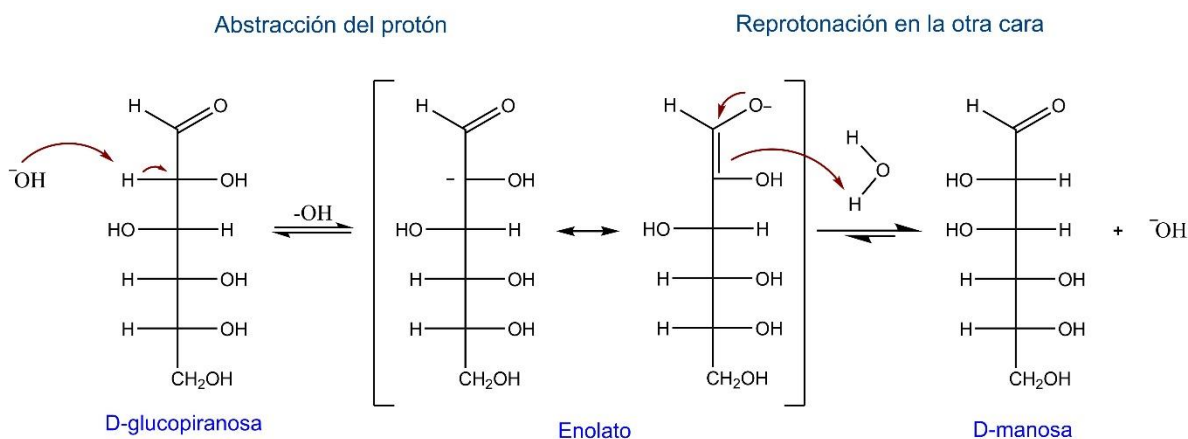


Figura 7. Reacción de epimerización.

Otra reacción secundaria catalizada por base es el reordenamiento a un enodiol, como se muestra en el mecanismo de la Figura 8. Si el ion enolato (formado por la eliminación de un protón en el C2) se reprotona en el oxígeno en el C1, resulta un intermediario enodiol, la eliminación de un protón del oxígeno en el C2 y la reprotonación en el C1 forma fructosa, una cetosa.⁶

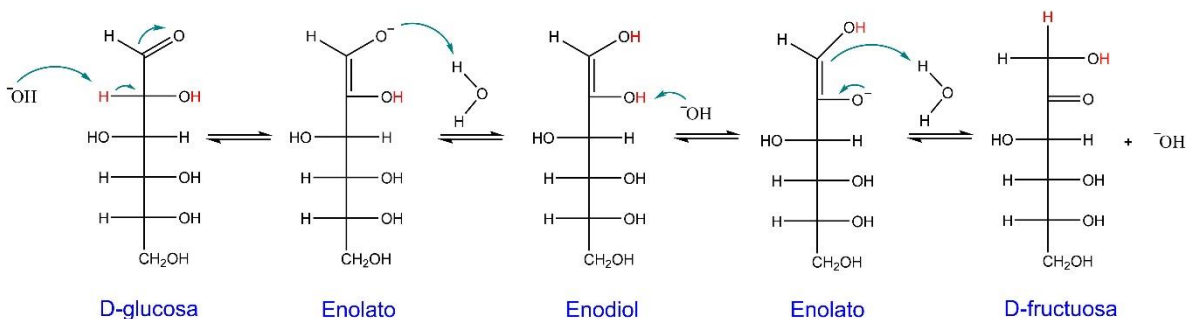


Figura 8. Reordenamiento a un enodiol.

En condiciones muy básicas, la combinación de los reordenamientos a un enodiol y la epimerización conducen a una mezcla compleja de azúcares. Excepto cuando se usan azúcares protegidos y cuando se emplean reactivos neutros o ácidos se evitan estas reacciones secundarias.

La isomerización de aldosas a cetosas sucede mediante la acción de bases inorgánicas tales como $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH y KOH . A esta reacción de isomerización en fase homogénea se le denomina "transposición de Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein".⁷

Sin embargo, de acuerdo a Suzuki y a Tsumura⁸ el principal problema de la isomerización en medio básico es la inestabilidad del azúcar en una disolución alcalina que también es calentada. Estas condiciones provocan la destrucción del azúcar en otras sustancias y ácidos orgánicos durante el curso de la reacción.

Suzuki y Tsumura también informan las condiciones de reacción básicas de la isomerización de glucosa alcalina bajo varios valores de pH, concentración de glucosa y catalizadores; concluyendo que al usar altas temperaturas y tiempos cortos de reacción la velocidad de isomerización de la glucosa es mayor que la de la destrucción del azúcar con lo que se obtiene un porcentaje bastante alto de formación de fructosa con una destrucción de azúcar muy baja (1-3%).

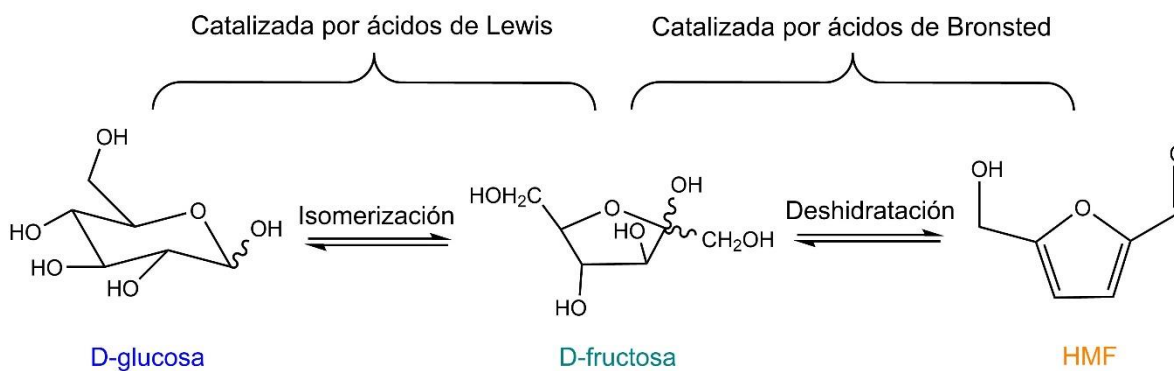


Figura 9. Deshidratación de glucosa a HMF usando ácidos de Lewis y Brønsted.

Adicionalmente, Tianfu W., Justin A. y Brent H.⁹ informan la deshidratación de glucosa catalizado por varias sales metálicas (ácidos de Lewis); se encontró que el valor del pH de la disolución acuosa desempeñaba un papel importante en el control de las actividades del ácido de Lewis, además de que la acidez de Lewis junto con la acidez de Brønsted podría producir HMF con altos rendimientos ya que la deshidratación de fructosa es catalizada por ácidos de Brønsted y es más selectiva hacia la formación de HMF, Figura 9.

La Figura 10 representa un mecanismo de reacción propuesto⁹ utilizando ácidos de Lewis del tipo MCl_3 en medios homogéneos. En este mecanismo de reacción, el hidruro en la posición C2 migra a C1 de acuerdo con una reducción de Meerwein–Ponndorf–Verley (MPV) y este cambio intramolecular de hidruro debería ser cinéticamente limitante, además de que la etapa de isomerización es el paso limitante de la reacción para la deshidratación de glucosa a HMF con sales ácidos de Lewis.

El mecanismo de reacción de MPV implica la coordinación simultánea del grupo carbonilo de una cetona y del grupo hidroxilo de un alcohol a un centro metálico. La acidez de Lewis adecuada en el centro metálico permite la polarización del grupo carbonilo de la cetona y promueve una transposición de hidruro del grupo hidroxilo del alcohol al grupo carbonilo de la cetona.¹⁰

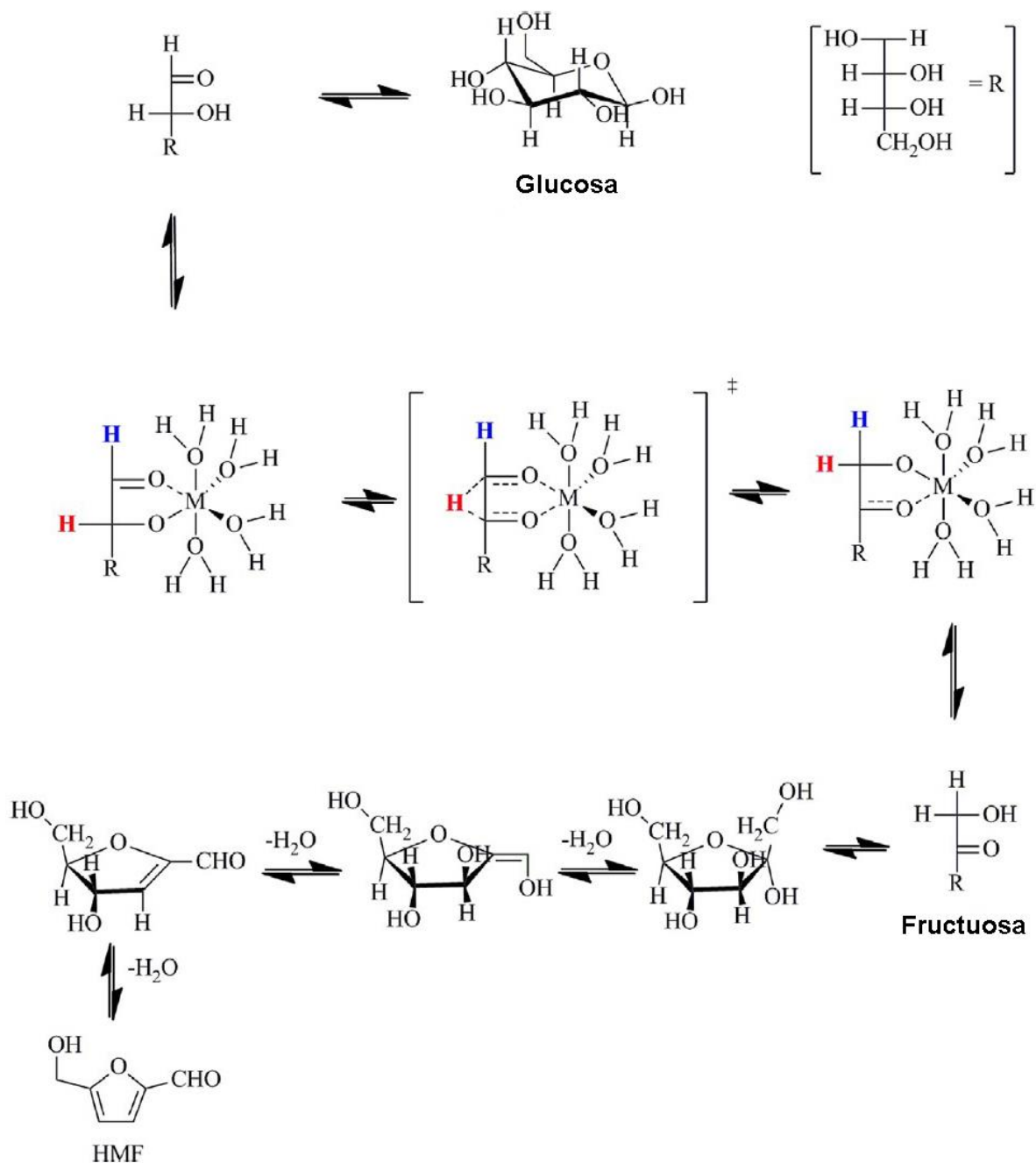


Figura 10. Mecanismo de la deshidratación de glucosa propuesta mediante catalizadores ácidos. M representa el centro metálico y al ácido de Lewis.¹⁰

Por otro lado, la isomerización en fase heterogénea se ha realizado empleando zeolitas, hidrotalcitas y resinas de intercambio aniónico. Las zeolitas son sólidos cristalinos microporosos con estructuras bien definidas. Generalmente contienen silicio, aluminio y oxígeno en su estructura y cationes, agua y/u otras moléculas

dentro de sus poros. Las zeolitas tienen simultáneamente sitios ácidos y básicos. Por tanto, las zeolitas tienen la capacidad de actuar como catalizadores de reacciones químicas, las cuales tienen lugar dentro de las mismas cavidades internas.¹¹

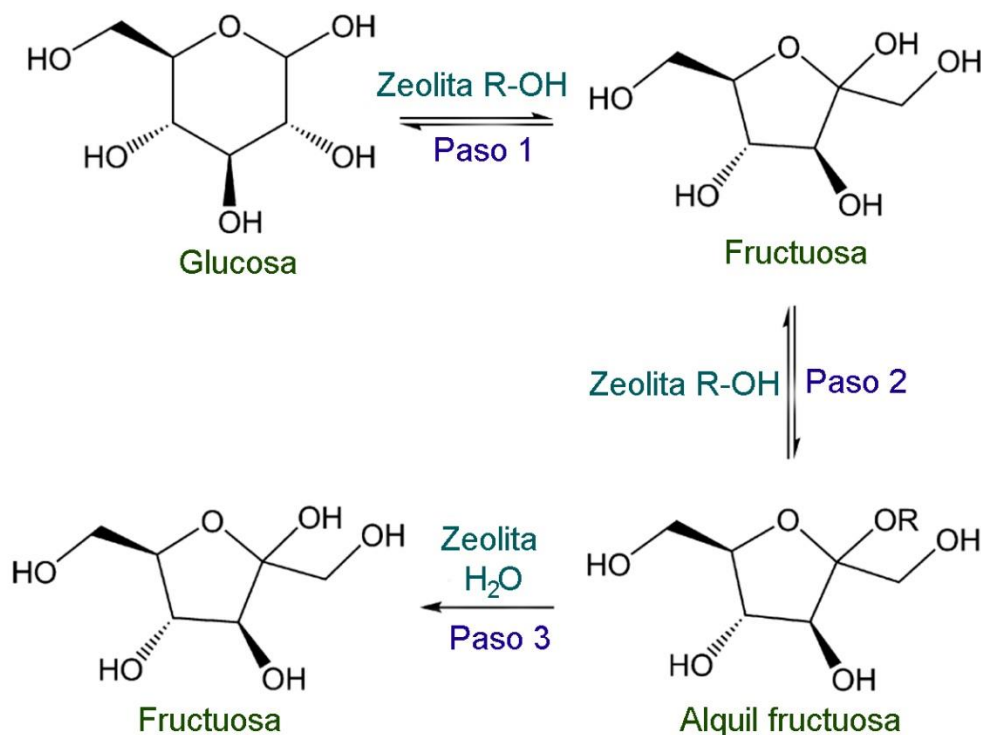


Figura 11. Isomerización de glucosa a fructuosa catalizada por zeolita en medio acuoso y alcohólico.

Se ha demostrado que las zeolitas de áreas superficiales grandes (700 m²/g), tales como las zeolitas H-Y, H-USY y H-β, proporcionan un excelente rendimiento catalítico en la isomerización de glucosa a fructosa, en alcohol y medios acuosos en dos etapas de reacción. El mecanismo de reacción involucra la isomerización de la glucosa a fructosa (paso 1) y la posterior reacción con metanol para formar metil fructuosa (paso 2), seguida de hidrólisis para volver a formar la fructosa después de la adición de agua (paso 3), como se ilustra en la Figura 11. El mejor resultado se obtuvo utilizando la zeolita H-USY con un rendimiento de fructosa de 50-55%, con

30-40% restante de glucosa incluso con baja carga de catalizador (relación de masa de glucosa a catalizador = 12.5: 1) a 393 K durante una hora.¹²

2.2. Prueba de Molisch

Dentro de las pruebas cualitativas para detectar diversos azúcares se encuentra la tradicional prueba de Molisch.¹³ La reacción procede cuando el carbohidrato se hidroliza en medio ácido y forma HMF, si es una hexosa, o furfural, si es una pentosa del carbohidrato en cuestión; posteriormente ocurre una reacción de condensación entre dos moléculas de naftol, del reactivo de Molisch, y el aldehído con el HMF o furfural; de acuerdo con la estructura química y la concentración del azúcar presente, se producirá un color rojo, azul o violeta en forma de un anillo entre dos fases líquidas (Figura 12), además, la concentración del azúcar en la disolución determina el tamaño y la intensidad del color del anillo.

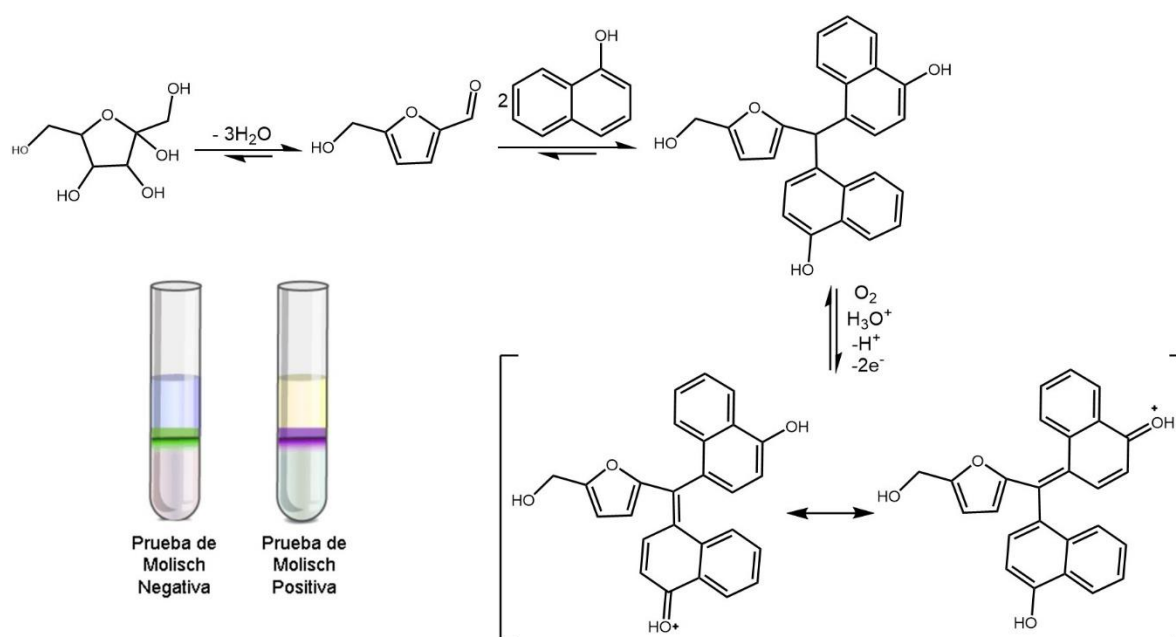


Figura 12. Prueba de Molisch.

En la prueba de Molisch, se utiliza ácido sulfúrico concentrado tanto para producir los derivados del furfural como agente de condensación. Cuando la concentración del ácido se reduce por debajo del 55 % v/v no se notará el color violeta; los

alcoholes etílico y amílico, benceno, xileno, acetona y éter no permiten la formación del color morado y dan falsos negativos.¹³

2.3. Polisacáridos

Un carbohidrato que puede ser hidrolizado a muchas unidades de monosacáridos es llamado polisacárido. Los polisacáridos son polímeros naturales que entre los más importantes para los seres humanos se encuentra la celulosa y el almidón. Ambos se producen en las plantas a partir del dióxido de carbono y el agua mediante la fotosíntesis, y ambos están formados por unidades de D-(+)-glucosa. La celulosa es el polímero natural más abundante en la naturaleza, el principal material estructural de las plantas, proporcionándoles rigidez y forma. En cambio, el almidón constituye el suministro de alimentos de reserva de las plantas y se encuentra principalmente en las semillas y tubérculos, es más soluble en agua que la celulosa, se hidroliza más fácilmente y, por lo tanto, se digiere más fácilmente.¹⁴

2.3.1. Quitosano

El quitosano es un polímero natural formado por varias unidades aleatoriamente distribuidas de N-acetilglucosamina y D-glucosamina unidos por un enlace β -1,4-glucosídico (Figura 13). El quitosano proviene de la desacetilación de la quitina, el segundo polímero natural más abundante del planeta, cuya fuente principal de obtención es el exoesqueleto de los crustáceos¹⁵ que se encuentra fácilmente disponible como desecho de la industria de procesamientos de alimentos del mar. Esta materia prima para la producción de quitosano es muy barata, convirtiendo la producción a gran escala del quitosano sea económicamente viable a partir de este recurso renovable.

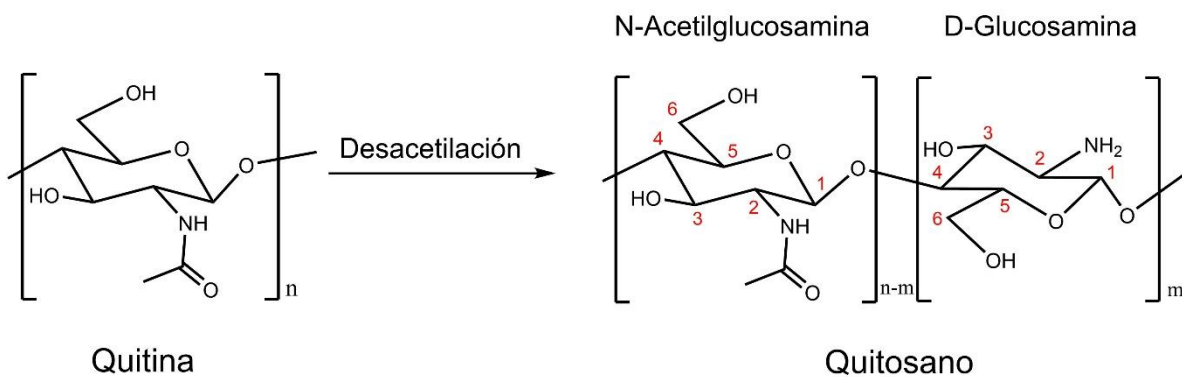


Figura 13. Estructura de la Quitina y del Quitosano

Se han dedicado múltiples investigaciones al estudio del quitosano debido a su nula toxicidad, biocompatibilidad y controlable biodegradabilidad que le confieren innumerables aplicaciones en un amplio rango de campos como la agricultura, purificación de agua, biotecnología de alimentos, cosméticos, medicina, fármacos, etc,¹⁶ sin embargo, aunque tiene muchas aplicaciones, están limitadas debido a su alto peso molecular y baja solubilidad.¹⁷ Además, cuando el quitosano es degradado, sus propiedades físicas, químicas y biológicas son mejoradas,¹⁸ de aquí el interés por degradar este polímero.

2.3.1.1. Degradación de quitosano

Algunos de los métodos más comunes utilizados para degradar a los respectivos monómeros del quitosano son: hidrólisis ácida,¹⁹ hidrólisis enzimática.²⁰ La degradación de quitosano utilizando catalizadores de hierro para obtener el monómero aún no se ha reportado.

K. M. Varum, M. H. Ottoy y O. Smidsrod²¹ reportan la dependencia entre las constantes de rapidez de la desacetilación del quitosano (k_{acetil}) y la hidrólisis del enlace glicosídico ($k_{\text{glicosídico}}$) a diferentes concentraciones de HCl.

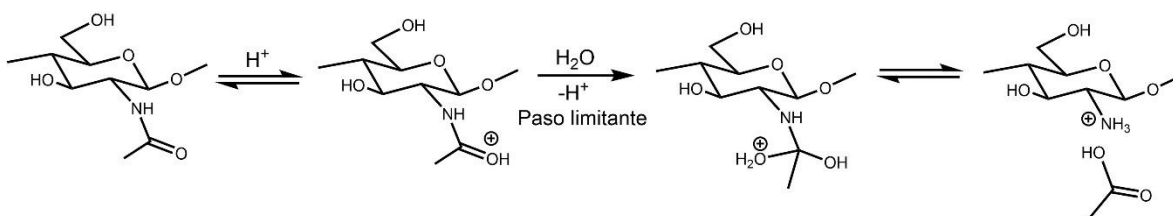


Figura 14. Hidrólisis del enlace N-acetilo vía S_N2.

La hidrólisis del enlace *N*-acetilo procede a través en una reacción S_N2 donde el paso limitante de la reacción es la adición del agua al ión carbonio (Figura 14) implicando que k_{acetil} decrezca cuando la concentración de ácido aumenta (al disminuir la concentración del agua). Mientras que la hidrólisis del enlace glicosídico procede vía una reacción S_N1 , siendo el paso limitante de la reacción la formación del ión carbonio (Figura 15) implicando que $k_{\text{glicosídico}}$ no depende de la concentración de agua. Adicionalmente, Varum y colaboradores²¹ encontraron que la rapidez de la hidrólisis es cerca de 10 veces más alta que la rapidez de la desacetilación, además que la rapidez de la degradación incrementa proporcionalmente a la concentración del ácido y para un quitosano altamente desacetilado se hidroliza más despacio comparado con uno con más acetilos.

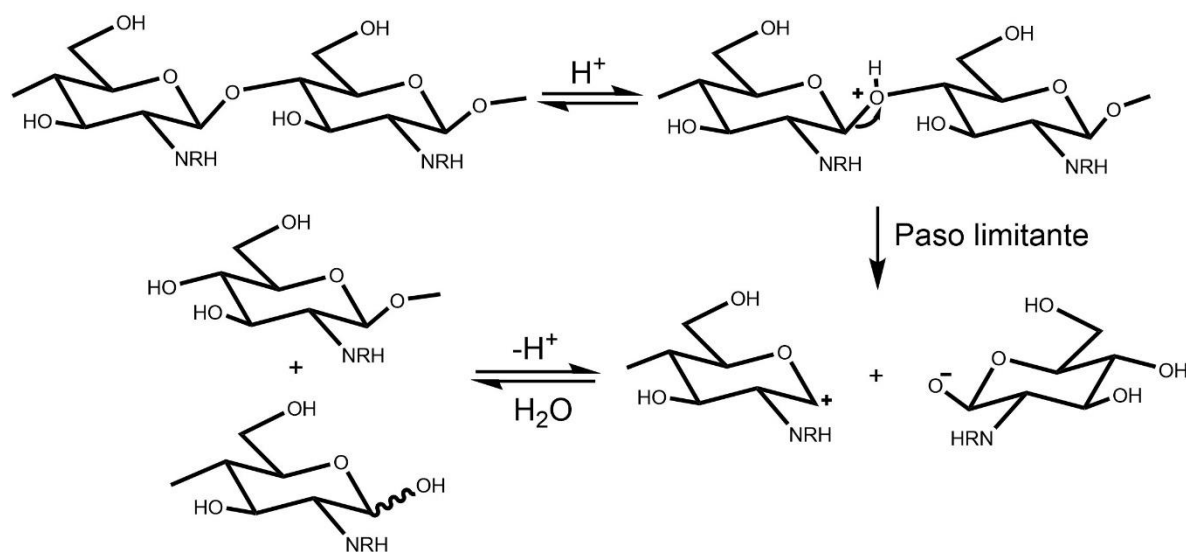


Figura 15. Hidrólisis del enlace glicosídico vía S_N1 .

La degradación térmica de la biomasa de quitina y del quitosano se ha investigado mediante análisis termogravimétrico;²² entre los componentes liberados de la pirólisis incluyen: H_2O y NH_3 en mayores cantidades, además de CO_2 en una primera etapa a temperatura moderada ($< 150\text{ }^\circ\text{C}$); posteriormente en la segunda etapa ($150\text{-}250\text{ }^\circ\text{C}$), los principales productos de la pirólisis fueron H_2O , NH_3 , CO_2 y CH_4 , junto con CO y otros hidrocarburos (C_2H_2 , C_2H_4 y C_2H_6). También se detectaron formaldehído y ácido acético. La amida en estos polímeros muestra la estabilidad térmica más alta probablemente debido a la estabilidad mejorada

inducida por el acetilo y los puentes de hidrógeno que forma. Los polímeros muestran una ligera pérdida de masa a 100 °C, que se le atribuye a la evaporación del agua adsorbida físicamente en la superficie de las muestras.²²

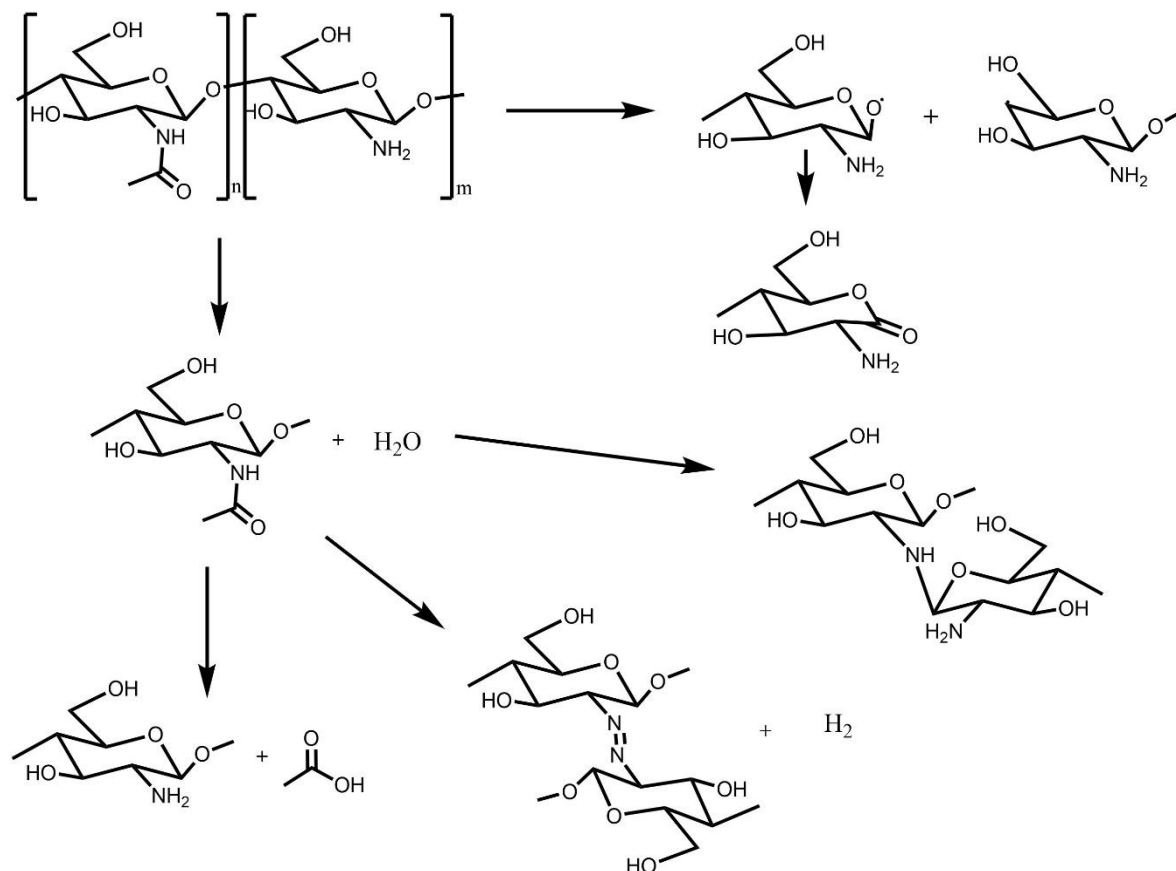


Figura 16. Posible mecanismo de la degradación del quitosano y formación de la N-acetilglucosamina²³

De acuerdo con Maria Mucha y Adam Pawlak²³ el proceso de la degradación del quitosano disminuye cuando aumenta el grado de desacetilación. Lo más probable es que cuando el grado de desacetilación es bajo exista un mayor grado de empaquetamiento entre las cadenas poliméricas y, en consecuencia, una menor absorción de agua y poca solubilidad. En este sentido, mientras mayor sea el grado de desacetilación será más susceptible a la degradación térmica, mientras que la fotodegradación (radiación de luz UV) del quitosano se promueve también, con un alto grado de desacetilación.

La ruptura homolítica en el enlace glicosídico del quitosano provoca la formación de radicales libres que inician la oxidación. Como resultado de esta reacción aparece una banda en el número de onda 1730 cm^{-1} , cuya intensidad creciente se observa durante la foto y termodegradación.²³ Adicionalmente se encontró por IR un decremento en intensidad de la banda en $1150\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$ correspondiente al enlace glucosídico, lo que indica que hubo un rompimiento de ese enlace. El decremento en las bandas del grupo hidroxilo (3450 cm^{-1}) y del grupo metileno (2920 cm^{-1} y 2880 cm^{-1}) indican lo mismo.²³ El decremento de la absorbancia a 3360 cm^{-1} se relaciona con la ruptura del enlace N-H entre moléculas adyacentes.²³ La disminución de la intensidad de la banda del grupo amina (1590 cm^{-1}) indica la formación del ácido acético, y el incremento de banda (1655 cm^{-1} y 1560 cm^{-1}) indican la formación de la N-acetilglucosamina²³ (Figura 16).

Se ha demostrado la reducción de la masa molar de muestras degradadas del quitosano mediante sonólisis, sonocatálisis y sonofotocatálisis en presencia de nanopartículas de TiO_2 a diferentes tiempos de reacción. La Figura 17 representa un cambio hacia pesos moleculares más bajos indicando su degradación

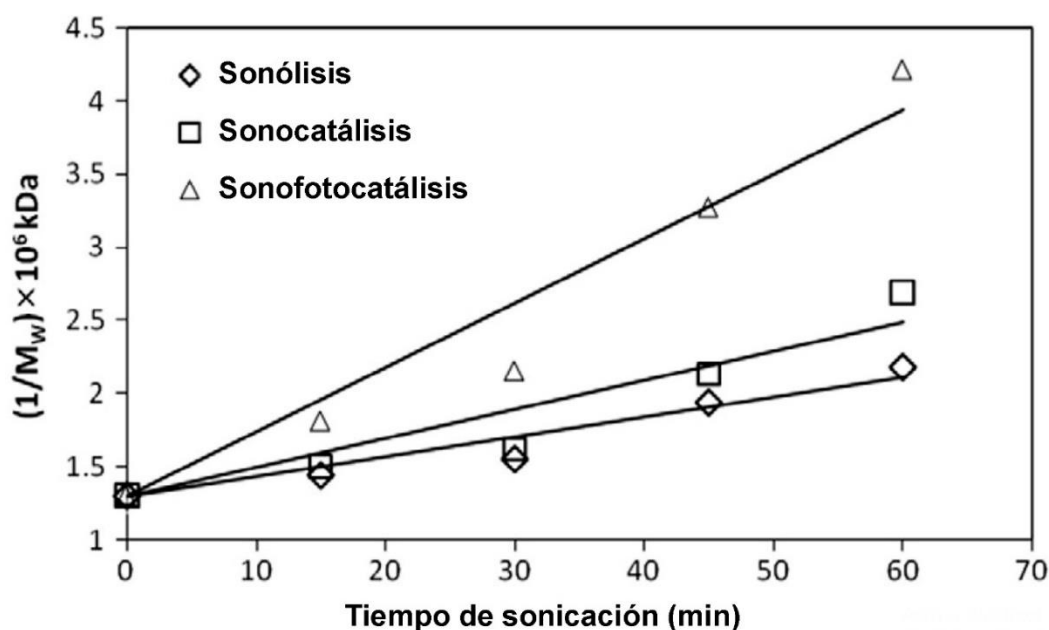
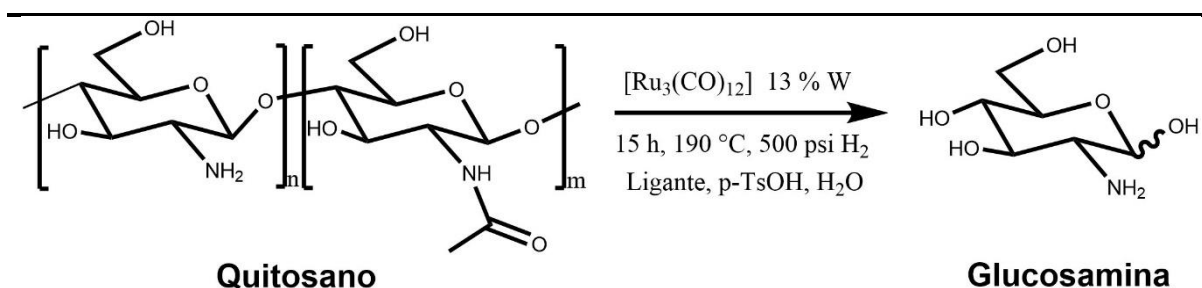


Figura 17. Cambio en la masa molar de muestras de quitosano degradadas por sonólisis, sonocatálisis y sonofotocatálisis en presencia de nanopartículas de TiO_2 a diferentes tiempos.²⁴

Los mejores resultados se obtuvieron al acoplar la fotocatalisis con la sonólisis debido al aumento de la producción de radicales hidroxilo en la mezcla de reacción, mejor transferencia entre la fase líquida y la superficie del catalizador, estimulación de la catálisis inducida por ultrasonido y luminiscencia y el aumento de la actividad catalítica debido a que el ultrasonido aumenta la superficie de contacto.²⁴

En un trabajo reciente del grupo de investigación²⁵ se estudió la reactividad de $[Ru_3(CO)_{12}]$ (como precursor de nanopartículas), utilizando fosfinas (como estabilizador de nanopartículas) en presencia de quitosano, en condiciones relativamente drásticas de temperatura y presión, misma en la que se obtiene el monómero del quitosano.

La dicitohexilfosfina (dcype) fue el ligante que logró mejores resultados, al mantener la forma, tamaño y adecuada estabilización de las nanopartículas de rutenio, Figura 18.²⁵



Entrada	% C*	Selectividad (%)**	Rendimiento (%)	Ligante (eq.)	Prueba de Molisch
1	96	---	---	P(Ph) ₃ (3)	Positiva
2	78	< 1	1	P(Cy) ₃ (3)	Positiva
3	91	33	36	dCype (3)	Positiva
4	86	---	---	dppe (3)	Negativa

* % C = porcentaje de conversión. Obtenido por la ecuación 1.

** Determinado por HPLC-MS. Obtenido por la ecuación 2.

Figura 18. Reactividad de quitosano con RuNPs.

El espectro de masas de la muestra analizada por HPLC-MS muestra un pico en 177.6 m/z el cual corresponde a la glucosamina desprotonada y con carga negativa pues la ionización por electroespray se adquirió con polaridad negativa (masa molar de la glucosamina 179.17 g/mol), Figura 19.

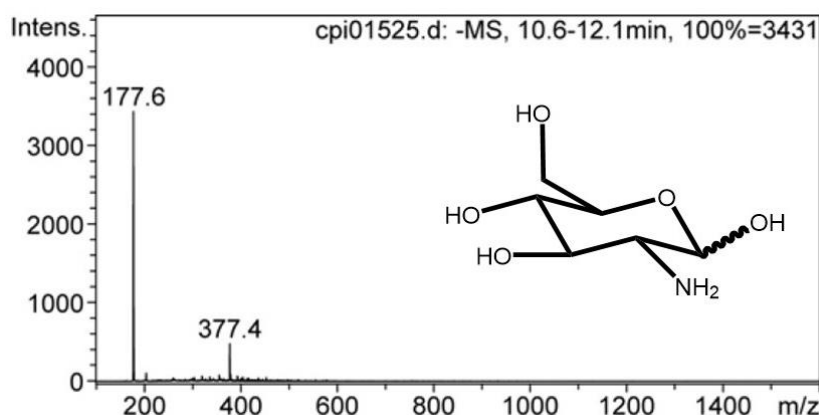


Figura 19. Espectro de masas de la glucosamina

2.4. Hierro

La catálisis basada en hierro ha llamado la atención debido a su fácil disponibilidad al ser el metal más abundante en la corteza terrestre (5 %W), por su bajo costo, nula toxicidad y su naturaleza benigna como hierro metálico.

Las sales y complejos de hierro se han utilizado ampliamente como catalizadores, mientras que la catálisis por nanopartículas de Fe se debe en gran medida a la relación significativa de su actividad catalítica con el tamaño de las nanopartículas.²⁶

2.4.1 Complejos y nanopartículas de hierro con quitosano

El quitosano considerado un aminopolisacárido se une a iones metálicos a través de diferentes mecanismos como el intercambio iónico, de quelación o la formación de complejos ternarios.²⁷ El complejo quitosano-hierro (CS-Fe) se forma entre las cadenas poliméricas de quitosano y hierro a través del grupo amina (-NH₂) y el grupo hidroxilo (-OH), mejorando así su capacidad de absorción. Las micrografías SEM

indican que la superficie exterior de las nanopartículas de quitosano-hierro tienen mayor rugosidad y poros más irregulares que las nanopartículas de hierro, lo cual resulta en zonas más reactivas y mayor capacidad de absorción.²⁸

Otra característica distintiva de este polímero es la alta cantidad de grupos amino en el C-2 de la glucopiranososa, esta característica permite al quitosano formar complejos con metales y este puede ser empleado en la catálisis homogénea o heterogénea. Se han reportado diversos sistemas de coordinación quitosano-metal con diferentes núcleos metálicos como catalizadores organometálicos potenciales para la degradación del fenol en agua.²⁹ Entre los cationes metálicos utilizados se encuentran: Cu (II), Fe (III), Fe (II), Co (II), Pd (II) y Mn (II), y se identificó que el complejo de quitosano-Fe (III) era el catalizador más eficaz en reacciones de degradación de contaminantes (Figura 20).

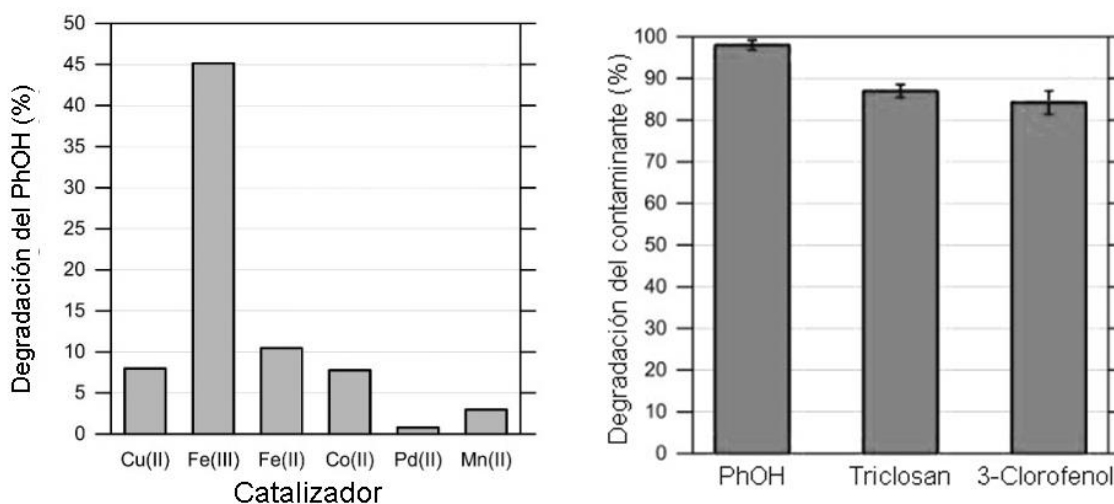


Figura 20. Degradación de contaminantes con el uso de complejos Fe-Quitosano.

Se encontró que el Fe (III) pudo degradar (80%) al triclosán y 3-clorofenol en 1 hora y en presencia de peróxido de hidrógeno (Figura 20). Por otro lado, la catálisis del complejo CS-Fe (II) probablemente funciona a través de un mecanismo de reacción mixto de radicales libres y metal. El sistema CS-Fe (III) también se probó como una película catalítica sólida para reacciones heterogéneas.²⁹ Los resultados sugieren que el catalizador sólido también funciona a través de un mecanismo que involucra

al metal, y que su eficacia catalítica tiene un potencial significativo para la eliminación de contaminantes orgánicos en el agua.

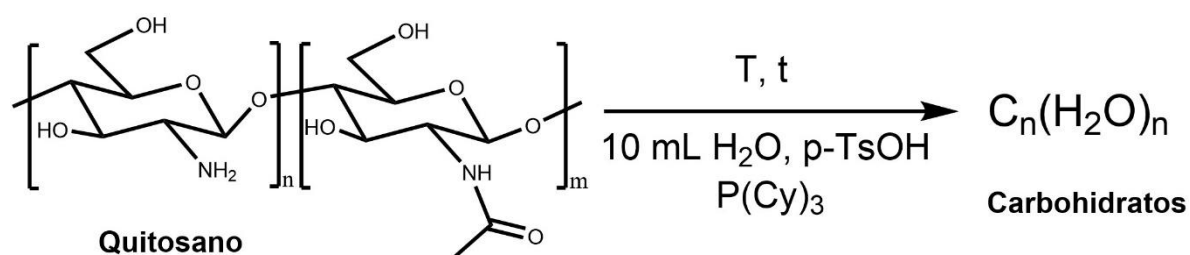
El informe referido demostró la capacidad de un sistema biodegradable, ecológico, barato y fácil de usar, para funcionar como catalizador hacia la degradación de contaminantes de preocupación emergente en el agua. Este catalizador es activo a pH casi neutro y promueve la oxidación a través de especies de hierro.

3. Hipótesis

El $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ como precursor catalítico favorecerá la degradación de quitosano

Se generará una especie basada en hierro lo suficientemente ácida, debido a la presencia de ligantes carbonilo, capaz de hidrolizar el enlace glicosídico

El quitosano en presencia de $\text{P}(\text{Cy})_3$ y $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ llevará a cabo una hidrólisis en medio ácido y generará carbohidratos.



4. Objetivos

- 1) Evaluar la reactividad de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ en presencia de quitosano
- 2) Establecer las condiciones óptimas del sistema para obtener rendimientos eficientes.
- 3) Lograr degradar al quitosano en medio ácido.
- 4) Realizar pruebas de homogeneidad y blanco del catalizador para saber cual es la especie activa.
- 5) Lograr la hidrólisis del enlace glicosídico del quitosano
- 6) Obtener carbohidratos de la hidrólisis del quitosano
- 7) Estudiar la reactividad de otros carbonilos metálicos similares en presencia de quitosano

5. Resultados

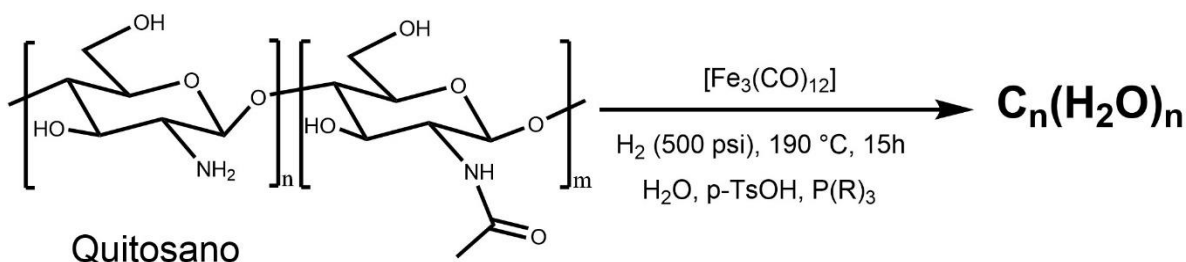
5.1 Reactividad de Quitosano con $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$

De inicio se emplearon las condiciones optimizadas establecidas en un trabajo anterior con rutenio,²⁶ con la intención de obtener monómeros del quitosano utilizando un precursor catalítico de menor costo y toxicidad, el $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, además, al igual que en el trabajo anterior, se utilizó la prueba de Molisch para identificar cualitativamente la presencia de carbohidratos; en cuya reacción positiva se presenta un anillo morado indicando la presencia de glúcidos como se describió en la sección de antecedentes. En estas condiciones la prueba de Molisch fue negativa, lo que indica la ausencia de carbohidratos (Tabla 1, entrada 1) posiblemente debido a la menor reactividad del hierro en presencia del quitosano.

Se cambió el ligante por una fosfina monodentada con la intención de favorecer una mayor reactividad con la especie activa de hierro; así, la prueba de Molisch resultó positiva indicando presencia de carbohidratos (Tabla 1, entrada 2). Para saber cuál era la naturaleza de la especie activa se realizó una prueba de homogeneidad agregando una gota de mercurio a la reacción anterior; la prueba de Molisch resultó negativa (Tabla 1, entrada 3) lo cual es indicativo de la presencia de nanopartículas inhibida por el amalgamiento de éstas con el mercurio, las cuales resultan catalíticamente activas en presencia de $\text{P}(\text{Cy})_3$ con un tamaño, forma y superficie de contacto adecuados para degradar al quitosano.

Al aumentar la carga del catalizador y al utilizar el dcype como ligante estabilizador la prueba de Molisch es positiva (Tabla 1, entrada 4). Al parecer el estabilizador de nanopartículas permite una adecuada reactividad de estas con mayores cargas del precursor. Igualmente se realizó una prueba de homogeneidad que muestra nuevamente la existencia de nanopartículas al inhibir la prueba de Molisch (Tabla 1, entrada 5).

Tabla 1. Optimización de ligante.



Entrada	Carga del precursor catalítico (%W)	Ligante (eq.)	Prueba de Molisch
1	10.2	dcype	Negativa
2	10.2	P(Cy) ₃	Positiva
3	10.2	P(Cy) ₃ [*]	Negativa
4	13	dcype	Positiva
5	13	dcype [*]	Negativa
6	10.2	P(Cy) ₃ ^{**}	Negativa
7	13	dcype ^{**}	Negativa

* Una gota de Hg (0). ** 10 mL de ácido acético al 1 % v/v.

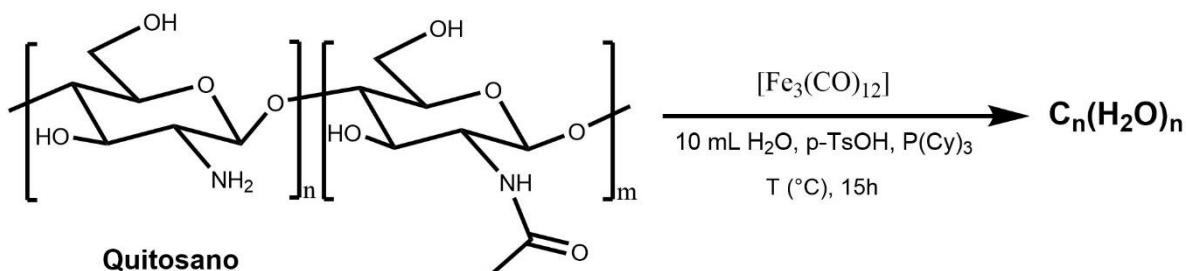
Es conocido que la solubilidad del quitosano depende del grado de desacetilación, la concentración, el tipo de ácido y el pH,³⁰ para aumentar la solubilidad se han usado disoluciones de ácido acético al 1% v/v,²⁴ la cual se sustituyó por el p-TsOH, con el objetivo de aumentar la solubilidad del quitosano y así aumentar la reactividad entre las nanopartículas y el sustrato. Sin embargo, el aumento de la solubilidad no mejora la reactividad (prueba de Molisch negativa, Tabla 1, entrada 7).

Continuando con la optimización se decidió no utilizar hidrógeno gas, teniéndose en este caso que la prueba de Molisch es positiva (Tabla 2, entrada 1) por lo que se concluye que no es necesario una atmósfera reductora ni altas presiones para obtener carbohidratos.

Así, en ausencia de hidrógeno molecular, se probaron varias temperaturas, de las cuales solo a 170 °C y a 150 °C las pruebas de Molisch son positivas (Tabla 2, entradas 2, 4 y 5). Por lo que se optó por usar 170 °C debido a que la coloración del

anillo morado de la prueba de Molisch es más intensa y el anillo más grande que el del experimento a 150 °C.

Tabla 2. Optimización de la temperatura.



Quitosano

*Sin hidrógeno

Entrada	Temperatura	Prueba de Molisch
1	190	Positiva
2	170	Positiva
3	100	Negativa
4	150	Positiva
5	170	Positiva*

*7 horas de reacción

Adicionalmente, se encontró que la prueba de Molisch es positiva a 7 horas con el uso de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, Tabla 2, entrada 5.

Es pertinente recordar que la prueba de Molisch indica de manera cualitativa la presencia de carbohidratos, para caracterizarlos y cuantificarlos se procedió a derivatizarlos para poder usar la técnica de GC-MS. Se optó por utilizar la silanización de las mezclas de reacción con hexametildisilazano (HMDS) y tetrametilclorosilano (TMCS) en condiciones suaves de reacción (5 minutos a temperatura ambiente)³¹ (Figura 21).

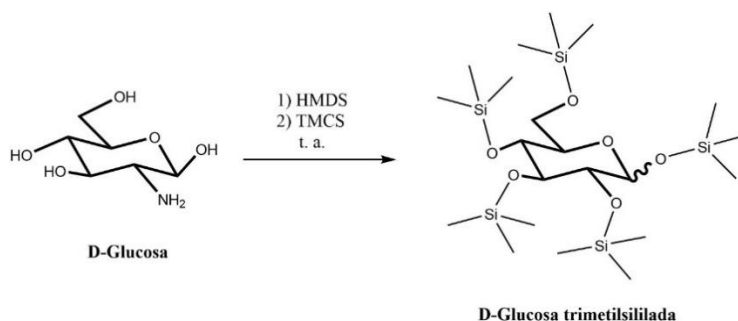


Figura 21. Silanización de glucosa con la metodología reportada.³⁰

Para validar la técnica, se utilizó una muestra auténtica de D-glucosa y se observó principalmente a los anómeros α y β de la glucosa trimetilsililada y a la forma abierta de la glucosa trimetilsililada, y en muy pequeña proporción a la α -D-glucofuranosa y a la β -D-galactofuranosa (Figura 22).

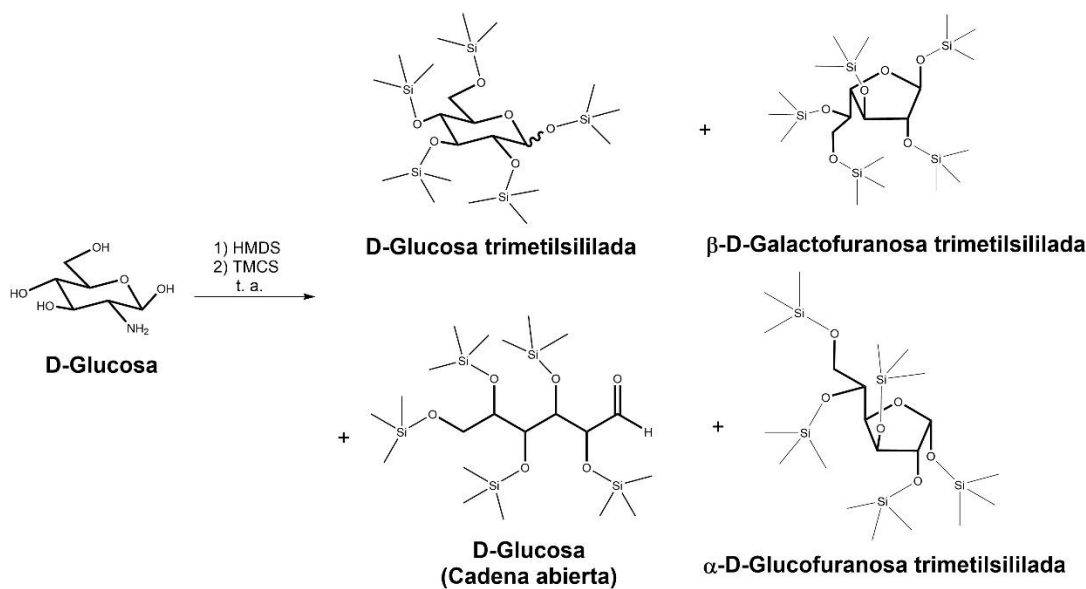


Figura 22. Trimetilsililación de glucosa

Adicionalmente, considerando la potencial obtención de la glucosamina como en el caso de carbonilos de rutenio,²⁵ se derivatizó este sustrato. Se obtuvo la glucosamina trimetilsililada, la glucosamina trimetilsililada de cadena abierta y la glucosamina per-trimetilsililada (Figura 23).

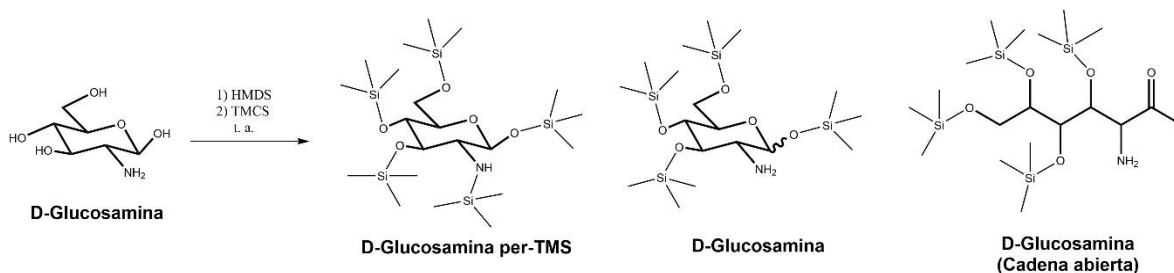


Figura 23. Trimetilsililación de glucosamina

A efecto de silanizar otro posible sustrato presente en las muestras problema, se intentó silanizar al *p*-TsOH, a las condiciones ya mencionadas, pero no se observa ningún producto, sin embargo, si se deja en las mezclas de reacción conteniendo glucosa, el *p*-toluensulfonato sustituye el hidroxilo del carbono 6 (Figura 24) dificultando su cuantificación al tener otro tiempo de retención.

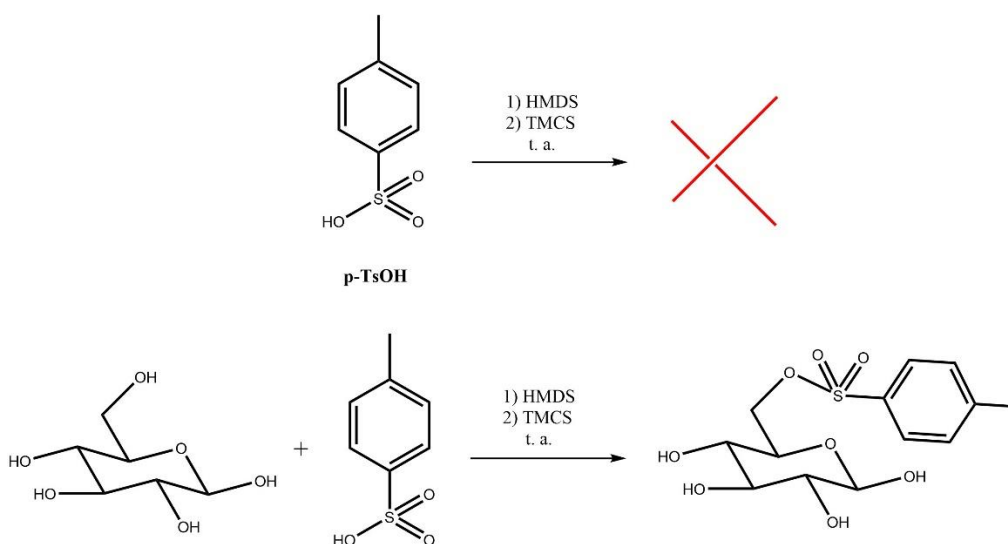


Figura 24. Trimetilsililación del ácido *p*-toluensulfónico.

El análisis de las mezclas de reacción del quitosano llevadas a sequedad en las condiciones indicadas en la Tabla 2, entrada 2, se les realizó la trimetilsililación, Figura 25, y se analizó por GC-MS. Se obtuvo principalmente fructuosa trimetilsililada (50.4 μ g) presente en tres diferentes isómeros, los cuales se cuantificaron usando un estándar de glucosa. Adicionalmente, se observan otros componentes en el cromatograma, sin embargo, debido a su baja proporción los espectros de masas no muestran suficiente información para caracterizarlos adecuadamente.

Se considera que el sistema de reacción presentado es selectivo hacia la formación de fructosa, aunque en baja cantidad. La falta de otros productos también puede ser explicado por la temperatura y el tiempo de reacción; estas dos condiciones pueden propiciar a la formación de productos de la pirolisis (H_2O , NH_3 , CO_2 y CH_4 , CO , C_2H_2 , C_2H_4 y C_2H_6) como se presentó en los antecedentes.

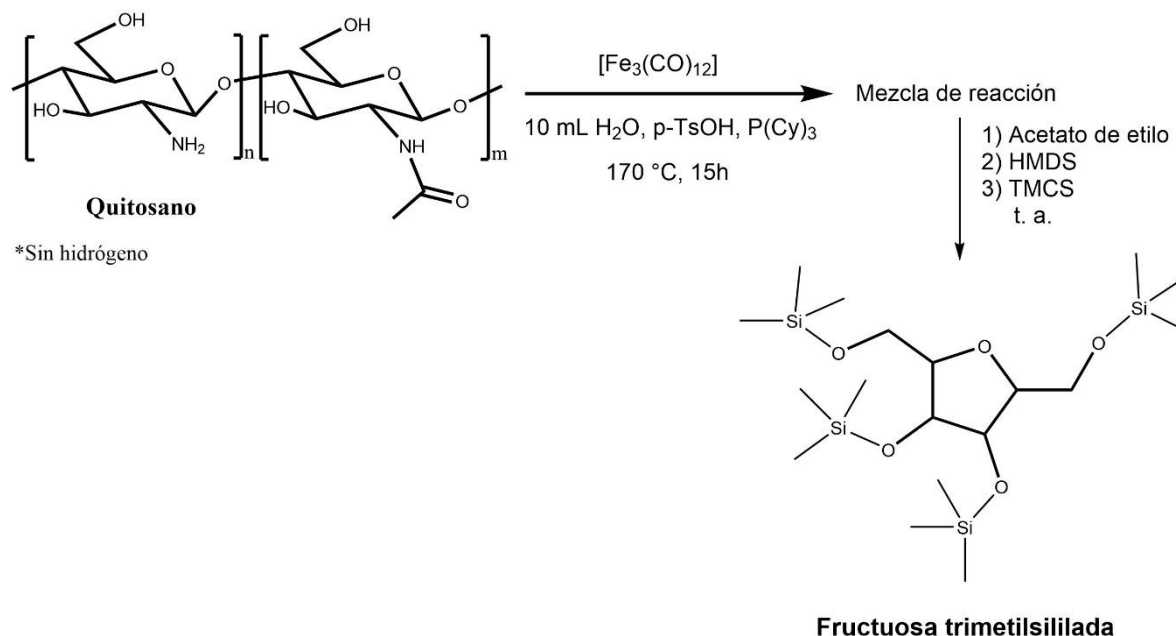


Figura 25. Trimetilsililación de los productos de la degradación del quitosano a 15 h de reacción.

En forma similar se estudió la reacción de degradación de quitosano a 7h (Tabla 2, entrada 5, Figura 26) de la cual se obtuvo 112.6 μg de fructuosa trimetilsililada, 37.3 μg de trimetilsilil arabinohexanoato, 34.4 μg de glucosa trimetilsililada, 28.9 μg de *N*-acetilglucosamina trimetilsililada y 11.8 μg de trimetilsilil ribohexanoato (ácido ribohexanoico trimetilsililado).

El cromatograma indica que existen presentes isómeros α y β de glucosa trimetilsililada y tres isómeros de la fructuosa trimetilsililada; la existencia de esta mezcla de isómeros se explica por el efecto anomérico pues parece prevalecer en las condiciones de la degradación del quitosano y en piridina al momento de

trimetilsililizar. A estas condiciones, la degradación del quitosano parece ser rápida y deja de ser tan selectiva, sin mencionar que se obtiene mayor cantidad de producto y probablemente la pirólisis sucede en menor grado.

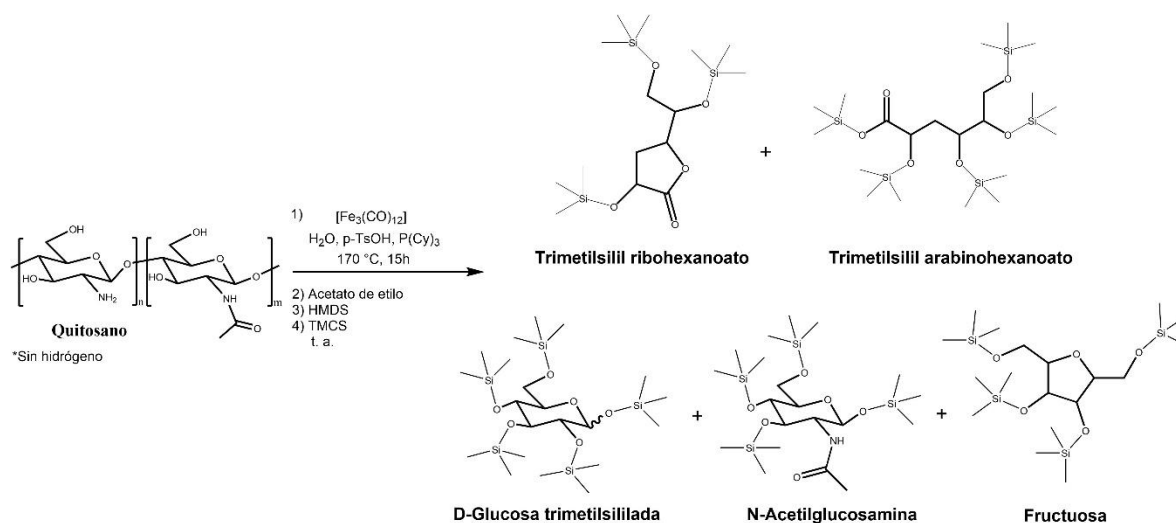


Figura 26. Trimetilsililación de los productos de la degradación del quitosano a 7 h de reacción.

Se decidió no utilizar el precursor de hierro con el objetivo de evaluar si la degradación del quitosano era una hidrólisis catalizada por el p-TsOH o por hierro; el resultado negativo de la prueba de Molisch indicó que la degradación del quitosano procede mediante una hidrólisis catalizada por el metal.

Como la prueba de Molisch resultó positiva en la prueba de gota de mercurio (homogeneidad) puede ocurrir que se forme una especie catalítica diferente a las nanopartículas, posiblemente un complejo de hierro-quitosano. Sin embargo, al término de la reacción se observó un sólido oscuro, por lo que no se descarta que puedan ser nanopartículas de hierro soportadas en quitosano y en consecuencia, no amalgamadas con mercurio.

Tabla 3. Pruebas adicionales para conocer tipo de hidrólisis y especie catalítica.

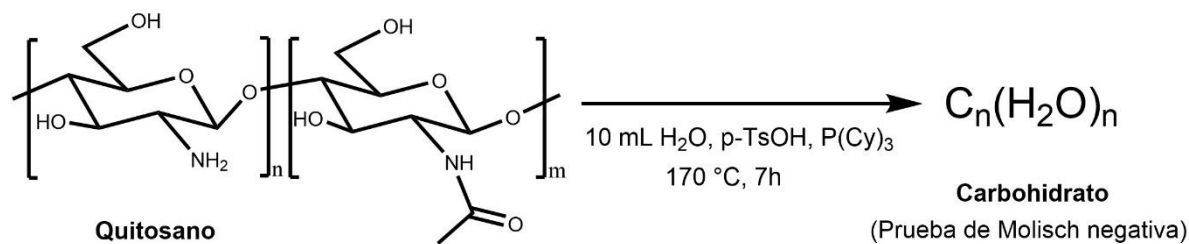
Entrada	Prueba	Prueba de Molisch
1	Hidrólisis ácida	Negativa*
2	Homogeneidad	Positiva**

*Sin $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ y sin $\text{P}(\text{Cy})_3$. **Se le adicionó una gota de Hg.

Adicionalmente, se colocó una reacción a 3 horas, dando positiva la prueba de Molisch, sin embargo, al inyentar la mezcla de reacción después de la trimetilsililación no se observó la formación importante de productos. Posiblemente, el quitosano se está degradando a oligómeros de menor tamaño de cadena que requieren tiempos largos de análisis que quizá no se puedan observar en el cromatógrafo de gases al no ser lo suficientemente volátiles. Los azúcares simples y varios oligómeros de hasta 8 unidades son solubles en piridina, en caso de no serlo se calienta hasta $80\text{ }^\circ\text{C}$,³¹ sin embargo, el producto en cuestión no fue soluble a ninguna de estas condiciones, por lo que se debe tratar de un oligómero de más de 8 unidades o un polímero de cadena corta.

5.1.1. Mecanismo de reacción

La hidrólisis del enlace glicosídico 1-4 es catalizada por el metal y no por el ácido p-TsOH como se estableció anteriormente (Figura 27) tal vez se forme un ácido de Lewis con hierro. Esta hidrólisis debe producir los dos monómeros del polisacárido la glucosamina y N-acetilglucosamina, los cuales se observan.



*Sin hidrógeno

Figura 27. Reacción en ausencia de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ y $\text{P}(\text{Cy})_3$.

En el cromatograma correspondiente, a un tiempo de retención de 2.6 minutos se observó al acetato de trimetilsililo proveniente del ácido acético, lo que indica que la *N*-acetil-glucosamina se hidroliza. Al inicio de la reacción de la hidrólisis del quitosano se tuvo pH = 1; al utilizar piridina en la trimetilsililación el pH es casi neutro, esta neutralización posiblemente promueva la isomerización de glucosa a fructosa, además de la filtración en celita (ver sección experimental, página 41 y Figura 11), la reacción de Meerwein–Ponndorf–Verley y la temperatura. Probablemente la especie activa se trate de un complejo análogo al de la reacción de Meerwein–Ponndorf–Verley y el hierro se oxide en agua debido a su alta oxofilia.

Considerando los resultados presentados y los informes presentados en el área se propone el mecanismo ilustrado en la Figura 28, en donde los primeros pasos involucran la hidrólisis del enlace glicosídico 1-4 (paso 1) del quitosano catalizada por un posible complejo hierro-quitosano, [Fe], con la formación de dos monómeros, la glucosamina y la *N*-acetilglucosamina (paso 3). La formación de esta posible especie activa pudo haberse dado después de la descomposición del $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ que sucede por debajo de los 160 °C,³² la descoordinación de -CO y la coordinación de $\text{P}(\text{Cy})_3$ presente en el medio. Posteriormente en medio ácido se lleva a cabo un ataque nucleofílico del agua al carbono de la amida y con la liberación del ácido acético se forma la glucosamina (pasos 4-6),³³ la cual se somete a una sustitución con un grupo hidroxilo (paso 7). Este último paso puede estar favorecido por la liberación de un gas (NH_3) y/o la protonación del mismo para dar el ión amonio (NH_4^+).

La glucosa se encuentra en equilibrio con su estructura abierta (paso 8), luego el catalizador de hierro se coordina al grupo carbonilo del aldehído y al grupo hidroxilo en C2. La acidez de Lewis adecuada en el centro metálico permite la polarización del carbonilo del aldehído y promueve una transposición de hidruro de C2 a C1 obteniéndose fructosa.

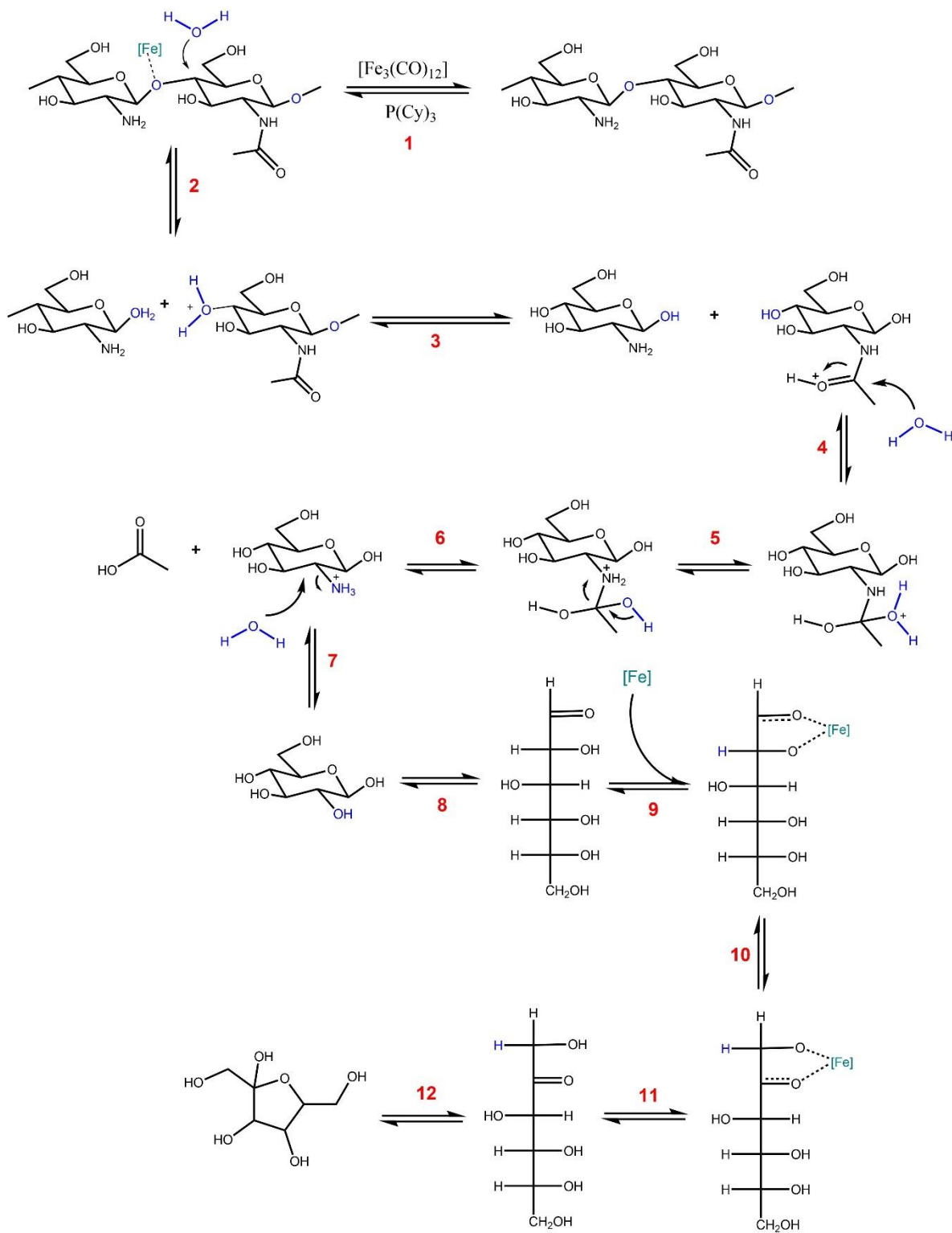
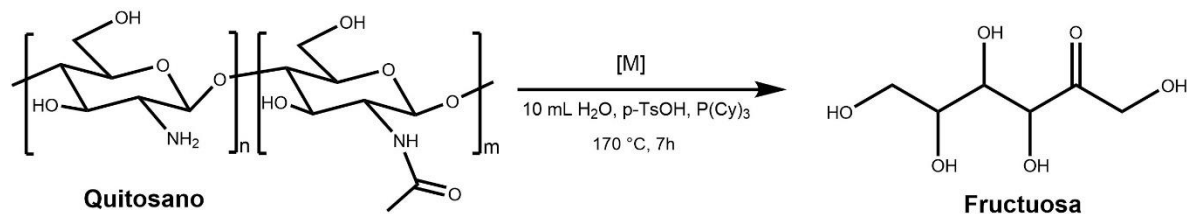


Figura 28. Mecanismo propuesto.

5.2. Reactividad con otros carbonilos metálicos

Tabla 4. Reactividad de carbonilos metálicos.



*Sin hidrógeno

Entrada	Carbonilo metálico	Prueba de Molisch
1	[Fe ₃ (CO) ₁₂]	Positiva
2	[Ru ₃ (CO) ₁₂]	Positiva
3	[Mn ₂ (CO) ₁₀]	Positiva

Bajo condiciones comparativas, se realizó la reacción utilizando diversos carbonilos, al utilizar [Ru₃(CO)₁₂] como precursor catalítico dio positivo la prueba de Molisch y después de la trimetilsililación se obtuvieron 258 µg de fructuosa trimetilsililada, 41.9 µg de glucosa trimetilsililada, 28.7 µg de N-acetilglucosamina trimetilsililada, 28.2 µg de trimetilsilil arabinohexanoato, 13.3 µg de trimetilsilil ribohexanoato y 9.6 µg de glucosamina trimetilsililada (Figura 29).

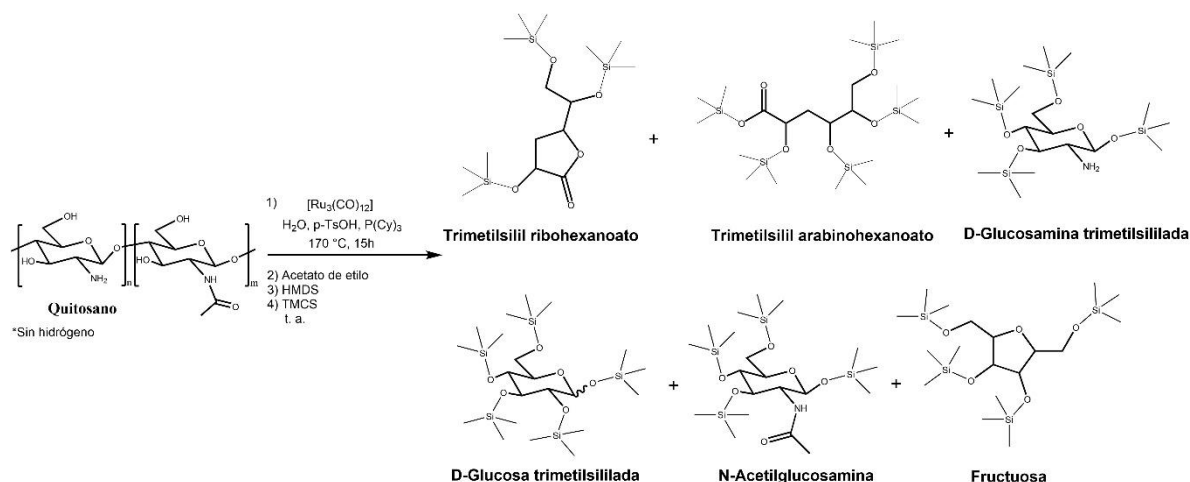


Figura 29. Productos de la hidrólisis del quitosano con [Ru₃(CO)₁₂].

El trimetilsilil arabinohexanoato y el trimetilsilil ribohexanoato son productos secundarios de la isomerización de la glucosa a fructosa, al abrirse la estructura de la piranosa y sufrir una epimerización, tal vez porque la especie activa del rutenio estabilice al enolato. La especie activa de rutenio posiblemente participa en la hidrólisis del enlace glicosídico volviendo lábil ese enlace, puede participar en la reacción de Meerwein–Ponndorf–Verley para producir fructosa y, además, es más reactivo que el hierro al obtenerse mayor cantidad de fructosa y menos selectivo al resultar en mayor cantidad de subproductos. El obtener glucosamina y *N*-acetilglucosamina es evidencia que la hidrólisis es en el enlace glicosídico 1-4.

Por otro lado, la reacción utilizando $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ como precursor catalítico dio positivo a la prueba de Molisch y después de la trimetilsililación se obtuvieron 227 μg de fructuosa trimetilsililada, 39.1 μg de glucosa trimetilsililada, 48.4 μg de trimetilsilil arabinohexanoato, 25.3 μg de trimetilsilil ribohexanoato, 13.1 μg de la galactofuranosa trimetilsililada y 9.3 μg de eritrotetrafurano trimetilsililada, Figura 30.

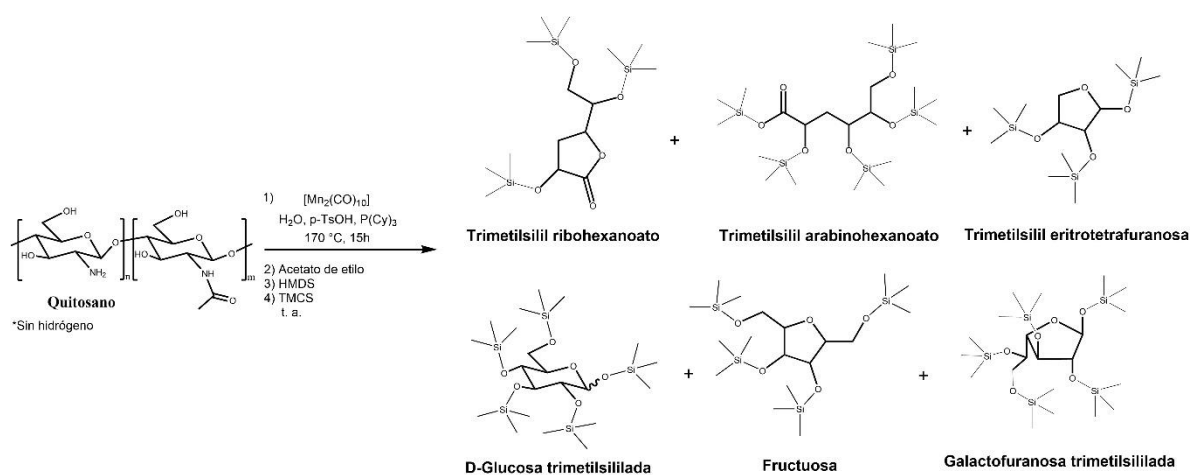


Figura 30. Productos de la hidrólisis del quitosano con $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$.

La reactividad con Mn es menor que al utilizar Ru pues no se obtienen los monómeros del quitosano y es más selectivo hacia la formación de fructosa que al usar Fe obteniéndose casi el doble con Mn que con Fe. Además, se observan 2 productos diferentes: galactofuranosa trimetilsililada y eritrotetrafurano trimetilsililada, el primero formado a partir de la estructura abierta de la glucosa y de

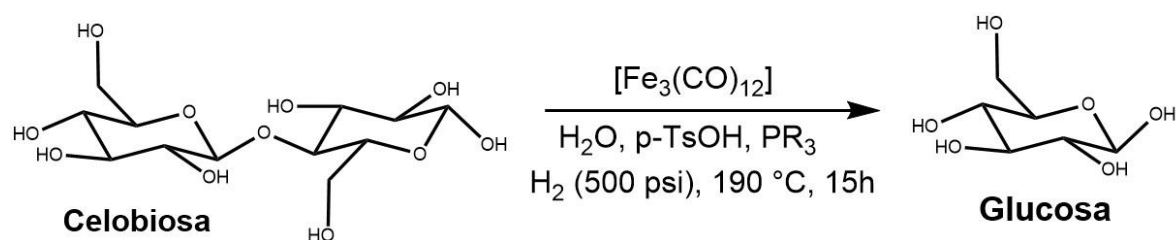
la posterior formación del hemiacetal con el hidroxilo del C4; el segundo como un producto secundario de la isomerización de glucosa a fructuosa.

5.3. Reactividad de celobiosa y del exoesqueleto del camarón con $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$

Para el caso de la celobiosa (dímero de la glucosa) se usaron las condiciones iniciales discutidas en este trabajo, esperando obtener mejores resultados, sin embargo, el anillo morado de la prueba de Molisch, al utilizar dcype como ligante, es muy tenue y no se forma por completo, Tabla 5, entrada 2. Al cambiar de ligante ya no es positiva la prueba de Molisch (entradas 1 y 3).

Al parecer el precursor de hierro no tiene una mayor reactividad al interactuar con una molécula más pequeña que el quitosano. Posiblemente, en el caso de formarse nanopartículas, estas no son estabilizadas para mantener un tamaño, forma y superficie ideal para realizar la catálisis.

Tabla 5. Reactividad de celobiosa con hierro.



Entrada	Ligante (eq.)	Prueba de Molisch
1	$\text{P}(\text{Cy})_3$	Negativa
2	dcype	Positiva
3	$\text{P}(\text{Ph})_3$	Negativa

Carga del catalizador: 10.2 % W

Adicionalmente, se decidió usar el precursor catalítico más activo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en presencia del exoesqueleto del camarón (cáscara del camarón). El producto de la reacción muestra un cambio cualitativamente importante. Sin embargo, el espectro de infrarrojo del producto de la reacción de la degradación del exoesqueleto del

camarón es muy parecido al espectro de la quitina, Figura 31, lo que indica que se degradó el polímero a otro polímero similar a la quitina. El producto es soluble en la disolución de 1.9×10^{-2} M de p-TsOH (la quitina no lo es, ni el sustrato) por lo que este producto debe tener un menor tamaño en la cadena y deben predominar las unidades de N-acetilglucosamina, es decir, el grado de desacetilación puede ser menor.

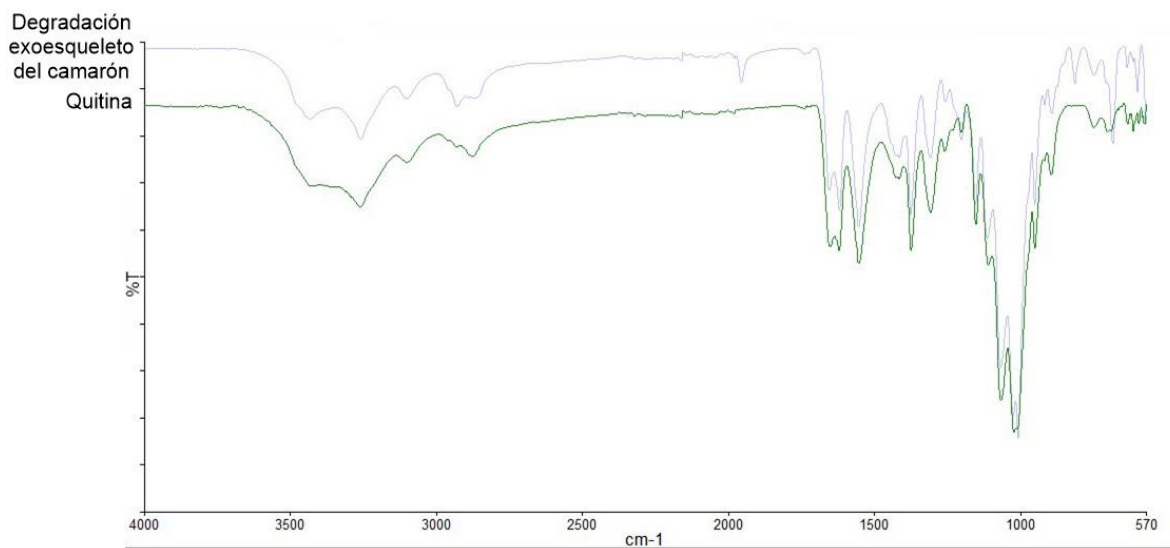


Figura 31. Comparación de espectros de infrarrojo de la quitina y del producto de la reacción de degradación del exoesqueleto del camarón.

6. Conclusiones

- 1) Se evaluó la reactividad de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ en presencia de quitosano, en medio ácido, bajo una atmósfera inerte fue posible obtener carbohidratos.
- 2) Mediante la prueba con la gota de mercurio se sabe que la naturaleza de la especie activa procede vía homogénea. Al realizar el blanco del precursor catalítico $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ se determinó que es necesario para la degradación del quitosano. El uso obligatorio del *p*-TsOH indica que la degradación del polímero sucede mediante una hidrólisis ácida.
- 3) Mediante una hidrólisis ácida se logró degradar al quitosano mediante la hidrólisis del enlace glicosídico 1-4 al obtener los monómeros, glucosamina y *N*-acetilglucosamina.
- 4) De la hidrólisis del quitosano se obtuvieron y cuantificaron los correspondientes carbohidratos: Fructuosa, glucosa, glucosamina y *N*-acetilglucosamina.
- 5) Se estudió la reactividad de otros precursores metálicos en presencia de quitosano, teniéndose mayor reactividad, pero menor selectividad en el caso de rutenio y manganeso y obteniéndose: Fructuosa, glucosa, glucosamina y *N*-acetilglucosamina, arabinohexanoato, ribohexanoato, galactofuranosa y eritrotetrafurano.

7. Sección experimental

7.1 Consideraciones generales

A menos que se indique lo contrario, todas las manipulaciones y cada una de las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de acero de 125 mL marca Parr dentro de una caja Mbraun bajo atmósfera de Argón (Praxair, 99.998%) y en condiciones de oxígeno y humedad rigurosamente controladas (< 1 ppm).

Los disolventes grado reactivo se adquirieron en J. T. Baker, se utilizó agua desionizada y destilada. El complejo $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ se adquirió en Sigma-Aldrich, el quitosano, la celobiosa, $\text{P}(\text{Ph})_3$ (99%), $\text{P}(\text{Cy})_3$ (97%), dCype (99%), α -naftol (95%), así como los estándares de D-glucosamina (100%) y D-glucosa (96%) se adquirieron en Sigma-Aldrich, el p-TsOH fue adquirido de productos químicos Monterrey y se utilizan sin purificaciones adicionales. Estos reactivos se secan en la línea de vacío al menos 4 horas y se almacenan en la caja de guantes 24 horas antes de su uso.

El agua destilada y desionizada fue desgasificada con flujo de argón en la línea doble de vacío/argón durante 20 minutos y almacenado en recipiente cerrado en la caja de guantes con al menos 24 horas antes de su uso.

7.2. Equipos

El análisis de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas, fue realizado utilizando un sistema Agilent 5975C, equipado con una columna capilar de 30 m DB-5MS (0.25 mm de diámetro interno). Para el análisis de las reacciones de la degradación del quitosano se utilizó un método con un calentamiento inicial de la columna de 60 °C por 2 minutos, posteriormente un calentamiento de esta con una rapidez de 15.7 °C/min hasta llegar a 250 °C, en 12.1 minutos, se mantuvo la temperatura de 250 °C durante 14 minutos. Las conversiones se determinaron por la integración de los picos del cromatograma. Los crudos de reacción se centrifugaron por 10 minutos, se decantaron, se tomó 1 μL de la fase acuosa y se inyectó.

El análisis de la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier se realizó con el instrumento PerkinElmer FT-IR Spectrometer Frontier con el módulo ATR y utilizando el software Spectrum IR, Versión de la aplicación: 10.6.2.1159, aplicando 16 scans y una presión máxima del 50 %. Al obtener el espectro se aplicaba la corrección de línea base.

7.3. Procedimiento general de la reacción de quitosano con $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$

La reacción se llevó a cabo en un reactor Parr de 125 mL de acero inoxidable, el cual se cargó en una caja de guantes con 53.5 mg de quitosano, 32.2 mg de ácido p-toluensulfónico (1.9×10^{-4} mol), 5.5 mg del precursor de nanopartículas (1.1×10^{-5} mol), y 3 Eq. De fosfina respecto al dodecacarbonihierro (3.3×10^{-5} mol) en 10 mL de agua. Fuera de la caja de guantes se presurizó el reactor con hidrógeno gas a 500 psi a temperatura ambiente, después el reactor fue colocado en un baño de aceite a $10\text{ }^\circ\text{C}$ más de la temperatura utilizada durante las horas correspondientes de acuerdo a la optimización. Al término de la reacción, se enfrió el reactor y se despresurizó; La mezcla de reacción fue colocada en un tubo de ensayo y en una centrífuga durante 10 min a 5000 ciclos por minuto. Se decantó, y a la disolución obtenida se le realizó la prueba de Molisch.

El procedimiento experimental con el uso de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ es el mismo exceptuando que el precursor catalítico es $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ para una reacción y $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ para otra.

7.4. Procedimiento general para la derivatización de glucosa, glucosamina y celobiosa

En un vial se pesa 10 mg del monosacárido o disacárido, se agrega 1 mL de piridina, se agita para disolver, 0.2 mL de HMDS (1.5×10^{-3} mol), 0.1 mL de TMCS (8.5×10^{-4} mol) y se cierra el vial. Fuera de la caja de guantes se agita cinco minutos a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se pasó a través de una columna de celita para filtrar. Se decantó, se tomó 1 μL y se inyectó en el equipo de GC-MS.

7.5. Procedimiento general para la derivatización del p-TsOH

En un vial se pesa 10 mg de p-TsOH (8.656×10^{-5} mol), se agrega 1 mL de piridina, se agita hasta disolver, 0.2 mL de HMDS (1.5×10^{-3} mol), 0.1 mL de TMCS (8.5×10^{-4} mol) y se cierra el vial. Fuera de la caja de guantes se agita cinco minutos a temperatura ambiente. La mezcla de reacción fue colocada en una centrífuga durante 10 min a 5000 ciclos por minuto. Se decantó, se tomó 1 μ L de la fase acuosa y se inyectó en el equipo de GC-MS.

7.6. Procedimiento general para la derivatización del producto de la reacción con el quitosano

Una vez finalizada la reacción de la degradación del quitosano, se coloca toda la mezcla de reacción en un tubo de ensayo y este en la centrífuga. La fase acuosa se transfiere en un matraz Schlenk y se evapora el agua en la línea doble de vacío/argón, el sólido café resultante se deja secando al vacío. Dentro de la caja de guantes se agrega 4 mL de piridina, se agita para disolver, 0.4 mL de HMDS (3×10^{-3} mol), 0.2 mL de TMCS (1.7×10^{-3} mol) y se cierra el vial. Fuera de la caja de guantes se agita cinco minutos a temperatura ambiente y abierto a la atmósfera. Se pasa a través de una columna de celita, se toma 1 μ L de la fase acuosa y se inyecta al cromatógrafo de gases. Los cromatogramas se comparan con los estándares y con lo reportado en la literatura.³⁴⁻³⁶

7.7. Reacción de celobiosa con $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$

La reacción se llevó a cabo en un reactor Parr de 100 mL de acero inoxidable, el cual se cargó en una caja de guantes con 53,5 mg de celobiosa (1.5×10^{-4} mol), 5.5 mg del precursor de nanopartículas (1.1×10^{-5} mol), 32.2 mg de ácido p-toluensulfónico (1.9×10^{-4} mol) y 3 Eq. De fosfina respecto al dodecacarboniltrihierro (3.3×10^{-5} mol) en 10 mL de agua. Fuera de la caja de guantes se presurizó el reactor con hidrógeno gas a 500 psi a temperatura ambiente, después el reactor fue colocado en un baño de aceite a 190 °C durante 15 horas. Al término de la reacción, se enfrió y se despresurizó; las condiciones de reacción fueron adaptadas de

experimentos óptimos reportados, los cuales fueron obtenidos con celulosa como sustrato. La mezcla de reacción fue colocada en una centrífuga durante 10 min a 5000 ciclos por minuto. Se decantó, y a la disolución se le realizó la prueba de Molisch.

7.8. Reacción con el exoesqueleto de camarón con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$

Se adquirió cerca de 200 g de camarón de la marisquería “Happy Fish” ubicada en Victoria 26, Colonia Copilco el Bajo, Alcaldía Coyoacán, Código postal 04340, Ciudad de México, México; al cual se le retiró toda la cáscara y se lavó y talló con abundante agua hasta quitarle la mayor cantidad posible de carne (color anaranjado). Se guardó en una estufa a 120 °C durante 24 horas y se molió en un mortero hasta obtener un polvo color crema. Fue almacenado en la caja de guantes con al menos 24 horas antes de su uso.

La reacción se llevó a cabo en un reactor Parr de 100 mL de acero inoxidable, el cual se cargó en una caja de guantes con 53.5 mg de cáscara de camarón, el precursor de nanopartículas (1.1×10^{-5} mol), ácido p-toluensulfónico (1.9×10^{-4} mol) y 3 Eq. De fosfina respecto al dodecacarboniltrirutenio (3.3×10^{-5} mol) en 10 mL de agua. Fuera de la caja de guantes se presurizó el reactor con hidrógeno gas a 500 psi a temperatura ambiente, después el reactor fue colocado en un baño de aceite a 190 °C durante 15 horas. Al término de la reacción, se enfrió y se despresurizó. La mezcla de reacción fue colocada en una centrífuga durante 10 min a 5000 ciclos por minuto. Se decantó, y a la disolución se le realizó la prueba de Molisch.

7.9. Análisis de Infrarojo de la reacción de cáscara de camarón con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$

Una vez finalizada la reacción de la degradación de la cáscara del camarón, se coloca toda la mezcla de reacción en un tubo de ensayo y este en la centrífuga. La fase acuosa se transfiere en un matraz Schlenk y se evapora el agua en la línea doble de vacío/argón, el sólido resultante se deja secando al vacío. EL sólido se coloca donde pasa el haz y se ejerció una presión de 50 y 16 scans en el modo ATR.

7.10. Prueba de Molisch

Se prepara una disolución de alfa naftol al 5 % en etanol (Reactivo de Molisch). Se agrega una alícuota de 2 mL de la disolución que contiene azúcar en un tubo de ensayo, después se adicionan tres gotas del reactivo de Molisch y enseguida 2 mL de H₂SO₄ concentrado, la prueba es positiva si en la disolución se nota una interfaz (anillo) de color morado (cuando la concentración de carbohidratos es muy alta el anillo es de color rojo), mientras que la prueba es negativa cuando la interfaz es verde.

7.11. Prueba de homogeneidad con Hg (0)

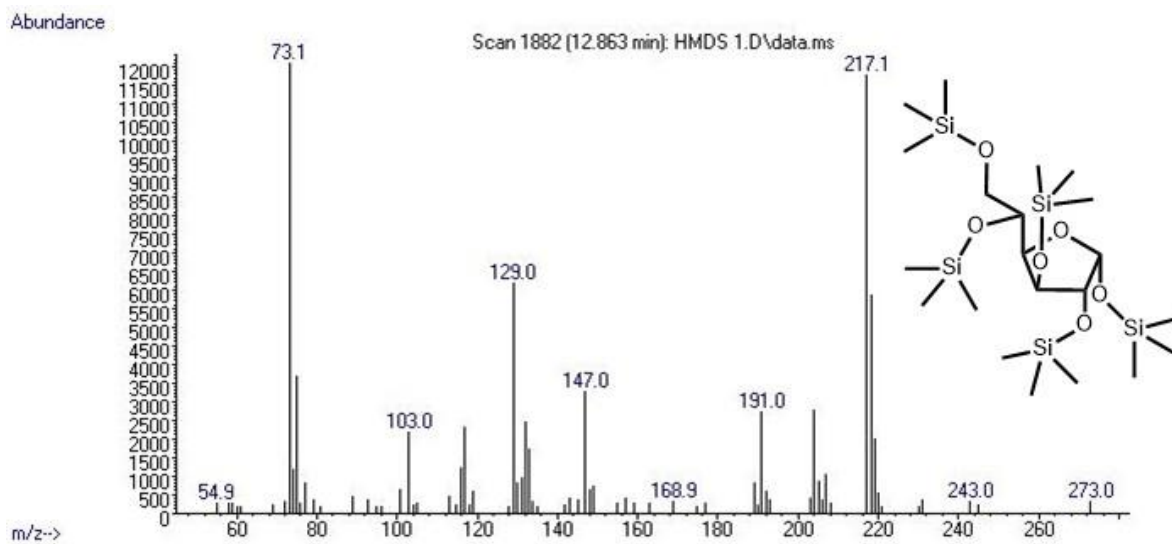
El experimento se realizó como se mencionó anteriormente, con la única diferencia de la adición de una gota de mercurio a la mezcla inicial de la reacción,³⁷ una vez terminado el tiempo de reacción, la mezcla fue filtrada, teniendo cuidado de recuperar los residuos de mercurio y desecharlos en el lugar adecuado.

8. Referencias

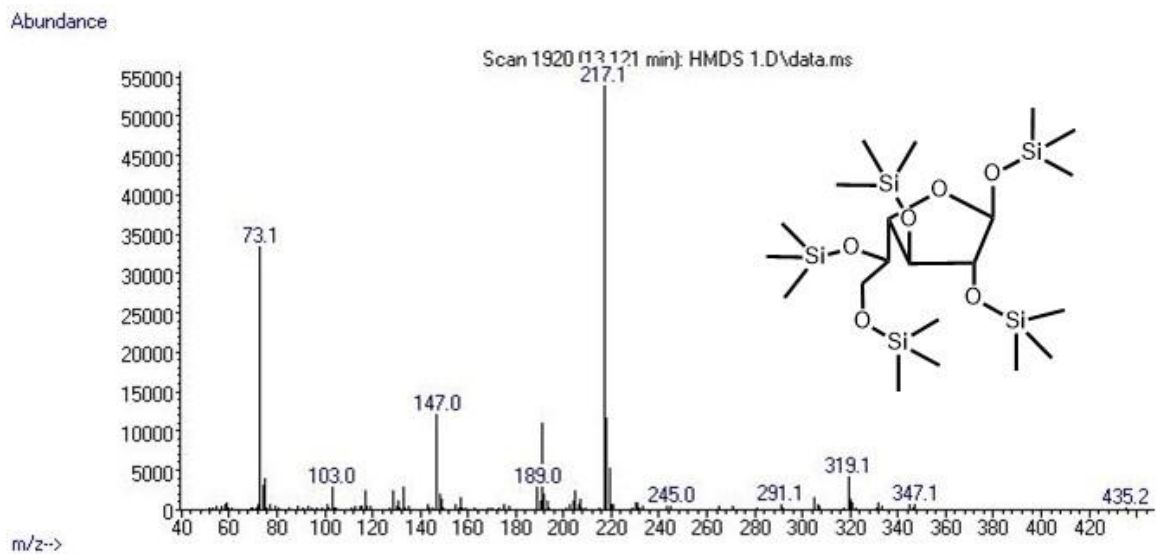
- [1] Paula Yurkanis Bruice, Organic Chemistry, Person Education, 7 edition, U.S.A. 2014, pag 1017-1052.
- [2] G.P. Moss, P.A.S. Smith and D. Tavernier, PAC, 1995, 67, 1307-1375.
- [3] John McMurry, Química Orgánica, CENGAGE Learning, 7ª edición, México, 2008, pag 963-1007.
- [4] Francis A. Carey, Química Orgánica, McGraw Hill, 6ª edición, México, 2006, pag 1063-1070.
- [5] Jonathan Clayden, Nick Greeves, Stuart Warren, Organic Chemistry, Oxford University Press, 2 edition, U.S.A. 2012, pag 801-805 y 1142-1154.
- [6] L. G. Wade Jr., Química Orgánica, Vol. 2, Person Education, 7ª edición, México, 2011, pag 1097-1152.
- [7] Stephen J. Angyal, Glycoscience, Springer, Berlin, 2001, Chapter 1, pag 1-14.
- [8] Shigeo Suzuki and Nobuzo Tsumura, JARQ. 1972, 6, 4, 245-248.
- [9] Tianfu Wang, Justin A. Glasper, Brent H. Shanks, Appl. Catal., A, 2015, 498, 214–221.
- [10] Yuriy Romn-Leshkov, Manuel Moliner, Jay A. Labinger, and Mark E. Davis. Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 8954 –8957.
- [11] Shuo Zhao, Xianghai Guo, Peng Bai, Lingjuan Iv, Asian J. Chem., 2014, 26, 15, 4537-4542.
- [12] S. Saravanamurugan, M. Paniagua, J.A. Melero and A. Riisager, J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 5246.
- [13] Fougier, J. H. J. Biol. Chem. 1931. 92, 345-352.
- [14] R.T. Morrison, R. N. Boyd, Organic Chemistry, Prentice Hall, 6 edition, India, 2002, pag 1185-1131.

- [15] Barbara Bellich, Ilenia D'Agostino, Sabrina Semeraro, Amelia Gamini; Attilio Cesàro, *Mar. Drugs* 2016, 14, 99.
- [16] Janek Weißpflog, David Vehlow, Martin Müller, Benjamin Kohn, Ulrich Scheler, Susanne Boye, Simona Schwarz, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2021, 171, 242–261.
- [17] Majeti N., Kumar R. *React Funct Polym*, 2000, 46:1–27.
- [18] Kittur F., Vishu-Kumar A., Tharanathan R., *Carbohydr Res*, 2003, 338, 1283-1290.
- [19] Xun Y.; Heidi M. *Carbohydr. Polym.* 2012, 87, 1774– 1778.
- [20] Tian, F.; Liu, Y.; Hu, K.; Zhao, B. *Carbohydr. Polym.*, 2004, 57, 31–37.
- [21] K. M. Varum, M. H. Ottoy y O. Smidsrod, *Carbohydr. Polym.* 2001, 46, 89-98.
- [22] Qiao, Y.; Chen, S.; Liu, Y.; Sun, H.; Ji, S.; Shi, J.; Pedersend, C.; Wang, Y.; Hou, X. *Carbohydr. Polym.* 2015, 133, 163–170.
- [23] Maria M., Adam P., *Polimery*, 2002, 47, 509-516.
- [24] Mohammad Taghi Taghizadeh, Reza Abdollahi *Ultrasonics Sonochemistry*, 2011, 149–157.
- [25] Jacobo Vázquez Santiago, *Reactividad de [Ru₃(CO)₁₂] con quitosano. Tesis para optar por el título de químico. UNAM. Facultad de Química. 2018.*
- [26] Zahoor H. Farooqi, Robina Begum, Khalida Naseem, Weitai Wu; Ahmad Irfan *Catal. Rev.* 2020, 1-70.
- [27] Eric Guibal, Thierry Vincent, Ricardo Navarro, *J Mater Sci*, 2014, 49, 5505–5518.
- [28] Elham Mohammadi, Hiua Daraei, Saeed Dehestani Athar, Shiva Zandi, Afshin Maleki, *J. Adv. Environ. Health. Res.* 2019, 7, 106-112.
- [29] Giulio Farinelli, Andrea Di Luca, Ville R.I. Kaila, Mark J. MacLachlan, Alberto Tiraferri. *J. Hazard. Mater*, 2020.

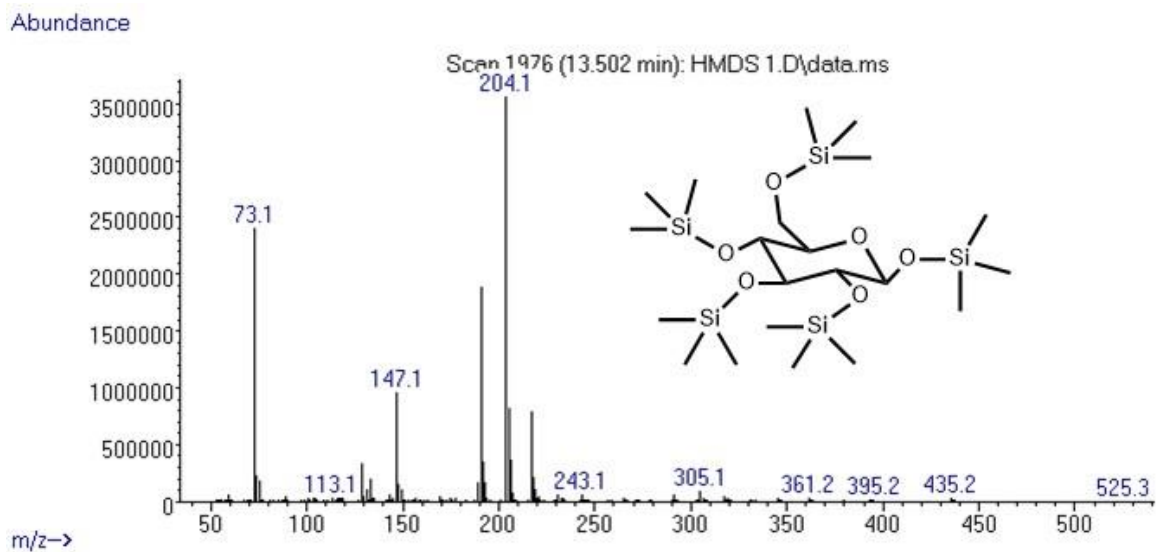
- [30] Janek Weißpflog, David Vehlow, Martin Müller, Benjamin Kohn, Ulrich Scheler, Susanne Boye, Simona Schwarz, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2021, 171, 242–261.
- [31] C. C. Sweeley, R. Bentley, M. Makita, and W. W. Wells, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2497 (1963).
- [32] Nava Shpaisman, E.R. Bauminger, Shlomo Margel, *J. Alloys Compd.* 2008, 454, 89–96.
- [33] N. V. Dolgopyatova, V. Yu. Novikov, I. N. Konovalova; N. M. Putintsev; *Russ. J. Appl. Chem.*, 2013, 86, 7, 986–991.
- [34] David J. Harvey, Paul Vouros, *Mass Spectrom. Rev.*, 2020, 39, 105–211.
- [35] Patricia M. Medeiros, Bernd R.T. Simoneit. *J. Chromatogr. A*, 2007, 1141, 271–278.
- [36] D. C. DeJongh; T. Radford, J. D. Hribar, S. Hanessian; M. Bieber, G. Dawson, and C. C. Sweeley, *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 7 1728-1740.
- [37] Crabtree, R. *Chem. Rev.* 2012, 112, 1536–1554.



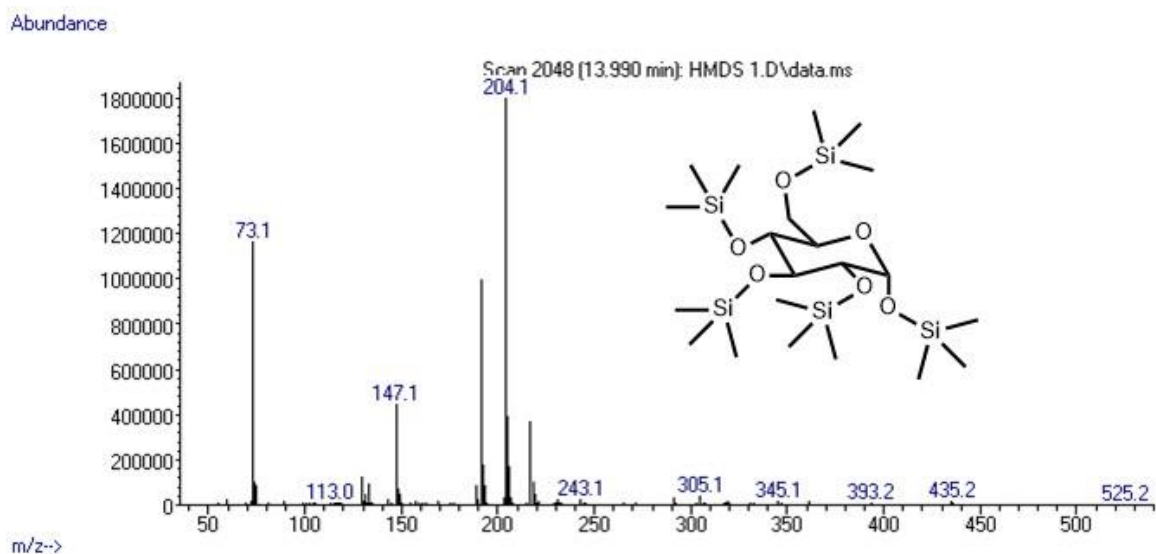
Gráfica 2. Espectro de masas de la α -D-glucofuranosa trimetilsililada (r.t. 12.86 min).



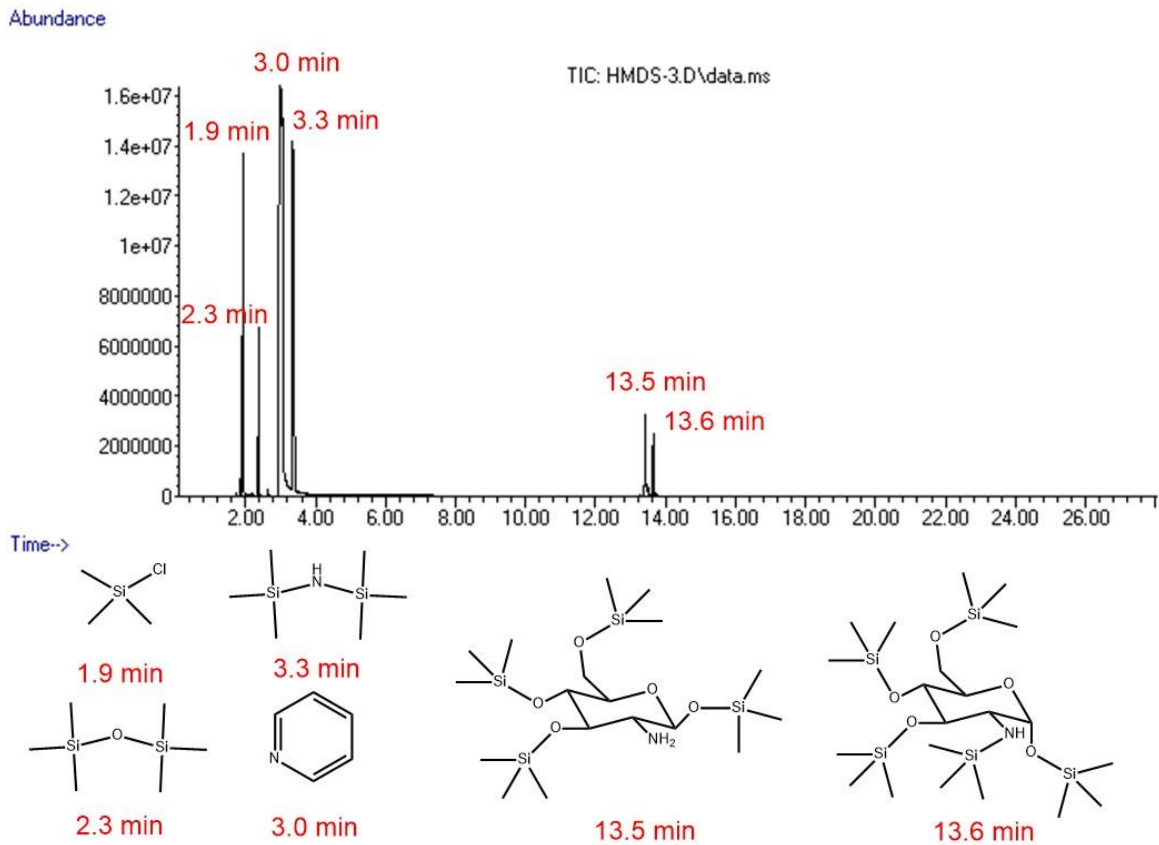
Gráfica 3. Espectro de masas de la β -D-galactofuranosa trimetilsililada (r.t. 13.12 min).



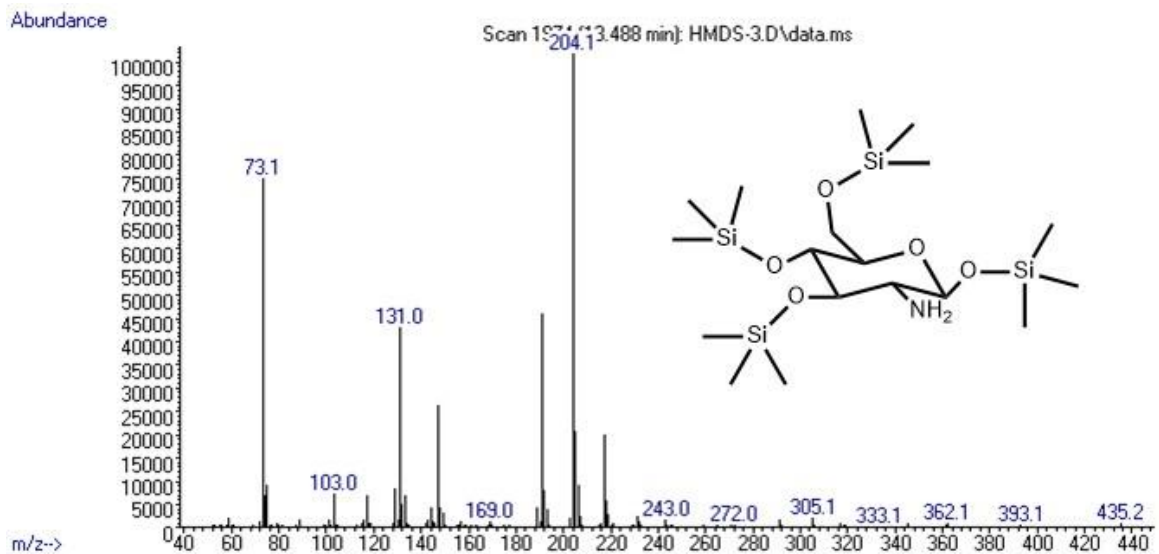
Gráfica 4. Espectro de masas de la β -glucosa trimetilsililada (r.t. 13.50 min).



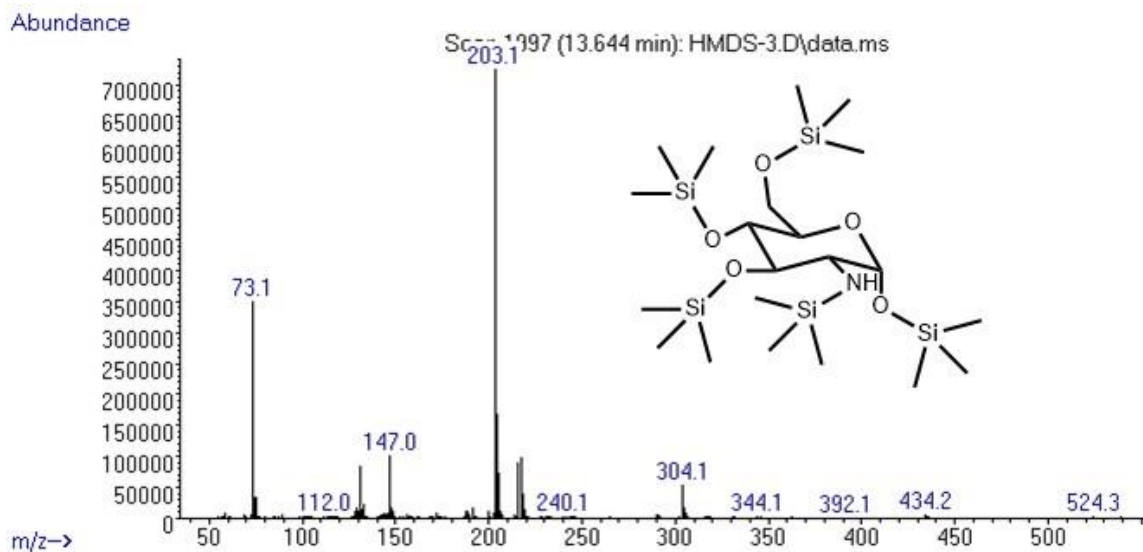
Gráfica 5. Espectro de masas de la α -glucosa trimetilsililada (r.t. 13.99 min).



Gráfica 6. Cromatograma de glucosamina trimetilsililada.

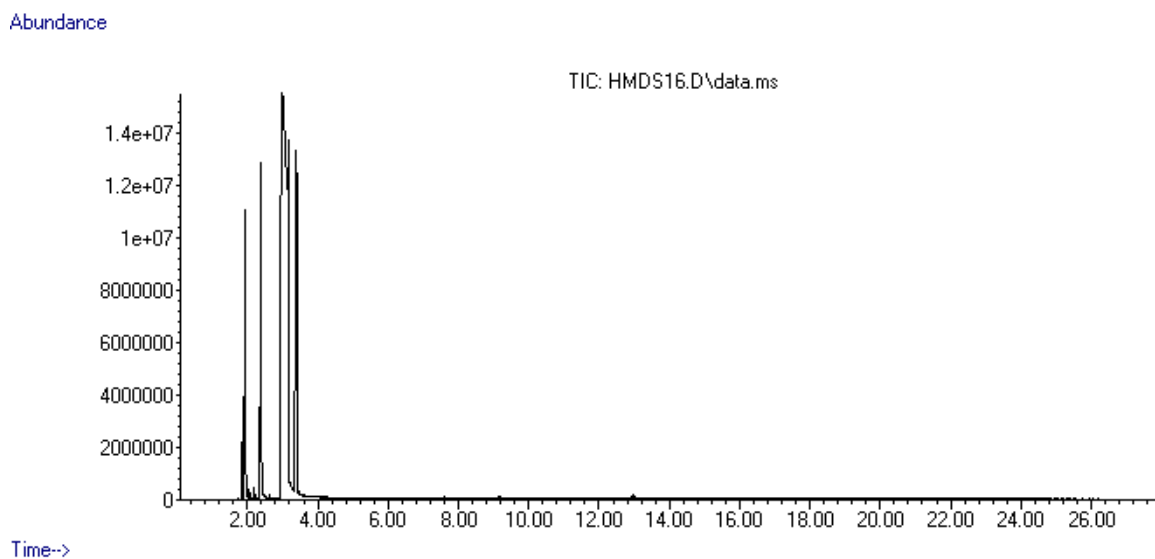


Gráfica 7. Espectro de masas de la glucosamina trimetilsililada (r.t. 13.48 min).

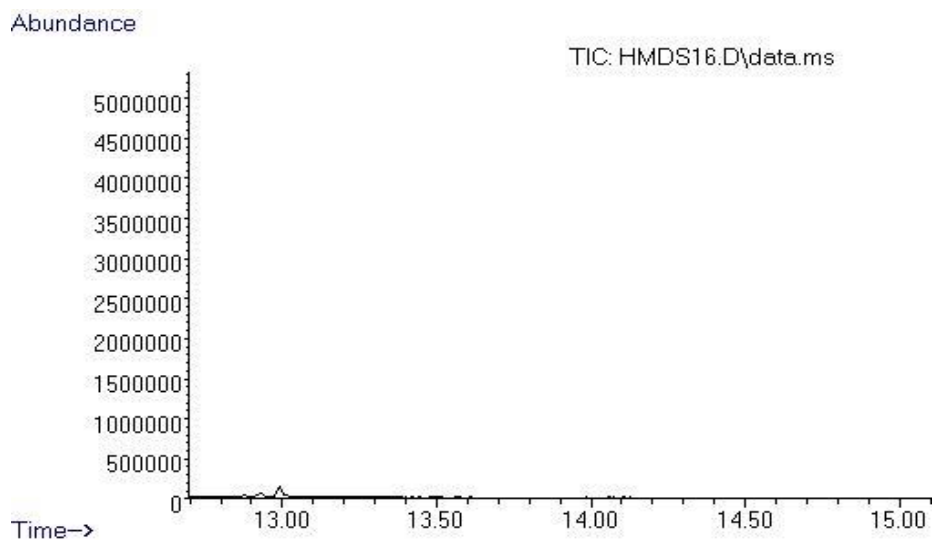


Gráfica 8. Espectro de masas de la glucosamina per-trimetilsilada (r.t. 13.64 min).

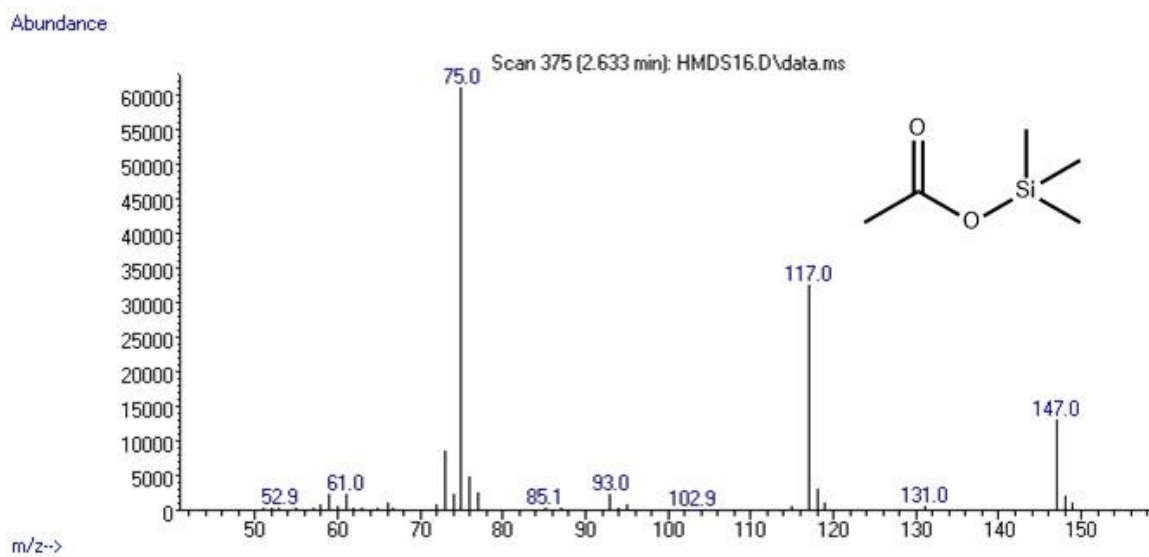
9.1.1. Hierro



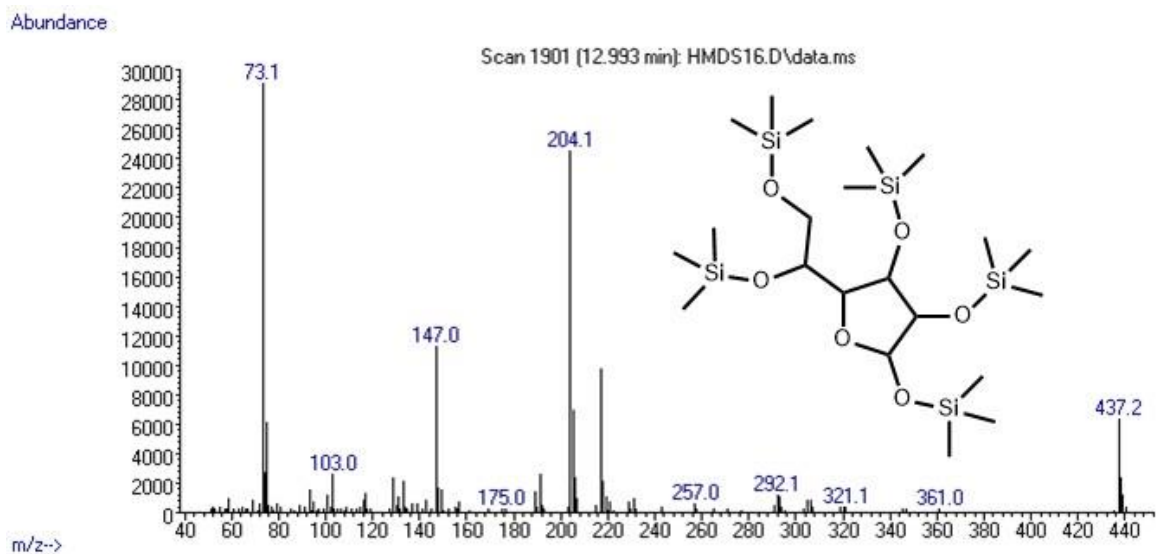
Gráfica 9. Cromatograma de la degradación del quitosano a 15 h.



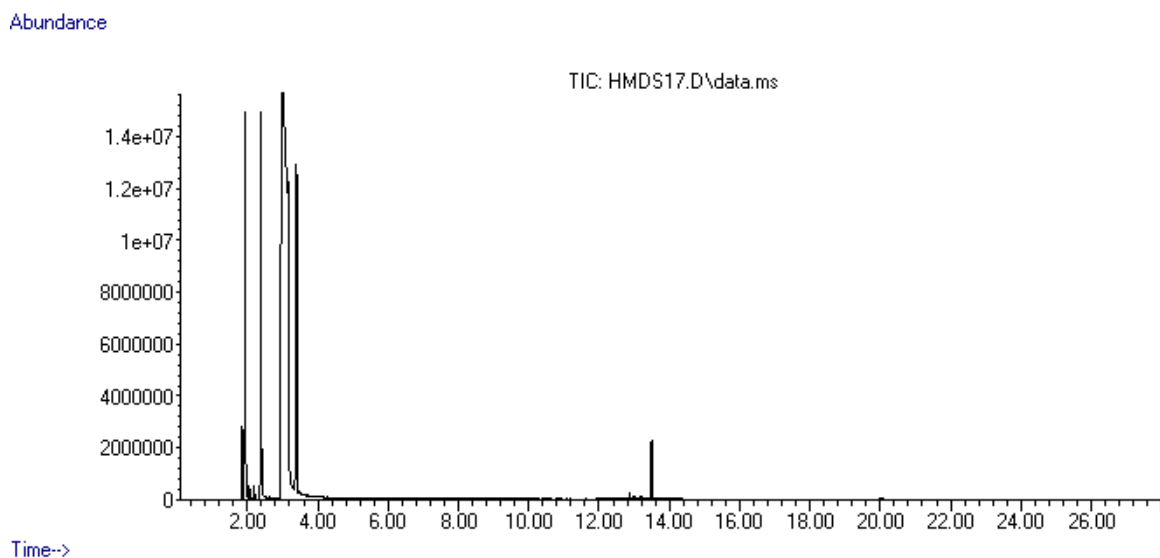
Gráfica 10. Acercamiento de cromatograma de la degradación del quitosano a 15 h.



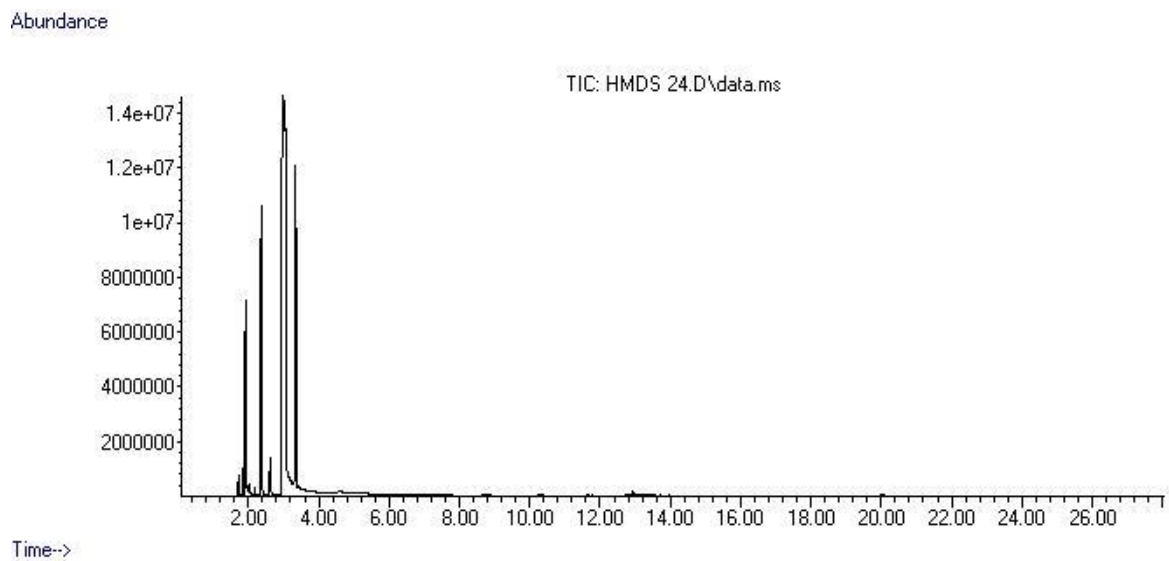
Gráfica 11. Espectro de masas del trimetilsilil acetato (r.t. 2.63 min).



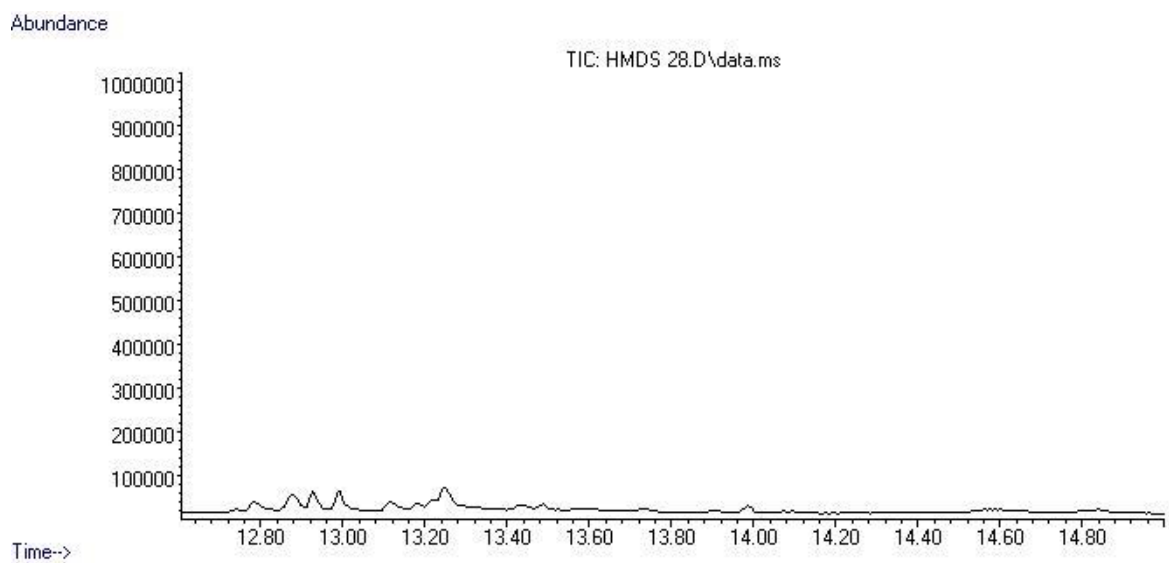
Gráfica 12. Espectro de masas de la fructosa trimetilsililada (r.t. 12.99 min).



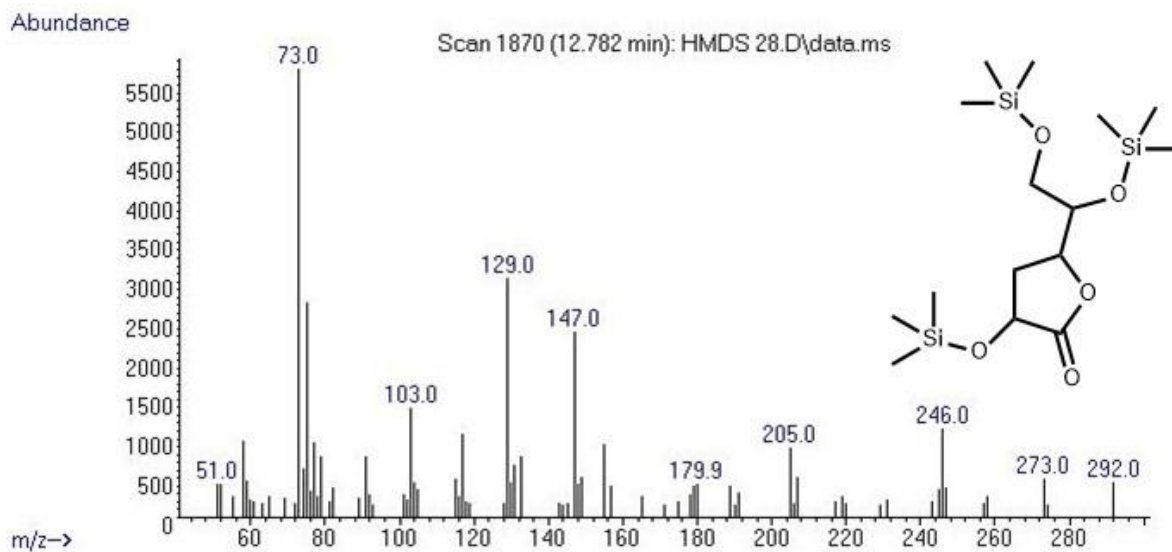
Gráfica 13. Cromatograma de la degradación del quitosano a 15 h (con estándar).



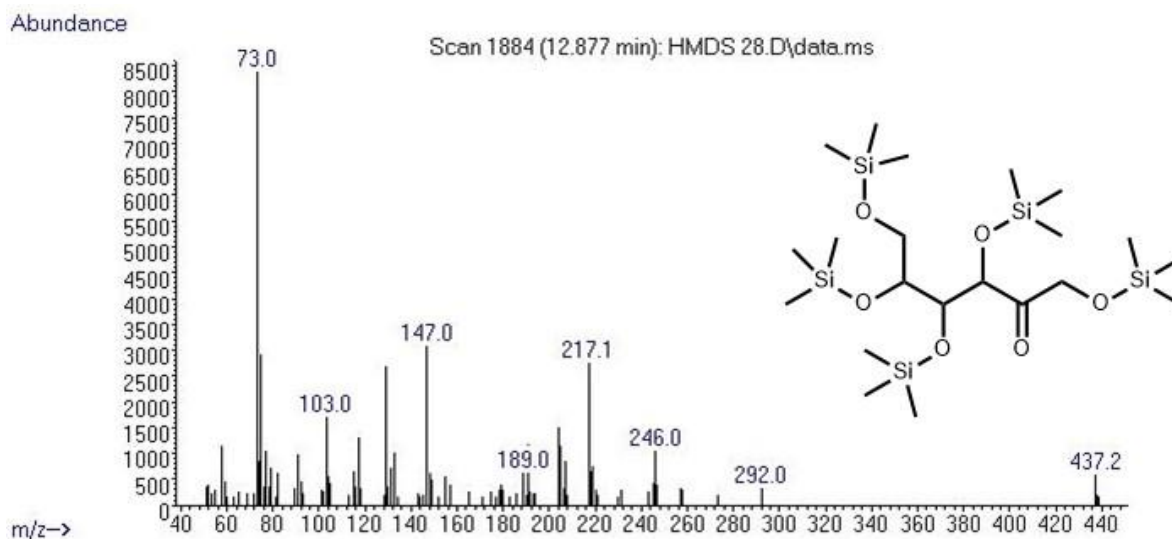
Gráfica 14. Cromatograma de la degradación del quitosano a 7 h



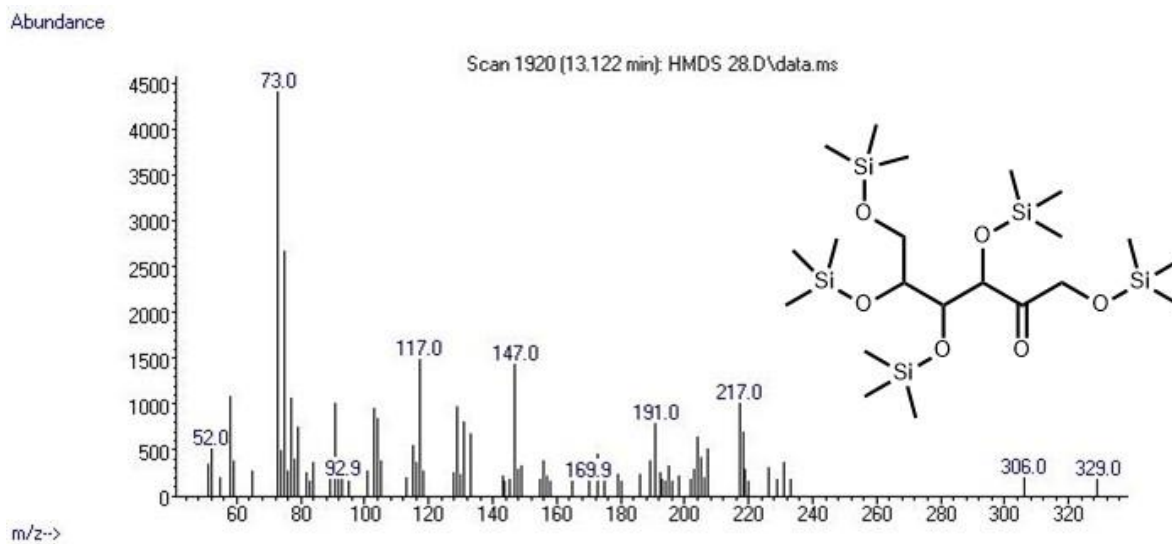
Gráfica 15. Acercamiento del cromatograma de la degradación del quitosano a 7 h



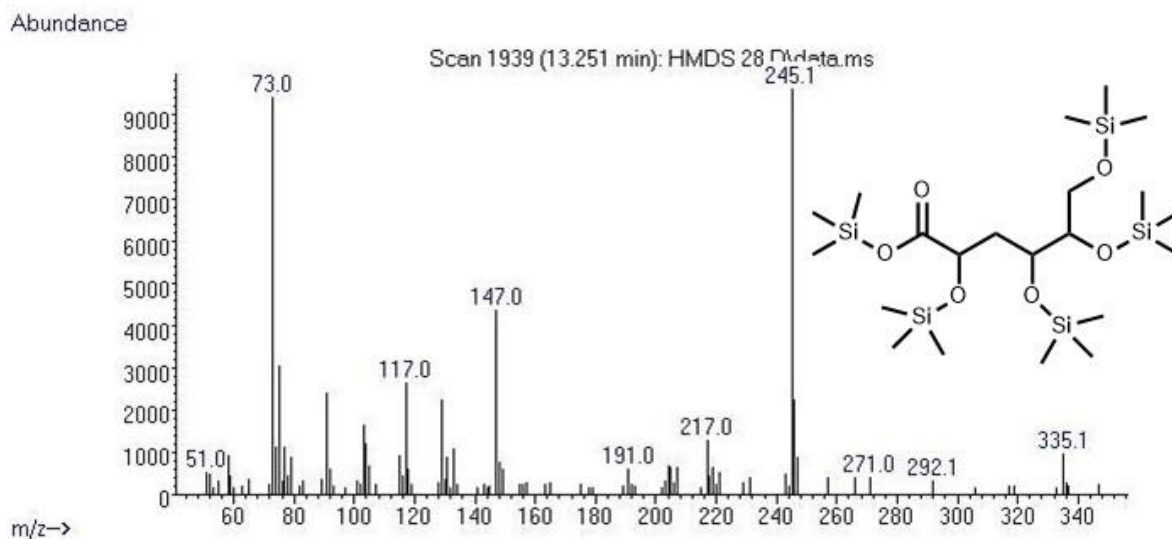
Gráfica 16. Cromatograma del ácido ribohexanoico trimetilsililado (r.t. 12.78 min).



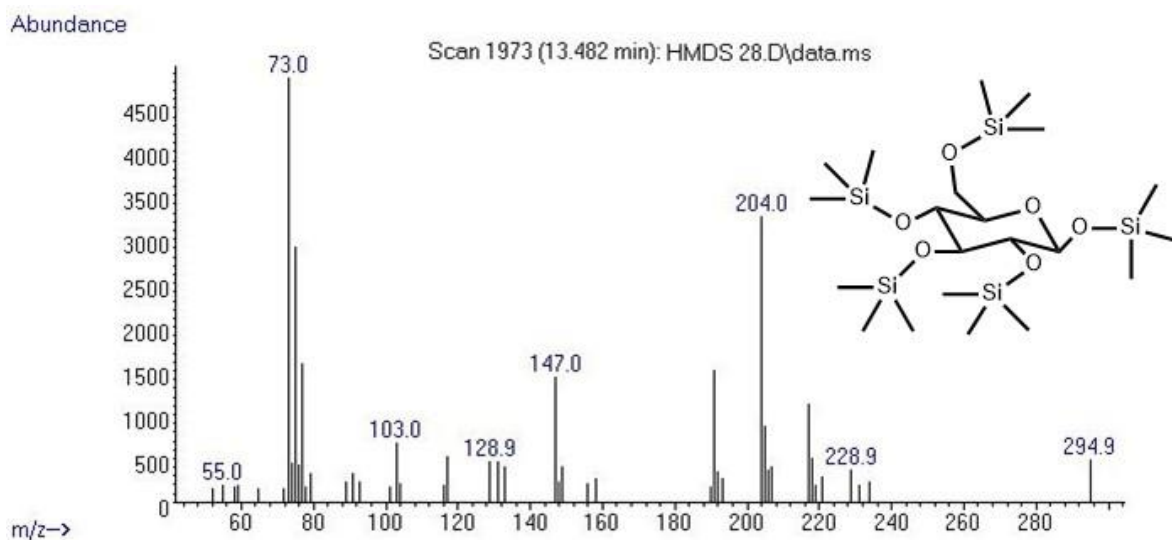
Gráfica 17. Espectro de masas de la fructosa trimetilsililada (r.t. 12.87 min).



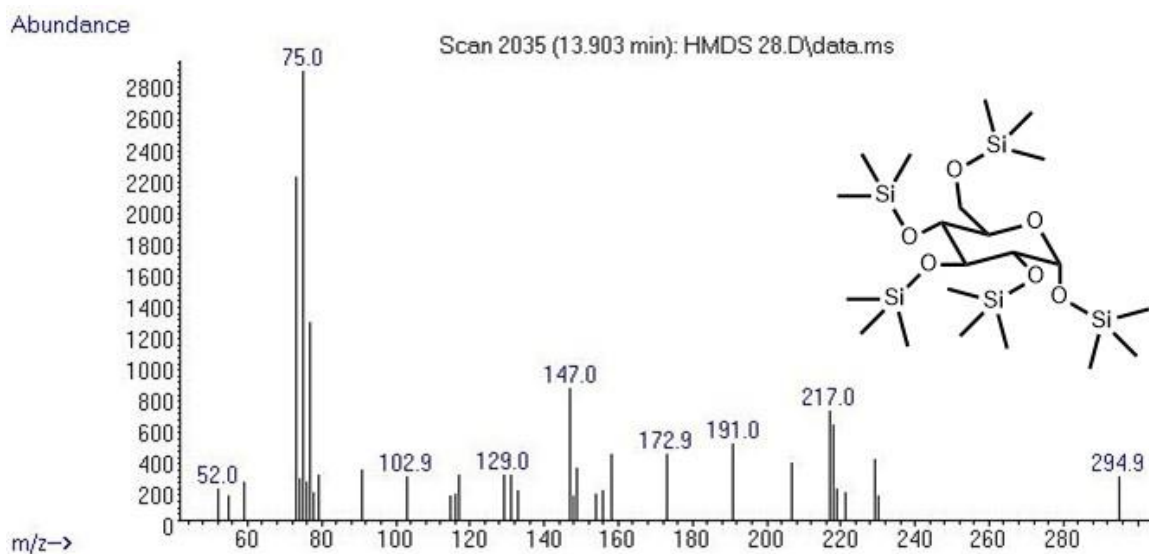
Gráfica 18. Espectro de masas de la degradación del quitosano a 7h (r.t. 13.12 min).



Gráfica 19. Espectro de masas del Trimetilsilil arabinohexanoato (r.t. 13.25 min).

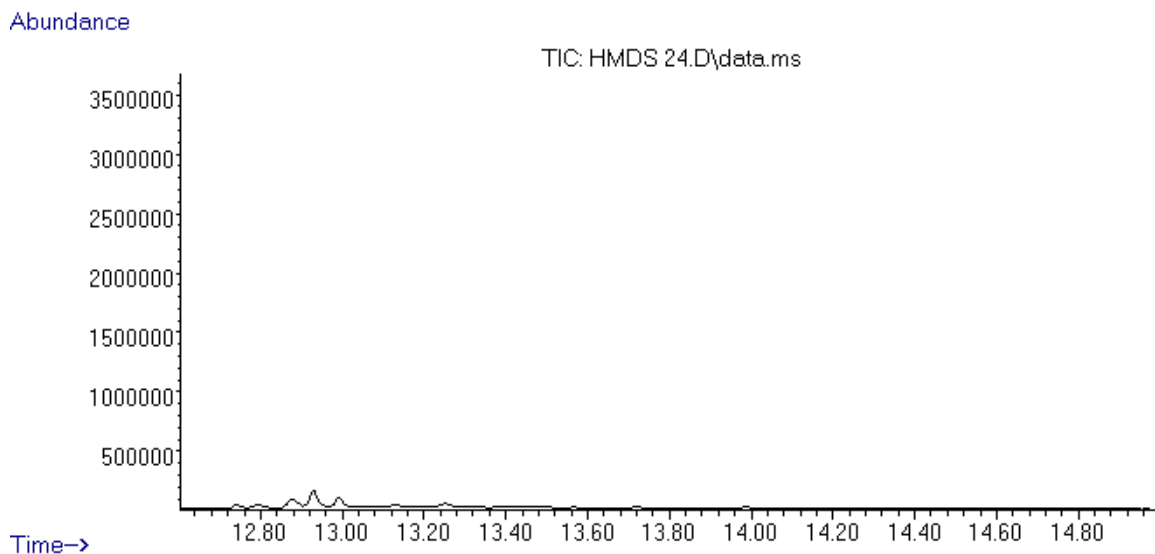


Gráfica 20. Espectro de masas de la glucosa trimetilsililada (r.t. 13.48)

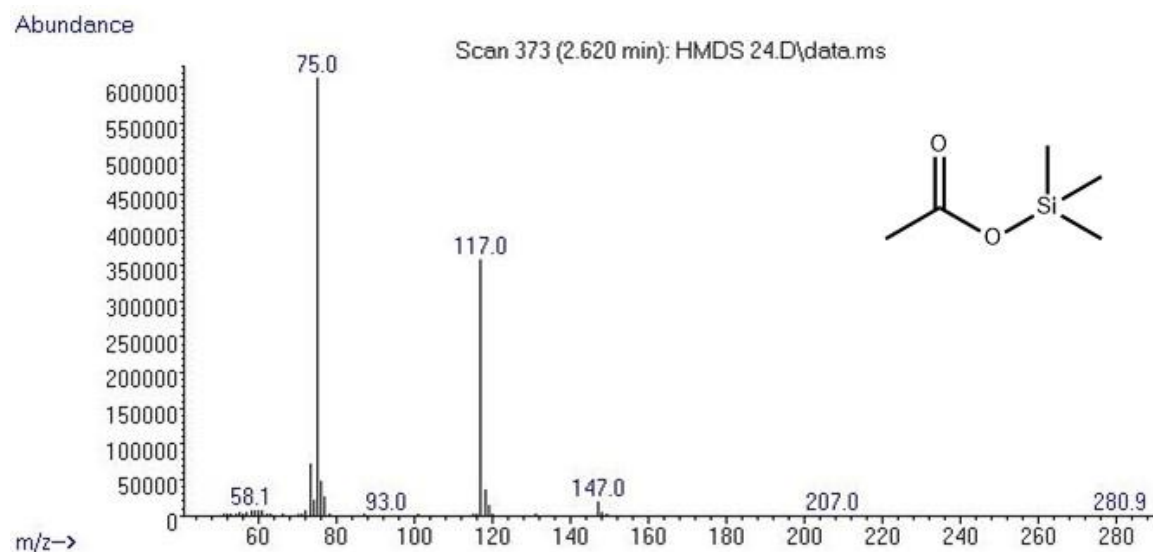


Gráfica 21. Espectro de masas de la degradación de la glucosa trimetilsililada (r.t. 13.9 min).

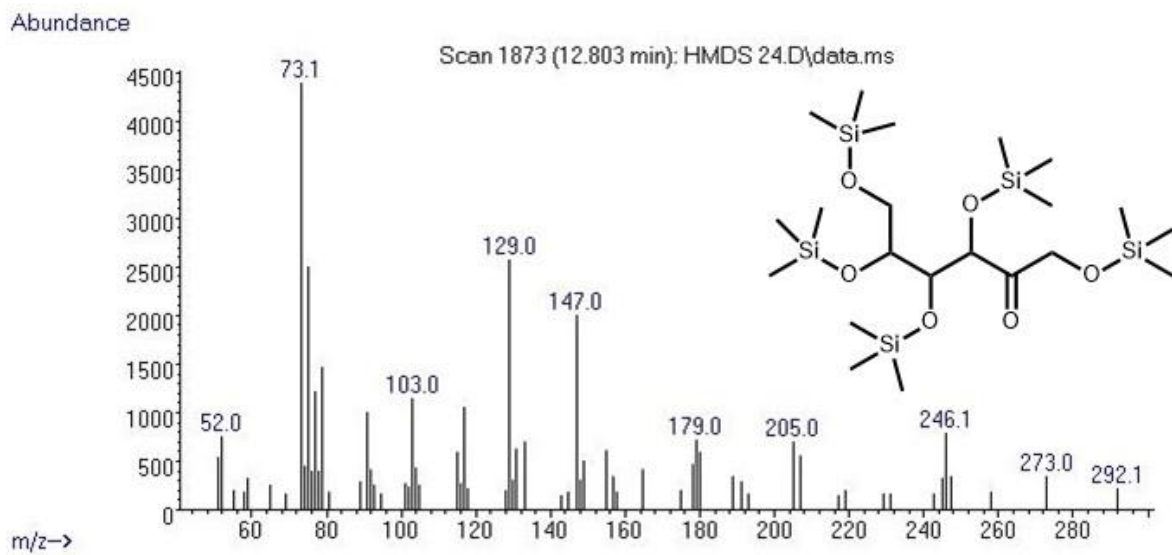
9.1.2. Rutenio



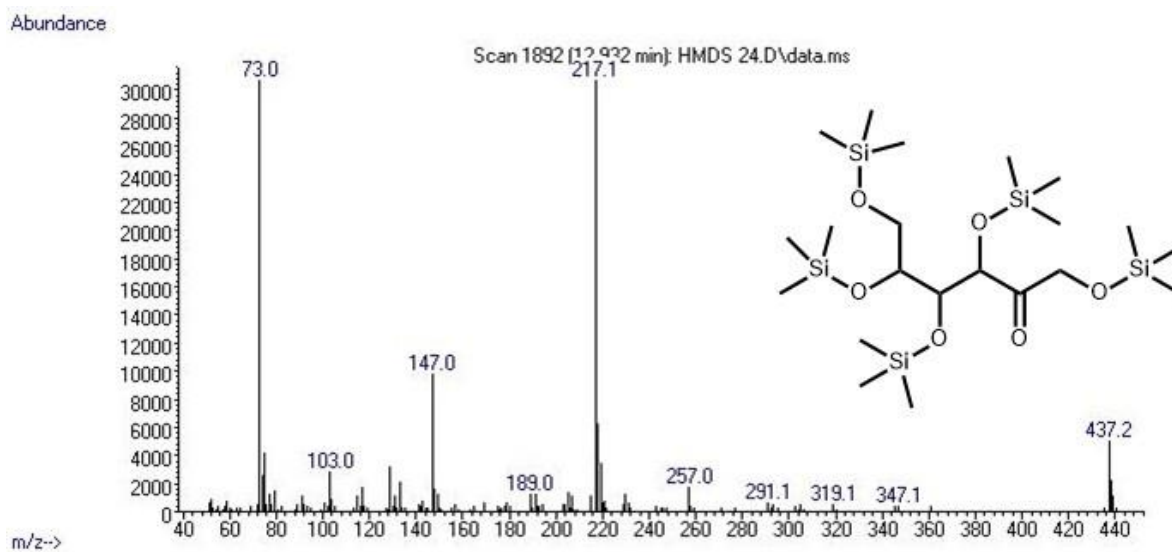
Gráfica 22. Ampliación del cromatograma de la degradación del quitosano a 7h.



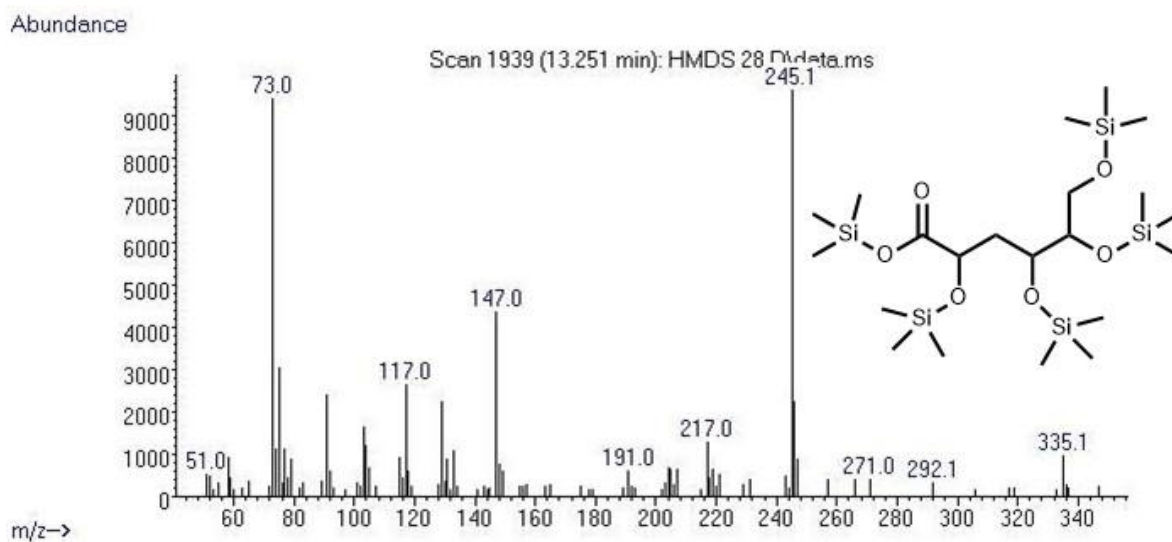
Gráfica 23. Espectro de masas del trimetilsilil acetato (r.t. 2.63 min).



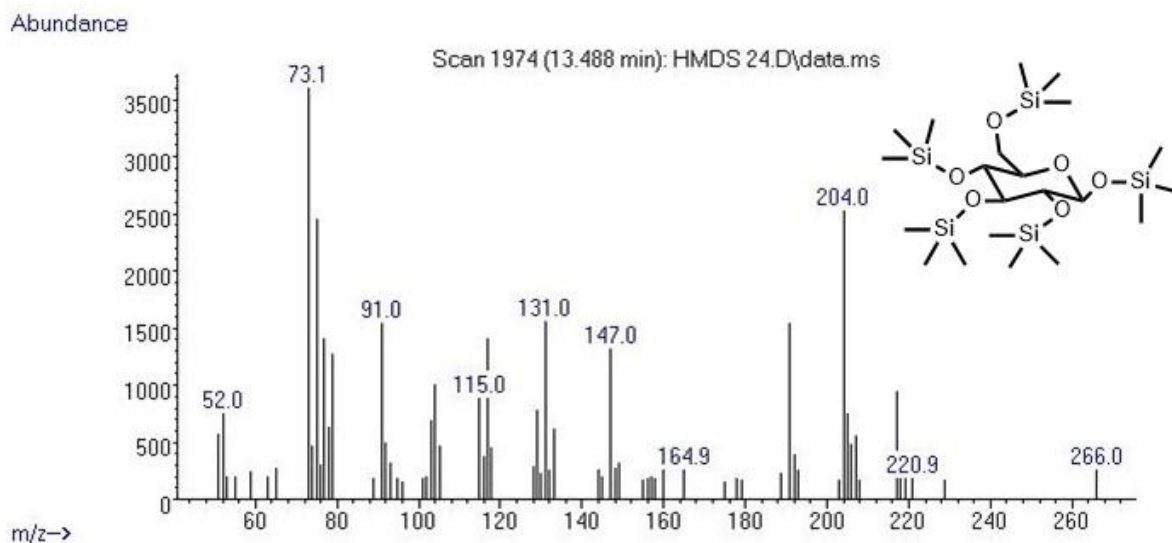
Gráfica 24. Espectro de masas de la fructosa trimetilsililada (r.t. 12.80 min).



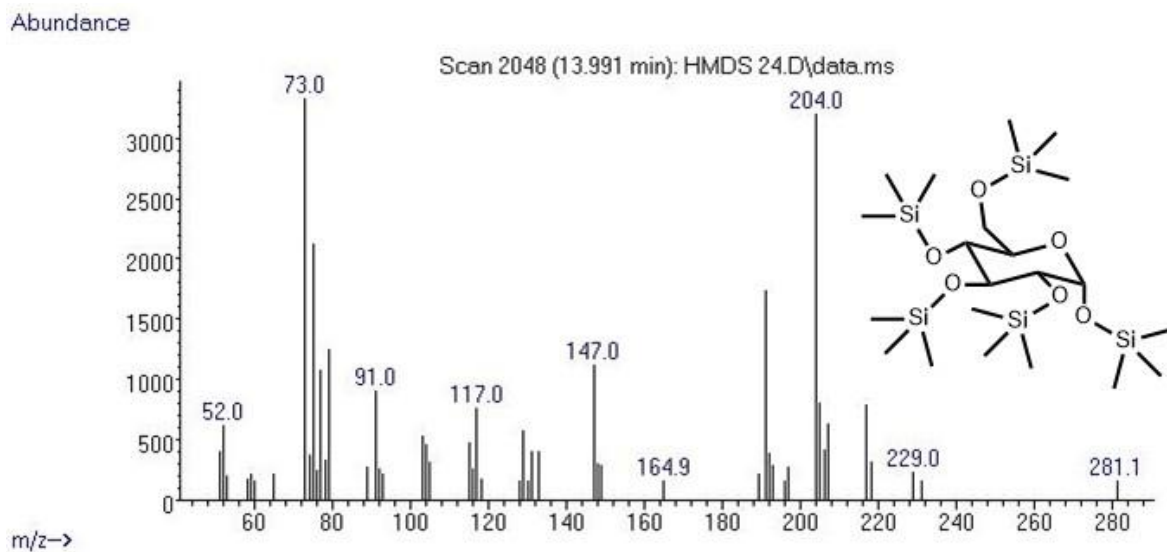
Gráfica 25. Espectro de masas de fructosa trimetilsililada (r.t. 12.99)



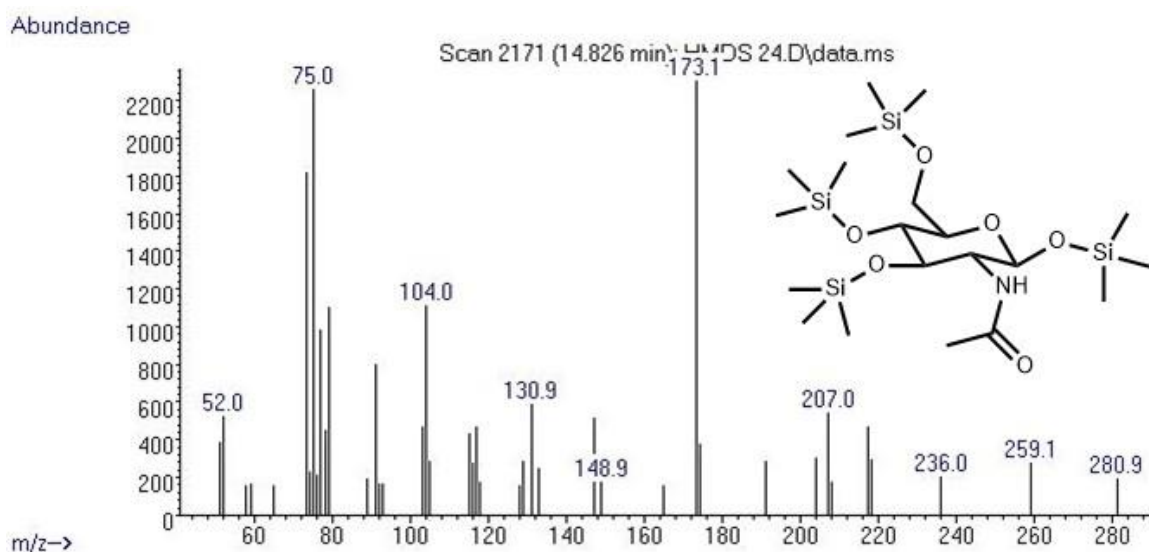
Gráfica 26. Espectro de masas del Trimetilsilil arabinohexanoato (r.t. 13.25 min)



Gráfica 27. Espectro de masas de la glucosa trimetilsililada (r.t. 13.48 min).

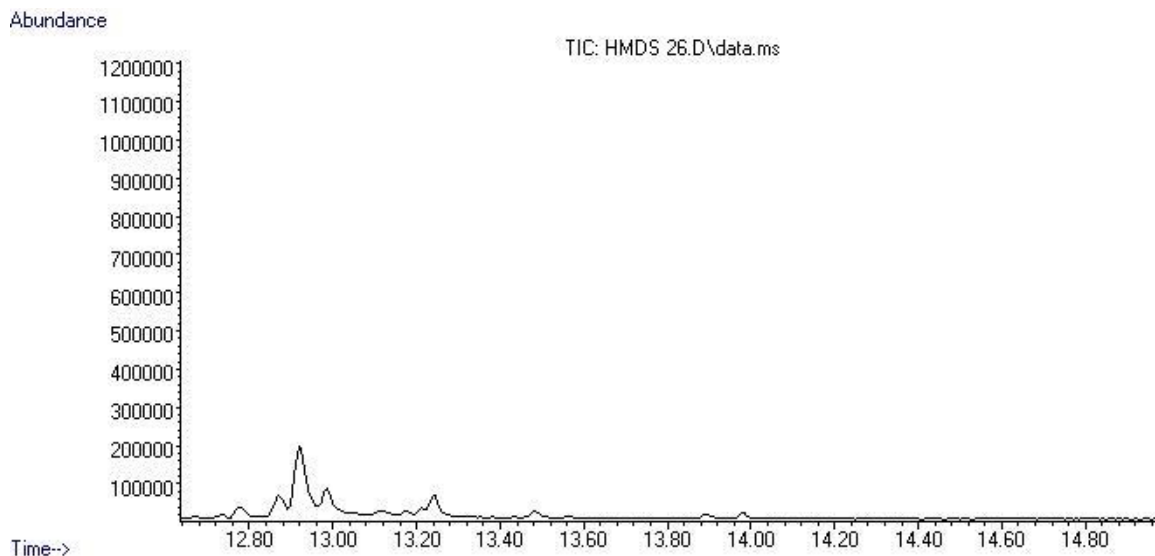


Gráfica 28. Espectro de masas de la glucosa trimetilsililada (r.t. 13.99 min).

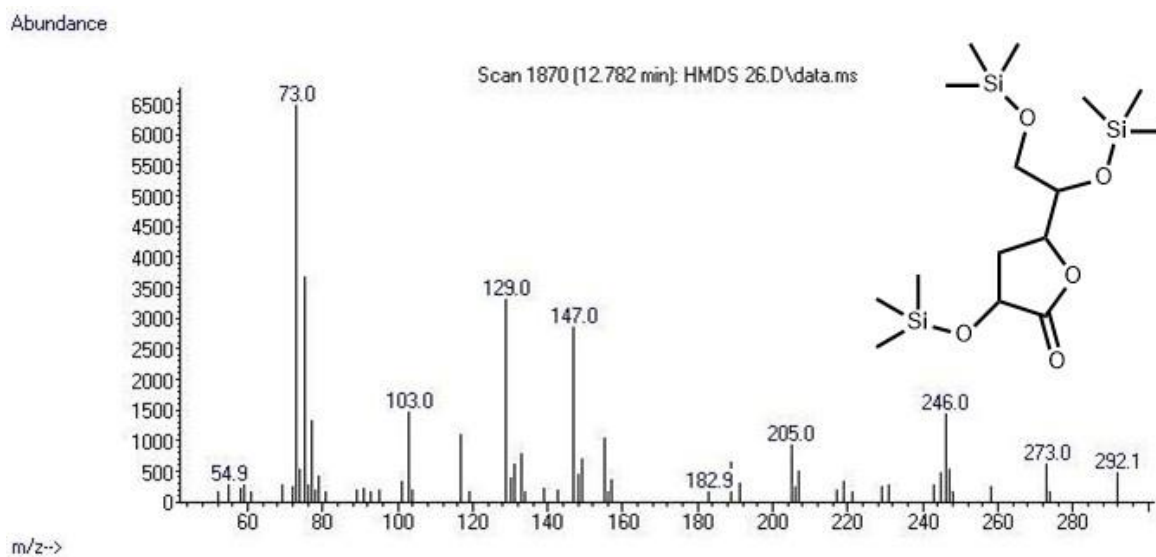


Gráfica 29. Espectro de masas de la N-acetilglucosamida trimetilsililada (r.t. 14.82 min).

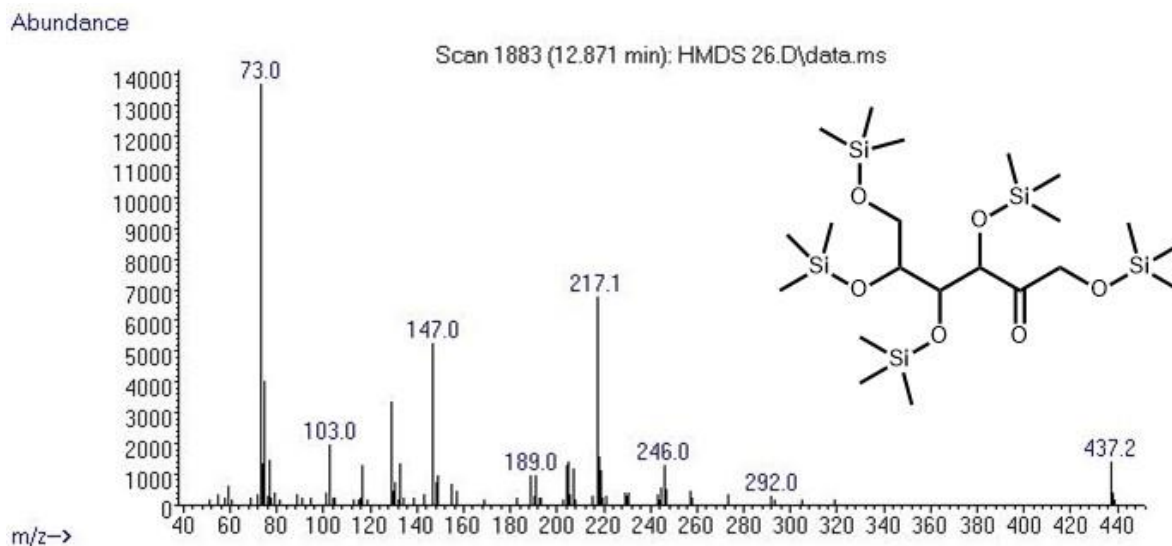
9.1.3. Manganeso



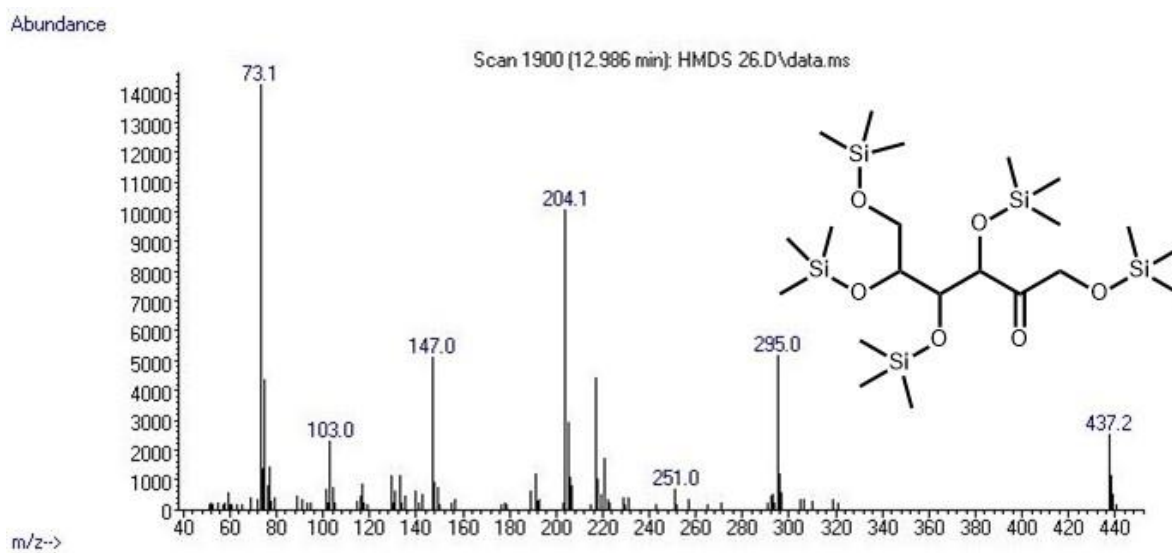
Gráfica 30. Cromatograma de la degradación del quitosano a 7h.



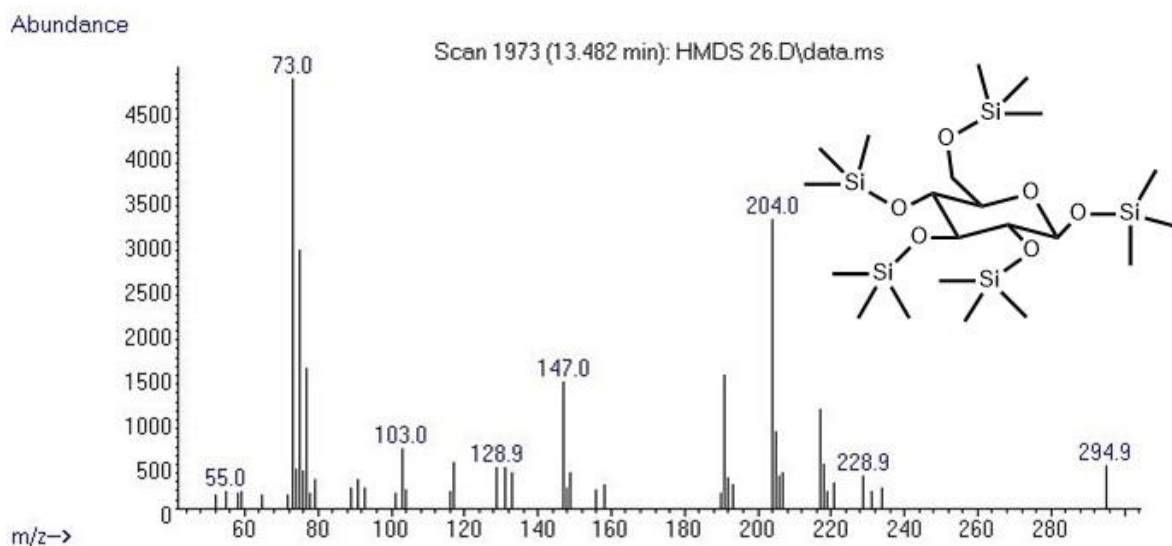
Gráfica 31. Espectro de masas del ácido ribohexanoico trimetilsililado (r.t. 12.78 min).



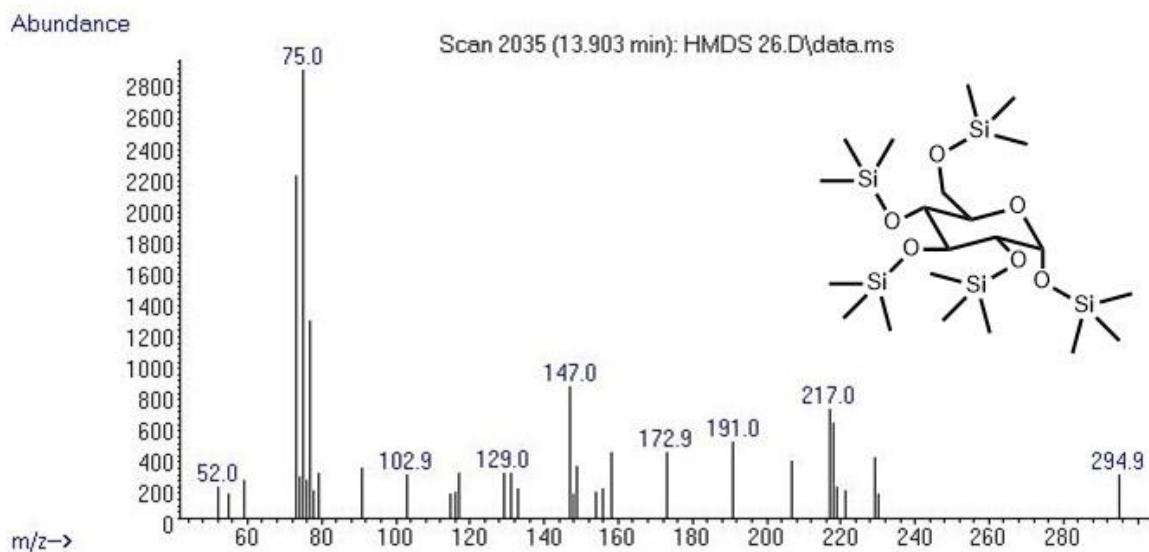
Gráfica 32. Espectro de masas de la fructosa trimetilsililada (r.t. 12.87 min).



Gráfica 33. Espectro de masas de la fructosa trimetilsililada (r.t. 12.99 min).



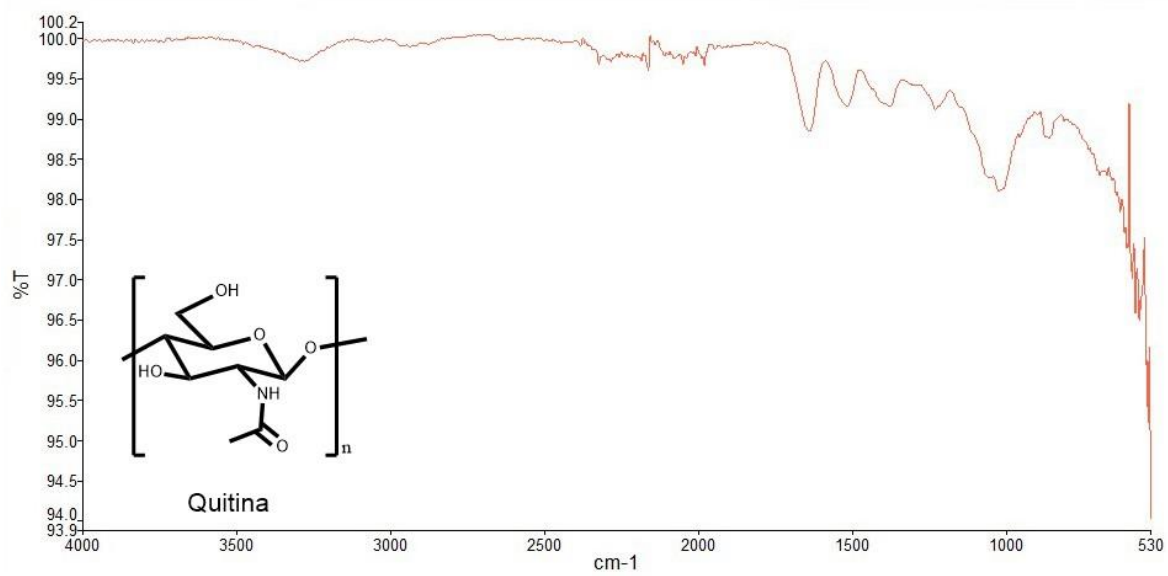
Gráfica 34. Espectro de masas de la glucosa trimetilsililada (r.t. 13.48 min).



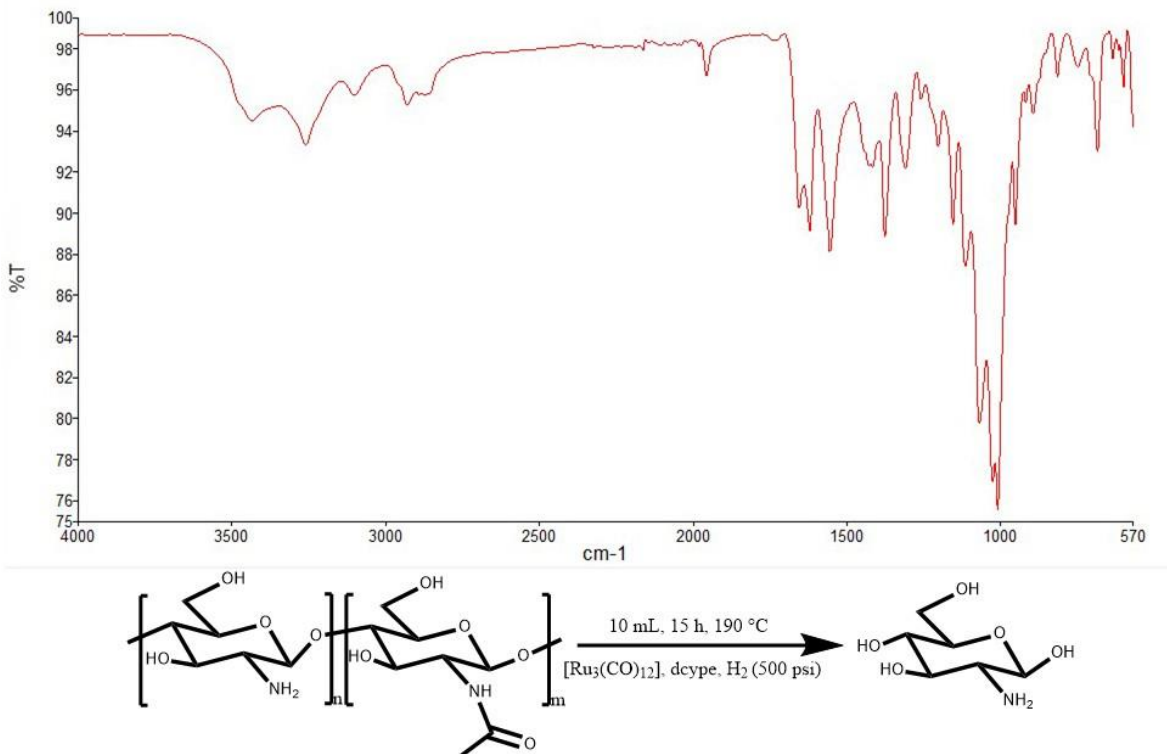
Gráfica 35. Espectro de masas de la glucosa trimetilsililada (r.t. 13.9 min).

9.2. Anexo 2

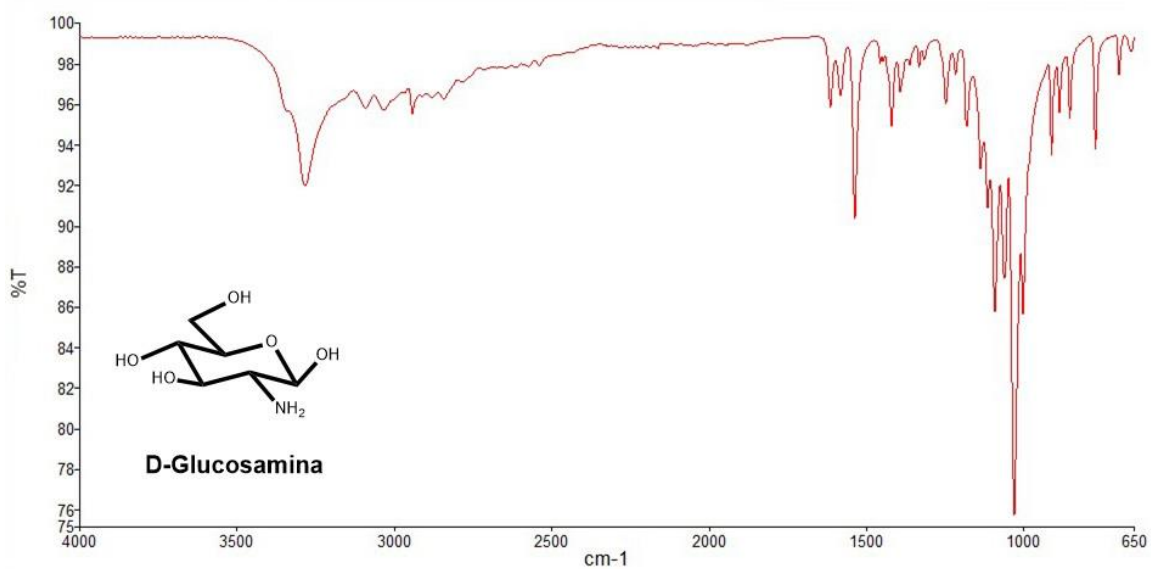
Espectros de Infrarrojo



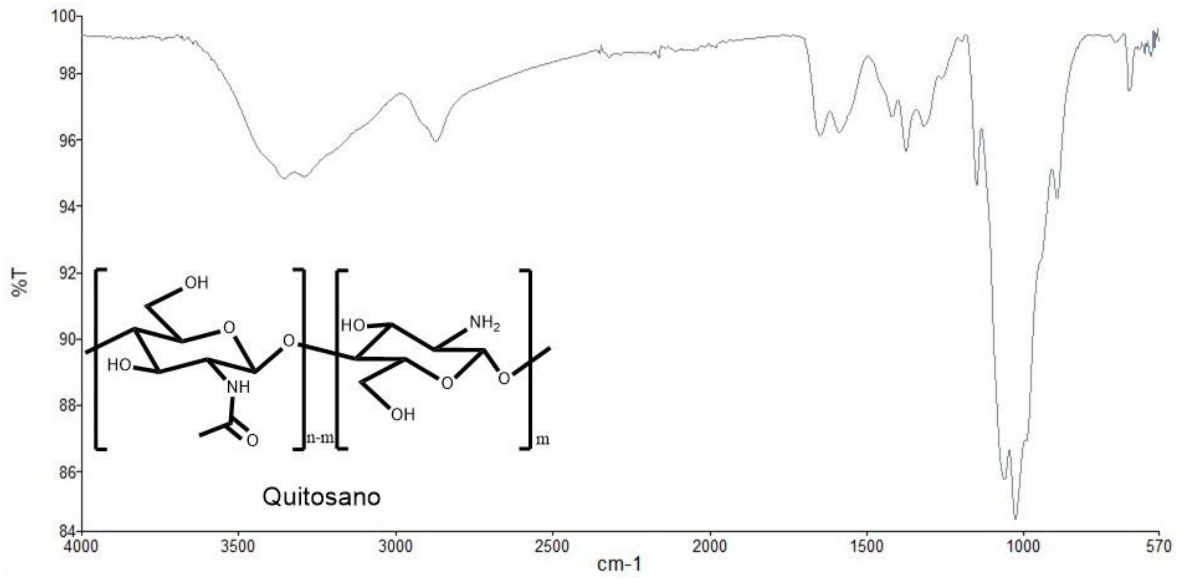
Gráfica 15. Espectro de infrarrojo del exoesqueleto del camarón.



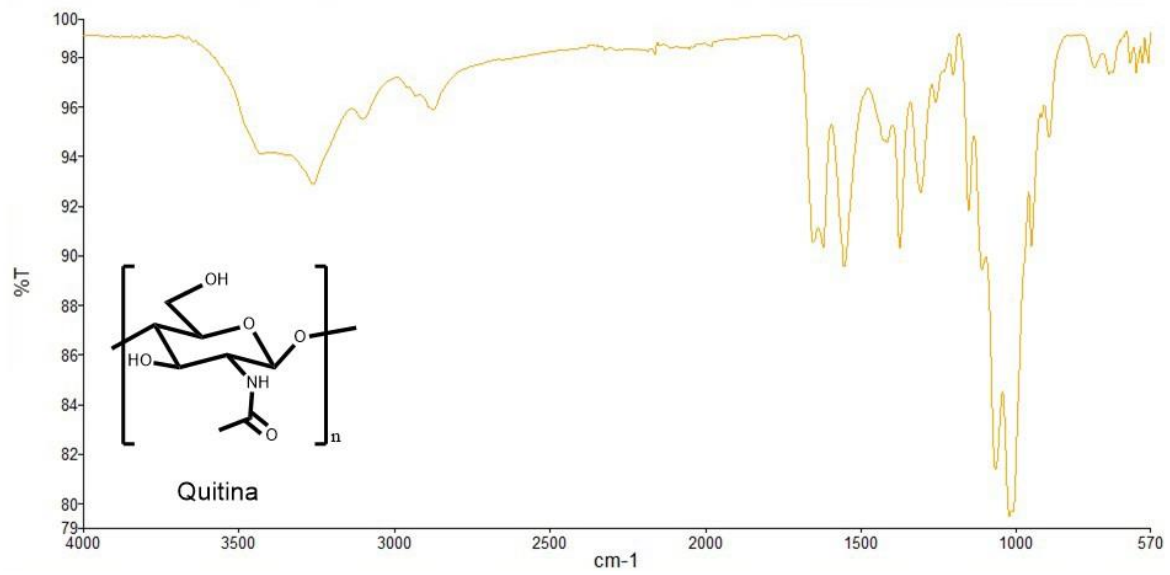
Gráfica 16. Espectro de infrarrojo de la degradación del exoesqueleto del camarón con el precursor de rutenio.



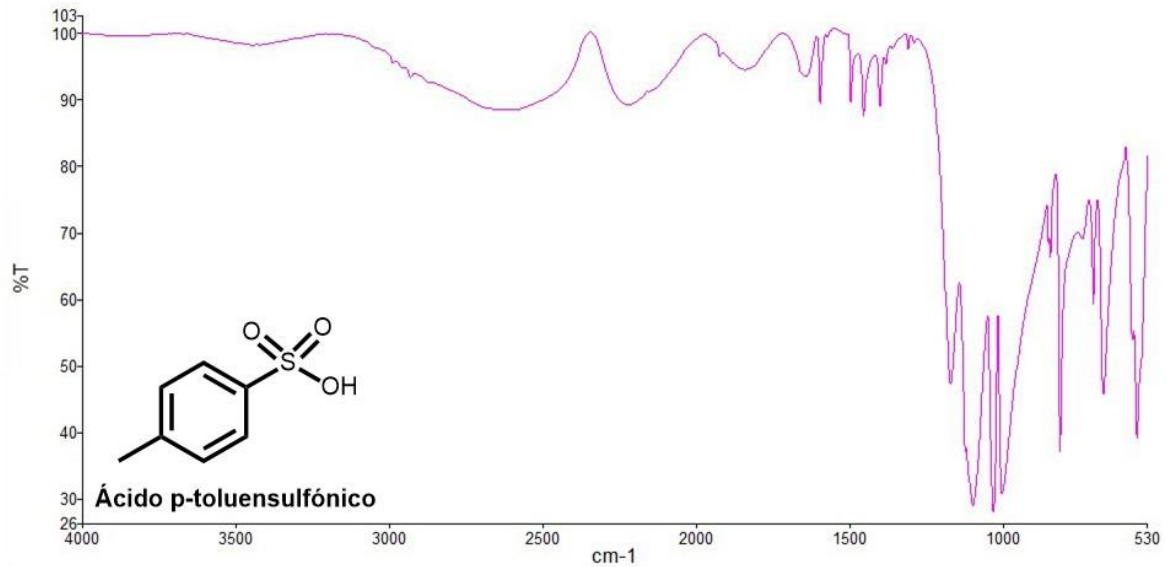
Gráfica 17. Espectro de infrarrojo de la glucosamina.



Gráfica 18. Espectro de infrarrojo del quitosano.



Gráfica 19. Espectro de infrarrojo de la quitina.



Gráfica 20. Espectro de infrarrojo del p-TsOH.

9.3. Anexo 3

Ecuaciones para determinar la masa de los carbohidratos

$$n_g = (C_g)(1 \times 10^{-6} L)$$

Donde:

n_g : número de moles de la glucosa (mol)

C_g : concentración molar de la glucosa (mol/L)

$1 \times 10^{-6} L$ volumen inyectado ($1 \mu L$)

$$m_x = M_x \left(\frac{A_x n_g}{A_g} \right) \left(\frac{V_i}{1 \times 10^{-6} L} \right)$$

M_x : masa molar del analito (g/mol)

m_x : masa del analito (g)

A_x : área del analito

n_g : número de moles de la glucosa (mol)

A_g : área del estándar de la glucosa y sus isómeros

V_i : Volumen inicial (el utilizado para disolver el azúcar)