

10561<sup>2</sup>  
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN

PREPARACION, CARACTERIZACION Y  
EVALUACION DE LA ACTIVIDAD CATALITICA  
DE UNA ARCILLA SUPERACIDA SULFONICA

FQ

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A :

EVA HERNANDEZ GODINEZ

DIRECTOR DE TESIS: DR. MANUEL DE JESUS SALMON SALAZAR.

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEXICO.

1999.

TESIS CON  
LA DE ORIGEN

274797



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.

# ÍNDICE

◆ <b>ÍNDICE</b>	i
◆ <b>GLOSARIO</b>	ii
◆ <b>ABSTRACT</b>	1
◆ <b>RESUMEN</b>	1
◆ <b>INTRODUCCIÓN</b>	2
◆ <b>OBJETIVOS</b>	
• General	3
• Particulares	3
◆ <b>HIPÓTESIS</b>	4
◆ <b>GENERALIDADES DE ARCILLAS</b>	5
• Composición	5
• Estructura	6
• Clasificación	8
◆ <b>ARCILLAS MODIFICADAS</b>	12
• Intercambio Iónico	12
• Adsorción de Compuestos Orgánicos	13
• Pilareadas	14
◆ <b>SUPERÁCIDOS</b>	17
• Clasificación	19
• Superácidos Soportados	20
◆ <b>REACTIVIDAD DEL GRUPO OXIRANO</b>	22
• Catálisis Básica	22
• Catálisis Ácida	23
• Formación de Éteres Cíclicos con Arcillas	24
• Formación de Éteres Corona por Catálisis con Arcillas	25
◆ <b>PARTE EXPERIMENTAL</b>	27
◆ <b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	30
◆ <b>CONCLUSIONES</b>	57
◆ <b>BIBLIOGRAFÍA</b>	58
◆ <b>APÉNDICE</b>	
• Cromatogramas	61
• Espectros de Masas	66

## GLOSARIO

%	Por ciento
$\theta$	Teta
$\text{Al(OH)}_3\text{-Mg(OH)}_2$	Hidrargita-brucita
$\text{Al}^{+3}$	Catión de aluminio
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Óxido de aluminio
$\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$	Metahalloisita
$\text{AlBr}_3$	Bromuro de aluminio
A	Angström
BET*	Isoterma de Brunauer, Emmett y Teller
$\text{BF}_3$	Fluoruro de boro
ca	Cantidad aproximada
$\text{Ca}^{+2}$	Catión de calcio
CaO	Óxido de calcio
$\text{ClSO}_3\text{H}$	Ácido clorosulfónico
cm	Centímetros
$\text{Co}^{+2}$	Catión de cobalto
$\text{CoCl}_2$	Cloruro cobaltoso
$\text{Cu}^{+2}$	Catión de cobre
$\text{CuCl}_2$	Cloruro cúprico
EDS*	Espectroscopía por dispersión de energía
EE*	Borde-borde
EF*	Borde-cara
EtOH	Etanol
$\text{F}_3\text{CSO}_3\text{H}$	Ácido trifluorometansulfónico
$\text{Fe}^{+2}$ y $\text{Fe}^{+3}$	Cationes de Hierro
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Óxido férrico
$\text{FeCl}_2$	Cloruro ferroso
FeO	Óxido ferroso
FF*	Cara-cara
g	Gramos
GC-MS*	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
h	Hora
$\text{H}_2\text{O}$	Agua
$\text{H}_2\text{O}^-$	Agua con carácter básico
$\text{H}_3\text{O}^+$	Agua con carácter ácido

\* Se mantienen las siglas originales al idioma ingles.

$H_2SO_4$	Ácido sulfúrico
HBr	Ácido bromhídrico
HCl	Ácido clorhídrico
$HClO_4$	Ácido perclórico
He	Helio
$HfS_2$	Disulfuro de hafnio
Ho	Función de acidez de Hammett
IR	Infrarrojo
$\sqrt{cm^{-1}}$	Frecuencia por centímetros a la menos uno
$K^+$	Catión de potasio
$K_2O$	Óxido de potasio
KBr	Bromuro de potasio
L	Litros
$\lambda$	Longitud de onda
MeOH	Metanol
meq	Miliequivalentes
$Mg^{+2}$	Catión de magnesio
$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	Crisolito
MgO	Óxido de magnesio
min	Minutos
mL	Mililitros
$\mu m$	Micrómetro
MnO	Óxido de manganeso
$Na^+$	Catión de sodio
$Na_2O$	Óxido de sodio
$NH_4OH$	Hidróxido de amonio
O	Octaedro
°	Grado
°C	Grados Celsius
°K	Grados Kelvin
pH	$-\log [H^+]$ , Grado de acidez
$pK_A$	Constante de acidez de una sustancia
$pK_{BH^+}$	Constante de acidez de una sustancia protonada
R	Sustituyente
$RNH_3^+Cl^-$	Cloruro de alquil amonio
s	Segundos
SASC*	Arcilla superácida sulfónica
$SbF_5$	Pentafluoruro de antimonio
$Si^{+4}$	Catión de Silicio

\* Se mantienen las siglas originales al idioma ingles

$\text{SiO}_2$	Sílice (Óxido de silicio)
T	Tetraedro
$\text{TaF}_5$	Pentafluoruro de talio
$\text{TiO}_2$	Óxido titánico
$\text{TiS}_2$	Disulfuro titánico
vg	Ejemplos
$\text{ZrO}_2$	Óxido de zirconio

## ♦ INTRODUCCIÓN

En la actualidad, se ha difundido ampliamente el uso de arcillas montmorillonitas en la industria química, principalmente para promover reacciones orgánicas catalizadas con arcillas naturales que presentan en su superficie sitios ácidos del tipo de Lewis, así como de Brönsted-Löwry, vg las reacciones de alquenos con alcoholes, tioles y ácidos carboxílicos, así como su polimerización, además de la solvólisis del oxirano y la deshidratación de alcoholes. Por otro lado, en la petroquímica las arcillas suelen emplearse en el cracking de gasolinas, así como para la formación de éteres, entre otros procesos.

La catálisis presenta un amplio interés en síntesis orgánica, generándose nuevos catalizadores con diversas aplicaciones en áreas de investigación como en la industria, tanto en problemas ambientales, como en la formación de nuevos compuestos. El principal interés de estas aplicaciones se refleja en conocer las propiedades de dichos materiales catalíticos, los cuales se han estudiado por varios años, dada su relevante composición química y estructural, lo que les permite modificar su composición natural, para incrementar tanto su actividad catalítica como su resistencia.

Debido a lo anterior, en el presente trabajo, nos abocamos a la modificación de las propiedades ácidas de la superficie de una arcilla montmorillonítica; mediante la adsorción del ácido trifluorometansulfónico para incrementar el grado de acidez, lográndose obtener un catalizador superácido, el cual puede presentar un gran impacto en el interesante campo de la catálisis heterogénea al ser empleado en la transformación de diversos procesos químicos.

Con tales perspectivas, <sup>es importante</sup> resulta de marcado interés conocer la preparación, <sup>y</sup> caracterización y <sup>evaluación</sup> de la actividad catalítica de **SASC**, mediante la solvólisis del óxido de propileno con diferentes alcoholes (metanol, etanol, *iso*-propanol, *n*-hexanol, ciclohexanol, propenol, propinol y *tert*-butanol), para formar productos como celosolves, alquilación de aromáticos, así como otros productos de oligomerización en ausencia de disolvente.

Como complemento, en este trabajo, se realizó un ensayo cinético de reacción, empleando al *iso*-propanol como molécula patrón : al respecto se optimizó la cantidad de catalizador mediante su variación en peso, así como, la evaluación correspondiente a diferentes tiempos de reacción.

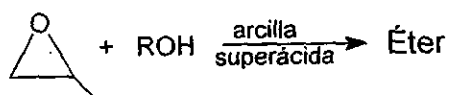
## ♦ OBJETIVOS

### • *General*

Modificar una arcilla montmorillonítica, empleando para tal efecto al ácido trifluorometansulfónico ( $F_3CSO_3H$ ); con el propósito de generar nuevas perspectivas de aplicación en síntesis orgánica; vg para obtener éteres derivados de diversos alcoholes empleados en alquilación de compuestos aromáticos, de relevante interés en la industria petroquímica.

### • *Particulares*

- ➔ Formar por primera vez una arcilla superácida sulfónica.
- ➔ Caracterizar la estructura y determinar las propiedades de la arcilla superácida para obtener una amplia identificación de está.
- ➔ Evaluar la actividad catalítica de la arcilla superácida en la formación de éteres mediante la siguiente reacción general:



- ➔ Optimizar el proceso de reacción, mediante la búsqueda de condiciones apropiadas de temperatura, cantidad de arcilla y tiempos de reacción, mediante series de experimentos y análisis de resultados cinéticos.



## ◆ HIPÓTESIS

- ➔ Se formará una arcilla superácida sulfónica a través de la interacción de una arcilla natural con un superácido sulfónico.
- ➔ La nueva arcilla superácida promoverá la solvólisis del grupo oxirano con diversos alcoholes.
- ➔ La arcilla superácida, al ser empleada en Síntesis Orgánica, implica nuevos compuestos.
- ➔ El proceso será factible de optimizar mediante la evaluación de la actividad catalítica de la arcilla por medio de un perfil cinético.

## ♦ GENERALIDADES DE ARCILLAS

Las arcillas comprenden todos aquellos sedimentos o minerales naturales, con tamaño de partícula inferior a  $2 \mu\text{m}$ , generalmente las arcillas se presentan en forma de roca o polvos blancos, en ocasiones presentan un ligero color rojo, rosa o amarillo, con propiedades tixotrópicas y con plasticidad cuando se humedecen, tienen la capacidad de intercambio iónico y de adsorción. Forman parte de la familia de los filosilicatos, se caracterizan por la extremada finura de sus partículas, a menudo de tamaño coloidal y variación en sus propiedades físicas y térmicas derivadas por su composición mineral y química.<sup>1</sup>

### • Composición.

En su estado natural las arcillas se componen de uno o varios minerales así como de impurezas como cuarzo, feldespato, piroxenos, rutilo y materia orgánica; las arcillas están compuestas principalmente por aluminosilicatos<sup>2</sup> en forma laminar; los depósitos de arcillas provienen generalmente de la alteración hidrotérmica de rocas ígneas como son granitos, riolitas, dioritas, feldespatos, basaltos, etc., que bajo condiciones propias de presión, temperatura y acidez, derivan en minerales arcillosos, en sílice y álcalis.

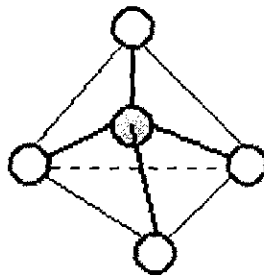
La naturaleza de la roca y el proceso de alteración definen las características de los minerales formados, su estructura y su composición química suele expresarse en términos del contenido de óxidos básicos como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  entre otros; sin embargo, una descripción más significativa es su estructura.<sup>3,4</sup> Básicamente, las arcillas consisten de silicio, aluminio o magnesio, oxígeno y grupos hidroxilo, con varios cationes de acuerdo a la especie. En la **Tabla 1**, se resume, el contenido en la composición química para arcillas minerales como: caolinita, halloisita blanca, illita, montmorillonita, beidellita, nontronita, saponita y vermiculita.

**Tabla 1.** Análisis de diversas arcillas minerales.<sup>5-11</sup>

	Caolinita	Halloisita	Illita	Montmorillonita	Beidellita	Nontronita	Saponita	Vermiculita
SiO <sub>2</sub>	46.20	44.46	51.25	<b>56.59</b>	55.80	51.46	50.25	34.04
TiO <sub>2</sub>	00.09	00.15	00.17	<b>00.06</b>	00.26	00.05	00.03	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39.20	36.58	23.53	<b>20.06</b>	28.60	02.20	04.44	15.37
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00.23	00.36	02.02	<b>03.19</b>	00.41	24.70	00.50	08.01
FeO	-	00.07	00.33	-	-	-	-	-
MnO	-	-	-	<b>00.03</b>	-	00.03	00.02	-
MgO	00.07	00.18	03.32	<b>03.10</b>	02.03	03.27	23.81	22.58
CaO	00.06	00.19	00.59	<b>00.68</b>	02.23	01.45	01.70	00.00
Na <sub>2</sub> O	00.09	00.01	00.05	<b>02.17</b>	00.09	01.06	00.76	00.00
K <sub>2</sub> O	00.21	00.51	07.61	<b>00.45</b>	00.48	00.24	00.10	00.00
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	13.80	13.38	05.87	<b>13.67</b>	09.70	15.34	07.25	19.93
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	-	04.05	05.26	-	-	-	10.76	-
Total	99.95	100.12	100.02	<b>100.00</b>	99.60	99.80	99.69	99.93

### • Estructura.

Existen dos arreglos fundamentales en la estructura de los minerales arcillosos con alto grado de organización de los iones e hidroxilos.<sup>12-20</sup> La forma estructural de los silicatos es el tetraedro (T), cuya composición general es T<sub>2</sub>O<sub>5</sub> formado por un átomo de silicio localizado al centro y cuatro átomos de oxígeno en los vértices (**Figura 1**).



**Figura 1.** Estructura tetraédrica de silicatos.

○ Átomo de silicio. ○ Átomo de oxígeno.

Al respecto estos elementos se agrupan y disponen en arreglos de 3T, 4T y 6T, que se unen por los vértices exteriores con anillos vecinos, es decir, anillos séxtuples de tetraedros unidos bidimensionalmente unos a otros en planos reticulares infinitos (**Figura 2**). En los planos reticulares sólo se encuentran caras de tetraedros, mientras que en las puntas existen valencias libres que pueden unirse a una estructura similar.

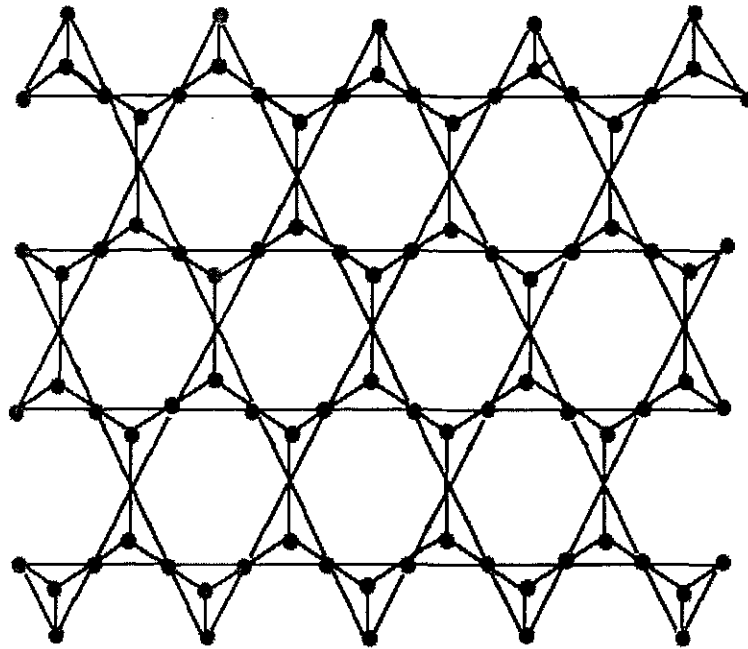


Figura 2. Lámina tetraédrica de silicio

La otra unidad estructural es el hidróxido de aluminio que presenta una geometría octaédrica (O), en cuyo centro se aloja un átomo de aluminio, magnesio, hierro, etc., y en los vértices se localizan átomos de oxígeno y/o grupos oxhidrilo (Figura 3).

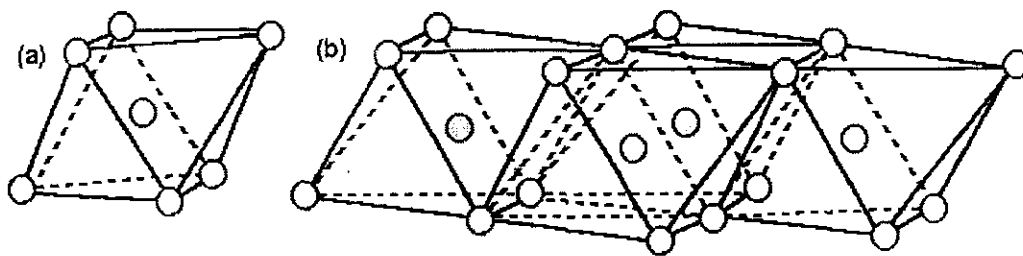


Figura 3. Estructura octaédrica de aluminosilicatos. (a) octaedro simple, (b) hojas de octaedros  
 ○ Átomo de aluminio, magnesio, hierro, etc.      ○ Átomo de oxígeno y/o grupo -OH.

## • Clasificación.

Existen varios puntos de vista acerca de la clasificación de las arcillas, como industrial, geológico, estructural, etc. Desde el punto de vista estructural, la relación entre el número de capas tetraédricas y octaédricas que constituyen una lámina de arcilla, permite clasificar a los silicatos laminares como 1:1 (T.O.) ó 2:1 (T.O.T.) presentando ambos una estructura cristalina.

Cuando una capa tetraédrica se coordina con una octaédrica, se forman las arcillas tipo 1:1 (**Figura 4**); en este sentido si la capa es dioctaédrica, se forman los minerales llamados "Kaditas", entre los cuales se encuentran la caolinita, la nacrita, la halloisita, así como, la metahallosita cuya composición es  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . Si la capa es trioctaédrica, se forman los asbestos  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , en donde el crisotilo y la amosita son ejemplos típicos.

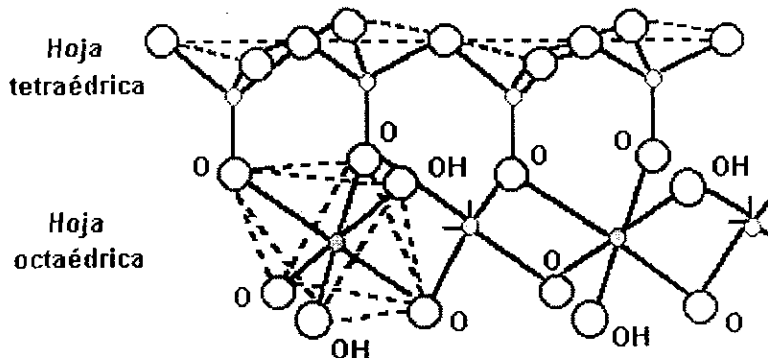


Figura 4. Arreglo estructural 1:1

Por otro lado, los minerales arcillosos del tipo esmectita presentan una hoja compuesta por dos capas tetraédrica y una octaédrica, constituyendo los silicatos laminares del tipo 2:1, (**Figura 5**), dentro de los diversos tipos de minerales, la esmectita que corresponde la montmorillonita, presenta mayor interés en el presente trabajo de tesis, resultando indispensable conocer la familia de este filosilicato (**Esquema 1**). La estructura que presentan tiene la propiedad de expandirse al contacto con el agua, es plástica y existe una gran abundancia en el país.

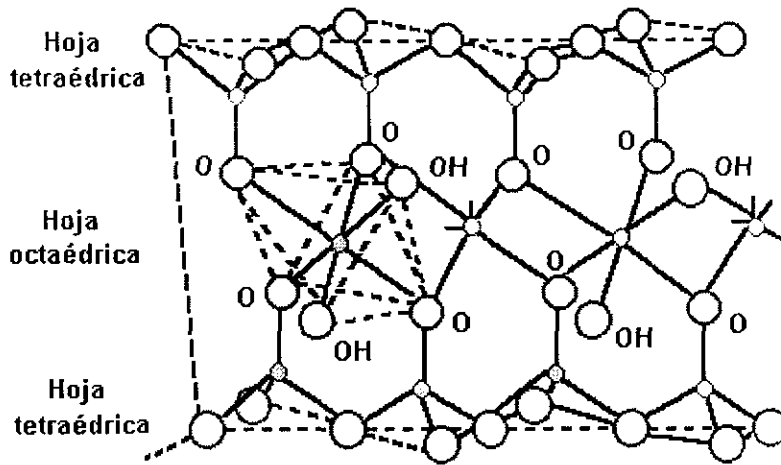
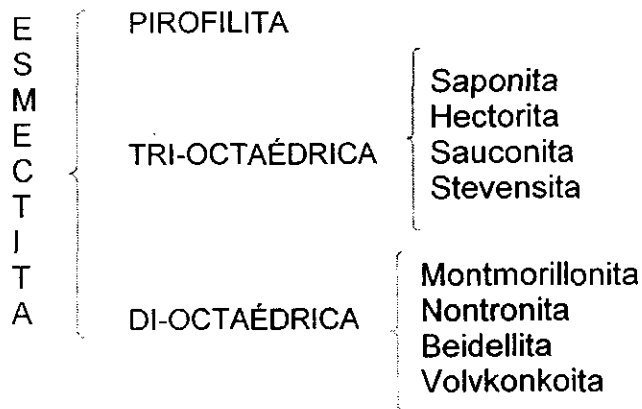


Figura 5. Arreglo estructural 2:1

El grupo esmectita constituye minerales con ciertas características particulares como es el espacio interlaminar ocupado por cationes como sodio, potasio o calcio y moléculas de agua cuya dimensión promedio es de 18 Å; el tipo de esmectita varía con las condiciones geológicas presentando variación en su composición química.



Esquema 1. Clasificación estructural del grupo esmectita.

La montmorillonita es un filosilicato del tipo esmectita, su unidad laminar consta de tres capas, una octaédrica de hidrargilita-brucita  $[Al(OH)_3-Mg(OH)_2]$ , incluida entre dos capas tetraédricas de silicio y oxígeno, estas se combinan de tal forma que los extremos de los tetraedros de silicio de la primera y tercera capa forman parte de las puntas de los octaedros de la segunda capa, con átomos de oxígeno en lugar de oxhidrilos.

Básicamente estos silicatos están constituidos por  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , su característica principal es su alta capacidad de expandirse cuando se suspende en agua, la sustitución de cationes en la estructura de las esmectitas, da lugar a un desequilibrio y las láminas pueden presentar exceso de cargas negativas por la sustitución de ciertos átomos como  $\text{Al}^{+3}$  octaédrico por  $\text{Mg}^{+2}$  y de  $\text{Si}^{+4}$  por  $\text{Al}^{+3}$ , las cuales se compensan por cationes localizados en la superficie de las hojas, generalmente  $\text{Na}^+$  y/o  $\text{Ca}^{+2}$ , a los cuales se les denomina cationes iniciales, intercambiables o de compensación de carga, en la **Figura 6** se muestra, la estructura de la montmorillonita y en la **Tabla 2**, se resume las características principales de este grupo de arcillas.

Tanto en los sistemas dioctaédricos como trioctaédricos la sustitución catiónica y sitio donde se encuentra localizada la carga, la morfología del espacio interlaminar, su carga, distribución y números de sitios anómalos, resulta diferente por ende las propiedades de las arcillas no son iguales.

**Tabla 2. Características principales de las esmectitas.**

Características	Descripción
Tipo de estructura:	2:1
Componente octahedral:	Di- o tri-octahedral
Principales cationes interlaminar:	Ca, Na
Agua interlaminar:	$\text{Ca}^{+2}$ , dos capas; $\text{Na}^+$ , una capa molecular de agua.
Espacio basal:	Variable, la mayoría ~ 15 Å (para $\text{Ca}^{+2}$ )
Glicol:	Absorbe dos capas, 17 Å
Formula química:	$\text{M}^{+}_{0.7}(\text{Y}^{3+}, \text{Y}^{2+})_{4-6}(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4n\text{H}_2\text{O}$
Calentamiento a 200 °C	Colapsado aproximadamente a 10 Å
650 °C:	9.6-10 Å
Optico $\alpha$	1.48-1.61
$\beta$	1.50-1.64
$\delta$	0.01-0.04
$2V_\alpha$	Variable
Paragénesis	Alteración de rocas básicas, o material volcánico. Condiciones alcalinas. Disponible de Mg y Ca; deficiente de K

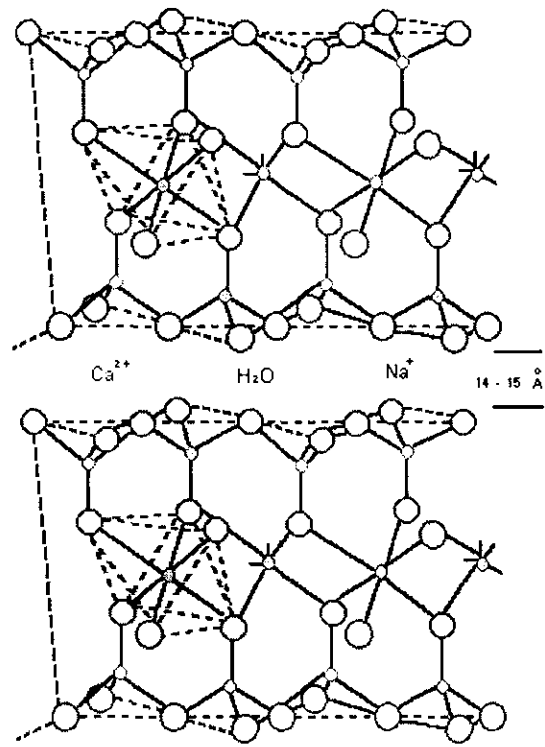


Figura 6. Estructura de una esmectita del tipo montmorillonita.



## ♦ ARCILLAS MODIFICADAS

Desde hace varios años, se han venido utilizando arcillas de origen natural como catalizadores; siendo necesario realizar diversos estudios de caracterización, de sus propiedades, así como su composición química, estructura, sitios ácidos, etc. Actualmente, surge la necesidad de modificar la superficie de la arcilla natural cambiando su composición química y estructural, soportando, impregnando, pilareando o absorbiendo diversos materiales orgánicos e inorgánicos, mediante diversos procesos a efecto de incrementar su actividad catalítica y ampliar aún más su campo de trabajo en catálisis heterogénea. Se considera que una arcilla ha sufrido un cambio cuando se modifican sus propiedades (composición química, estructural, propiedades físicas y químicas); al respecto, el tipo de arcillas modificadas más comunes pueden ubicarse en alguna de las siguientes especificaciones.

- Intercambio iónico.
- Adsorción de compuestos orgánicos.
- Pilareadas.

### • Intercambio Iónico.

Cada arcilla mineral presenta propiedades específicas que las caracteriza, en su composición química, se constituyen de Al, Si, O, grupos OH, y diversos metales como Na, Fe, Ca, Mg, etc., además tienen la característica de intercambiar los metales que se encuentran entre las láminas por varios cationes como  $Al^{+3}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $H^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$  etc., *variando la composición química del material arcilloso natural, por lo tanto, las propiedades fisicoquímicas, determinando una nueva propiedad en las arcillas su capacidad de intercambio catiónico,*<sup>21,22</sup> propiedad de relevante interés para preparar arcillas pilareadas. Con base en el tipo de metales que se intercambian, se puede incrementar los sitios ácidos presentes en el catalizador.

El tratamiento para realizar el intercambio iónico resulta muy sencillo, la arcilla se humedece y se solubilizan los iones metálicos intercambiables que se encuentran en forma de sal, favoreciendo el equilibrio de intercambio en el sistema, alterándose la composición química de la arcilla natural. Generalmente se emplea la capacidad de intercambio iónico como un proceso de purificación de la arcilla natural, también estas pueden ser empleadas en transformaciones químicas con buenos resultados como en la formación de éteres a partir de alcoholes.<sup>23</sup>

#### • Adsorción de Compuestos Orgánicos.

Diversos minerales arcillosos del tipo montmorillonita, esmectita o zeolitas, admiten en su estructura compuestos orgánicos con carácter iónico o polar entre sus láminas, por su alta capacidad de adsorción-desorción, expandibilidad-comprensibilidad, así como, la formación de complejos organo-minerales; los cationes orgánicos se adsorben en la superficie de las arcillas, mientras que los aniones se adsorben entre las láminas, estos se agregan a una suspensión de arcilla, y el catión orgánico reemplaza los cationes constituyentes de la arcilla natural, generando un complejo organo-arcilloso.<sup>24</sup>

Algunos de los cationes empleados son sales de amonio ( $R-NH_3^+Cl^-$ ), ( $R_4N^+Cl^-$ ) o hidróxidos de amonio ( $R_4N^+OH^-$ ), cationes aromáticos, compuestos polares, polielectrolitos (policationes con grupos amino o polianiones con grupos carboxilo, sulfato, sulfonato u otro tipo de grupos negativos) y/o macromoléculas. La piridina presenta gran interés por ser empleada en el método de BET, para determinar el área superficial de la arcilla, además de una serie de bases orgánicas que ayudan a conocer la acidez del material arcilloso modificado, entre otras propiedades y generalmente desactivándolas.

- **Pilareadas.**

Una nueva familia de arcillas a las que se ha modificado en su composición química contienen, principalmente especies metálicas que ocupan el espacio interlaminar y cambian la estructura original de las arcillas, mediante un proceso denominado pilareo o intercalado (**Figura 7**), con lo cual se adquiere un tamiz molecular por intercambio de cargas y su compensación en las láminas de silicio de arcillas (montmorillonita, zeolita o hectorita) con polioxicationes.<sup>25</sup>

Estas arcillas pilareadas son térmicamente más estables que las no pilareadas, debido al incremento del espacio interlaminar al introducir diversos cationes y fijarlos por calentamiento a 600-700 ° C en la estructura, ciertos grupos de óxidos inorgánicos, generan una serie de aperturas permanentes entre el espacio interláminar, originando microporos muy estables a temperatura ambiente.

Todas estas propiedades dependen de la naturaleza química del material intercalado y de la estructura de la arcilla para incrementar sitios ácidos de Brønsted-Löwry o Lewis en el catalizador natural, por su capacidad de adsorber moléculas con diámetro  $\leq 10$  Å. Las diferentes formas de abrir el poro de la arcilla depende del método de secado y la forma de flocular de la arcilla que puede ser laminar o deslaminada, esto depende en gran parte de la morfología de las láminas del material arcilloso.

Se han empleado una gran variedad de compuestos para ser intercalados *vg*  $\text{TiS}_2$  y  $\text{HfS}_2$ , polioxocaciones ( $\text{V}^{+5}$ ,  $\text{Ce}^{+3}$ ,  $\text{Ga}^{+3}$  etc.), polímeros y cloruros de metales :  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ , etc., presentan mayor resistencia a la distorsión interlaminar, es decir, son más rígidas.<sup>26-27</sup>

Todos estos catalizadores tienen una gran aplicación en síntesis orgánica y en la industria, se emplean en diversos procesos como oligomerización de propileno, cracking térmico, selectividad para la producción de derivados del petróleo con uso en gasolina, alquilación de ciclopentano saturados. La bentonita con Zr y Al produce benceno, tolueno y derivados aromáticos a bajas temperaturas, mientras que al incrementar la temperatura disminuye la formación de compuestos aromáticos, entre otros.<sup>28-29</sup>

Cuando son preparados estos catalizadores, generalmente se realiza una suspensión del material arcilloso, presentándose una serie de arreglos en la estructura laminar final, dependiendo de las condiciones del tratamiento. Se conocen tres modelos de asociación o reacomodo de las láminas<sup>30</sup> que conforman la estructura final de la arcilla y son: cara-cara (FF), borde-cara (EF) y borde-borde (EE), presentando estructuras altamente laminares o deslaminadas, este tipo de asociación no ocurre simultáneamente, está determinada por la forma de flocular de la arcilla (**Esquema 2**).

Las diversas estructuras que la arcilla puede tomar esta en función de las condiciones del tratamiento, una vez obtenido dicho arreglo estructural, es necesario verificar su actividad catalítica, principalmente debe propiciar reacciones más rápidas, buenos rendimientos, no requerir de condiciones muy drásticas de reacción y la separación de la mezcla de reacción debe ser sencilla.

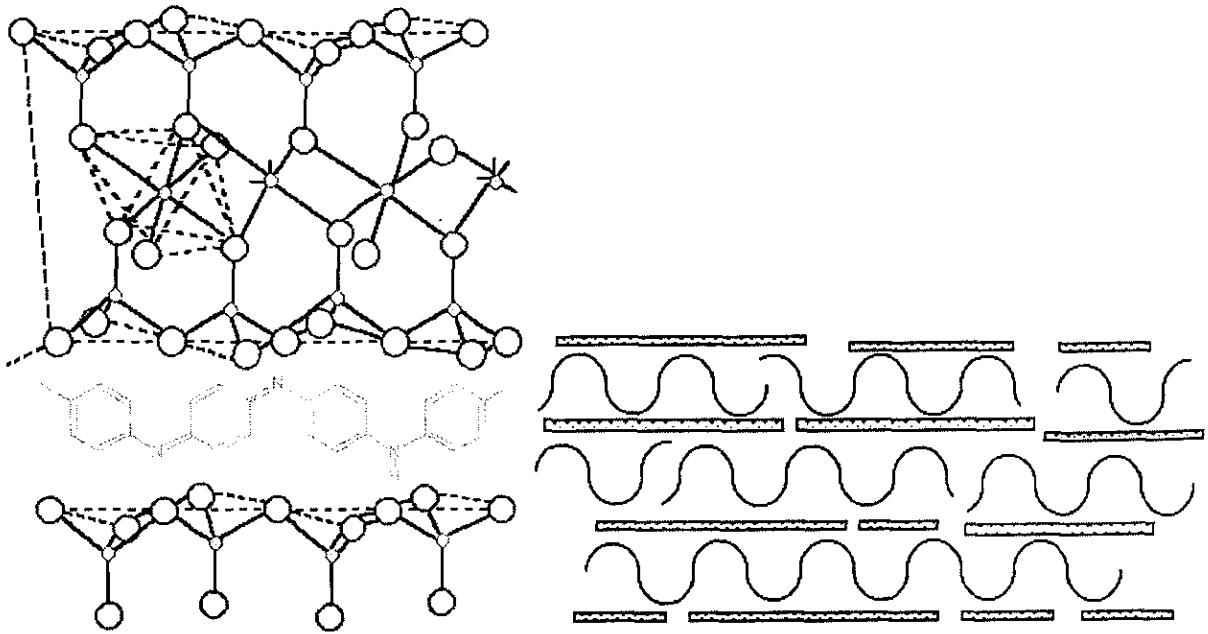
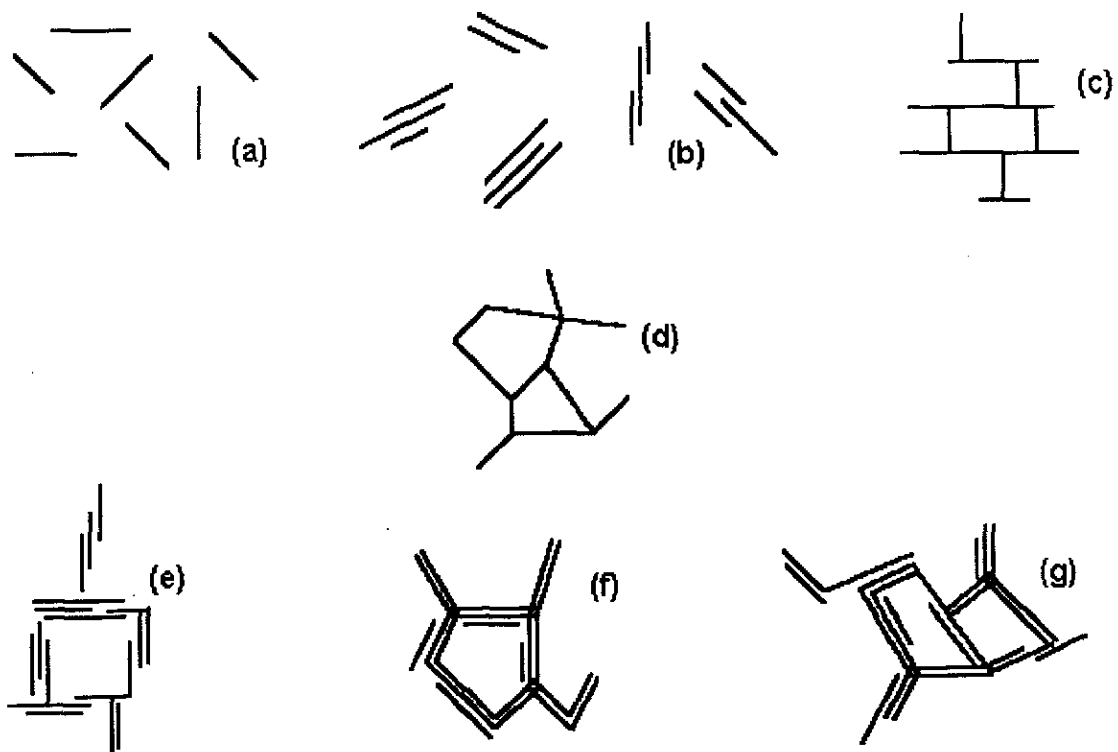


Figura 7. Estructura de una arcilla pilareada con polianilina.



Esquema 2. Modelos referidos a la forma de asociarse las arcillas. (a) Dispersada y flocculada. (b) Agregada pero flocculada, se asocia F-F, agregación orientada o paralela. (c) Flocculación E-F, dispersa. (d) Floccula E-E, dispersa. (e) Flocculación E-F, agregada. (f) Flocculación E-E, agregado. (g) Flocculación E-F y E-E, agregada.

## ♦ SUPERACIDOS

La catálisis heterogénea, se ha desarrollado actualmente mediante el empleo de diversos catalizadores naturales e inorgánicos, que presentan en su superficie sitios ácidos del tipo Lewis y de Brönsted-Löwry, debido a las diversas aplicaciones que presentan las arcillas naturales como catalizadores, surge la necesidad de investigar día a día sus propiedades y preparar nuevos catalizadores; de tal forma, que en este trabajo se elabora y emplea un catalizador superácido; sin embargo, el término **superácido** no es muy común en la literatura química, pero desde hace tiempo se conoce el concepto de acidez, designado a ciertas sustancias químicas por su propiedad en el sabor y proviene del latín *acidus*: agrio; *acetum*; vinagre. Posteriormente, a la par del desarrollo de la química, rápidamente se postularon nuevos conceptos de acidez de las especies químicas.

Arrhenius<sup>31</sup> (1880-1890) propuso la primera definición de acidez y en 1923 J.N. Brönsted<sup>32</sup> generaliza este concepto, mientras que G.N. Lewis<sup>33</sup> extendió el concepto ácido-base en sistemas no próticos; por otro lado, además se conocen los términos ácidos y bases duros y blandos,<sup>34</sup> sin embargo, se considera de particular interés para el presente trabajo el concepto "**Superácido**" propuesto por Conant y Hall<sup>35</sup> en 1927, con el cual describen ciertas especies químicas con alto grado de acidez.

Fue en los 60's cuando algunos estudios realizados por Olah<sup>36</sup> determinaron que en disoluciones estables se genera deficiencia de electrones formando carbocationes en sistemas no acuosos con cierto grado de acidez; posteriormente Gillespie<sup>37</sup> definió un superácido como el sistema que es más ácido que el ácido sulfúrico al 100% y que presente un  $H_o \leq -12$ .

Generalmente, para conocer el carácter ácido de un sistema, se emplea la escala de pH, propuesta por Sørensen, aplicable para disoluciones acuosas, sin embargo, ésta resulta obsoleta para los superácidos y en 1932 Hammett y Deyrup<sup>38</sup> determinan el grado de protonación de sustancias químicas, en términos del equilibrio termodinámico para la sustancia ácida y su reacción de equilibrio.



Con la constante de equilibrio se determina el valor de la actividad  $H_0$  mediante la expresión :

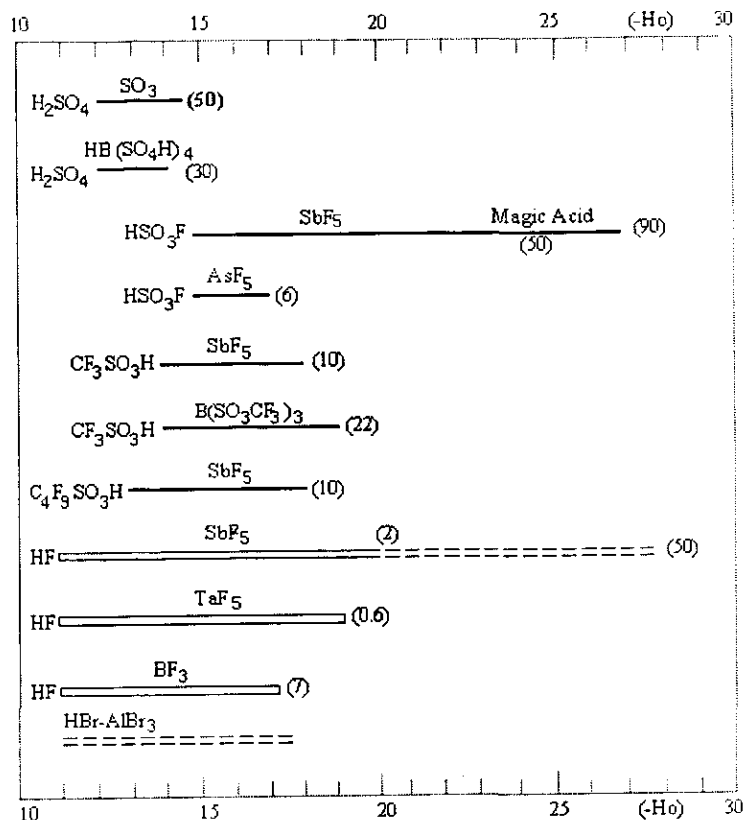
$$H_0 = pK_{BH^+} - \log \frac{[BH^+]}{[B]} \quad (2)$$

Determinando una nueva escala de acidez, en términos de la función  $H_0$ , (**Esquema 3**) que registra intervalos de acidez de superácidos; la función  $H_0$  es un equilibrio ácido-base, donde se emplean indicadores para validar la función, de tal forma que se propone una ecuación general aplicable tanto para sistemas concentrados como para sistemas acuosos diluidos, donde A y B son el ácido conjugado y la base para el indicador respectivo, sin embargo, la validación de estas funciones de acidez son subjetivas.

$$H_x = pK_A - \log \frac{[A]}{[B]} \quad (3)$$

Los indicadores que comúnmente se emplean para la determinación de la función  $H_0$  en superácidos, que implican el empleo de métodos espectrofotométricos para conocer su valor de  $pK_{BH^+}$  son : 3-nitroanilina, 2,4-dicloroanilina, 4-nitroanilina, 2-nitroanilina y la 4-cloro-2-nitroanilina, entre otros.

Los intervalos de acidez en superácidos sólidos son una aproximación al valor real y en varios casos, se emplean datos cinéticos de reacciones catalizadas y se comparan con los indicadores de  $pK_{BH^+} = -16$  que son muy ionizables<sup>39</sup>, sin embargo, no se generaliza el estado de equilibrio en sistemas sólidos heterogéneos.



**Esquema 3.** Intervalos de acidez para superácidos más comunes, las barras indican la medida en % mol de ácido de Lewis.

## • Clasificación

Los sistemas de ácidos convencionales y los de superácidos, pueden clasificarse como se muestra a continuación<sup>40</sup> :

### ➔ Superácidos de Brönsted-Löwry-Lewis conjugado y Brönsted-Löwry.

- ◇ HClO<sub>4</sub>, ácido fluoroalcansulfónico y halosulfúrico (HClO<sub>4</sub>, ClSO<sub>3</sub>H, HSO<sub>3</sub>F, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, RFSO<sub>3</sub>H).
- ◇ Oxiácidos de Brönsted-Löwry (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HSO<sub>3</sub>F, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H y RFSO<sub>3</sub>H) combinados con ácidos de Lewis comunes (SO<sub>3</sub>, SbF<sub>5</sub>, AsF<sub>5</sub>, TaF<sub>5</sub> y NbF<sub>5</sub>).
- ◇ HF combinado con ácidos de Lewis fluorados (SbF<sub>5</sub>, TaF<sub>5</sub>, NbF<sub>5</sub> y BF<sub>3</sub>).
- ◇ Ácidos de Friedel-Crafts (HBr-AlBr<sub>3</sub>, HCl-AlCl<sub>3</sub>).



### ➔ Superácidos de Lewis.

Comúnmente son los más empleados principalmente en reacciones de Friedel-Craft, como  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{NbF}_5$ ,  $\text{AsF}_5$  y  $\text{TaF}_5$ , entre otros.

### ➔ Superácidos sólidos.

Los superácidos sólidos se clasifican en dos grupos, dependiendo del origen de los sitios activos presentes en la estructura química, ya que estos sitios de Lewis o Brønsted-Löwry o acidez, pueden modificarse al complejarse con ácidos de Lewis; estos grupos son :

- ◊ Los sólidos ácidos pueden tratarse con óxidos metálicos, mezcla de óxidos, zeolitas.
- ◊ Resinas de intercambio catiónico sulfonada (complejo con ácidos de Lewis).

Considerando la excepcional actividad de los superácidos líquidos y sus aplicaciones no sería nuevo emplear superácidos sólidos, ya que comúnmente se utilizan en forma líquida, por proporcionar un área activa muy eficiente. La clasificación anterior es arbitraria, considerando la amplia gama de aplicaciones que tienen las arcillas ácidas en síntesis orgánica.

### • Superácidos Soportados.

Este tipo de moléculas aumentan la actividad catalítica de la arcilla natural generando sitios superácidos en el sólido; mediante diversas investigaciones se ha logrado soportar una gran variedad de catalizadores como :  $\text{BF}_3$ , resinas de intercambio iónico;  $\text{BF}_3$  o  $\text{SbF}_5$  soportados en grafito;  $\text{AlF}_3$  o  $\text{HSbF}_6$  soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{SbF}_5$  o  $\text{TaF}_5$  soportado en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , zeolita así como en  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{HF-SbF}_5$  o  $\text{HSO}_3\text{F-SbF}_5$  soportados en metales,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , carbón activado y grafito,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H-SbF}_5$  soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entre otros sistemas<sup>41-44</sup>. En conexión con lo antes mencionado en la **Tabla 3**, se enlistan algunos procesos de la química orgánica en la que se han empleado superácidos soportados.

**Tabla 3.** Ejemplos de reacciones catalizadas por superácidos.

Reacción	Catalizador
Acilación	Nafión, ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> /MeO <sup>45</sup>
Alquilación	Nafión <sup>46</sup>
Cracking	Nafión, ZrO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> /MeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , HfO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> <sup>47-49</sup>
Isomerización	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> /MeO <sup>50-51</sup>
Condensación	Nafión <sup>52-53</sup>
Deshidratación	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -I, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -II <sup>54</sup>
Acetilación	Nafión <sup>55-56</sup>
Esterificación	Nafión, ZrO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> /MeO <sup>57-59</sup>
Eterificación	Nafión <sup>60-61</sup>
Hidratación	Nafión <sup>62</sup>
Nitración	Nafión <sup>63-64</sup>
Oligomerización	Nafión <sup>65</sup>
Transposiciones	Nafión <sup>66-67</sup>

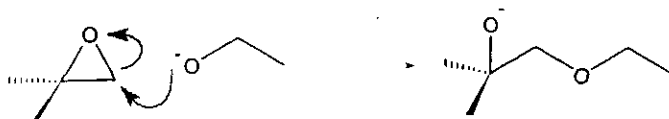
## ◆ REACTIVIDAD DEL GRUPO OXIRANO

Lo epóxidos presentan gran reactividad y son muy susceptibles a la apertura del anillo generando diversos compuestos orgánicos, la apertura del anillo del oxirano, puede realizarse catalíticamente de dos formas en medio básico o medio ácido, mediante un ataque nucleofílico o una protonación.

### • Catálisis Básica

Cuando reaccionan los epóxidos simétricos con sustratos de carácter nucleofílico, realizan la apertura del anillo mediante una reacción del tipo  $S_N2$ ; ésta, se inicia con el ataque de un nucleófilo hacia un átomo de carbono del anillo, generando con la apertura un ion alcóxido, que es estabilizado por un electrófilo para formar el producto respectivo, por otro lado, cuando el anillo tiene sustituyentes, el nucleófilo ataca al átomo de carbono menos sustituido o impedido, lográndose la orientación en la apertura del anillo del epóxido<sup>68</sup> (Figura 8).

Paso 1. Ataque del nucleófilo al epóxido formando un ión alcóxido.



Paso 2. Estabilización del ión alcóxido por un electrófilo.

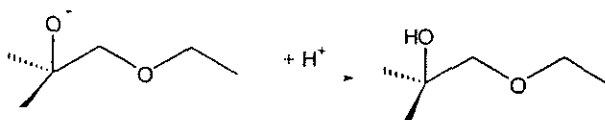
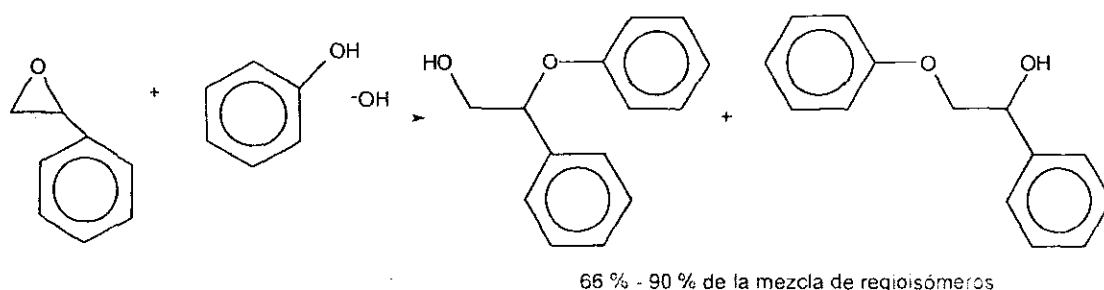


Figura 8. Mecanismo general de apertura en epóxidos. Ataque nucleofílico.

Sin embargo, en oxiranos di o tri sustituidos, se ha publicado que el ataque también sucede en el átomo de carbono más sustituido, obteniéndose una mezcla de regioisómeros hidroxietéres; al respecto, Guss<sup>69</sup> informó de la obtención de un alcohol primario (en menor proporción) y un alcohol secundario (en mayor proporción), a partir de la reacción de óxido de estireno y fenol en medio básico (Figura 9).

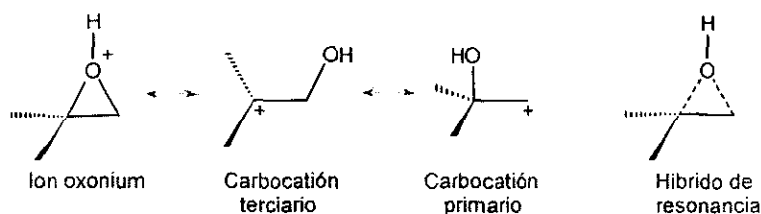


**Figura 9.** Formación de hidroxiéteres isoméricos en medio básico, a partir del óxido de estireno y fenol.

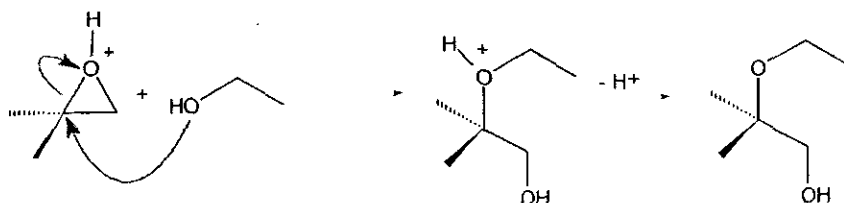
## • Catálisis Ácida

Un medio ácido favorece considerablemente la apertura del anillo oxaciclopropanico mediante la formación, en primera instancia, de un enlace covalente coordinado con el oxígeno, polarizándose fácilmente; estos procesos, son estereoespecíficos con inversión de configuración en el punto de adición, los epóxidos simétricos no tienen problemas con la orientación de apertura del anillo, sin embargo, cuando reaccionan los epóxidos asimétricos, la orientación de la adición del nucleófilo se ve favorecida hacia el átomo de carbono más sustituido (**Figura 10**).

*Paso 1.* Protonación del oxígeno del epóxido y su estabilización por estructuras de resonancia.



*Paso 2.* Ataque del nucleófilo al ion oxonium en el carbocatión más estable.

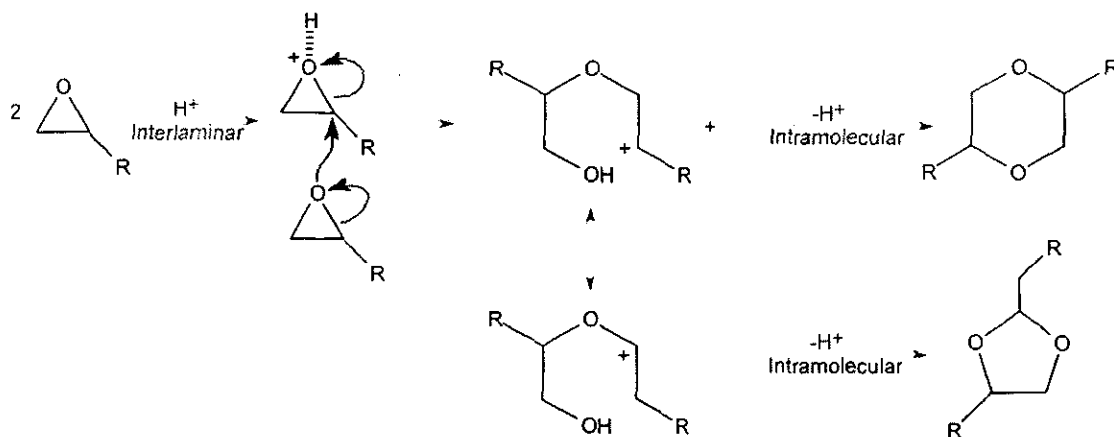


**Figura 10.** Mecanismo de general apertura en epóxidos asimétricos. Ataque electrofílico.

Se ha postulado que el estado de transición para la apertura del anillo inducida por un ácido tiene configuración geométrica del tipo  $S_N2$ , pero un alto grado de carácter carbocatónico del tipo  $S_N1$ . Aunque el epóxido protonado no es totalmente un carbocatión, esta fuertemente polarizado, de manera que la carga positiva es compartida con el átomo de carbono más sustituido y el carbocatión más estable, llevándose acabo la adición del nucleófilo en este y así formar el producto correspondiente. En la adición electrofílica, se obtienen dos regioisómeros pero uno de ellos se forma en mayor cantidad, hecho que esta justificado por la presencia del carbocatión más estable en el proceso.

### • Formación de Éteres Cíclicos con Arcillas.

En síntesis orgánica, son comunes los procesos heterogéneos para obtener éteres cíclicos sustituidos con grupos alquilo en condiciones muy suaves de reacción. Reacciones de epóxidos catalizadas con arcillas naturales generan buenos rendimientos de estos éteres cuya formación se ejemplifican en la **Figura 11**, proponiéndose el mecanismo para la reacción de ciclooligomerización.



**Figura 11.** Mecanismo general para la formación de dioxanos y dioxolanos.

Las montmorillonitas de intercambio iónico se emplean en catálisis heterogénea con mayor eficiencia en un gran número de reacciones orgánicas, empleando su propiedad de acidez interlaminar. La síntesis de 1,4-dioxanos y 1,3-dioxolano es ejemplo de la aplicación de las arcillas, mediante un acoplamiento intramolecular como lo propone Ballantine,<sup>70</sup> donde la dimerización del óxido de etileno con una montmorillonita sugiere la formación de un carbocatión primario como intermediario con la transposición de un protón, para formar el carbocatión más estable (**Figura 11**).

Se considera que no hay selectividad del oligómero 1,3-dioxolano como producto principal, debido a las interacciones interlaminares, y que la reacción procede mediante un intermediario catiónico alcanzando su estabilidad mediante dos rutas diferentes que compiten entre sí por un ataque intermolecular o intramolecular.<sup>71</sup> Se origina la dimerización formando 1,4-dioxano con rendimientos del 65% y 2-metil-1,3-dioxolano del 13%, como producto secundario, incrementándose el rendimiento al dejar la reacción más tiempo.

El oxirano puede reaccionar con compuestos carbonílicos como aldehído o cetonas sustituidos, para formar el correspondiente 1,3-dioxolano empleando una arcilla bentonítica como catalizador con rendimientos de reacción favorables, disminuyendo el porcentaje de conversión principalmente por efecto estérico del sustituyente.<sup>72</sup>

#### • Formación de Éteres Corona por Catálisis con Arcillas.

Las reacciones heterogéneas se emplean además en la formación de éteres corona en condiciones muy suaves, mediante la apertura de óxido de propileno y/o butileno promovidos por la superficie activa de arcillas montmorilloníticas obteniéndose buenos rendimientos. En la **Figura 12**, se muestra el mecanismo de reacción para la ciclooligomerización, presentándose rutas diferentes por las que se puede llevar a cabo la reacción. En el proceso, es factible la formación de celosolves.

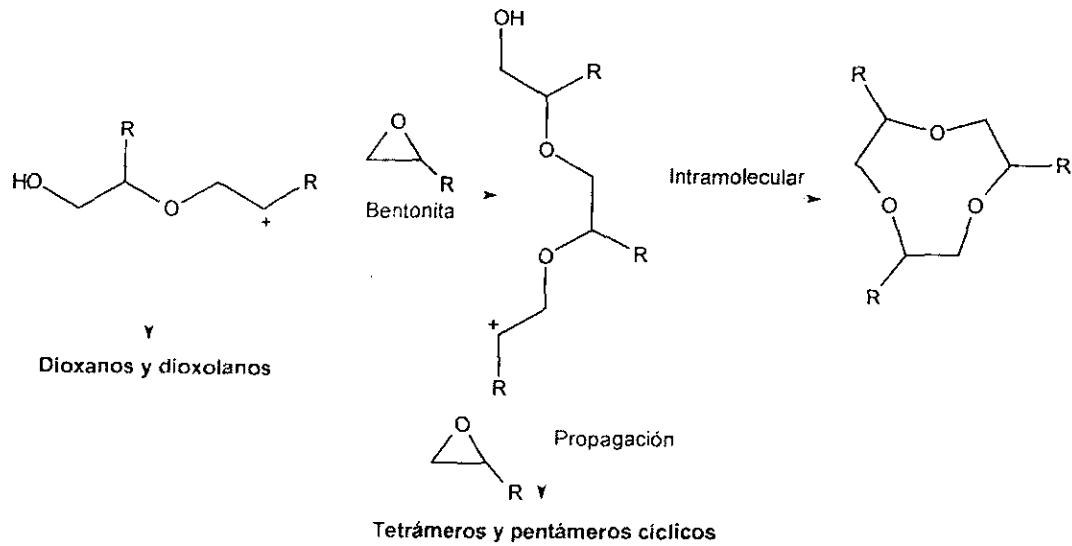


Figura 12. Mecanismo general para la formación de éteres corona.

El epóxido puede presentar en su estructura sustituyentes que ayudan a la formación del producto, es decir, favorecen la formación del carbocatión más estable en la reacción.

## ♦ PARTE EXPERIMENTAL

- **Purificación de la Arcilla Natural.** Una arcilla montorillonítica, proveniente de la región de Cuencamé, Durango, México, se purificó para eliminar impurezas como cuarzo y cristobalita y otras impurezas sólidas; para ello se molió la arcilla natural y a 200g se adicionaron 4 L de agua bidestilada. La mezcla se agitó durante una semana y posteriormente se le agregó una disolución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc. hasta llegar a un pH de 11.3, manteniendo la agitación durante una semana más. La suspensión resultante se colocó en un embudo de separación durante 24 h para generar un proceso de sedimentación; se decanto y el precipitado se sometió a una centrifugación, se eliminó el sobrenadante y la arcilla húmeda se colocó en una estufa con vacío a  $80^\circ\text{C}$ , con esto se obtuvo la arcilla seca y posteriormente se pulverizó para su empleo.
  
- **Preparación de SASC.** Se suspendieron 50 g de arcilla purificada en 300 mL de agua bidestilada bajo agitación durante 72 h. Posteriormente se adicionaron 27 g de  $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{H}$  a pH de 1.2; la suspensión resultante de arcilla superácida fue centrifugada por 24 h, para después secarse a  $100^\circ\text{C}$  con vacío.
  
- **Caracterización de SASC.** La caracterización se realizó empleando diferentes técnicas analíticas como :
  - ◊ *Difracción de rayos X en polvo*, para ello se empleó un difractómetro Siemens D-500 con monocromador y radiación  $\lambda_{\text{Cu}(1.54\text{\AA})}$  y un espectrómetro FTIR-Nicolet 7000.
  
  - ◊ *Espectrofotometría de absorción infrarroja*, esta se realizó en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 283, utilizando la técnica de pastilla (KBr).
  
  - ◊ *Espectroscopía por dispersión de energía (EDS)*, empleándose un microscopio de electrón Jeol-100 CX adaptado a un detector de rayos X con Si/Li tractor 5500.



- ◇ *Función de acidez de Hammett*, esta se evaluó mediante el método de valoración, empleando indicadores de Hammett ver **Tabla 4**.
- ◇ *Método de las isotermas de BET*, se recurrió a este para determinar el área superficial y volumen de poro, utilizando un ASAP-2000 micromeritics con el método de adsorción de nitrógeno a 77 ° K.

#### • **Evaluación de la Actividad Catalítica de SACS.**

- ◇ **Síntesis de hidroxiéteres.** En general se mezclaron, 0.25 g de arcilla superácida, 0.7 mol de óxido de propileno y 0.7 mol del alcohol correspondiente (etanol, metanol, *n*-hexanol, 2-propanol, ciclohexanol, *tert*-butanol, propenol y propinol), durante 120 min a 20 ° C, al término de la reacción se separó el catalizador por filtración, recuperándose y secándose a 80 ° C con ayuda de un sistema de vacío; se reutilizó por más de dos ocasiones en una reacción para evaluar su actividad catalítica, (**Tabla 6**). Por otro lado, la elucidación de las estructuras de los productos formados y su conversión se determinó en un espectrómetro de masas integrado con un cromatógrafo de gases y se validó por medio de la base de datos Matching del GC-MS, los cromatogramas y espectros de masas por impacto electrónico se presentan en el apéndice.

#### • **Dependencias de la Reacción.**

- ◇ Se estudio la dependencia de la reacción entre el *iso*-propanol (0.07 mol) y el óxido de propileno (0.07 mol), variando para ello la cantidad de catalizador y el tiempo de reacción. En el apéndice se muestran los cromatogramas y los espectros de masas correspondientes obtenidos por impacto electrónico.

- **Caracterización y Cuantificación de los Productos de Reacción.**

◇ Los productos se analizaron en un cromatógrafo de gases (Tremetrics modelo 9000) y una columna capilar de gas con una película de 0.25  $\mu\text{L}$ , DB-1 metilsilicon a 100% y QB-5 fenil, 95% de metil silicón con diámetro interno de 0.25  $\mu$  con una longitud de 60 m (J W), usando He como eluyente, a una velocidad lineal de 30 cm/s, la temperatura del inyector fue de 180 ° C con 1:100; la cantidad de muestra analizada fue de 0.2  $\mu\text{L}$  y la temperatura inicial fue de 35 ° C por 5 min., se empleó un programa que incrementó la temperatura de 10 ° C/min hasta 300 ° C. Por otro lado, el cromatógrafo de gases está acoplado a un espectrómetro de masas Jeol-JMS-AX-505WA y la técnica empleada fue por impacto electrónico a 70 eV.

## ◆ RESULTADOS Y DISCUSIONES

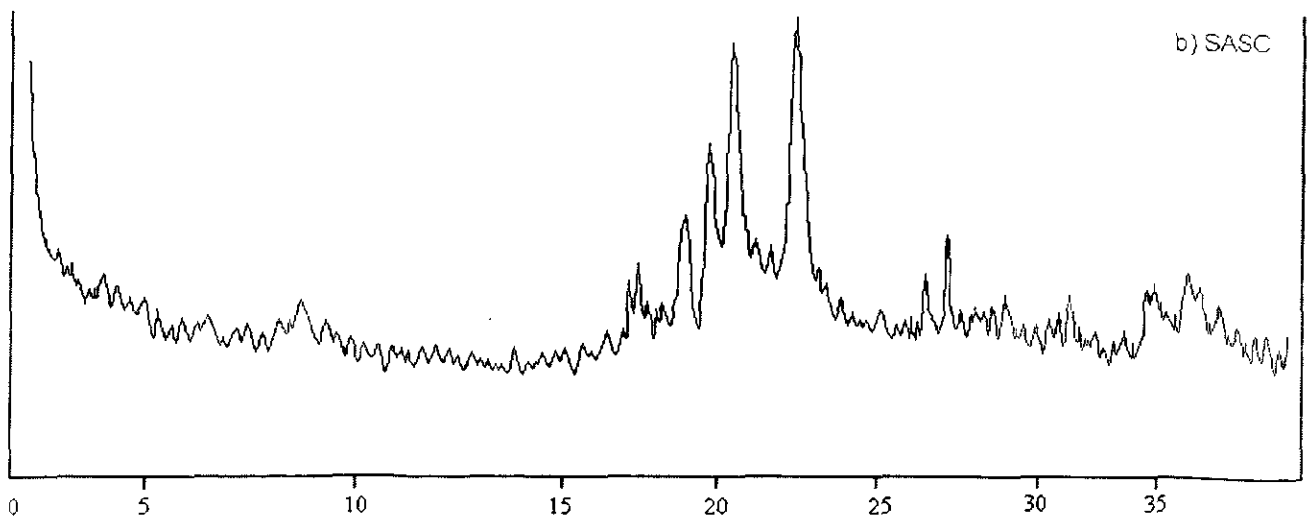
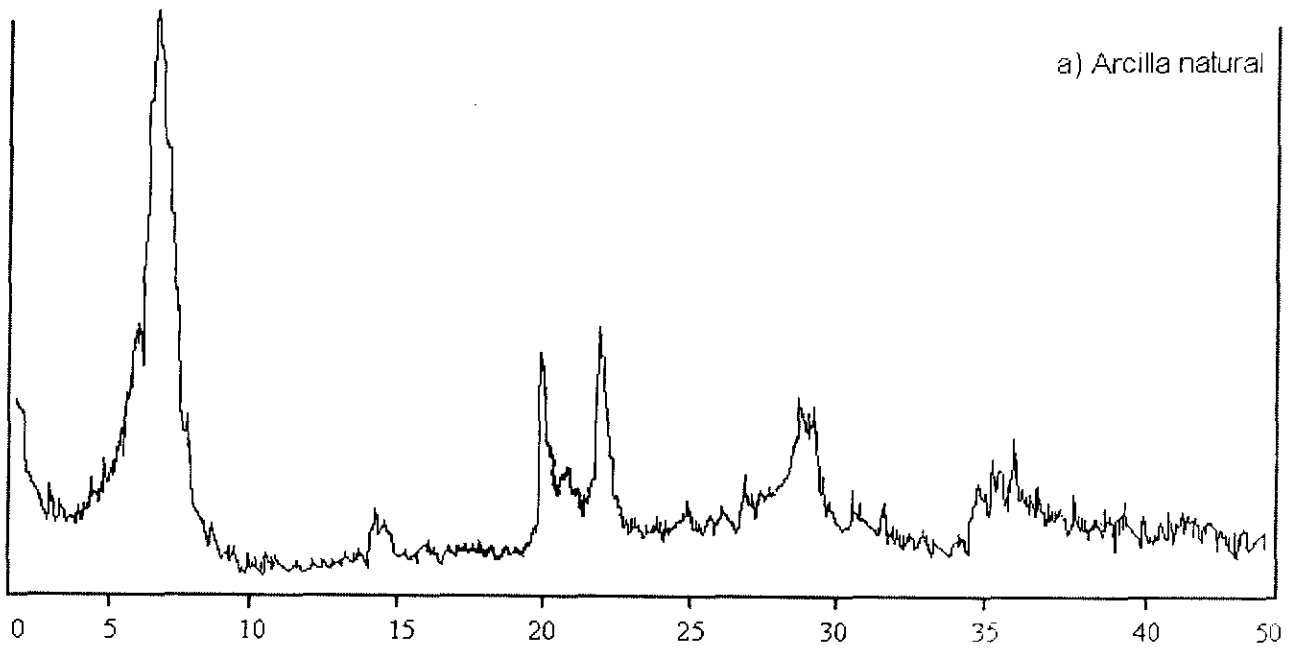
Se realizaron diversos ensayos para elucidar las características físicas y químicas de la nueva arcilla superácida sulfónica, comparando sus propiedades con la arcilla natural, mediante diversas técnicas analíticas y espectroscópicas, de tal forma que es necesario dividir el estudio en tres secciones :

- **Caracterización de SASC.**
- **Evaluación de la actividad catalítica de SASC.**
- **Dependencia de la reacción.**

### • **Caracterización de SASC.**

#### ◇ **Difracción de rayos X**

Primeramente se realizó el ensayo de rayos X obteniendo los correspondientes difractogramas para la arcilla natural así como para la arcilla superácida (**Esquema 4a-b**), en primer instancia, los datos obtenidos en el difractograma de rayos X para la arcilla natural, presenta una distancia interlaminar de 12.18 Å; ésto indica, que se tiene un material altamente láminar lo cual se observa por la presencia del pico basal ( $2\theta = 6^\circ - 9.5^\circ$ ), característico para una esmectita hidratada (**Esquema 4a**); así mismo, podemos apreciar los picos característicos para la montmorillonita, ( $2\theta = 15^\circ, 20^\circ, 30^\circ$  y  $35^\circ$ ), de la misma manera se observan impurezas que tiene el material arcilloso, como cristobalita ( $2\theta = 22^\circ$  y  $28.5^\circ$ ) y cuarzo ( $2\theta = 26.8^\circ$ ), entre otros. En el difractograma de rayos X de la arcilla superácida, se observa que ha perdido su estructura laminar por no presentar el pico basal de  $2\theta = 6^\circ - 9.5^\circ$  de la esmectita; de está forma se detecto la primera modificación en las propiedades físicas de la arcilla superácida sulfónica.

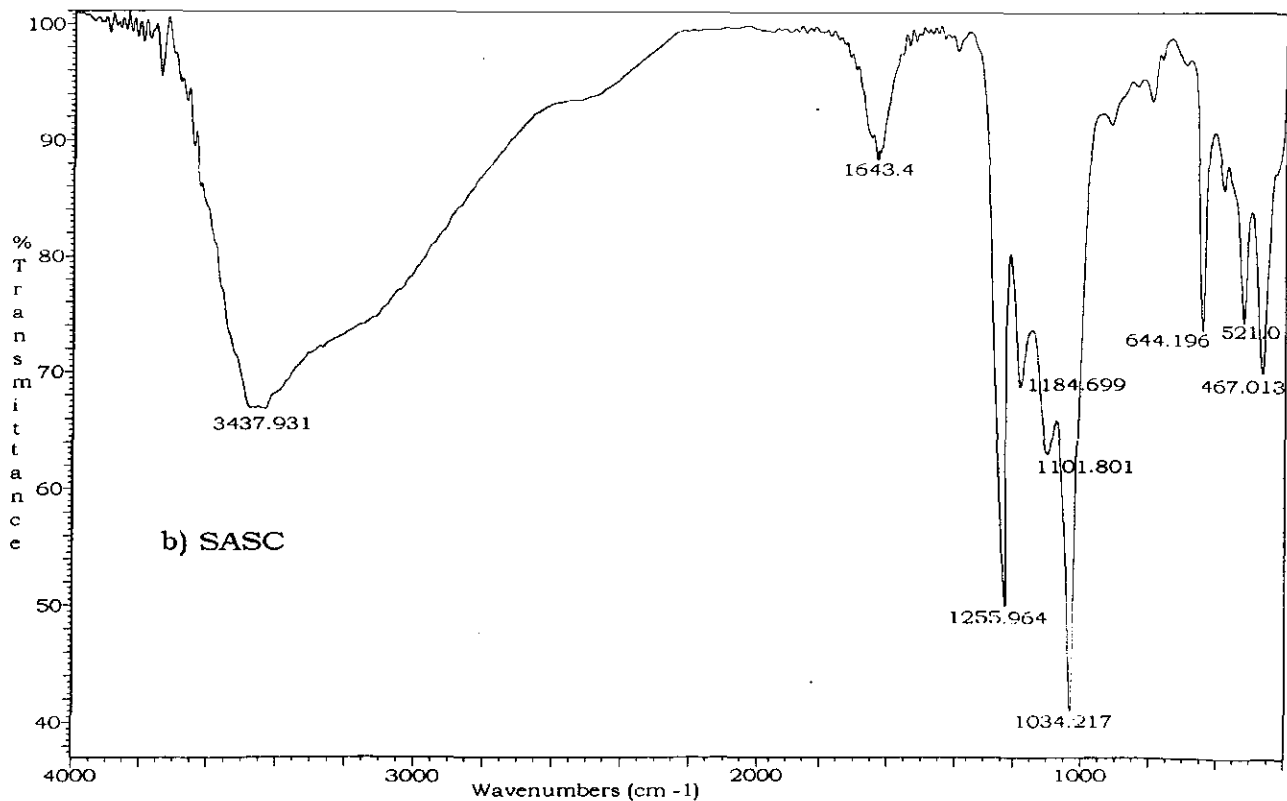
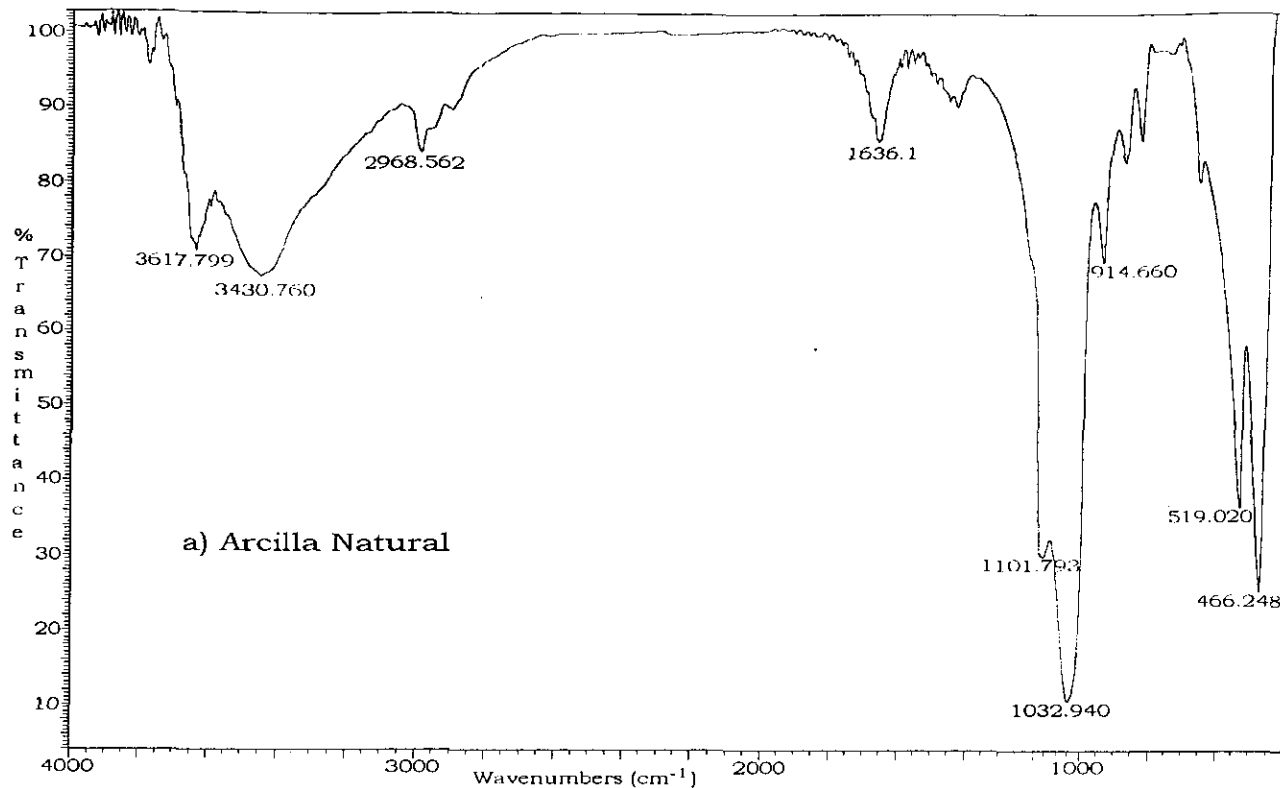


Esquema 4. Difractogramas de rayos X, a) arcilla natural; b) SASC.

### ◇ Espectrofotometría de absorción en el IR.

La caracterización mediante espectrofotometría de absorción en el IR ( $\text{cm}^{-1}$ ), fue realizada para ambas arcillas, al respecto, las bandas observadas con la correspondiente asignación para la arcilla natural fueron : 3617.799 (SiOH); 3430.760 (OH); 1636.100 ( $\text{H}_2\text{O}$ ); 1101.793 ( $\text{SiO}_2$ ); 1032.940 (Si-O-Si), 914.660 ( $\text{AlO}_2^-$ ) y 800.000 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), por otro lado, las bandas respectivas para **SASC** son : 3437.931 (OH); 1643.400 ( $\text{H}_2\text{O}$ ); 1255.964 ( $\text{CF}_3$ ); 1184.699 ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) y 1101.801 ( $\text{SiO}_2$ ); 1034.217 (Si-O-Si); 800 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); 644.196 (C-S) y 519.020 ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ), **Esquema 5a-b**.

Comparando el espectro de la arcilla modificada con la arcilla natural, se observan coincidencia en algunas bandas como por ejemplo, 3437.931 (OH); 1643.400 ( $\text{H}_2\text{O}$ ); 1101.801 ( $\text{SiO}_2$ ); 1034.217 (Si-O-Si); 800 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); y 519.020 ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ); estas bandas representan grupos funcionales de octaedros y tetraedros en arcillas, sin embargo, como es de esperar aparecen nuevas bandas correspondientes a las funcionalidades del  $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{H}$ . Así, en el **Esquema 5b**, se distingue una banda muy ancha asignada al grupo OH ( $3437.931 \text{ cm}^{-1}$ ), considerada para el OH de : octaedro, agua y superácido, debido a la intensidad de esta banda el grupo SiOH no se observa, por el fuerte traslapamiento en esa región.



Esquema 5a-b. Espectros de IR, a) arcilla natural y b) arcilla superácida sulfónica.

### ◇ Microanálisis de la Composición Química (EDS).

El análisis por esta técnica fue realizado por dos métodos, primeramente un análisis global en el área de extensión de la arcilla de 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$ , determinando la composición química de la arcilla, que es consistente con el análisis de absorción atómica realizado en regiones cercanas a 200  $\text{\AA}$  x 200  $\text{\AA}$  y un análisis puntual en los bordes y caras de la arcilla (Tabla 4).

**Tabla 4.** Microanálisis de la composición química de la arcilla (EDS).\*

Muestra	S	Si	Al	Fe	Mg	Ca	K	Na
Arcilla Nat	-	63.88	23.35	8.50	3.4	0.73	0.14	-
SASC (GL) <sup>a</sup>	18.4	60.55	10.03	11.02	-	-	-	-
P1 <sup>b</sup>	23.48	60.02	8.37	7.82	0.31	-	-	-
FP <sup>c</sup>	14.48	60.01	10.32	14.48	0.06	0.62	-	-
EP <sup>d</sup>	16.64	64.75	12.0	6.6	-	-	-	-

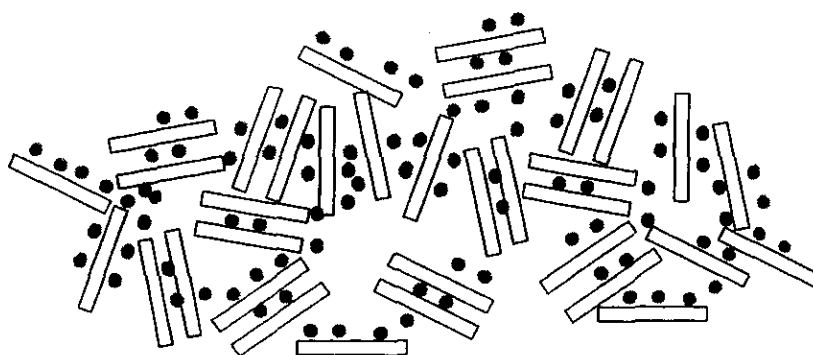
\* La cantidad presente de cada elemento esta dado en porciento; a) Global; b) Puntual; c) Caras; d) análisis químico local en bordes.

En el análisis químico de la arcilla natural, se detectaron elementos como Fe, Mg, Ca y K, en proporciones respectivas de 8.5, 3.4, 0.73 y 0.14 % (relativamente bajos); y no se detectó Na; es conveniente mencionar que todos estos elementos se encuentran como cationes intercambiables los que estabilizan a los tetraedros interlaminares. Asimismo se determinó en la arcilla natural, la capacidad de intercambio catiónico que es de 106 meq/g; por otro lado, los valores obtenidos para silicio y aluminio, así como los cationes intercambiables, presentan valores típicos en su composición química correspondiente a las montmorillonitas (Tabla 1).

Sin embargo, en el análisis global de la composición química de la arcilla superácida, no se detectaron K, Mg, y Ca, esto hace suponer que hubo un intercambio catiónico, pero ahora la pregunta que surge es ¿Quién estabiliza a los tetraedros? y una explicación de esto es que muy probablemente el  $F_3CSO_3H$  disociado, es el que se encarga de esta función.

A la par se realizó un análisis puntual en dos sitios importantes en la estructura de la arcilla superácida (borde y cara). En el análisis de borde no se detectó Ca, Mg y K, mientras que para el ensayo realizado a la cara de la arcilla, disminuye en un 15.07 % el Ca y en un 98.24 % Mg, respecto al porcentaje de la arcilla natural; lo anterior indica que no todos los cationes intercambiables se pierden, de tal forma que resulta más fácil para la arcilla intercambiar los iones en los bordes y es más difícil intercambiar los cationes presentes en la cara, y en base a los valores obtenidos, la arcilla intercambia más rápidamente el K que el Mg, y que Ca y es más difícil intercambiar Fe. Por otro lado, se presenta una pequeña disminución de silicio en 5.22 % y aluminio de 57.05 %.

En el análisis para SASC, se encuentra azufre, por la adición de  $F_3CSO_3H$ , esto indica que el contenido de azufre puede encontrarse afuera o alrededor de la arcilla, y suponemos que el ácido pudiera estar adsorbido o pilareado en la arcilla deslaminada (**Esquema 6**).



**Esquema 6.** Modelo de arcilla propuesto para SASC.



## ◊ Función de Acidez de Hammett.

La acidez de la arcilla se determinó mediante la función de Hammett, empleando una serie de bases de Hammett. En la **Tabla 5**, se presentan los datos referentes a la arcilla superácida sulfonada, por otro lado, la arcilla natural presenta un valor de pH de 7.88, no se evaluó por la función de acidez de Hammett, por no presentar propiedades superácidas.

**Tabla 5.** Función de acidez de Hammett ( $H_o$ ) para SASC.

No. Indicador	Indicador	$H_o$	Ácido	Base
1	4-Aminoazobenceno	2.8		
2	4-Bencenoazodifenilamina	1.5		
3	4-Nitroanilina	1.1		
4	2-Nitroanilina	-0.2		
5	4-Cloro-2-Nitroanilina	-0.9		
6	4-Nitrodifenilamina	-2.4		
7	2,4-Dicloro-6-nitroanilina	-3.2		
8	4- Nitroazobenceno	-3.3		
9	2,6-Dinitro-4-metilnilina	-4.3		
10	2,4- Dinitroanilina	-4.4	✓	
11	N,N-Dimetil-2,4,6-trinitroanilina	-4.7	✓	
12	Benzalacetofenona	-5.6	✓	
13	2-Benzoilnaftaleno	-5.9	✓	
14	4-Benzoilbifenil	-6.2	✓	
15	2-Bromo-4,6-dinitroanilina	-6.6	✓	
16	Antraquinona	-8.1	✓	✓
17	2,4,6-Trinitroanilina	-9.3	✓	✓
18	1-Cloro-4-nitrobenceno	-12.7		✓
19	2,4-Dinitrotolueno	-13.75		✓
<b>Ho Resultante</b>		<b>-8.1/-13.75</b>		

✓ : bases que reaccionaron con la arcilla.

En los datos obtenidos, observamos que las primeras 9 bases no reaccionaron con la arcilla superácida, mientras las bases 10-17, comienzan a presentar cambios que al disminuir el  $H_o$  de los indicadores reaccionan con los sitios ácidos de SASC indicado por el cambio de coloración en la disolución al adicionar el indicador a la arcilla superácida, determinando un intervalo en el valor de la función de acidez de Hammett, por otro lado, la arcilla también reacciona con las bases 16-19, y obteniéndose un valor de acidez para SASC que fluctúa entre (-8.1 y -13.75). Al comparar los datos adquiridos con respecto a la literatura (**Esquema 3**), se demuestra que el catalizador presenta propiedades superácidas.

#### ◇ Isoterma de BET.

Por otro lado, se realizó el correspondiente análisis de isotermas de BET para ambas arcillas, la natural y la superácida. Este análisis proporciona información interesante de las tres propiedades físicas de la arcilla, como el área superficial activa, el tamaño de poro y el volumen de poro, en los **Gráficos 1 y 2** se muestran los resultados obtenidos para la arcilla modificada. Los resultados correspondientes de la arcilla natural adquiridos fueron : área superficial ( $23 \text{ m}^2/\text{g}$ ), volumen de poro ( $0.14 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) y tamaño de poro ( $22 \text{ \AA}$ ), y para la arcilla superácida, los resultados son : área superficial ( $185.8795 \text{ m}^2/\text{g}$ ), volumen de poro ( $0.562168 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) y tamaño de poro ( $120.9746 \text{ \AA}$ ).

Comparando los datos obtenidos por la isoterma de BET, tanto de la arcilla natural como arcilla modificada, podemos apreciar el incremento muy notable de todos los parámetros para la arcilla superácida sulfónica, estas propiedades físicas de la arcilla son muy favorables para un catalizador, aumentando su actividad catalítica debido a que aumenta el área de contacto de la arcilla, volumen y diámetro de poro. La determinación de estos parámetros se realizó por el método de la isoterma de BET, al respecto en el **Gráfico 1**, se muestra el comportamiento de la arcilla superácida al adsorber  $\text{N}_2$  sobre su superficie, aquí únicamente se muestra su comportamiento en una monocapa, en el mismo gráfico también se muestra el efecto de la desorción del catalizador.

Como este tipo de gráfico no da información de los parámetros físicos requeridos como área superficial, volumen de poro y tamaño de poro, es necesario realizar un tratamiento matemático con los valores determinados experimentalmente del gráfico de la isoterma de adsorción-desorción, utilizando la ecuación para la isoterma de BET para multicapas, se obtiene el **Gráfico 2**, el cual representa una línea recta que está regida por la **Ecuación 4**.

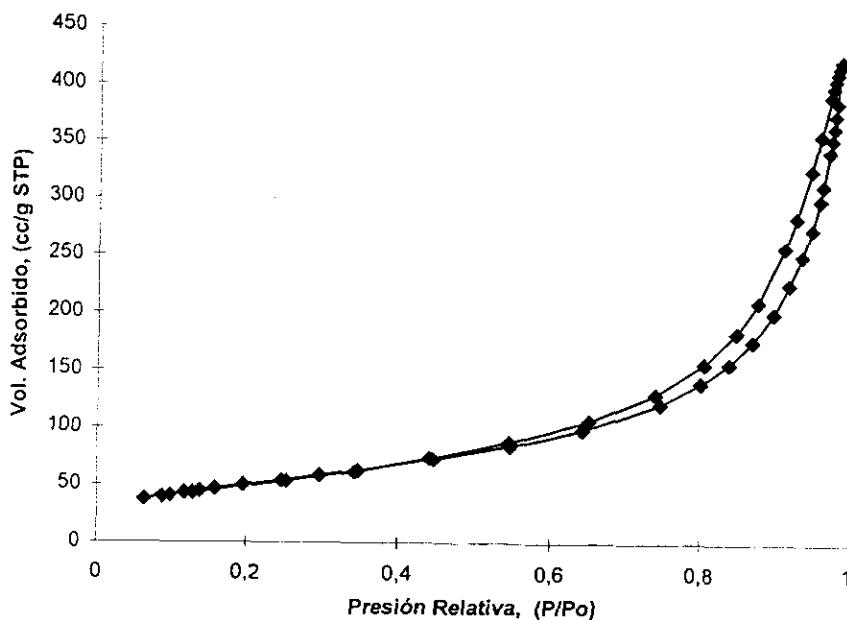


Gráfico 1. Isoterma (Adsorción-Desorción).

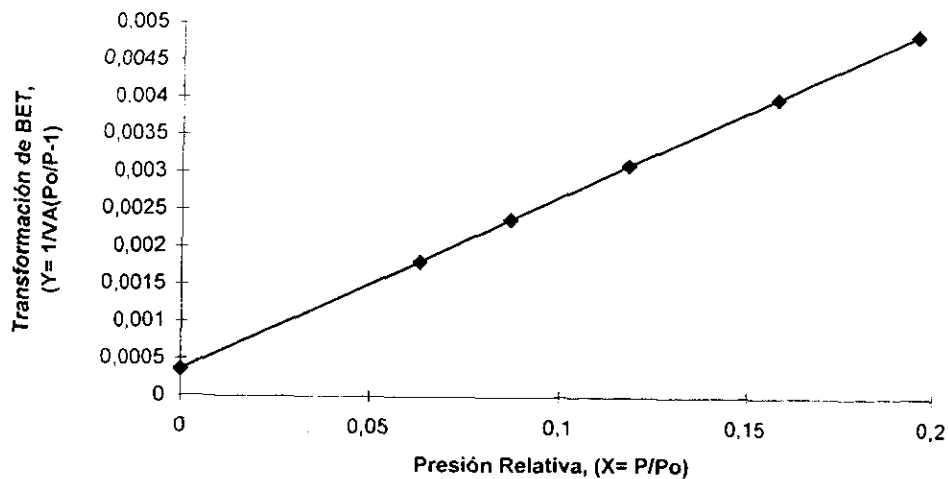


Gráfico 2. Isoterma de Brunauer, Emmet y Teller (BET).

**Tabla 6.** Resumen de los resultados de la arcilla obtenidos de la isoterma de BET.

Área superficial (m <sup>2</sup> /g)			Área superficial (m <sup>2</sup> /g)			Diámetro de poro (Å)		
Total	Adsorción de poro	Desorción de poro	Total	Adsorción	Desorción	Total	Adsorción	Desorción
185.8795	223.8104	241.4735	0.562168	0.603115	0.656565	120.9746	107.7904	108.7598

Para poder determinar el área superficial, volumen y diámetro de poro, la línea recta obtenida por la isoterma de BET y a partir del valor de la pendiente de la recta se determina el área superficial.

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} \frac{C - 1}{V_m C} \left[ \frac{P}{P_o} \right] \quad (4)$$




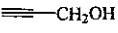

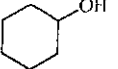

Donde V es el volumen total, V<sub>m</sub> es el volumen de monocapas, P la presión, P<sub>o</sub> es la presión de vapor y C una constante.

Finalmente, el volumen de poro se determina al hacer el gráfico de volumen de poro vs diámetro de poro, de tal forma que el diámetro de poro se calcula al multiplicar 4V/ área superficial, en la **Tabla 6**, se resumen los datos que se obtienen del análisis de los valores determinados.

## • Evaluación de la Actividad Catalítica de SASC.

La actividad catalítica de la arcilla superácida, se realizó mediante una serie de reacciones con óxido de propileno y diferentes alcoholes, determinándose el por ciento de conversión de los productos mediante GC-MS. Al respecto en la **Tabla 7**, se resume la serie de reacciones realizadas, así como sus condiciones de reacción, además de los porcentajes de conversión de los productos correspondientes.

**Tabla 7.** Reacciones efectuadas para evaluar la actividad catalítica de SASC.

Reacción	Sustrato	Conversión (%)	Selectividad			Esquema
			Monómero	Dímero	Trímero	
1*		99.8	--	50.6	8.4	7
2*	MeOH	99.8	39.82	22.84	9.6	6
3**	EtOH	83.93	37.35	30.86	15.73	7
4*	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	98.9	80.8	18.11	--	8
5*	 	98.7	38.9	36.0	23.8	9
6*	 -CH <sub>2</sub> OH	99.8	23.2	19.32	16.23	10
7*		88.9	36.63	32.61	14.48	11
8**		96.0	44.1	46.5	6.4	12
9*		93.6	27.47	22.49	3.99	13

\* 0.25 g de arcilla superácida, 20 ° C y 120 min.

\*\* 0.25 g de arcilla superácida, 20 ° C y 240 min.

Primeramente se analizó el efecto de la arcilla cuando se encuentra únicamente en contacto con el epóxido, transformándose selectivamente en éteres cíclicos (99.8 %), mediante ciclodimerización y formar dioxanos, dioxolanos y éteres corona (**Figura 14-15**).

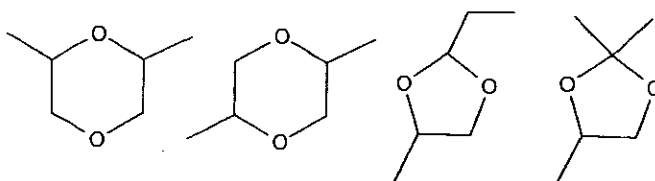


Figura 14. Estructuras de la mezcla de dímeros cíclicos.

Durante el proceso de la reacción del óxido de propileno se forman éteres corona correspondientes a trímeros (8.4 %), tetrámeros (14.5 %) y pentámeros (16.47 %), el porcentaje de transformación para la mezcla de isómeros es muy baja respecto a los dímeros (50.6 %), por otro lado, el porcentaje de conversión en la mezcla de trímeros es menor comparada con tetrámeros y pentámeros, este comportamiento se debe a la inestabilidad del ciclo formado por las tres unidades del epóxido y a medida que integra otro unidad del epóxido, el éter corona se estabiliza al disminuir la tensión en el anillo, de tal forma que el porcentaje de conversión para tetrámeros y pentámeros aumenta, en la **Figura 15**, se muestran las posibles estructuras correspondientes a los éteres corona formados durante la reacción del óxido de propileno con la nueva arcilla superácida, verificando con esta primera reacción que actúa como un buen catalizador pero no presenta selectividad.

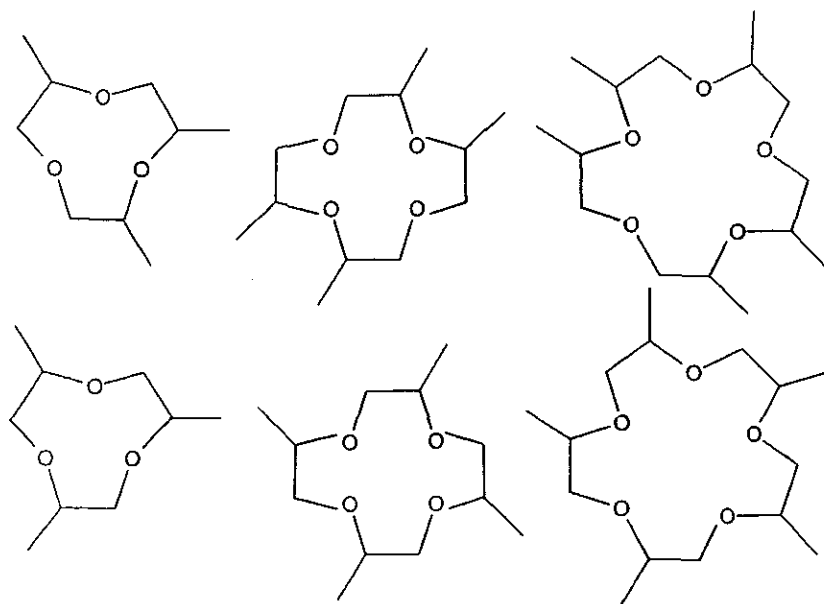
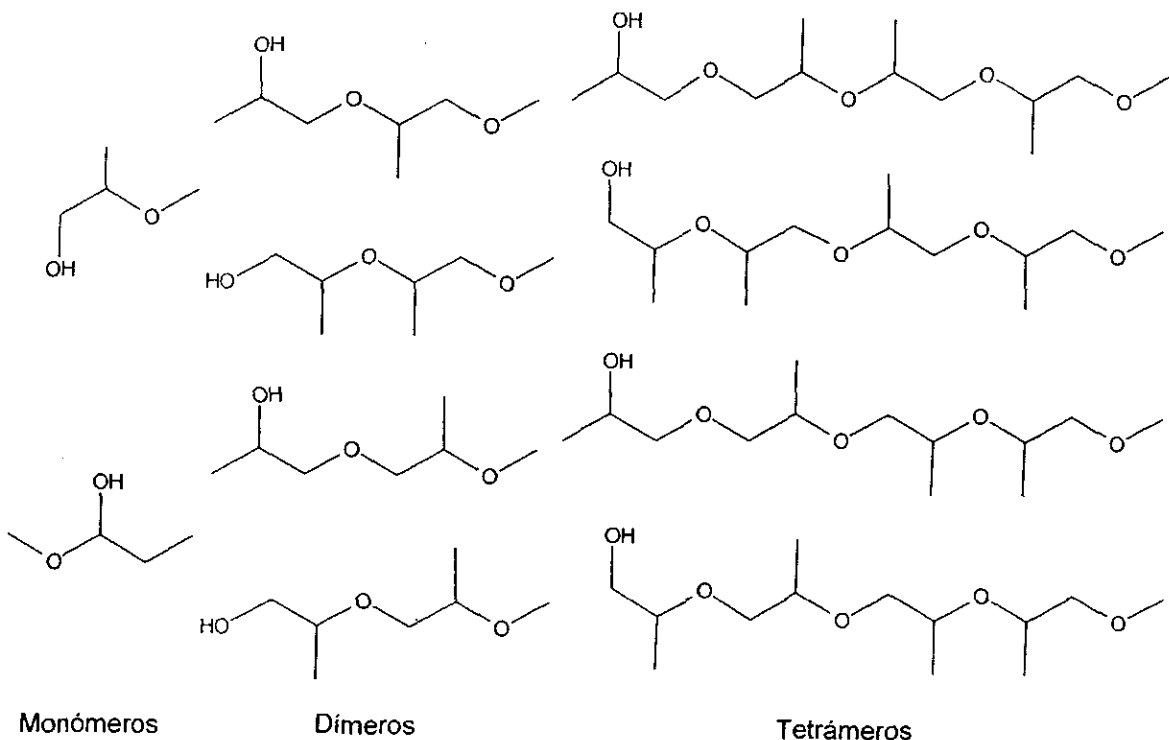


Figura 15. Posibles estructuras de dos isómeros para trímeros, tetrámeros y pentámeros de éteres corona.

Sin embargo, el comportamiento del óxido de propileno es diferente cuando reaccionó con distintos alcoholes, debido a la acidez se disminuye considerablemente la formación de éteres cíclicos, principalmente se efectúa la apertura del epóxido con los alcoholes, formando regioisómeros de hidroxieéters, comúnmente llamados celosolves, específicamente la reacción con metanol y óxido de propileno resulta ser muy exotérmica y violenta durante los primeros 30 min., con un término de transformación a 120 min.

Durante la apertura del epóxido se forman regioisómeros de hidroxieéters para monómeros (42 %), dímeros (48.6 %) como producto principal y tetrámeros (9.2 %) como subproducto. En la **Figura 16**, se muestran algunas de las posibles estructuras de celosolves formados en la reacción, durante el proceso no hay formación de trímero, por lo espontáneo de la reacción y consideramos que una vez formado el dímero, este reacciona rápidamente y formar el tetrámero. De toda la serie de reacciones realizadas, únicamente el metanol no forma regioisómeros de trímero. Pero cuando se aumenta el número de átomos de carbono del alcohol, las reacciones son menos exotérmicas y requiriendo algunas de ellas de mayor tiempo de reacción tal es el caso del ciclohexanol.



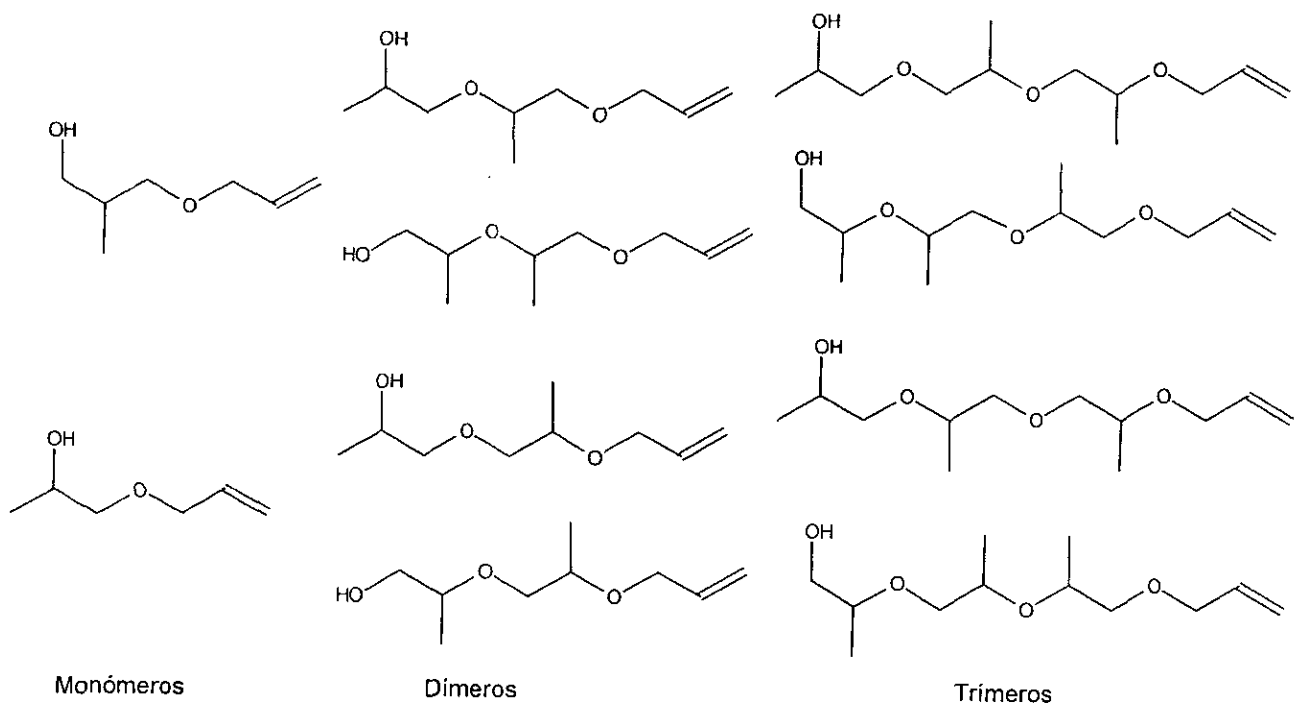
**Figura 16.** Estructuras de los regioisómeros de hidroxieéters o celosolves.



Como resultado del ensayo correspondiente a la actividad catalítica de la arcilla superácida, se observa que en general presenta buenos porcentajes de conversión en las reacciones realizadas, pero además podemos analizar el comportamiento que sufren los diferentes tipos de alcoholes con el epóxido en presencia de la arcilla superácida. De tal forma que al analizar el efecto de conversión se presentó mayor actividad catalítica de la arcilla en alcoholes ( $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$ ).

Otro tipo de análisis que podemos realizar es en alcoholes secundarios lineal y cíclico, en este caso, se presenta mayor porcentaje de conversión de monómeros, lineales y en cíclicos hay mayor conversión de dímeros en alcoholes cíclicos, sin embargo, la cantidad de monómeros y dímeros, se forman casi en la misma proporción.

Finalmente, para alcoholes lineales se obtuvo el monómero con una conversión del 22.7-36.6 %; esto mediante la presencia de insaturación, mientras que para alcoholes saturados lineales fue del 27.6-80.8 %. De tal forma que, se detecta una mayor actividad catalítica de SASC en alcoholes saturados. En el **Esquema 17**, se muestra las posibles estructuras correspondientes a la reacción del óxido de propileno y propenol, donde se obtienen nuevamente las correspondientes mezclas de hidroxietéres para monómero, dímero y trímero, como se observa en el cromatograma para esta reacción (Apéndice), la mezcla de hidroxietéres insaturados, se obtuvo para monómero (38.93 %), dímero (35.99 %) y trímero (23.76 %).



**Esquema 17.** Posibles estructuras de regioisómeros para la reacción del óxido de propileno y propenol.

Anteriormente analizamos el comportamiento de la serie de reacciones con alcohol primario, secundario y terciario saturados que muestran la formación de mezcla de regioisómeros de hidroxietéres para monómero, dímeros y trímeros. Por otro lado, es factible afirmar que la arcilla superácida sulfónica presenta en general buena actividad catalítica y que puede ser empleada como catalizador en síntesis orgánica proporcionando buenos rendimientos de reacción. Sin embargo, no se puede controlar la selectividad del catalizador, por las diferentes rutas de transformación que sufren los sustratos y da lugar a la formación de mezclas de regioisómeros de hidroxietéres, como monómeros, dímeros, que se forman en el proceso de la reacción casi a los mismos porcentajes de conversión, así mismo se obtiene trímeros en menor porcentaje de conversión.

#### ◊ **Reciclaje del catalizador.**

Por otro lado, cuando al término de una reacción, el residuo de arcilla se recuperó, se lavó con metanol y se secó reutilizándose en tres ocasiones en la reacción de óxido de propileno y metanol siendo nuevamente muy exotérmica y obteniendo los mismos resultados de conversión para el monómero en la primera ocasión que se reutilizó se obtuvo el 39.57 %, para la segunda ocasión fue de 54.04 % y en la última presentó un 44.18 %, determinándose con ello que las propiedades de acidez de la arcilla superácida sulfónica no se ven alteradas en el proceso recuperándose casi al 100 % su actividad como catalizador.

#### ◊ **Análisis por GC-MS de los productos de reacción.**

Como se ha dado a conocer anteriormente, la evaluación de la actividad catalítica de la arcilla superácida se realizó mediante la reacción del óxido de propileno con diversos alcoholes, todos los productos fueron identificados por análisis de GC-MS, obteniendo los correspondientes cromatogramas a cada reacción efectuada, estos muestran diversos picos a diferentes tiempos de retención indicando la transformación de los reactivos iniciales en regioisómeros para monómeros, dímeros, trímeros y tetrameros, de esta forma se comprueba que la arcilla sí presenta actividad catalítica para llevar a cabo la transformación de los substratos empleados en las reacciones propuestas ver **Esquema 7-13**.

Los cromatogramas también indican que las reacciones no son selectivas, por la presencia de más de dos picos a diferentes tiempos de retención que se originan en el cromatograma en cada intervalo de tiempo se forman regioisómeros, para la reacción del óxido de propileno se obtienen dímeros (50.6 %); trímeros (8.4 %), tetrameros (14.5 %) y pentámeros (16.47 %), sin embargo, para la reacción del óxido de propileno en presencia de un alcohol, se muestran los intervalos de tiempo característico para cada regioisómero de hidroxiéteres, observándose primero los monómeros presentando sólo dos picos, para dímeros, trímeros y tetrameros se observan más picos en sus correspondientes regiones de tiempo de retención.

Por otro lado, también se realizó el análisis de los productos mediante espectrometría de masas por impacto electrónico, en la **Tabla 8**, se resumen los datos obtenidos para cada tipo de reacción donde solamente se considera, el ion molecular y pico base de la mezcla de celosolves formados durante el proceso de las reacciones.

Por medio de espectrometría de masas se analizaron algunos de los picos obtenidos en los cromatogramas para identificar los productos formados durante las reacciones como dioxanos, dioxolanos y éteres corona, así como para los hidroxieéteres. En la **Tabla 8**, se resumen los datos obtenidos por espectrometría de masas para los productos y subproductos de reacción, es importante aclarar que solo podemos sugerir las posibles estructuras de los regioisómeros, en la mezcla obtenida. Al emplear la biblioteca acoplada al equipo solamente se realiza la comparación del patrón de fragmentación experimental, sin lograr asignar al espectro de masas la estructura de un isómero en particular o diferenciar entre los regioisómeros formados; con la técnica empleada, es posible asignar o conocer por el espectro de masas de la mezcla de monómeros, dímeros o trímeros.

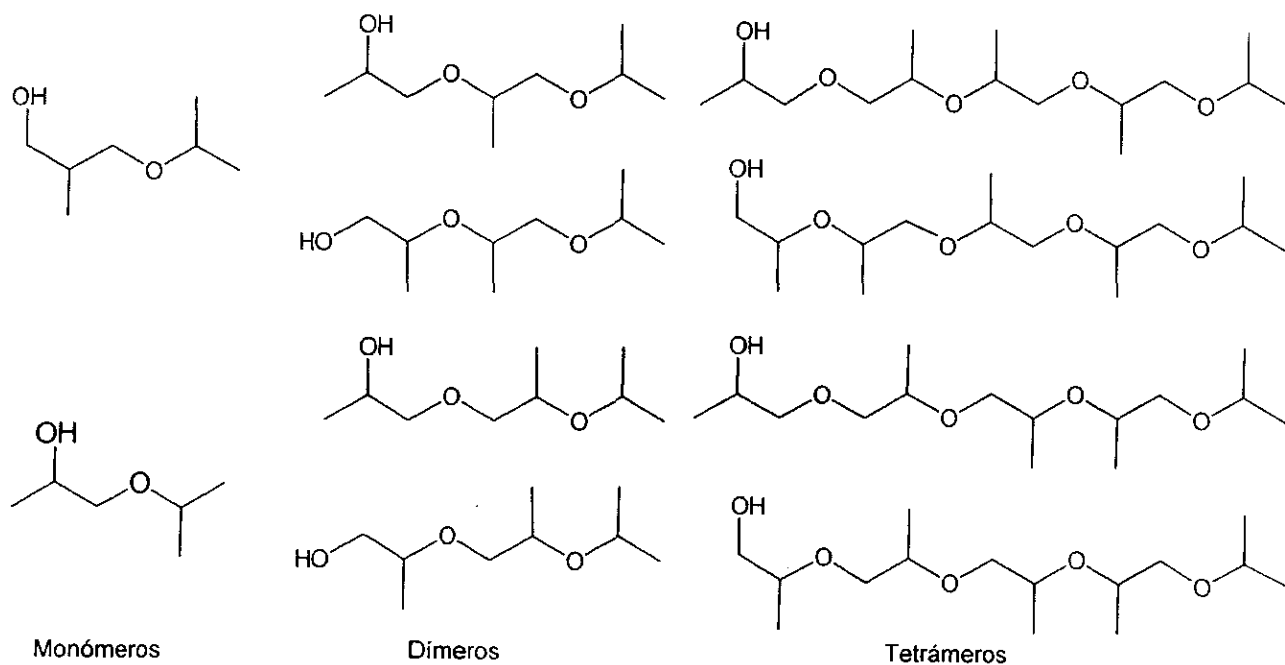
**Tabla 8.** Resultado general del análisis por EIMS, para la serie de reacciones catalizadas con SASC.

Fragmento	Compuesto m/z (% abundancia relativa)				
	Monómero	Dímero	Trímero	Tetrámero	Pentámero
<b>Reacción 1</b>					
[M+1] <sup>+</sup>	--	117 (100)	175 (100)	233 (100)	291 (100)
M <sup>++</sup>	--	116(22)	--	232 (2.5)	--
Pico base	--	117(100)	175(100)	233(100)	291(100)
<b>Reacción 2</b>					
M <sup>++</sup>	90	--	--	--	--
Pico base	45(100) 59(100)	59(100) 73(100)	-- --	-- 73(100)	-- --
<b>Reacción 3</b>					
[M+1] <sup>+</sup>	Dos isómeros --	-- 209(13)	-- --	-- 325(25)	-- --
Pico base	45(100) 59(100)	105(100)	--	163(100)	--
<b>Reacción 4</b>					
[M+1] <sup>+</sup>	161(100)	219(100)	277(100)	--	--
Pico base	161(100)	219(100)	277(100)	--	--
<b>Reacción 5</b>					
Pico Base	Dos isómeros 45(100) 49 (100)	-- 59(100) 41(100)	-- 59(100)	-- --	-- --
<b>Reacción 6</b>					
Pico Base	45(100) 83(100)	83(100) 141(100)	231(100)	--	--
<b>Reacción 7</b>					
[M+1] <sup>+</sup>	--	--	235(100)	--	--
Pico Base	45(100)	59(100)	59(100)	--	--
<b>Reacción 8</b>					
Pico Base	Dos isómeros 83(100)	-- 83(100) 59(100)	-- --	-- --	-- --
<b>Reacción 9</b>					
[M+1] <sup>+</sup>	133(100) 133(75)	--	--	--	--
Pico Base	133(100) 101(100)	135(100)	135(100)	--	--

### ◇ Dependencia de la Reacción.

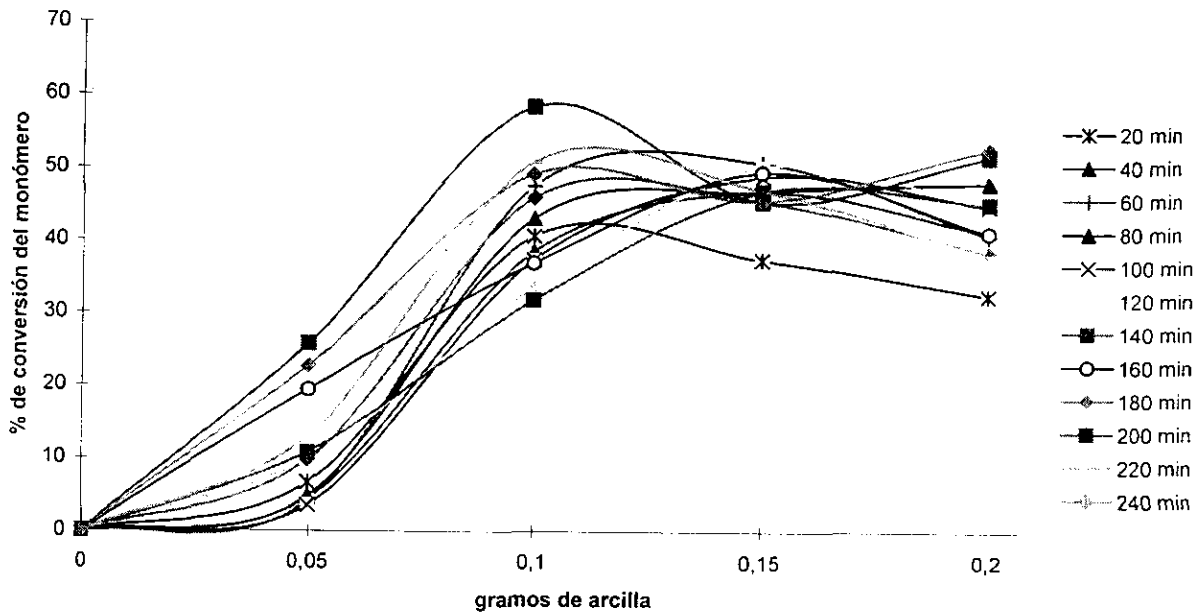
Finalmente a efecto de optimizar algunos de los procesos estudiados se analizó la actividad catalítica de SASC, variando por un lado la cantidad de catalizador y por otro el tiempo de reacción; en ambos casos se realizó a temperatura constante (20 ° C), esto en específico para la reacción entre el *iso*-propanol y el óxido de propileno (**Gráficos 3-4**).

Como se ha discutido anteriormente durante las reacciones existe la formación de regioisómeros de hidroxietéres (**Esquema 18**), se muestran los posibles productos y mediante el estudio realizado determinamos el mayor porcentaje de conversión del óxido de propileno, así como el tiempo en que la reacción finaliza y obtener la mayor conversión de producto, en este caso, la reacción presenta durante los primeros 60 min., un buen porcentaje de transformación de los sustratos, sin embargo, es hasta los 200 min., que se manifiesta la máxima conversión en la reacción y con respecto a la cantidad óptima de catalizador se observo que fue de 0.15 g con rendimientos de los monómeros para el *iso*-propoxipropanol ca 58.57 %, considerando que más del 45 % se forma en los primeros 25 min., tal como se puede apreciar en el **Gráfico 4**.



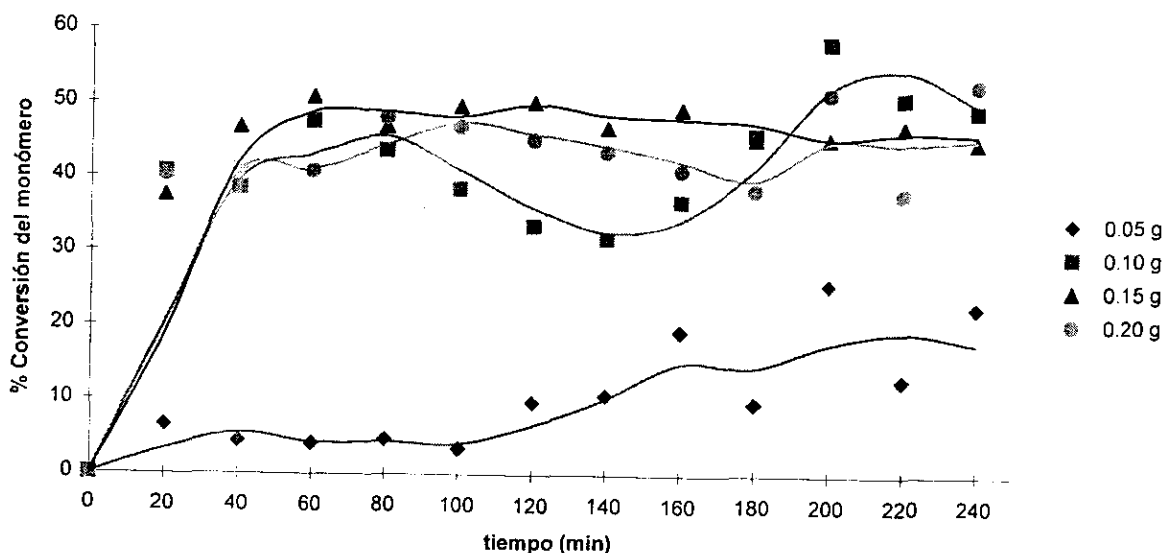
**Esquema 18.** Posibles estructuras de celosolves para la reacción del óxido de propileno e *iso*-propanol.

En el **Gráfico 3**, se observa el porcentaje de conversión del monómero en función de la cantidad de catalizador, toda la secuencia de reacciones muestran incremento en la conversión de los reactivos hasta llegar a la conversión máxima y el proceso se optimizó a 0.15 g de SASC con una conversión del monómero del 50 %, teniendo para estas condiciones de reacción mejor comportamiento en la transformación del monómero.



**Gráfico 3.** Conversión de la reacción de óxido de propileno (0.07 mol) con *iso*-propanol (0.07 mol) variando cantidad de catalizador a diferentes tiempos de reacción y 20 ° C.

Como se muestra en el **Gráfico 4**, la formación del monómero es muy rápida durante los primeros 20 min., y posteriormente la reacción se va haciendo más lenta hasta que el avance de la reacción se hace prácticamente cero. El comportamiento en el porcentaje de conversión respecto a la cantidad de SASC, es casi el mismo cuando se trabajo con 0.1-0.2 g de catalizador superácido, observándose un sitio de máxima conversión a 200 min., en general, la reacción no muestra un comportamiento uniforme de conversión, debido a que varía en todo el proceso, posiblemente este comportamiento del monómero, dependa de la formación de los dímeros y trímeros, o por que la arcilla no presenta una superficie homogénea por la deslaminación y formación de regioisómeros de hidroxiéteres.



**Gráfico 4.** Dependencia de la reacción de óxido propileno (0.07 mol) con 2-propanol (0.07 mol) catalizada con SASC (0.05-0.2 g) a 20 ° C.

Lo anterior podría estar en función de la estabilización de los carbocationes que se forman, dando lugar a la inconsistencia del gráfico para la reacción conforme transcurre el tiempo, por lo tanto, podemos detener la reacción durante los primeros 60 min., donde el porcentaje de conversión del monómero obtenido fue de 47.64 % para 0.15 g de arcilla superácida.

Con el estudio realizado para la dependencia de la reacción demostramos, que se requiere de menor cantidad de catalizador para efectuar las reacciones, debido a que inicialmente se utilizó 0.25 g de catalizador y existe una buena conversión de los productos de reacción bajo estas condiciones, al efectuarse con 0.15 g de SASC, esperaríamos porcentajes de conversión aún mayores.

La arcilla después de utilizarse recupera su actividad catalítica y puede emplearse para promover la misma reacción cuando menos en tres ocasiones más sin perder su actividad, obteniéndose la misma selectividad y porcentaje de conversión para este tipo de reacciones.



Durante el proceso de esta reacción, se forman los celosolves correspondientes a los dímeros y trímeros, (Gráfico 5), en éste, se muestra el comportamiento del dímero cuando se emplean 0.15 g de catalizador, observándose que a pequeñas cantidades de catalizador sólo se forma el monómero y el dímero, incrementándose la transformación del dímero a partir de los 140 min., de tal manera, que bajo estas condiciones de reacción se formará, tanto el monómero como el dímero.

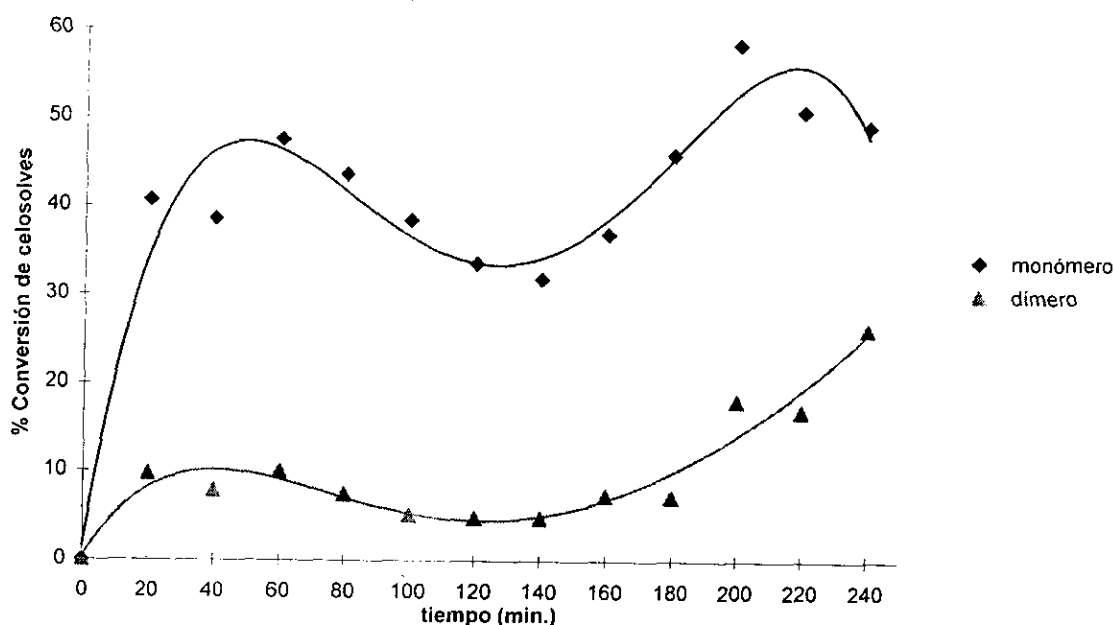


Gráfico 5. Dependencia con respecto al tiempo para la reacción del iso-propanol (0.07 mol) y óxido de propileno (0.07 mol) con 0.1 g de arcilla superácida a 20 ° C.

En el Gráfico 6, se muestra la dependencia de la reacción del 2-propanol (0.07 mol) con el óxido de propileno (0.07 mol), empleando 0.15 g de arcilla superácida a 20 ° C, como se mencionó anteriormente apreciamos nuevamente un incremento en el porcentaje de conversión para la formación de regioisómeros de dímeros, mientras que también se forma el trímero con menor transformación, en general la reacción, muestra un comportamiento más uniforme bajo estas condiciones de reacción.

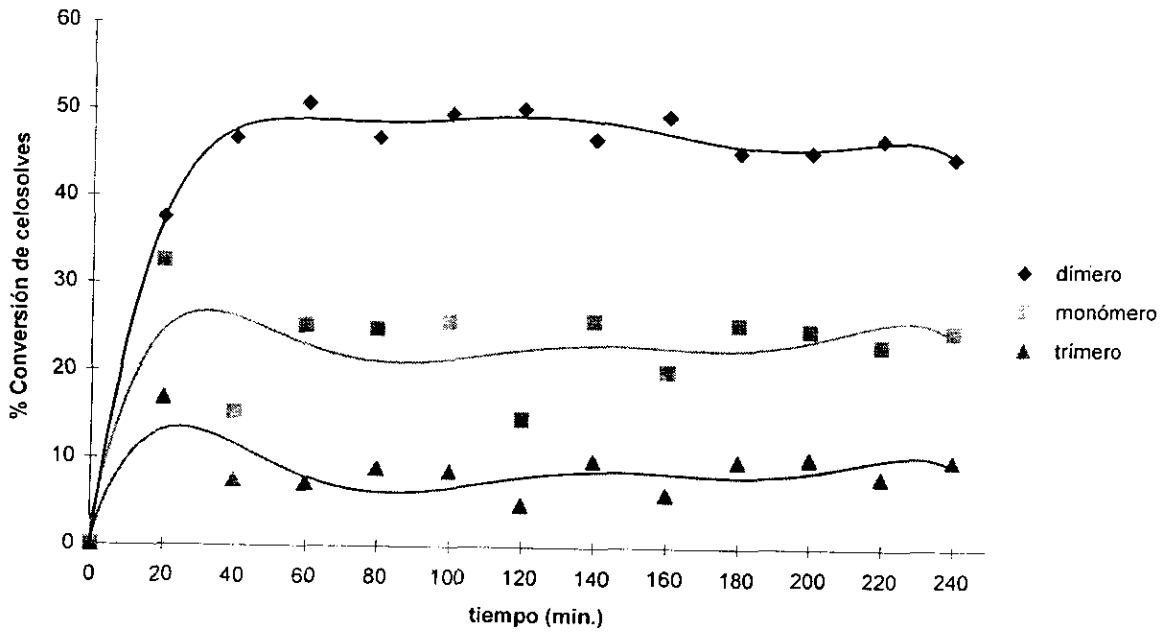


Gráfico 6. Dependencia de la reacción con respecto al tiempo para el 2-propanol (0.07 mol) y óxido de propileno (0.07 mol) con 0.15 g de SASC a 20 ° C.

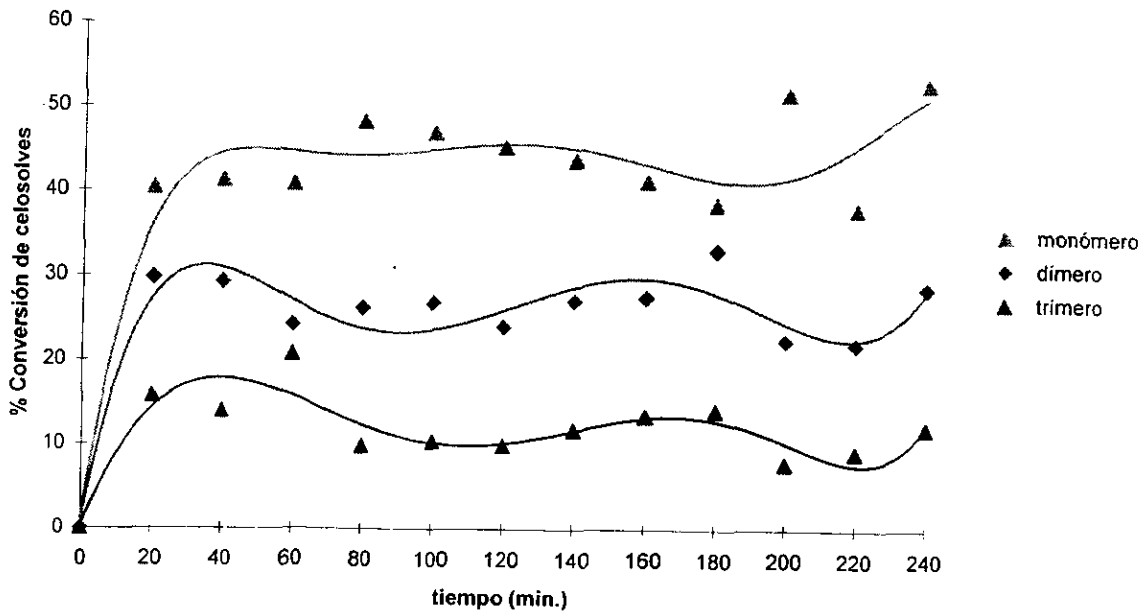
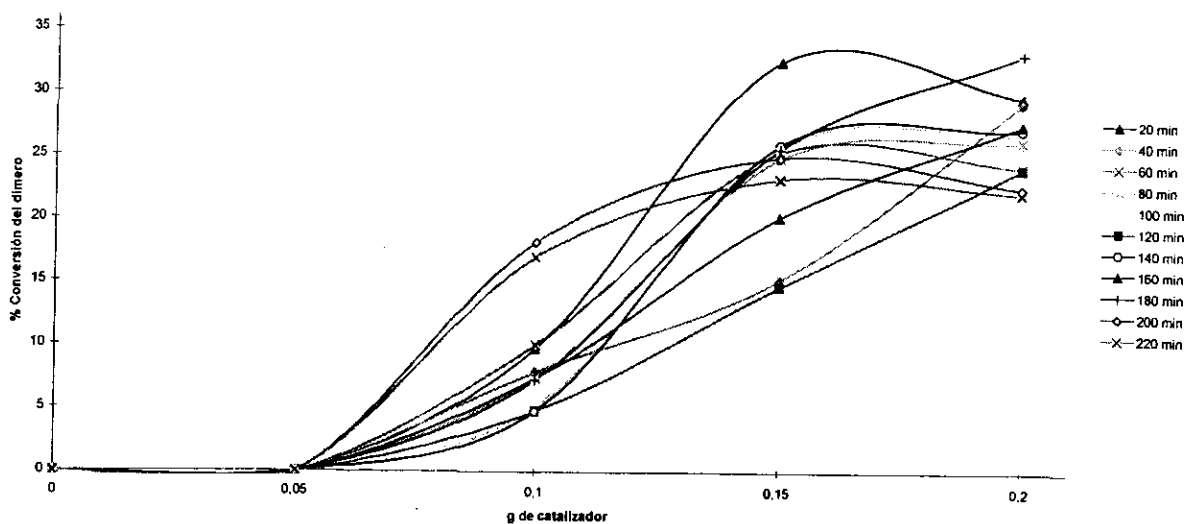


Gráfico 7. Dependencia con respecto al tiempo de la reacción del óxido de propileno (0.07 mol) e iso-propanol (0.07 mol) catalizada con 0.2 g de SASC a 20 ° C.

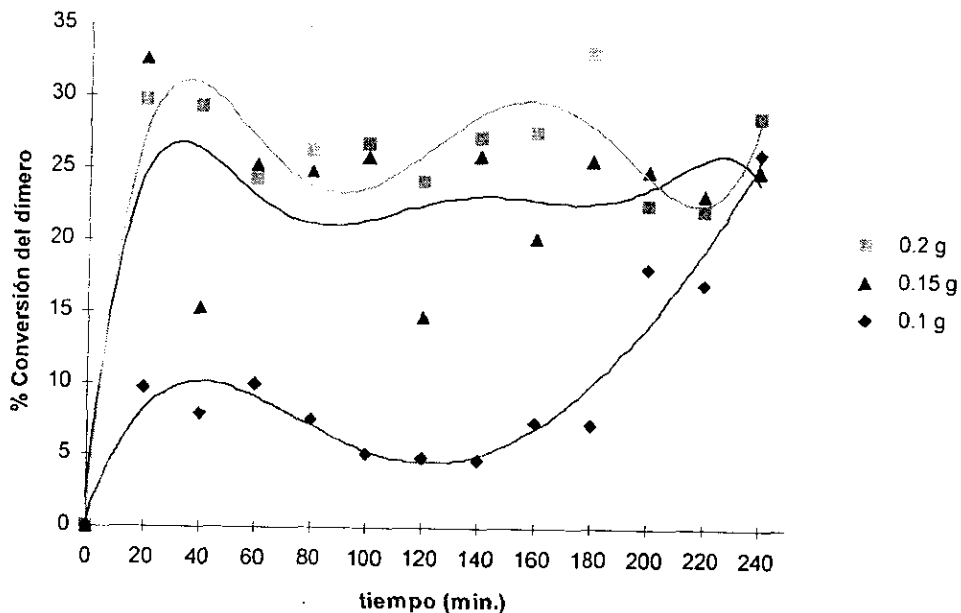
Por otro lado, al incrementar la cantidad de catalizador se formaron en mayor proporción los dímeros y trímeros, obteniendo de dímeros ca 50 % respecto al monómero, mientras que de los trímeros y en algunos casos tetrámeros en menor conversión, el **Gráfico 7**, muestra el comportamiento de la reacción cuando se emplea 0.2 g de SASC a 20 ° C en cantidades equimolares del óxido de propileno y del 2-propanol mostrando variaciones en el porcentaje de conversión de los celosolves correspondientes a monómero, dímero y trímero.

El **Gráfico 8**, muestra la formación de los regioisómeros de hidroxietéres para los dímeros se observamos que a 0.05 g de catalizador superácido, no se forman dímeros y cuando se incrementa la cantidad de catalizador, así como el tiempo de reacción se incrementa la transformación del dímero esto a 0.15 g de arcilla con cantidades equimolares del 2-propanol y óxido de propileno a 20 ° C, por otro lado, se puede concluir que no es selectiva la reacción debido a que siempre se formará el dímero, trímero y en algunos casos hasta el tetrámero.



**Gráfico 8.** Comportamiento del dímero durante la reacción del óxido de propileno (0.07 mol) con el 2-propanol (0.07 mol) variando cantidad de SASC y diferentes tiempos de reacción a 20 ° C.

La dependencia de la reacción correspondiente al tiempo para la formación del dímero a diferentes cantidades de catalizador superácido, (**Gráfico 9**), muestra la variación del porcentaje de conversión del dímero, sin embargo, presenta un incremento en el porcentaje de conversión a 200 min., con 0.1 y 0.2 g de catalizador, en cuanto a 0.15 g de arcilla se obtiene la mayor transformación a 20 min., y se observa una variación durante el intervalo de 40-160 min., para luego presentar una ligera estabilización en su comportamiento, con un porcentaje de transformación ca 25 %.



**Gráfico 9.** Dependencia respecto al tiempo para la reacción del iso-propanol (0.07 mol) y óxido de propileno (0.07 mol) variando cantidad de SASC y tiempo a 20 °C.

Finalmente como resultado de todos los ensayos realizados para las propiedades físicas y químicas evaluadas, tanto para la arcilla natural y la arcilla superácida sulfónica, en la **Tabla 9**, se resumen las similitudes y diferencias encontradas para estas dos arcillas, para concluir que efectivamente la arcilla natural presentó modificaciones significativas por la adición del ácido trifluorometansulfónico que generó una arcilla única con excelentes propiedades como catalizador.

**Tabla 9.** Resumen de resultados correspondiente a la arcilla natural y superácida.

Método analítico	Arcilla natural	Arcilla superácida
Difracción de Rayos X	Distancia interlamina 12.18 Å	Deslamina
Espectrofotometría de absorción en el IR	3617.799 $\sqrt{\text{cm}^{-1}}$ SiOH 3430.760 $\sqrt{\text{cm}^{-1}}$ OH 1636.100 $\sqrt{\text{cm}^{-1}}$ H <sub>2</sub> O 1101.793 $\sqrt{\text{cm}^{-1}}$ SiO <sub>2</sub> 1032.940 $\sqrt{\text{cm}^{-1}}$ SiOSi 914.660 $\sqrt{\text{cm}^{-1}}$ AlO <sup>-2</sup> 800.000 $\sqrt{\text{cm}^{-1}}$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3437.931 $\sqrt{\text{cm}^{-1}}$ OH 1643.400 $\sqrt{\text{cm}^{-1}}$ H <sub>2</sub> O 1255.964 $\sqrt{\text{cm}^{-1}}$ CF <sub>3</sub> 1184.699 $\sqrt{\text{cm}^{-1}}$ SO <sub>3</sub> H 1101.801 $\sqrt{\text{cm}^{-1}}$ SiO <sub>2</sub> 1034.217 $\sqrt{\text{cm}^{-1}}$ SiOSi 800.000 $\sqrt{\text{cm}^{-1}}$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 644.196 $\sqrt{\text{cm}^{-1}}$ CS 519.02 $\sqrt{\text{cm}^{-1}}$ SiO <sub>4</sub> <sup>-4</sup>
Acidez	pH = 7.88	Ho -8.1/-13.75
Microanálisis de la composición química EDS	63.88 % Si 23.35 % Al 3.40 % Mg 0.73 % Ca 8.50 % Fe 0.14 % K	60.55 % Si 10.03 % Al 11.02 % Fe 18.4 % F
Isoterma de BET área superficial volumen de poro diámetro de poro	23 m <sup>2</sup> /g 0.14 cm <sup>3</sup> /g 22 Å	185.8795 m <sup>2</sup> /g 0.562168 cm <sup>3</sup> /g 120.9746 Å
Actividad catalítica	Presentó conversión en reacciones para sintetizar dioxanos y éteres corona.	Presentó conversión para la síntesis de hidroxiéteres o celosolves y dioxanos.

## CONCLUSIONES

- ◆ Se preparó y caracterizó por primera vez una arcilla superácida sulfónica con un valor de Hammett de  $H_o -12.72$ , las propiedades físicas y químicas de la arcilla se determinaron por métodos espectroscópicos.
- ◆ Comparando las propiedades físicas y químicas tanto de la arcilla natural como de la modificada, se obtienen diferencias significativas, favoreciendo a la nueva arcilla superácida, principalmente porque se incrementa en gran medida el área superficial, volumen de poro y diámetro de poro, se observó deslaminación total, la presencia de los grupos funcionales correspondientes al superácido adicionada a ésta, su fuerza ácida con valor de  $H_o$  y composición química, además de presentar una gran actividad catalítica, todas estas son características propias para un catalizador, ver **Tabla 9**.
- ◆ Por otro lado, la actividad catalítica de la arcilla se evaluó realizando la síntesis de éteres a partir de la solvolisis del óxido de propileno con una serie de alcoholes, debido a que es muy exotérmica la reacción con alcoholes que contienen de 1-3 átomos de carbono, dando como productos de reacción la dimerización y celosolves.
- ◆ Se propone emplear, la arcilla superácida sulfónica como catalizador superácido en reacciones orgánicas que involucren la formación de carbocationes en síntesis orgánica para generar nuevos compuestos químicos de relevante interés tanto en investigación como en la industria.
- ◆ Presenta alta capacidad para y mantiene su actividad catalítica al ser reutilizada por más de tres ocasiones, presentando magníficos porcentajes de conversión.

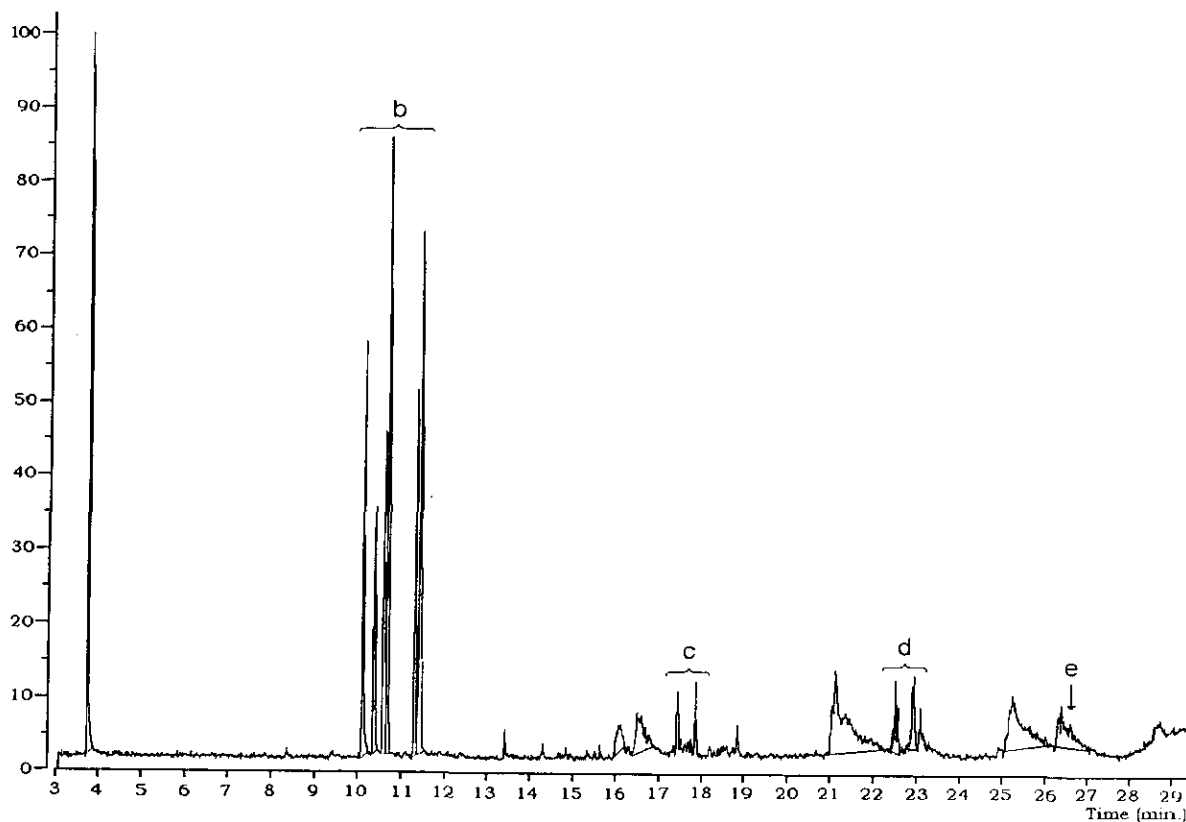
## ◆ BIBLIOGRAFÍA

1. J.M. Domínguez., *Las arcillas el barro noble*, Fondo de Cultura Económico, México, D. F., (1992).
2. A.B. Searlle, *Refractory Materials*, Griffin, London, (1924).
3. J.M. Domínguez, O. Guzmán, A. Montoya, P. Del Angel, I. Schifter, *M.R.S. Proc. Fall Meet*, U.S.A., Boston MA, (1990).
4. A. Montoya, J.M. Domínguez, A. Gómez, I. Schifter, *M.R.S. Proc. Fall Meet*, U.S.A., Boston MA, (1990).
5. W.B. Jepson, J.B. Rowse, *Clays and Clay Min.*, **23**, 310 (1975).
6. P.F. Kerr, P.K. Hamilton, R.J. Pill, *Amer. Petroleum Inst. Res. Proj.*, **49** (1950).
7. J. Srodon, M.R. Karlinger, *Clays and Clay Min.*, **34**, 368 (1986).
8. M.F. Brigatti, *Clay Min.*, **18**, 177 (1983).
9. H. Heystek, , *Clays and Clay Min.*, **11**, 158 (1963).
10. J.G. Post, *Clays and Clay Min.*, **32**, 147 (1984).
11. A. McL Mathieson, G.F. Walker, *Amer. Min.*, **39**, 231 (1954).
12. E. Houdry, W.F. Burt, A.E. Pew, W. Peters, *Nat. Pet. News*, **48**, R570 (1938).
13. S. Marshall, *Pet. Refiner.*, **31**, 263 (1952).
14. T.H. Milliken, A.G. Oblad, G.A. Mills, *Clays and Clay Min*, **1**, 314 (1955).
15. R.M. Barrer, "Zeolites and Clay Minerals as Molecular Sieves", Academic Press, New York, (1978).
16. R.M. Barrer, D.M. Mc Leod, *J. Chem. Soc. Trans. Farad. Soc.*, **51**, 1290 (1955).
17. W.M. Meier, *Proc. 7th. Intl. Zeol. Cong.*, Eds. Murakami-Kodansha/Elsevier, **13**, (1986).
18. J.V. Smith, W.J. Dytrych, *Nature*, **309**, 607 (1984).
19. H. Ming-Yuan, L. Zhonghui, M. Enze, *Catal. Today*, **2**, 321 (1988).
20. L. De Pablo, *Clays and Clay Min.*, (1990).
21. D. Chatterjee, H.M. Mody., K.N. Bhatt., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **104**, L115 (1995).
22. R. Harjula, J. Letho, J.H. Pothuis, R.P. Townsed, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 971 (1993).
23. M.M. Mortland, K.V. Raman, *Clays and Clay Min*, **16**, 393 (1968).
24. T.J. Pinnavala, M.S. Tzou, S.D. Landau, R.H. Raythatha, *J. Mol. Catal.*, **27**, 195 (1984).

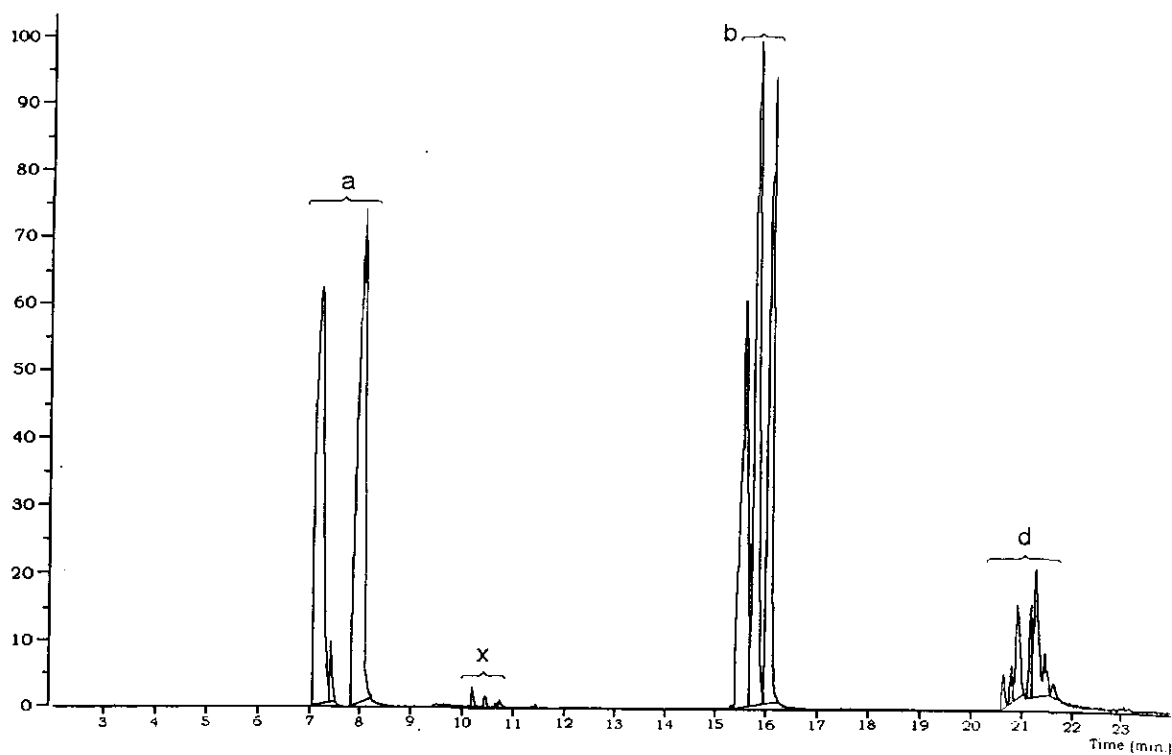
25. L.V. Interrante, L.A. Casper, A. Bellis, *Materials Chemistry an Emerging Discipline.*, Advances in Chemistry, New York, (1995).
26. Occelli, J.T. Hsu, L.G. Galya, *J. Mol. Cat.*, **33**, 371 (1985).
27. S. Narayanan, K. Deshpande, *J. Mol. Catal. A: Chem*, **104**, L109 (1995).
28. HL. del Castillo, A. Gil, P. Grange, *Catal. Lett.*, **43**, 133 (1997).
29. MJ. Hernando, C. Pesquera, C. Blanco, *Applied Catalysis A-General*, **141**, 175 (1996).
30. H. V. Olphen, *An Intoduction to Clay Colloid Chemistry for Clay Technologist, Geologistand Soil Scientis*, 2 th., Krieger Publishing Company, New York, (1991).
31. S. Arrhenius, *Z. Phys. Chem.* **1**, 631 (1887).
32. J.N. Brönsted, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **42**, 719 (1923).
33. G.N. Lewis, *Valency and Structure of Atoms and Molecules*, American Chemical Society Monographs, the Chemical Catalog Co., New York, (1923).
34. R.G. Pearson, *J. Chem. Ed.*, **64**, 561 (1987).
35. N.F. Hall, J.B. Conant, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5408 (1927).
36. G.A. Olah, G.K.S. Prakash, J. Sommer, *Science*, **206**, 13 (1979).
37. R.J. Gillespie, T.E. Peel, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5173 (1973).
38. L.P. Hammett, A.J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2721 (1932).
39. M. Hino, K. Arata, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 851 (1980).
40. G.A. Olah, G.K. Surya Prakash, *Superacids*, Jhon Wiley & Sons, New York, (1990).
41. J.D. Kemp, *U. S. Pat.* 3. 852. 371 (1974).
42. J.D. Kemp, *U. S. Pat.* 3. 979. 476 (1976).
43. G.A. Olah, R. Malhora, S.C. Narang, J.A. Olah., *Synthesis*, 672 (1978).
44. J. Kaspi, D.D. Montgomery, G.A. Olah., *J. Org. Chem.*, **43**, 3147 (1978).
45. J. Kaspi, G.A. Olah., *J. Org. Chem.*, **43**, 3142 (1978).
46. G.A. Olah, D. Mendar, R. Malhora, J.A. Olah, S.C. Narang, *J. Catal.*, **61**, 96 (1980).
47. K. Arata, M. Himo, N. Yamagata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 244 (1994).
48. M. Himo, K. Arata., *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 1148 (1979).
49. M. Himo, S. Kobayashi, K. Arata, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6439 (1979).
50. C.U. Tuman, I. F. *J. Org. Chem.*, **45**, 5048 (1980).
51. M. Dumas, A. Denis, J.P. Gerrichon, A. Gaset, *Synth. Commun.*, **10**, 517 (1980).
52. M. Himo, K. Arata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 851 (1980).



53. G.A. Olah, A.K. Mehrotra, *Synthesis*, 969 (1982).
54. S.A. Solin, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **27**, 293 (1997).
55. G.A. Olah, S.C. Natang, D. Meidar, G.F. Salem, *Synthesis*, 282 (1981).
56. G.A. Olah, T. Keumi, D. Meidar, *Synthesis*, 929 (1978).
57. M. Hino, K. Arata, *Chem. Lett.*, 1671 (1981)
58. M. Hino, K. Arata, *Appl. Catal.*, **18**, 401 (1985)
59. G.A. Olah, A. Husain, B.G.B. Gupta, S.C. Narang, *Synthesis*, 471 (1981).
60. G.A. Olah, A.P. Fung, R. Malhotra, *Synthesis*, 474 (1981).
61. G.A. Olah, A.P. Fung, D. Meidar, *Synthesis*, 280 (1981).
62. G.A. Olah, S.C. Natang, *Synthesis*, 690 (1978).
63. G.A. Olah, R. Malhotra, S.C. Natang, *J. Org. Chem.*, **43**, 4628 (1978).
64. G.A. Olah, S.C. Natang, R. Malhotra, J.A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.*, **1013**, 1805 (1979).
65. G.A. Olah, D. Meidar, G. Liang, *J. Org. Chem.*, **43**, 3890 (1978).
66. G.A. Olah, D. Meidar, *Synthesis*, 358 (1978).
67. G.A. Olah, A.P. Fung, *Synthesis*, 473 (1981).
68. D. Swer, G.N. Billen, H.B. Knight, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1152 (1949).
69. C.O. Guss, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3460 (1949); C.O. Guss, H.R. Williams, *J. Org. Chem.*, **16**, 1809 (1951).
70. J.A. Ballantine, J.H. Purnell, J.M. Thomas, *J. Mol. Catal.*, **27**, 157 (1984).
71. A. Cabrera, J. Peón, L. Velasco, R. Miranda, A. Salmón, M. Salmón, *J. Mol. Catal A: Chem.*, **104**, L5 (1995).
72. A. Cabrera, D. Vázquez, L. Velasco, M. Salmón, *J. Mol Catal.*, **75**, 101 (1992).

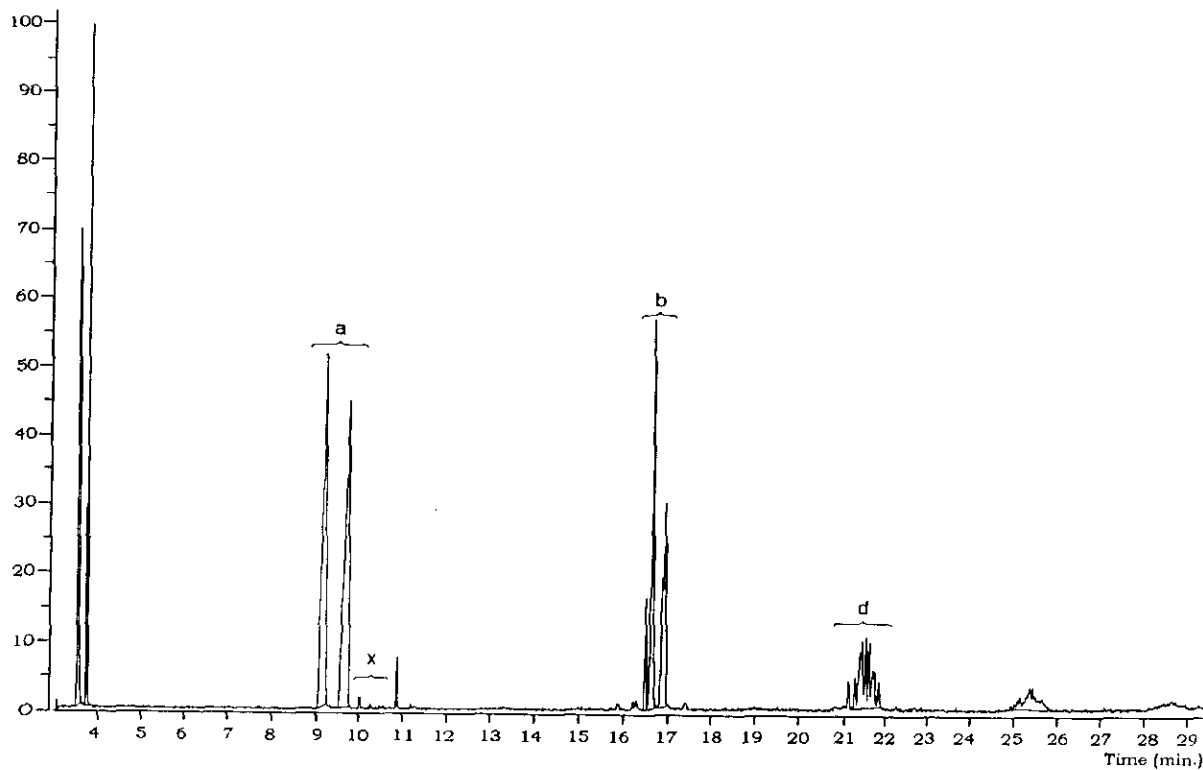


Esquema 7. Cromatograma de la reacción del óxido de propileno con SASC

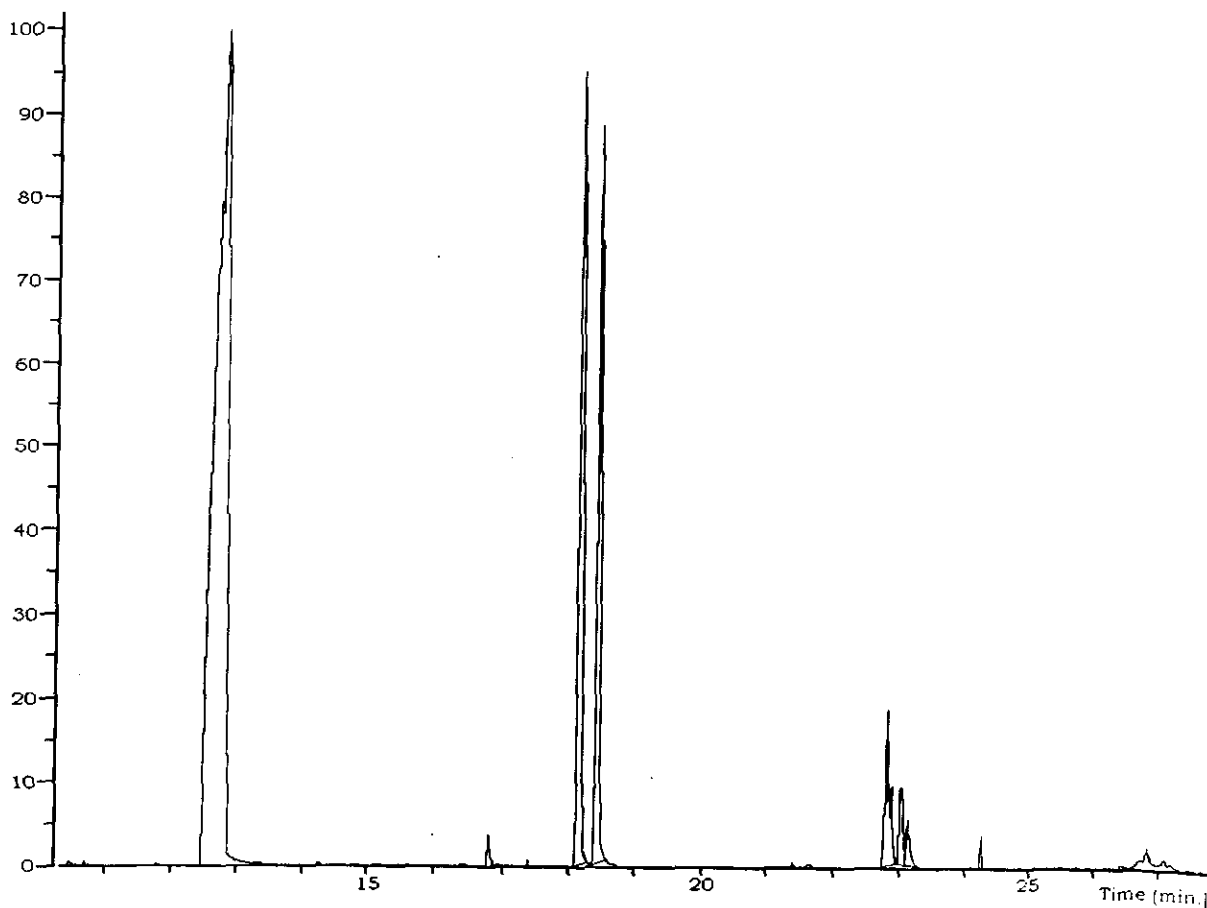


Esquema 8. Cromatograma de la reacción del óxido de propileno y metanol con SASC

a) monómero, b) dímeros, c) trímeros  
 d) tetrámeros, e) pentámeros,  
 x) dioxanos y dioxolanos

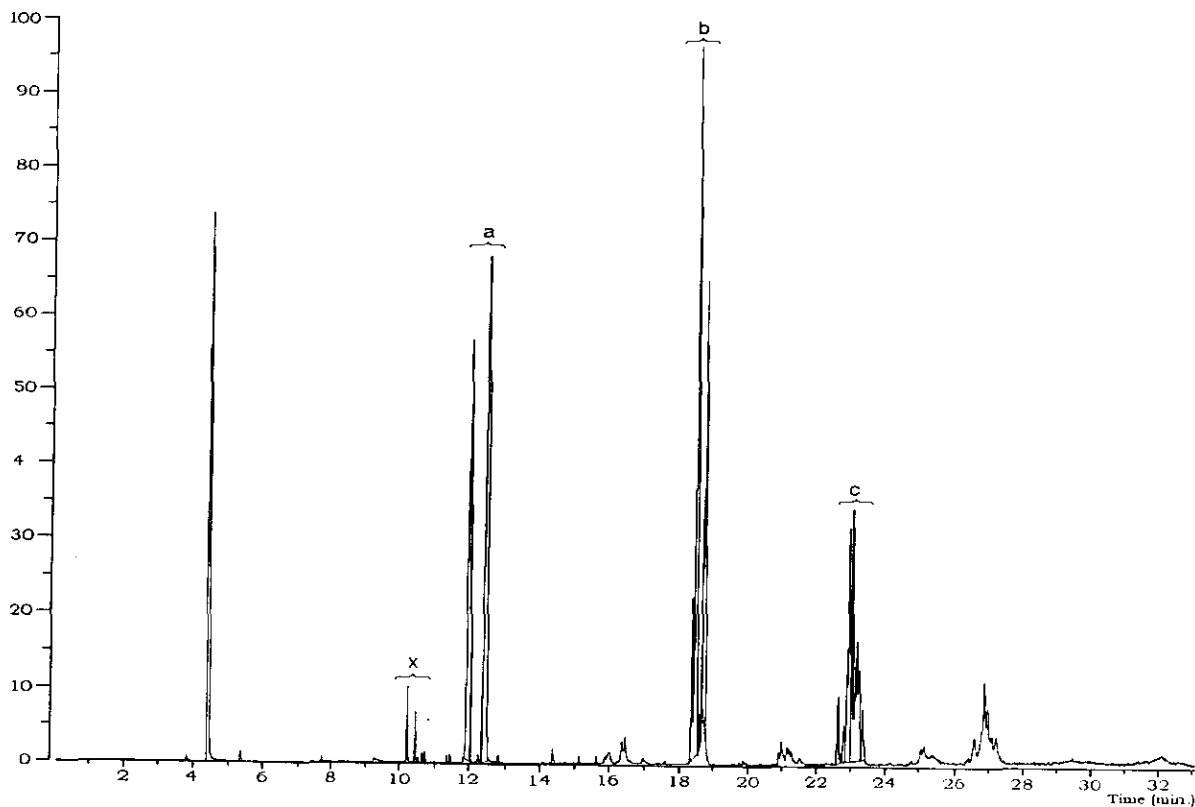


Esquema 9. Cromatograma de la reacción del óxido de propileno y etanol con SASC

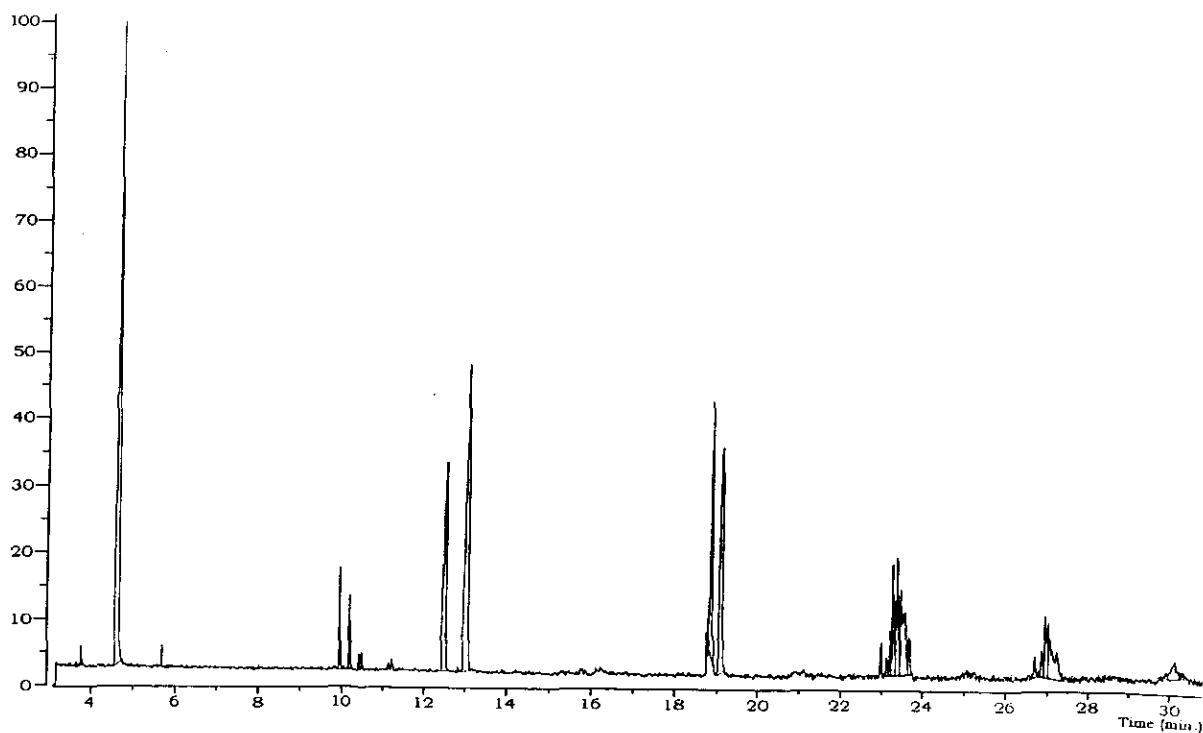


Esquema 10. Cromatograma de la reacción del óxido de propileno y *n*-hexanol con SASC

- a) monómero, b) dímeros, c) trímeros
- d) tetrameros, e) pentámeros,
- x) dioxanos y dioxolanos

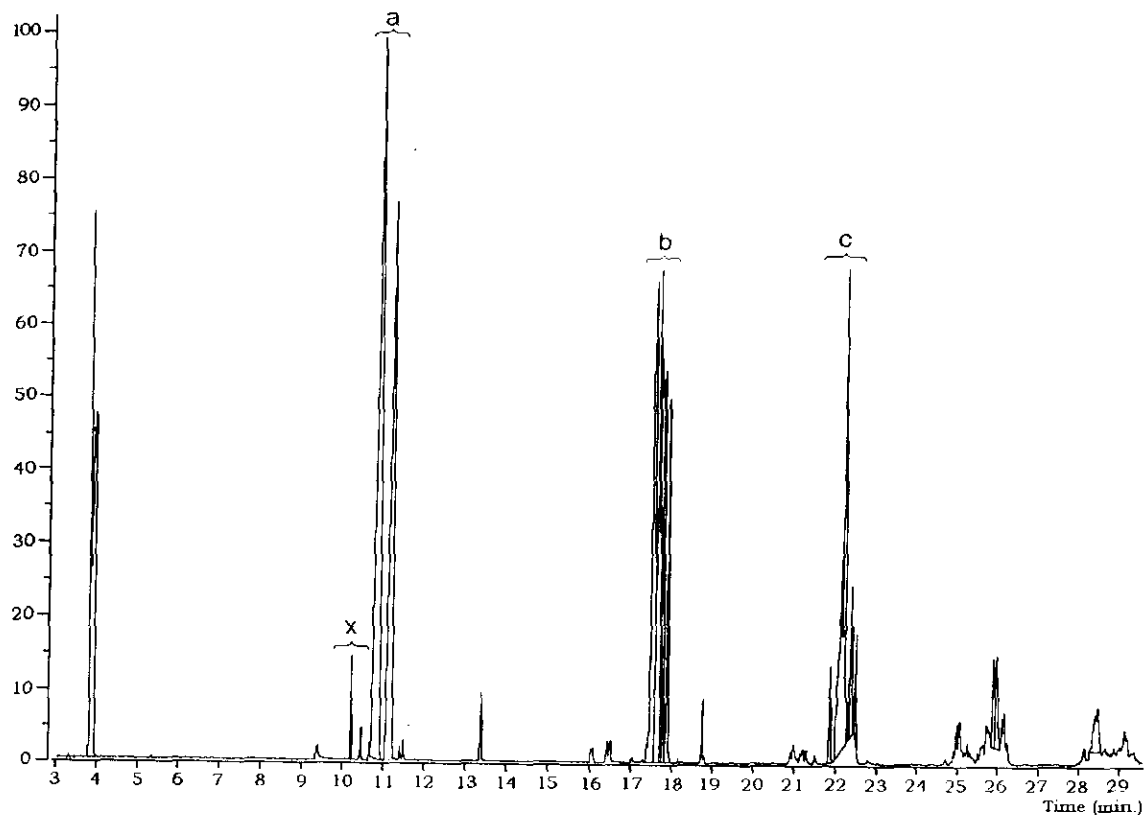


Esquema 11. Cromatograma de la reacción del óxido de propileno y propinol con SASC

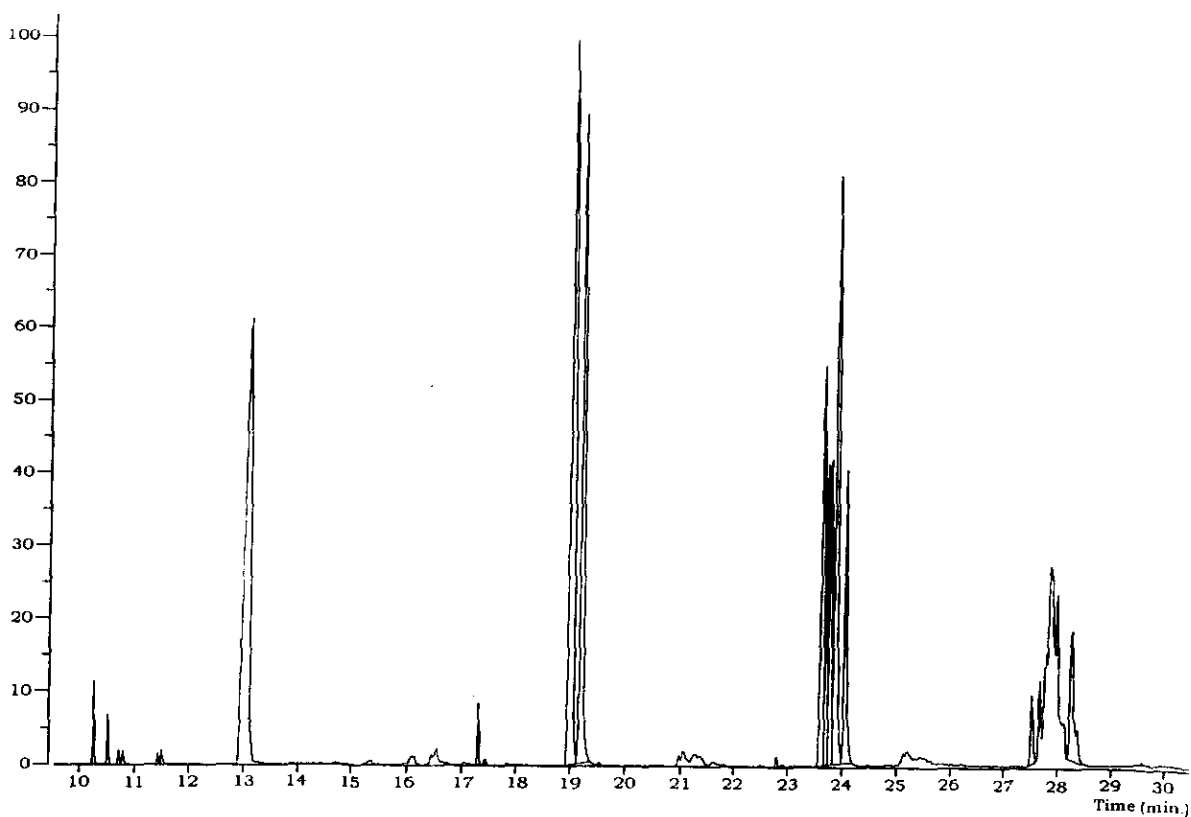


Esquema 12. Cromatograma de la reacción del óxido de propileno y propinol con SASC

a) monómero, b) dímeros, c) trímeros  
 d) tetrámeros, e) pentámeros,  
 x) dioxanos y dioxolanos

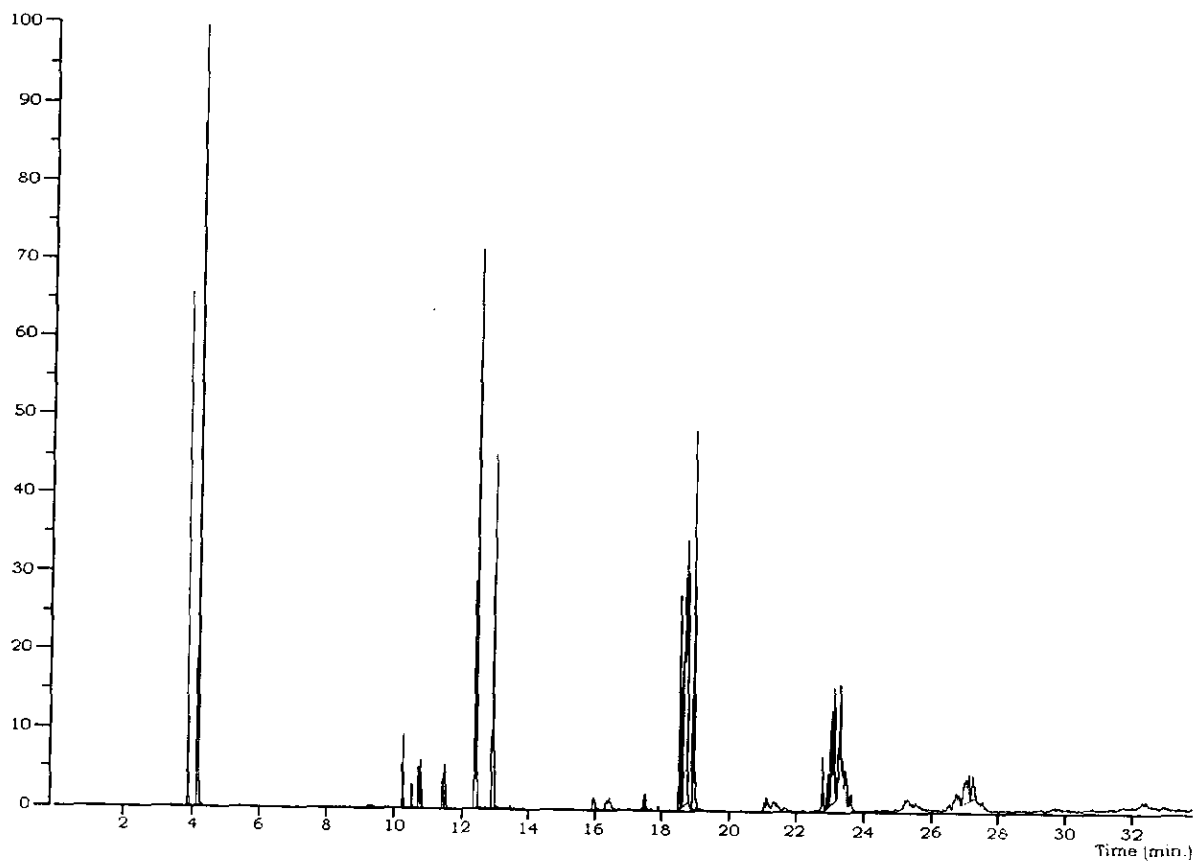


Esquema 13. Cromatograma de la reacción del óxido de propileno e *iso*-propanol con SASC



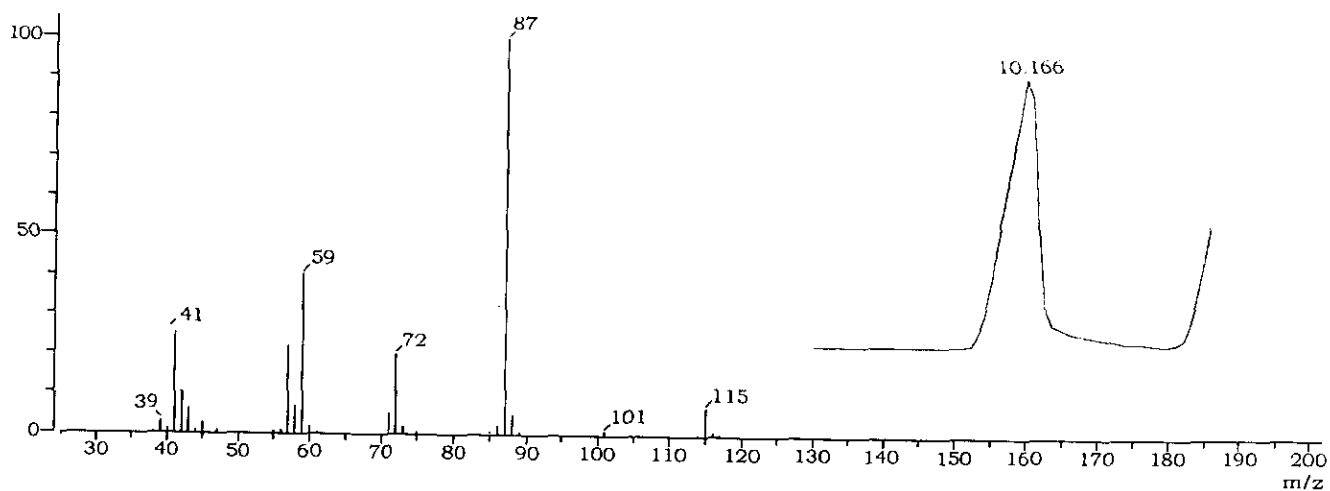
Esquema 14. Cromatograma de la reacción del óxido de propileno y ciclohexanol con SASC

- a) monómeros, b) dímeros, c) trímeros
- d) tetrámeros, e) pentámeros
- x) dioxanos y dioxolanos

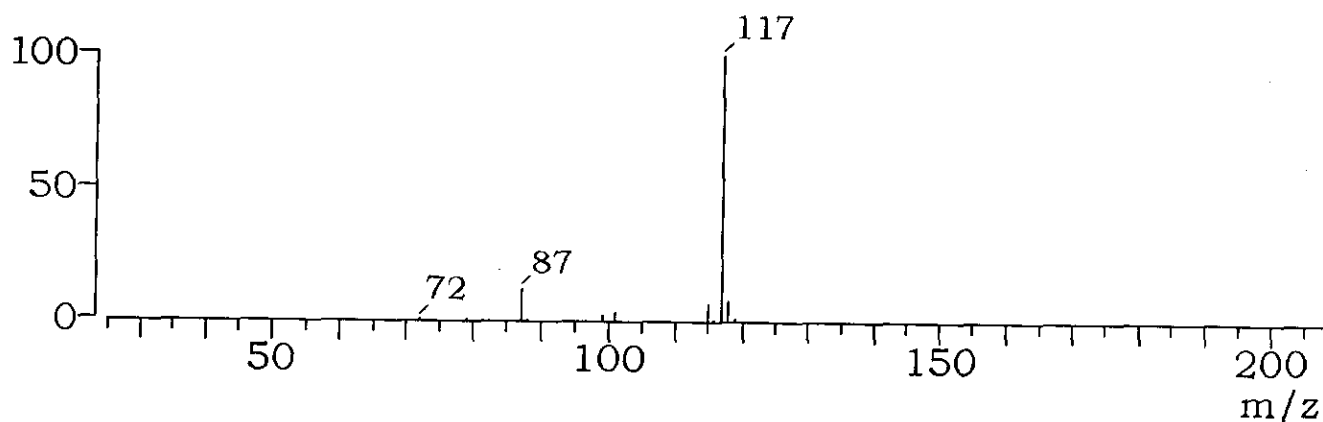


Esquema 15. Cromatograma de la reacción del óxido de propileno y *tert*-butanol con SASC

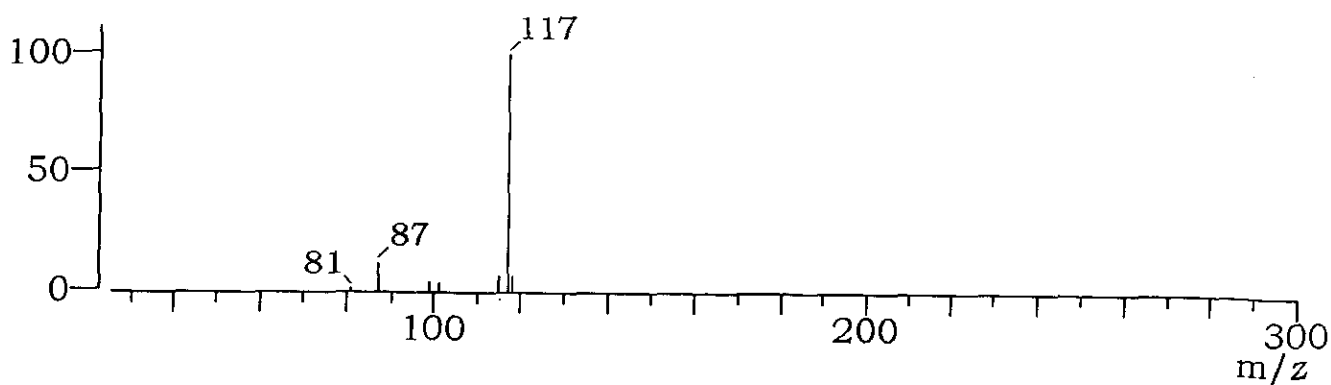
- a) monómeros, b) dímeros, c) trímeros
- d) tetrameros, e) pentámeros
- x) dioxanos y dioxolanos



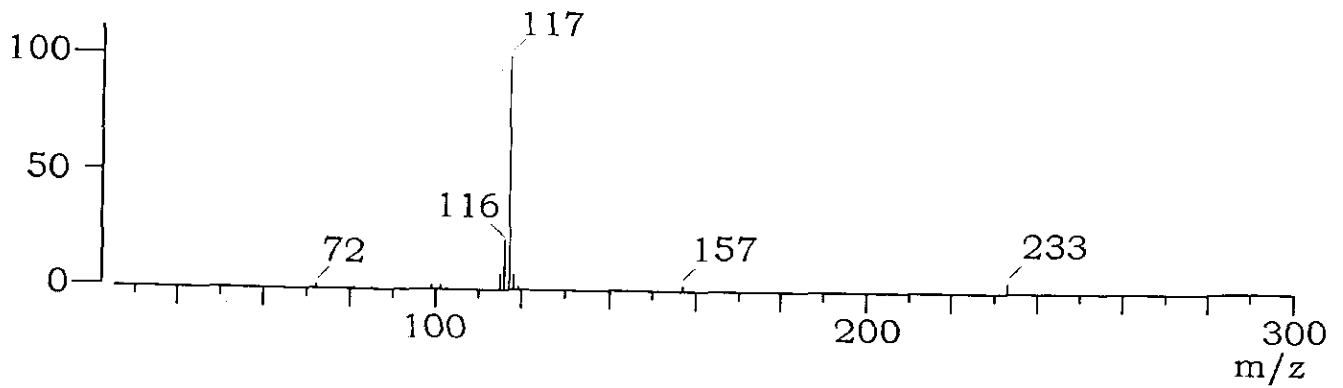
Esquema 16. EMIE para la reacción del óxido de propileno con SASC, tiempo de retención de 10.17 min.



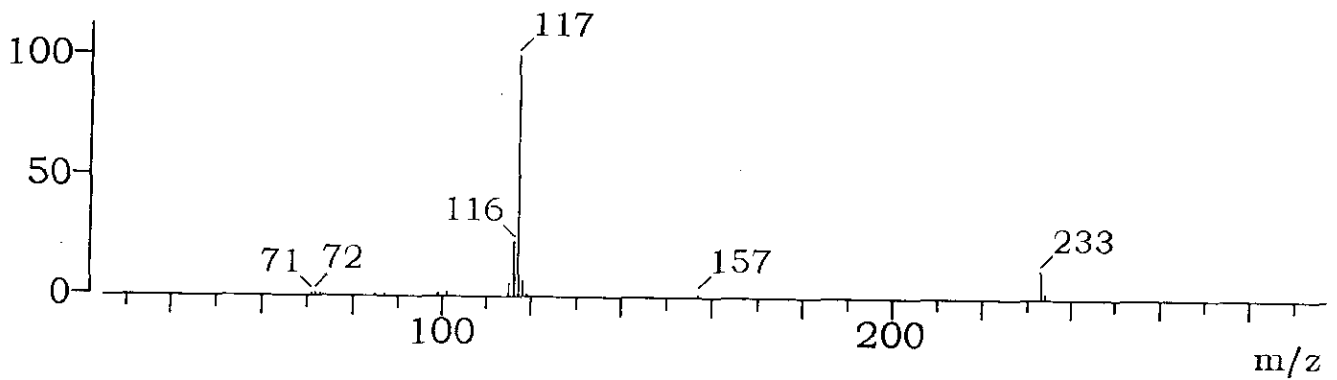
Esquema 17. EMIE para la reacción del óxido de propileno con SASC, tiempo de retención de 10.27 min.



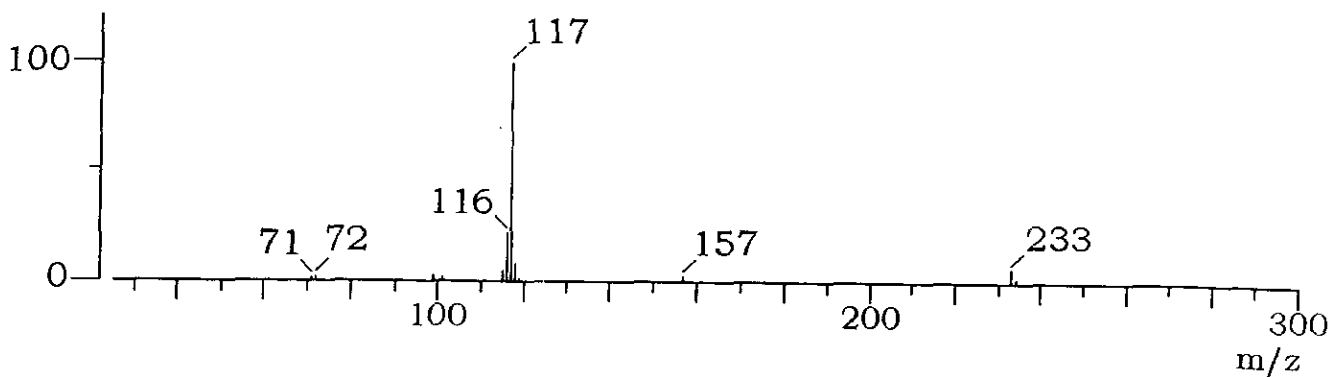
Esquema 18. EMIE para la reacción del óxido de propileno con SASC, tiempo de retención de 10.52 min.



Esquema 19. EMIE para la reacción del óxido de propileno con SASC, tiempo de retención de 10.76 min.

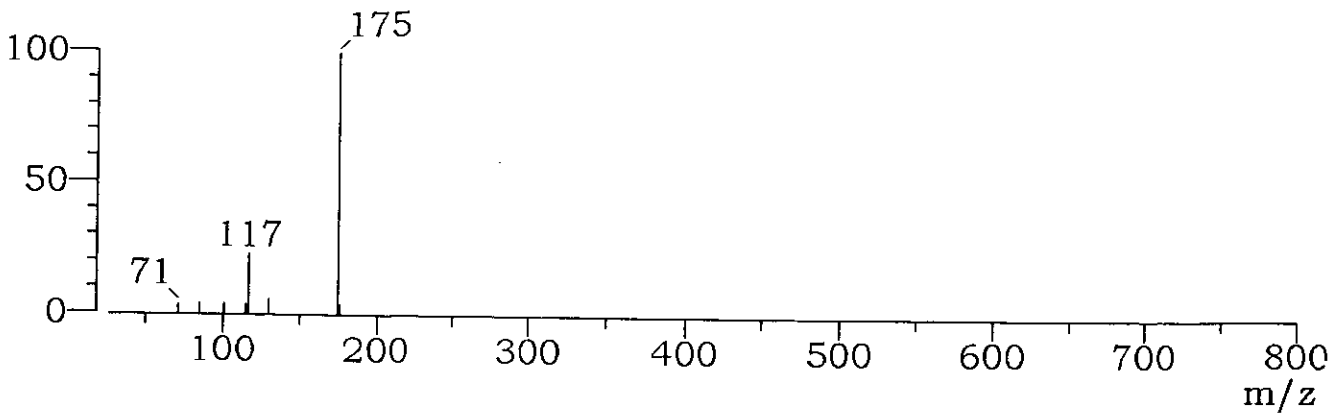


Esquema 20. EMIE para la reacción del óxido de propileno con SASC, tiempo de retención de 11.47 min.

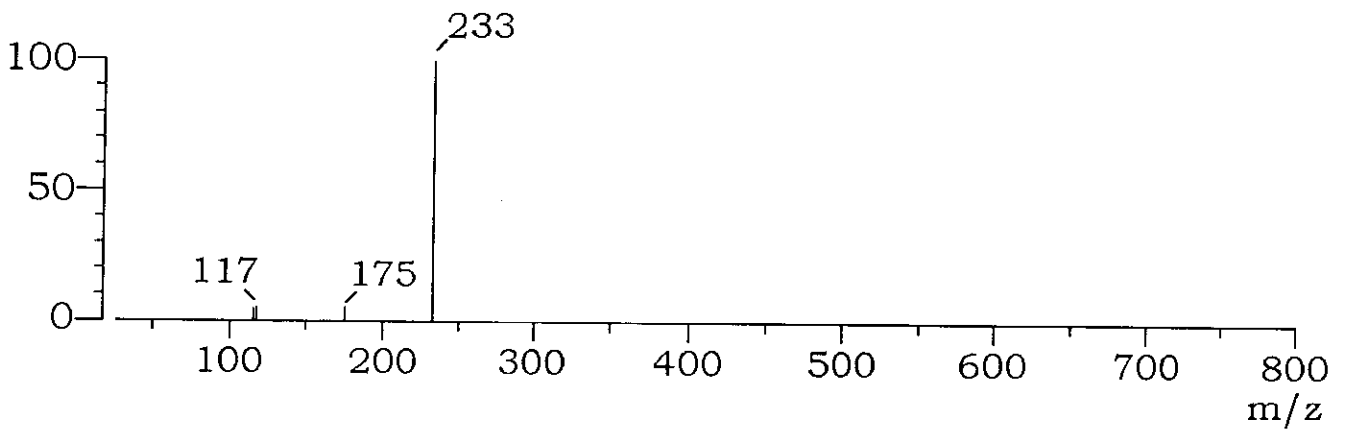


Esquema 21. EMIE para la reacción del óxido de propileno con SASC, tiempo de retención de 11.56 min.

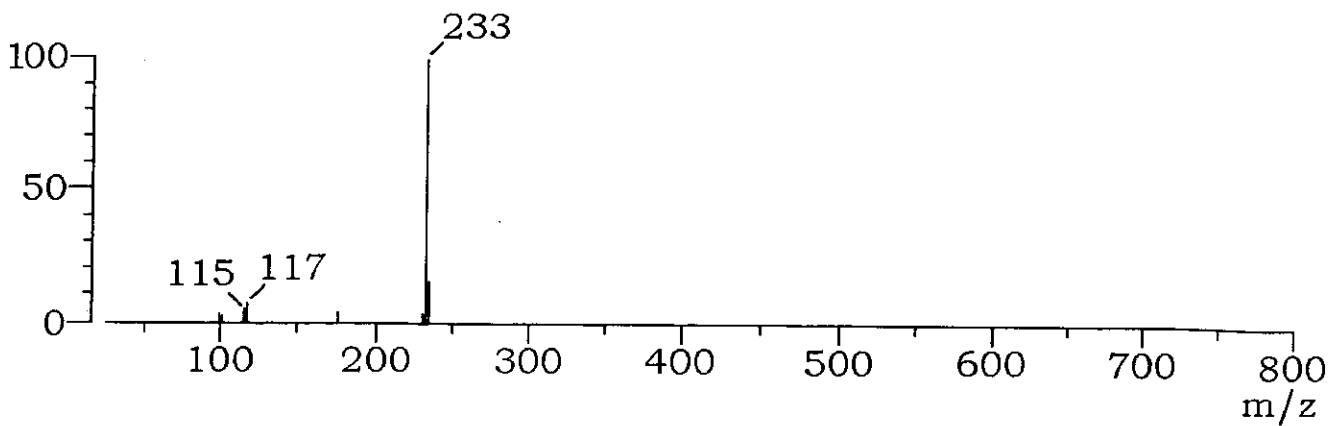




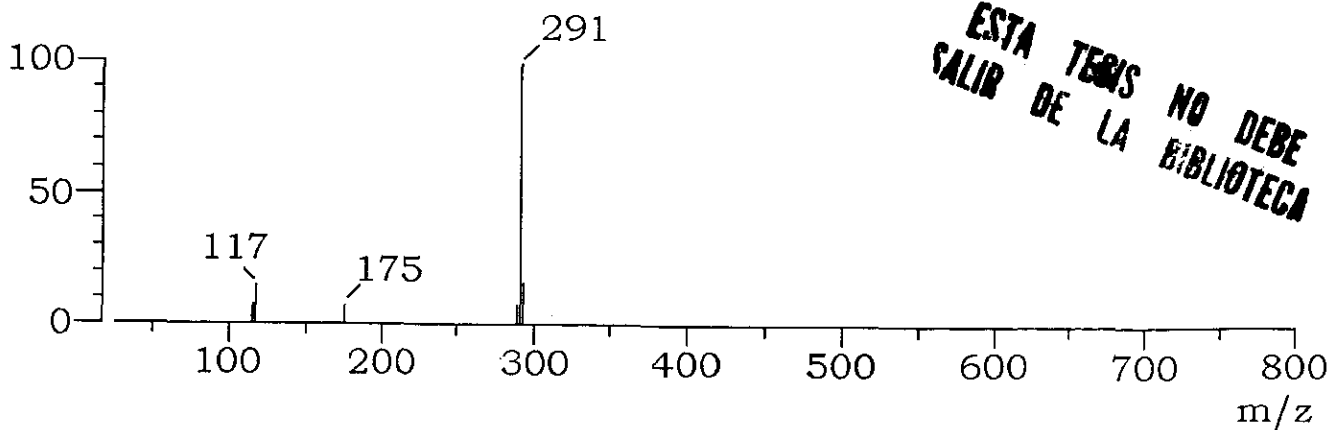
Esquema 22. EMIE para la reacción del óxido de propileno con SASC, tiempo de retención de 17.55 min.



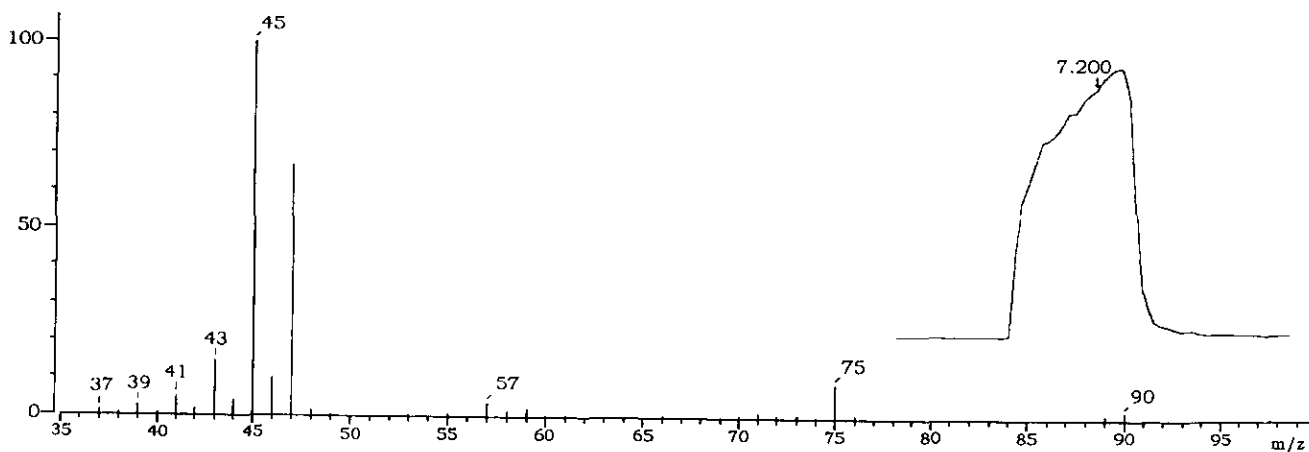
Esquema 23. EMIE para la reacción del óxido de propileno con SASC, tiempo de retención de 22.67 min.



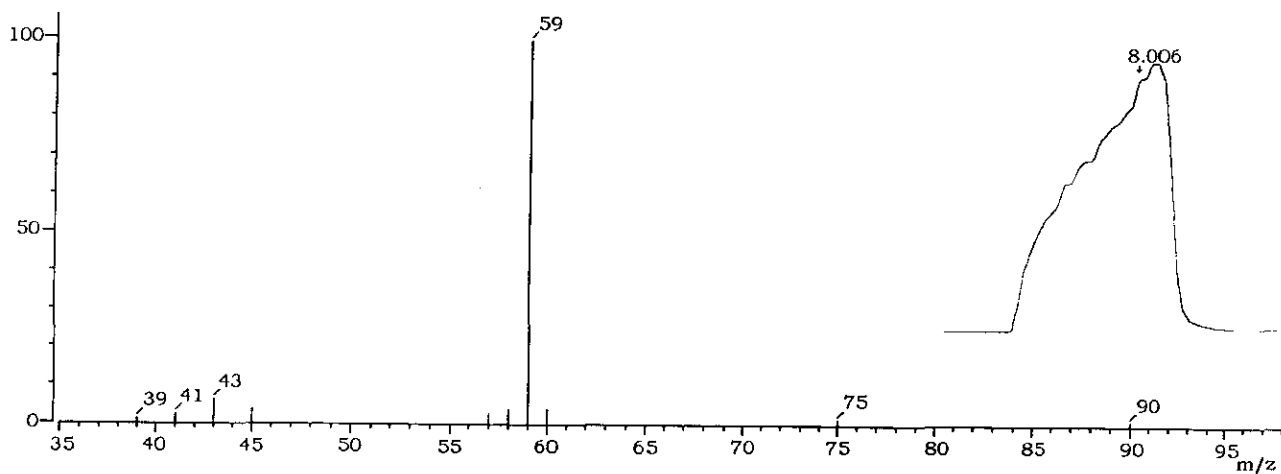
Esquema 24. EMIE para la reacción del óxido de propileno con SASC, tiempo de retención de 23.08 min.



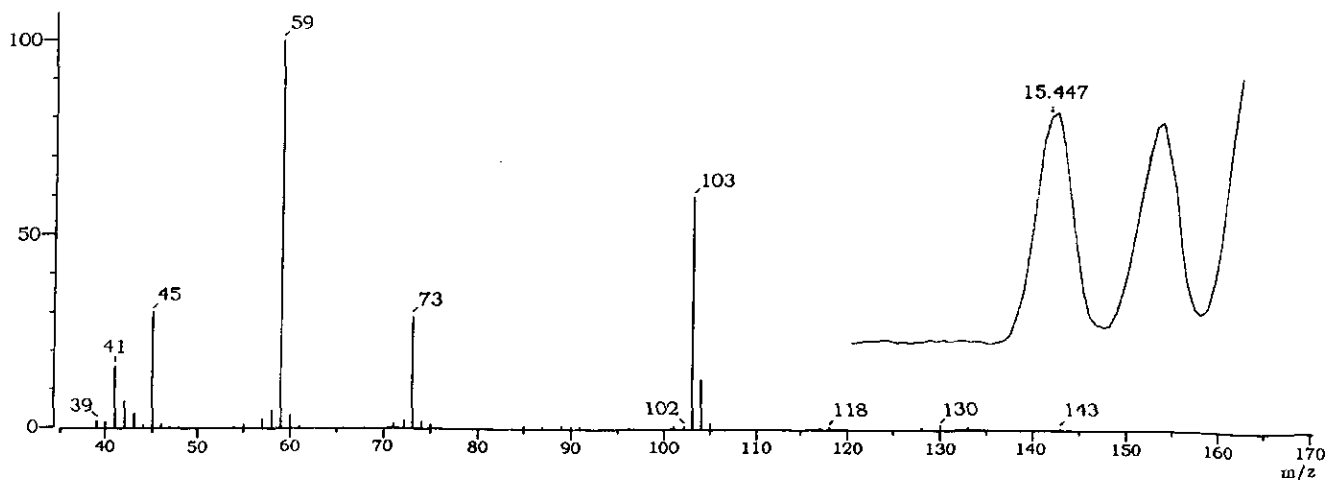
Esquema 25. EMIE para la reacción del óxido de propileno con SASC, tiempo de retención de 26.65 min.



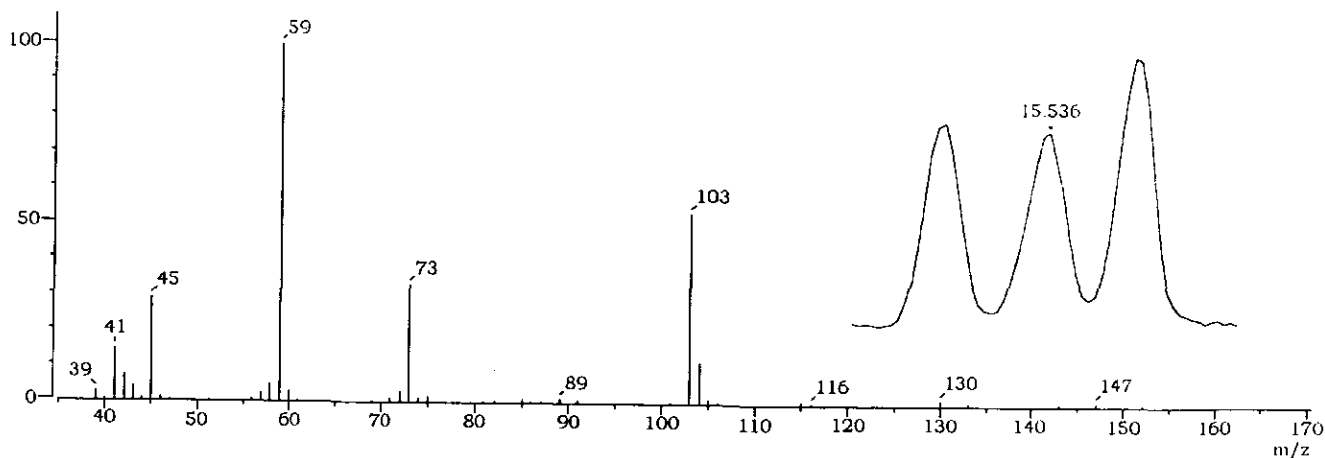
Esquema 26. EMIE para la reacción del óxido de propileno y metanol con SASC, tiempo de retención 7.2 min.



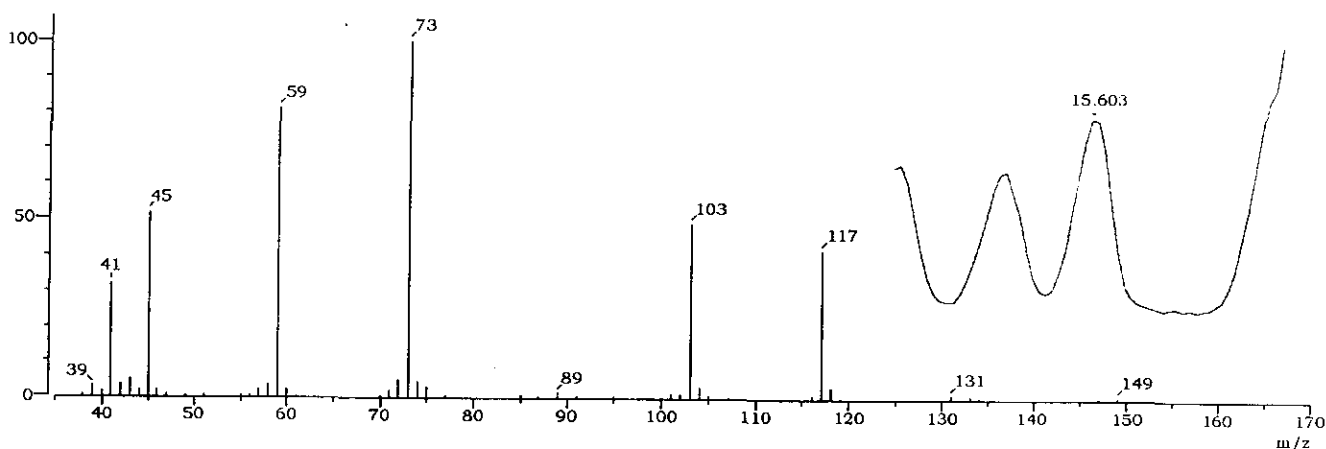
Esquema 27. EMIE para la reacción del óxido de propileno y metanol con SASC, tiempo de retención 8.01 min.



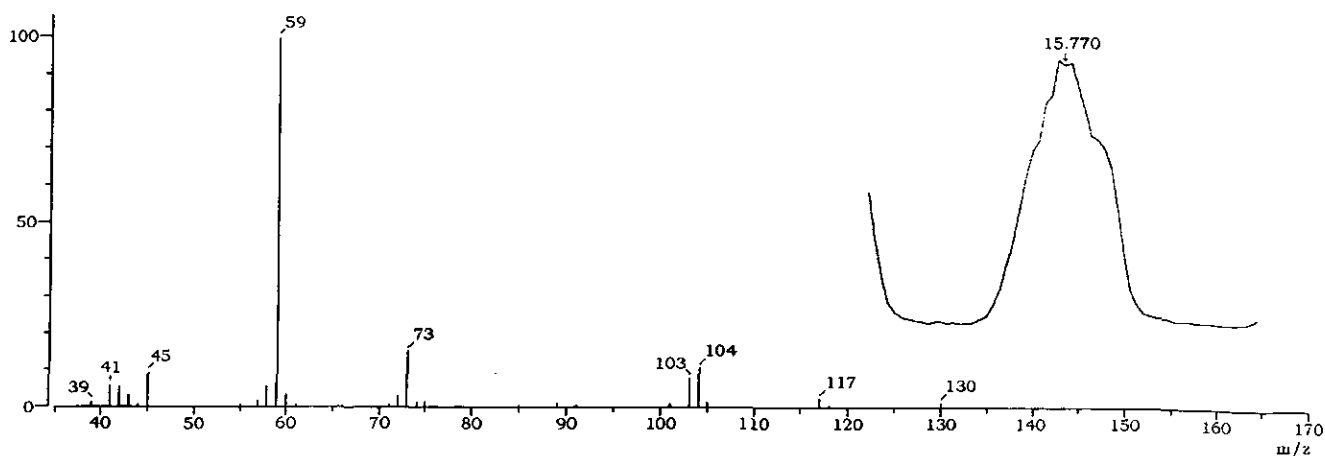
Esquema 28. EMIE para la reacción del óxido de propileno y metanol con SASC, tiempo de retención 15.45 min.



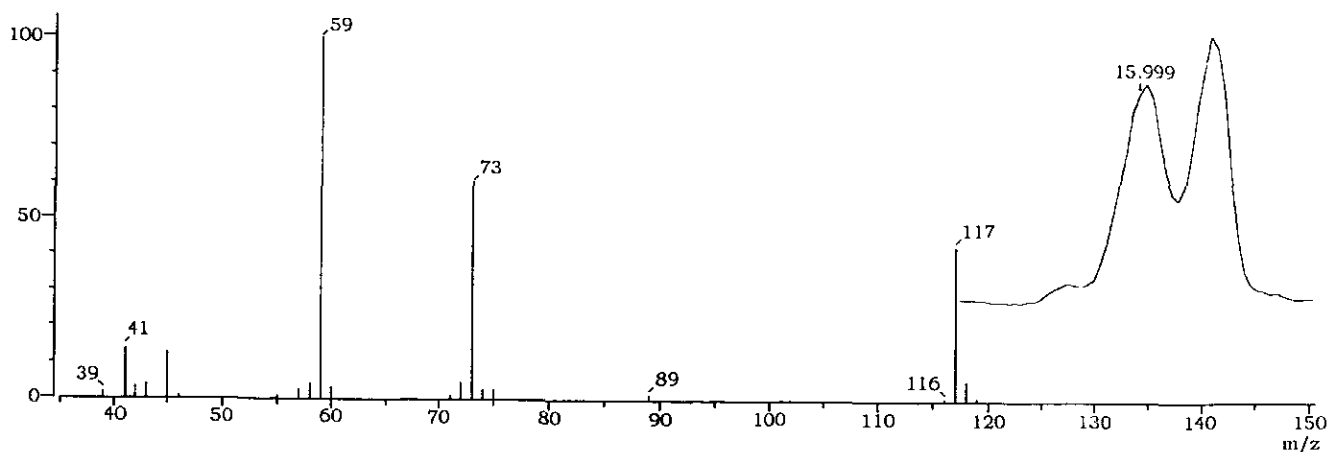
Esquema 29. EMIE para la reacción del óxido de propileno y metanol con SASC, tiempo de retención 15.54 min.



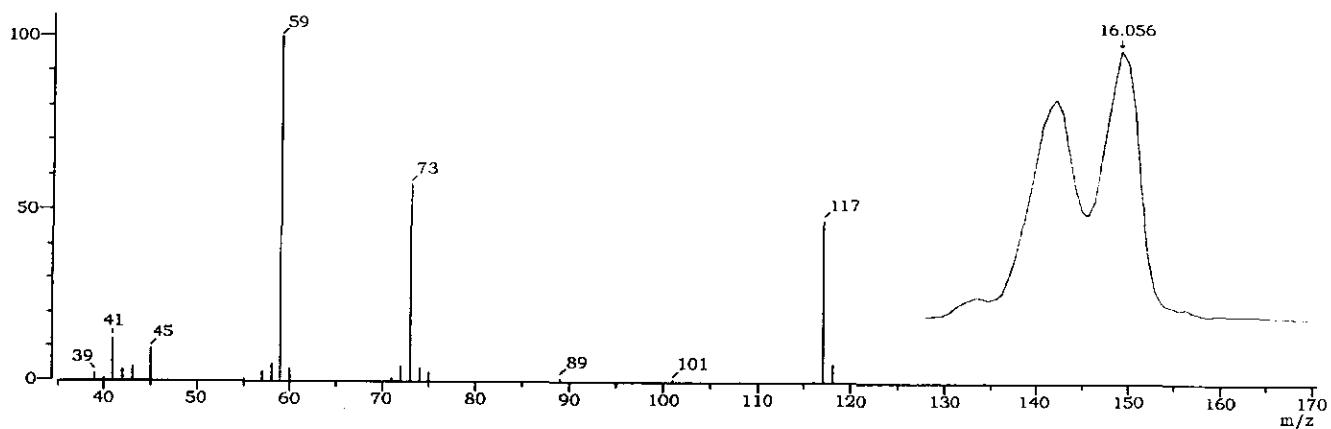
Esquema 30. EMIE para la reacción del óxido de propileno y metanol con SASC, tiempo de retención 15.60 min.



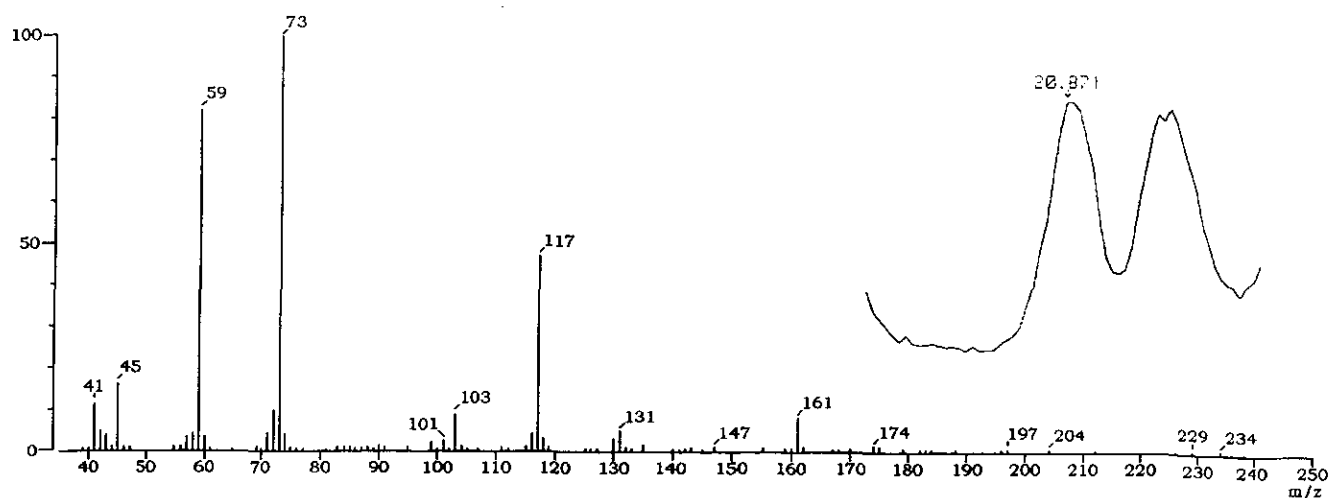
Esquema 31. EMIE para la reacción del óxido de propileno y metanol con SASC, tiempo de retención 15.77 min.



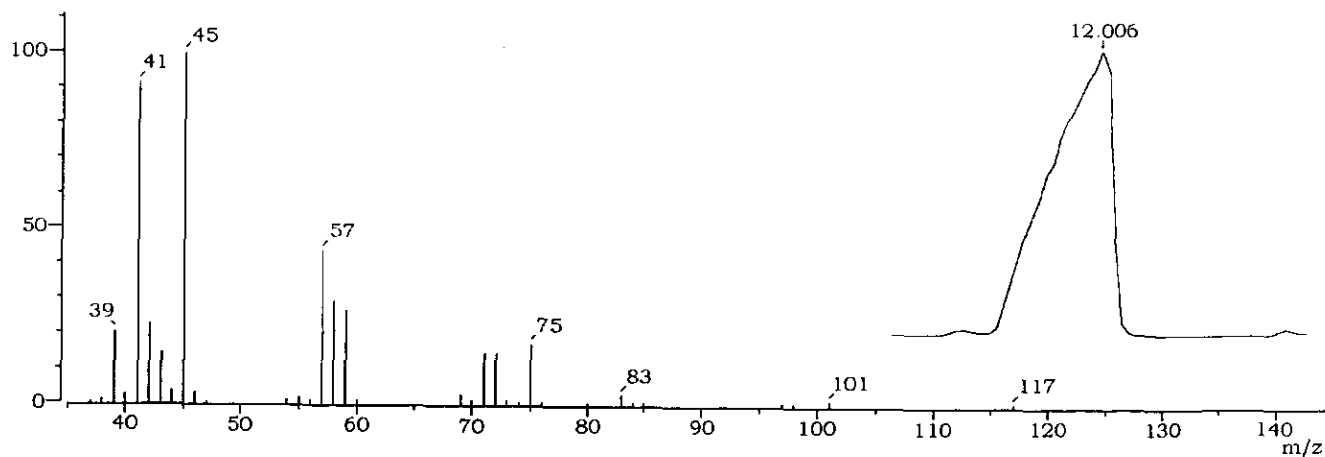
Esquema 32. EMIE para la reacción del óxido de propileno y metanol con SASC, tiempo de retención 16.00 min.



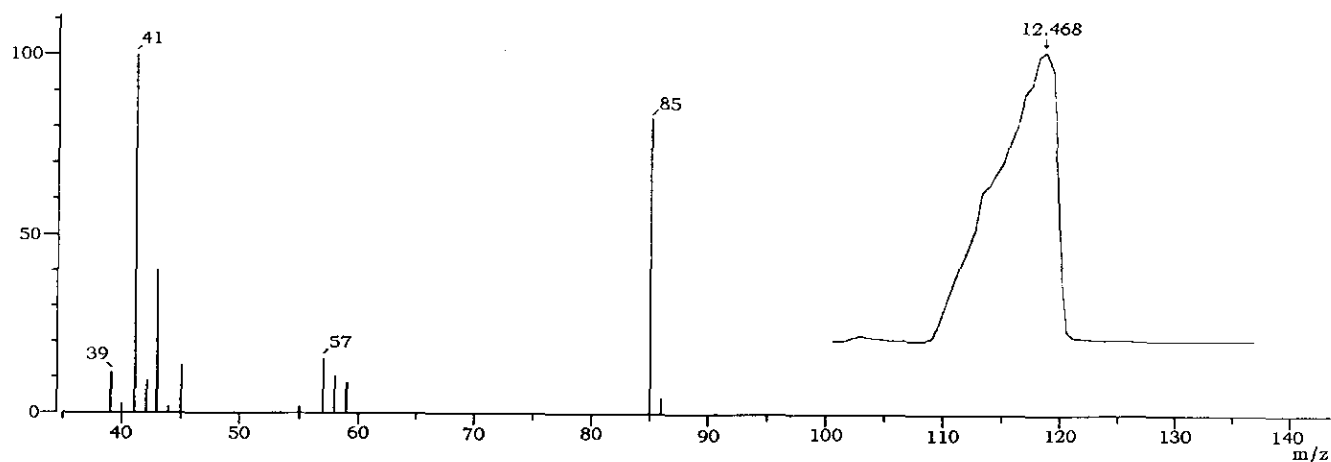
Esquema 33. EMIE para la reacción del óxido de propileno y metanol con SASC, tiempo de retención 16.06 min.



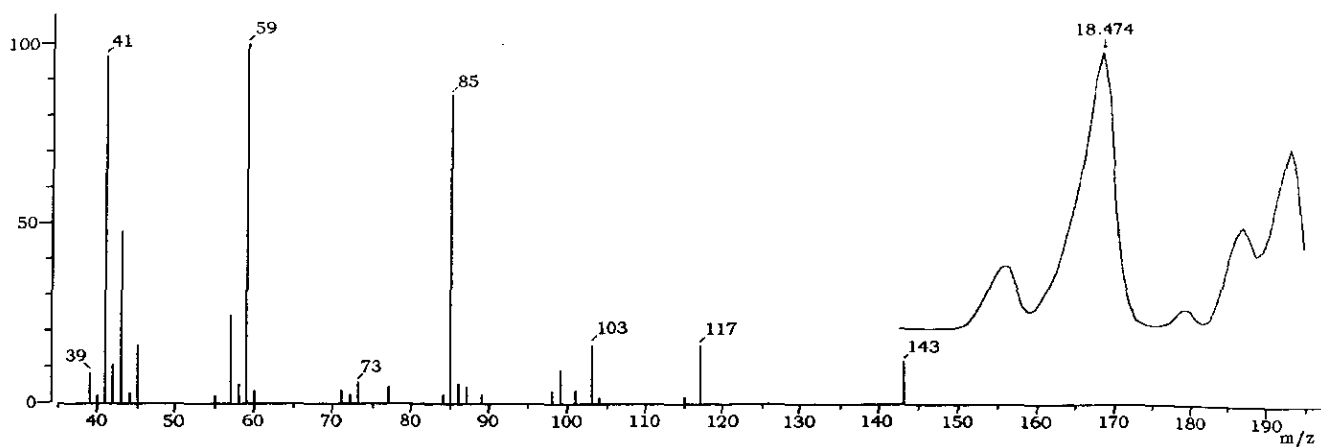
Esquema 34. EMIE para la reacción del óxido de propileno y metanol con SASC, tiempo de retención 20.87 min.



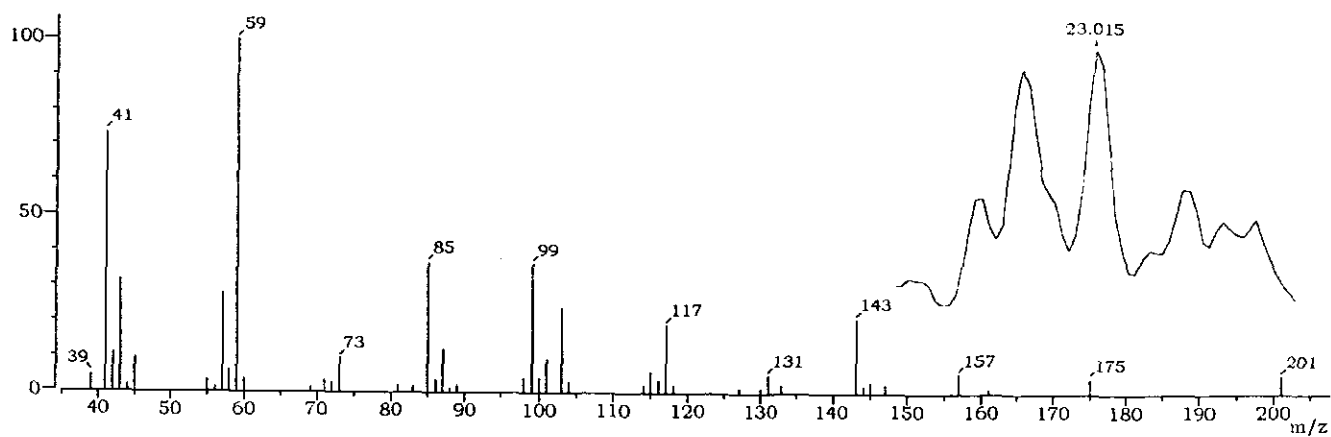
Esquema 35. EMIE para la reacción del óxido de propileno y propenol con SASC, tiempo de reacción 12.01 min.



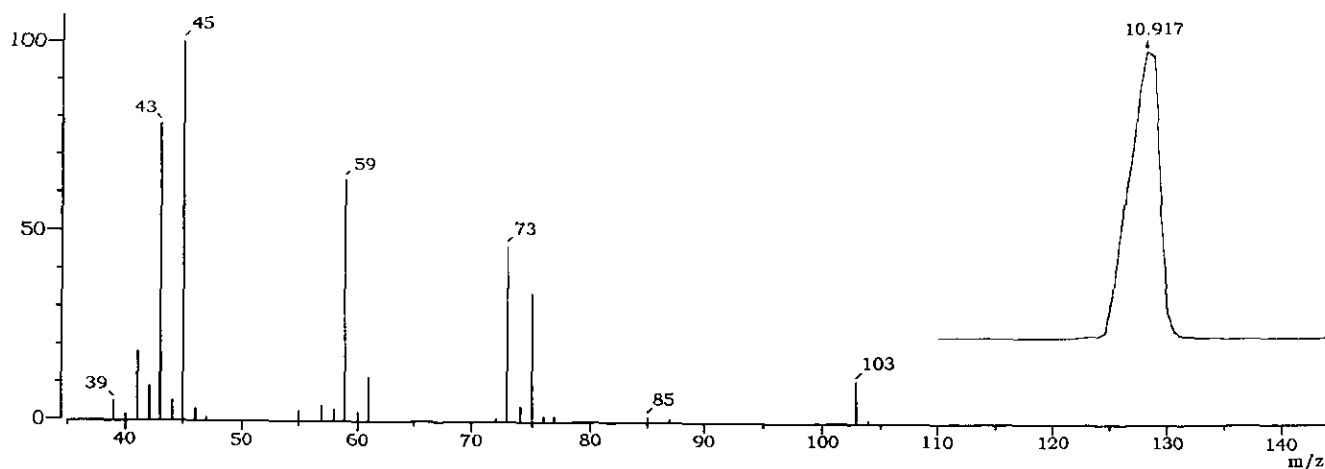
Esquema 36. EMIE para la reacción del óxido de propileno y propenol con SASC, tiempo de reacción 12.47 min.



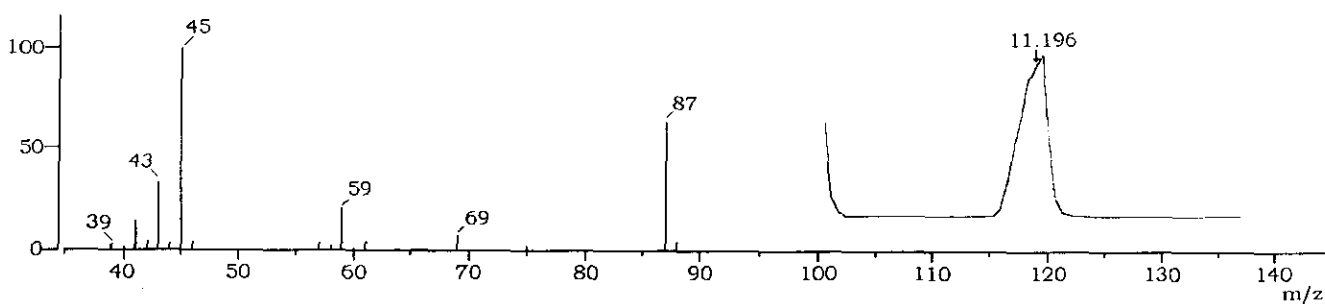
Esquema 37. EMIE para la reacción del óxido de propileno y propenol con SASC, tiempo de reacción 18.47 min.



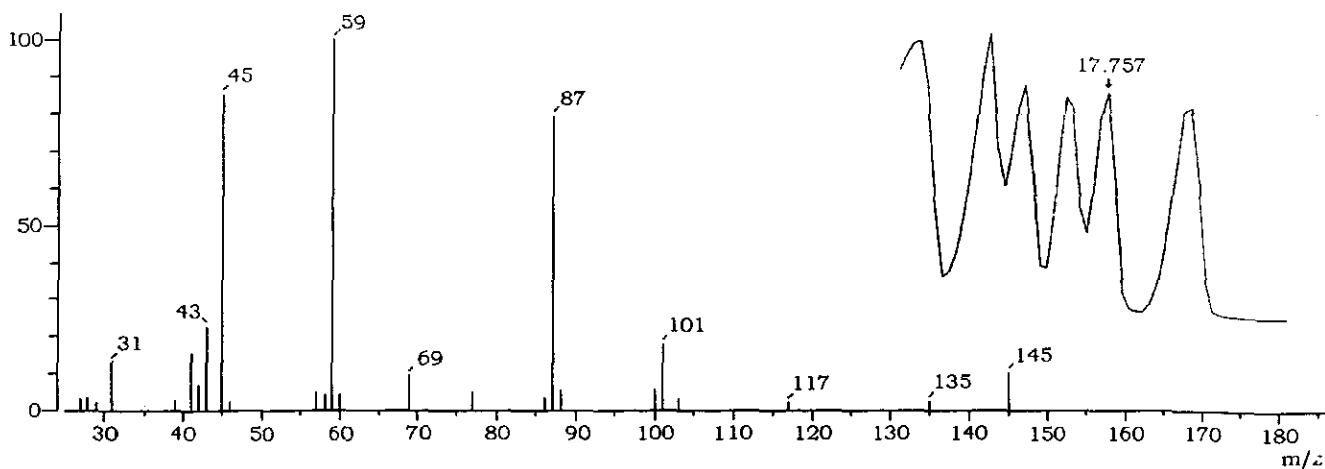
Esquema 38. EMIE para la reacción del óxido de propileno y propenol con SASC, tiempo de reacción 23.02 min.



Esquema 35. EMIE para la reacción del óxido de propileno e *iso*-propanol con SASC, tiempo de retención 10.92 min.

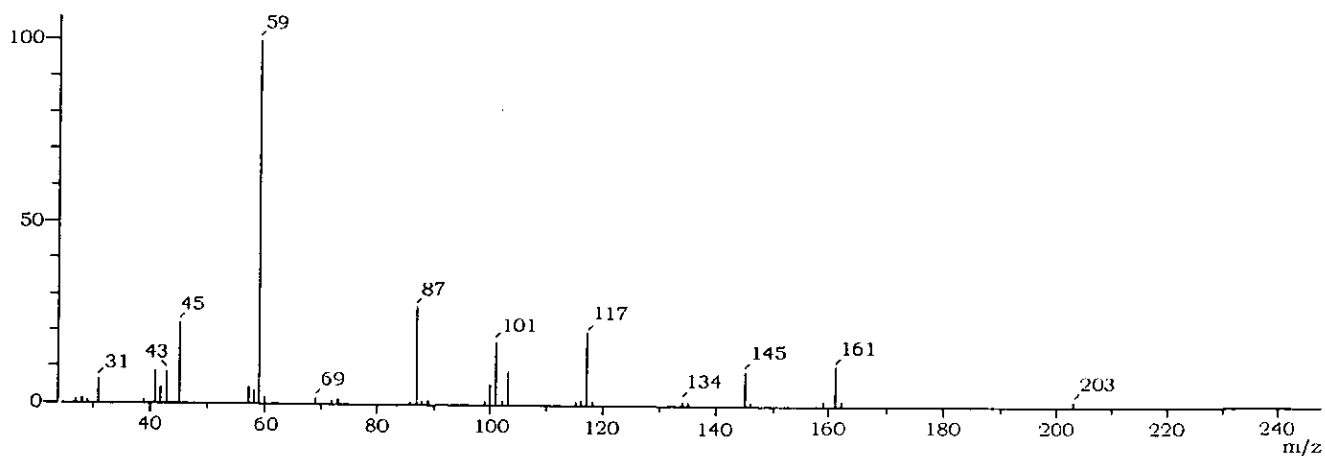


Esquema 36. EMIE para la reacción del óxido de propileno e *iso*-propanol con SASC, tiempo de retención 11.20 min.



Esquema 37. EMIE para la reacción del óxido de propileno e *iso*-propanol con SASC, tiempo de retención 17.76 min.





**Esquema 38.** EMIE para la reacción del óxido de propileno e *iso*-propanol con SASC, tiempo de retención 22.18 min.