



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**BENTONITA MEXICANA MODIFICADA CON BASES Y SU
APLICACIÓN EN REACCIONES TIPO HECK: SÍNTESIS DE ÁCIDO
CINÁMICO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

ERÉNDIRA TORALES GÓMEZ

MÉXICO, D.F. MARZO AÑO. 2014





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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Dra. Martha Aguilar Martínez**
VOCAL: **Profesor: Dr. Juventino García Alejandre**
SECRETARIO: **Profesor: Dr. Manuel de Jesús Salmón Salazar**
1er. SUPLENTE: **Profesor: Dr. Jorge Morgado Moreno**
2° SUPLENTE: **Profesor: Dra. Guillermina Yazmin Arellano Salazar**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: Instituto de Química U.N.A.M,
Departamento de Química Orgánica, Laboratorio 1-6

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Manuel de Jesús Salmón Salazar

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dr. Diego Pérez Martínez

SUSTENTANTE:

Eréndira Torales Gómez

Índice

Lista de abreviaturas	<i>i</i>	
1	Introducción	1
2	Antecedentes	2
2.1	Síntesis de ácido cinámico	2
2.2	Reacción de acoplamiento carbono-carbono tipo Heck	4
2.3	Catalizador de paladio en la reacción de acoplamiento tipo Heck	7
2.4	Uso de la base en reacciones tipo Heck	8
2.5	Bentonitas mexicanas como soporte básico	9
2.5.1	Definición de bentonitas	9
2.5.2	Estructura	10
2.5.3	Clasificación de las bentonitas	13
2.5.4	Propiedades fisicoquímicas	13
2.5.5	Tratamiento de la arcilla	14
2.5.6	Bentonitas mexicanas	17
2.6	Reacción de Heck asistida por microondas	18
3	Hipótesis	19
4	Objetivo general	19
5	Objetivos particulares	19
6	Metodología	20
6.1	Materiales	20
6.2	Análisis	20

6.3	Tratamiento de la bentonita con bases	20
6.4	Lavado de bentonitas tratadas con bases	21
6.5	Síntesis de ácido cinámico	21
6.6	Reutilización de la bentonita tratada con base para la síntesis de ácido cinámico	22
6.7	Síntesis de derivados de ácido cinámico	23
7	Resultados y discusión	23
7.1	Tratamiento de bentonita con bases	23
7.1.1	Análisis por difracción de rayos x de las arcillas	23
7.1.2	Análisis SEM-EDX de las arcillas	28
7.2	Síntesis de ácido cinámico	31
7.3	Reutilización de la bentonita tratada con bases para síntesis de ácido cinámico	35
7.4	Síntesis de derivados de ácido cinámico con bentonita tratada con carbonato de potasio	36
8	Conclusiones	37
9	Referencias	39
	Anexo	42

Lista de abreviaturas

CCC Capacidad catiónica de cambio de una arcilla

CCF Cromatografía en capa fina

DMF dimetilformamida

BHT 2,6-Di-*ter*-butil-4-metilfenol

Å Angstrom

MHz Mega Hertz

FAME ésteres metílicos de ácidos grasos

DRX Difracción de Rayos X

SEM Microscopia Electrónica de Barrido

EDX Energía de dispersión de rayos X

IR Infrarrojo

RMN-¹H Resonancia Magnética de Protón

RMN-¹³C Resonancia Magnética de Carbono 13

EM Espectroscopia de Masas

THF Tetrahidrofurano

1. Introducción.

En este trabajo se describe la síntesis del ácido cinámico, un ácido orgánico que se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza en forma libre o en forma de derivados. El ácido cinámico es de gran importancia en la industria de alimentos, perfumería y farmacia, entre otros. Su síntesis se realiza utilizando una reacción de acoplamiento carbono-carbono, tipo Heck. El acoplamiento se lleva a cabo utilizando haluros de arilo y una olefina. En nuestro caso particular, se utiliza yodo benceno y ácido acrílico respectivamente.

Para que esta reacción se realice, se requiere el uso de di- μ -biscloro[bishidrogeno (difenílfosfinito) (1-) -P, P] dipaladio (II), un precursor catalítico organometálico de paladio que es utilizado en este trabajo de tesis. Este precursor, debe reducirse a Pd(0) con ayuda de una base.

En el proceso de síntesis, se utilizan como soporte básico, bentonitas colectadas en Tehuacán Puebla, tratadas con carbonato de potasio, sosa y potasa. El uso de estos soportes es de gran utilidad considerando que se logra tener una mayor superficie de contacto y una menor energía de activación en la reacción. Adicionalmente con esta clase de soportes se logra adquirir reacciones sustentables ya que la bentonita es reutilizable en el proceso de síntesis, lográndose un procedimiento más costeable y económico.

2. Antecedentes.

El ácido cinámico es un ácido orgánico, blanco y cristalino (Ilustración 1). Se encuentra en forma libre, y en especial en forma de ésteres (cinamátos), que son ampliamente distribuidos en el reino vegetal y son componentes de los aceites esenciales. Los cinamátos presentan diferentes actividades biológicas tales como antioxidantes, antibacterianos, antifúngicos, antitrombóticos y antiinflamatorios ^{1,2}. Además, los cinamátos desempeñan una función vital en la síntesis de otros derivados importantes como los estirenos y estilbenos a través de reacciones de descarboxilación ³.

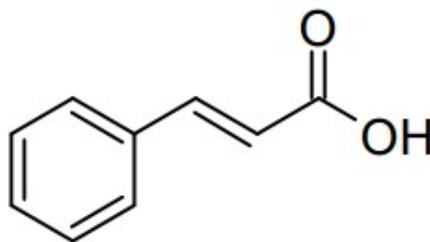


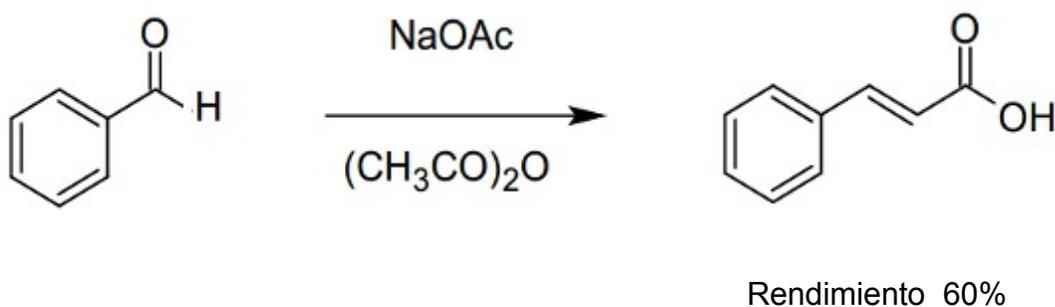
Ilustración 1. Ácido *trans*-cinámico.

Adicionalmente, el ácido cinámico es un precursor para la síntesis de ésteres comercialmente importantes que encuentran su aplicación en farmacia, perfumería, cosmética y en la industria alimentaria ³.

2.1 Síntesis de ácido cinámico.

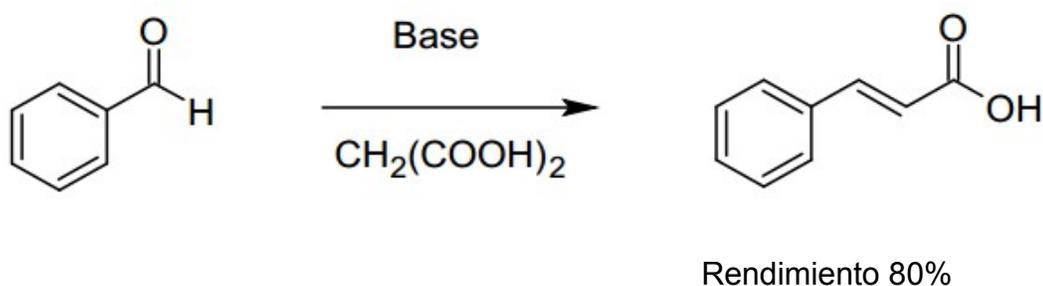
El ácido cinámico se puede obtener del aceite de canela, pero siendo éste de gran importancia y considerando su uso como intermediario en la síntesis de derivados, se han descrito varios métodos para su obtención ³. Entre los más importantes se encuentran la reacción de Perkin, la condensación de Knoevenagel y la reacción de acoplamiento carbono-carbono tipo Heck. Los derivados de ácido cinámico, pueden obtenerse por estas mismas vías ^{3,4}.

La síntesis de ácido cinámico utilizando la reacción de Perkin, se lleva a cabo mediante una condensación entre anhídrido acético y benzaldehído en presencia de una base, normalmente acetato de sodio anhidro (Esquema 1). Esta reacción es un método muy utilizado en la síntesis de ácido cinámico y sus derivados. Pero presenta un inconveniente, considerando que los aldehídos en presencia de una base forman productos no deseados al producir el ion enolato del benzaldehído el cual puede reaccionar fácilmente ^{3,4}.



Esquema 1. Síntesis de ácido cinámico vía Pekin.

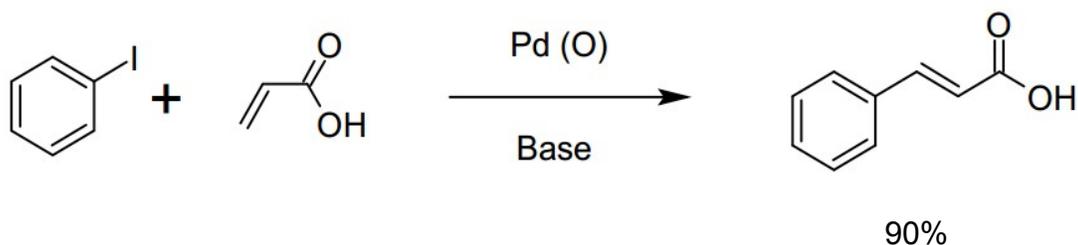
También se puede obtener ácido cinámico utilizando las reacciones de Knoevenagel y Claisen, mismas que se forman a través de una condensación aldólica en presencia de un catalizador básico (Esquema 2). Este tipo de reacciones requieren de condiciones muy enérgicas, para lograr que la reacción se complete; y una vez terminada ésta, el catalizador homogéneo debe separarse por diferentes procesos de purificación, lo que implica un costo mayor de reacción, siendo una desventaja en el proceso de síntesis ².



Esquema 3. Síntesis de ácido cinámico vía reacción de Knoevenagel

Actualmente la condensación de Knoevenagel para la síntesis de ácido cinámico con sustituyentes, se realiza por irradiación de microondas. Este método es adecuado para la síntesis de ácido cinámico y derivados de ácido cinámico con sustituyentes donadores de electrones. El inconveniente de esta reacción es el largo tiempo de reacción necesario^{3,4}.

Uno de los métodos sintéticos más modernos para la preparación de ácido cinámico y sus derivados es la reacción de Heck, que es un acoplamiento carbono-carbono entre ácido acrílico y yodobenceno, con un catalizador de paladio en medio básico (Esquema 4)^{5,6}.



Esquema 4. Síntesis de ácido cinámico por reacción de acoplamiento carbono-carbono tipo Heck.

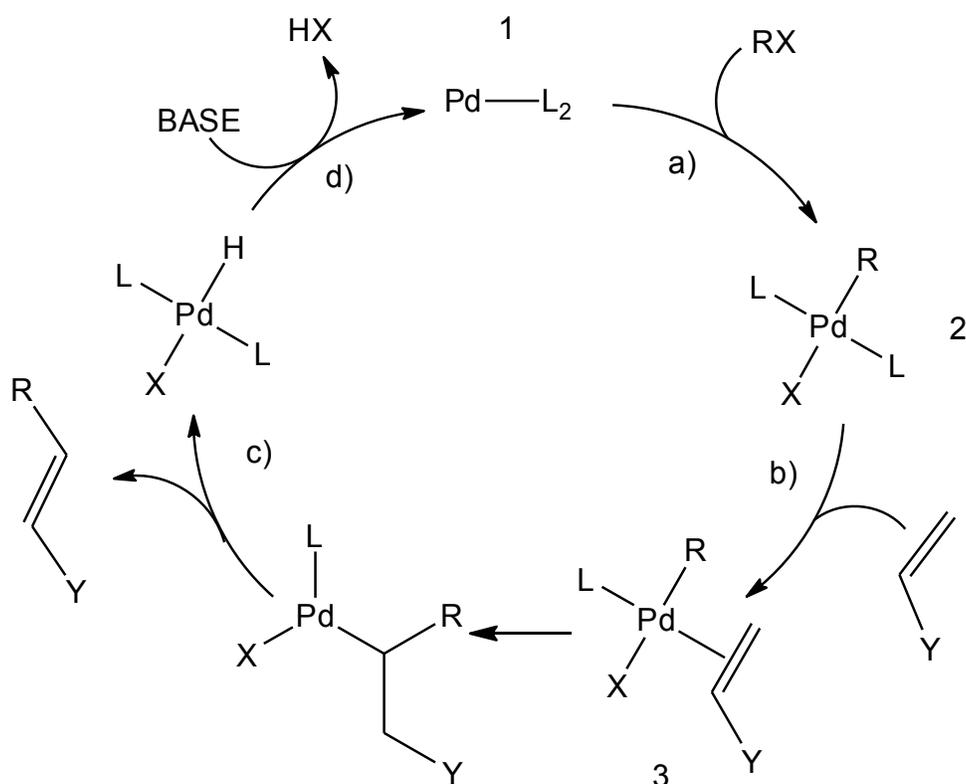
2.2. Reacción de acoplamiento Carbono- Carbono, tipo Heck.

La reacción de Heck fue descrita por Mizoroki Heck en 1968 y es una de las estrategias sintéticas más útiles para el acoplamiento carbono-carbono. Dicho acoplamiento catalizado por paladio (0), se da entre un haluro de arilo o alquenilo y un alqueno, en medio básico, con un disolvente aprótico polar⁷, en atmósfera inerte como se muestra en el Esquema 5⁸.



Esquema 5. Reacción general de acoplamiento vía Heck.

El complejo de Pd(0) se genera por una reducción de sales de paladio (II) en el medio de reacción. El mecanismo general para esta reacción, ha sido objeto de intenso estudio y la que se acepta en forma general, es la mostrada en el Esquema 6, que se lleva a cabo en un ciclo catalítico donde se consideran cuatro etapas ^{5, 7-8}.



Esquema 6. Mecanismo general de acoplamiento carbono-carbono tipo Heck.

(a) adición oxidante, del halogenuro de arilo al complejo de Pd (0), generando el complejo 2, seguido de la pérdida de uno de los ligantes para crear un sitio vacante.

(b) Coordinación/Inserción del alqueno al nuevo complejo de Pd, formándose un enlace Pd-alquil (complejo 3) este intermediario es muy inestable. El halógeno permanece coordinado al Pd y el alqueno se coordina por disociación de un ligante. En un caso contrario se puede añadir un agente de eliminación de haluros,

formando un enlace lábil con el Pd, y la unión de ligantes sería más fuerte por lo que la inserción se daría en el sitio vacante dejado por el halógeno formando un complejo catiónico. En este caso alquenos ricos en electrones reaccionan mejor con complejos catiónicos dando lugar a una α -sustitución y para alquenos pobres en electrones se da la β -sustitución ¹⁰.

(c) β -eliminación del producto orgánico.

(d) se elimina el HX, como la sal correspondiente por acción de la base, del complejo de Pd regenerando el catalizador de Pd (0) para completar el ciclo catalítico.

En el mecanismo de la reacción de Heck se ha establecido que el producto formado de la adición oxidativa del haluro de arilo a Pd(0) es el paso determinante de la reacción ⁵. También la velocidad de reacción y la selectividad dependen, en este paso, de la naturaleza del sustituyente en el anillo aromático.

En la reacción de Heck puede utilizarse una amplia variedad de halogenuros de arilo con diferentes sustituyentes, con excepción de los sustituyentes en posición *-para* al halogenuro, ya que se someten a la eliminación ⁸.

La regioselectividad en la reacción de Heck ha demostrado que es dependiente de la simetría de la olefina, los sustituyentes de ésta y del tipo de ligante en el catalizador. Para la síntesis de ácido cinámico se utiliza un inhibidor de polimerización. El BHT (2,6-Di-*ter*-butil-4-metilfenol), es un antioxidante y se añade en el medio de reacción para evitar que la olefina polimerice cuando es calentada a más de 70 °C ^{11, 12}, ya que el ácido acrílico polimeriza como polímero hidrosoluble en medio acuoso como poli(ácido acrílico) o PPA ^{13,14}.

2.3 Catalizador de Paladio en la reacción de acoplamiento tipo Heck.

En reacciones de acoplamiento tipo Heck, se usan catalizadores de paladio (0), que se obtienen de la reducción de Pd (II) en la mezcla de reacción. Las propiedades estéricas y electrónicas del ligante afectan la estabilidad de los intermediarios de reacción, así como la actividad y selectividad del complejo de paladio. Generalmente, los complejos de paladio utilizados, son complejos activos de 14 electrones. La reacción se lleva a cabo por catálisis homogénea, pero se procede a llevar la reacción en catálisis heterogénea utilizando paladio sobre carbono entre otros ⁸.

Se utilizan generalmente precursores catalíticos de Pd(II) como el acetato de paladio, y otros complejos de paladio con diferentes ligantes, como las fosfinas mono o bidentadas, derivados de 1,10-fenantrolina y carbenos ^{8,9}. También se utilizan fosfinas terciarias para mantener la estabilidad del catalizador, aunque estas pueden reaccionar para formar la sal de fosfonio.

El ligante difenilfosfinito en complejos de paladio y platino se ha explorado poco en este tipo de reacciones, aunque ha sido muy estudiado para complejos de iridio, rutenio y rodio ¹⁵⁻¹⁶. Por lo cual en esta investigación se utiliza como precursor catalítico el di- μ -biscloro[bishidrogeno (difenilfosfinito) (1-) -P, P'] dipaladio (II), ya caracterizado por el grupo de T. Ghaffar¹⁷, que es un complejo binuclear puenteado a través de dos átomos de cloro, y con dos grupos difenilfosfinito coordinados a cada uno de los centros metálicos ^{15,17}, como se muestra en la Ilustración 2; este complejo se obtiene de manera sencilla para la aplicación en catálisis heterogénea y en reacciones de acoplamiento carbono-carbono ¹⁵.

El complejo tiene una estabilidad notable al aire, por lo que puede ser manejado fácilmente en condiciones ambientales y sin ningún cuidado especial, además de su potencial aplicación como precursor catalítico en diversas reacciones ¹⁵.

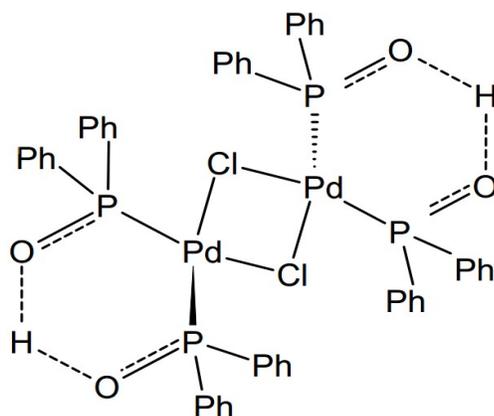


Ilustración 2. Complejo difenilfosfinito de paladio (II)

Estudios anteriores muestran que este catalizador, en reacciones de Heck, funciona perfectamente con buenos rendimientos, utilizando alquenos deficientes de electrones y bromuros de arilo con grupos activantes. El precursor catalítico, funciona perfectamente con acetato de sodio como base y en DMF como disolvente ¹⁵.

2.4. Uso de la base en la reacción tipo Heck.

El papel de la base es de suma importancia, ya que logra que la reacción sea catalítica. El bicarbonato de sodio o carbonato de potasio son bases eficaces para la síntesis de ciertos compuestos ³, y se pueden usar con agua como disolvente ya que forma sales solubles de los yoduros de arilo y de la olefina y por lo tanto facilita la reacción, pero en presencia de acetato de potasio las reacciones tienen lugar a baja temperatura y en mayor proporción ^{8,9}. Se pueden utilizar también bases orgánicas generalmente trietilamina ⁸.

Estas bases deben ser solubles en el medio de reacción y al final de ésta se eliminan utilizando técnicas de purificación, y muchas se pueden recuperar por diferentes técnicas, lo cual incrementa los costos y residuos, además de que muchas de estas bases no pueden ser reutilizables.

Como una alternativa a esta problemática se propone utilizar una base heterogénea y reutilizable, lo que hace más fácil su separación y purificación. Estos métodos sustentables en síntesis orgánica, tienen como fin disminuir los costos, aumentar la energía de activación y lograr metodologías más limpias y sustentables ¹⁸.

Debido a todos los beneficios que puede presentar una base heterogénea, se busca probar una nueva clase de estas, tal es el caso de las bentonitas mexicanas, donde la investigación sobre el uso de estas arcillas como la zeolita, dolomita, caolín y bentonita como soportes, ha sido motivo de estudio en los últimos años, y actualmente su tratamiento y aplicación como bases ha sido poco explotada por lo cual es un campo amplio de estudio ^{19, 20}.

2.5. Bentonitas mexicanas como soporte básico

2.5.1 Definición de bentonitas

La bentonita es una arcilla natural compuesta esencialmente por minerales del grupo de las esmectitas, fosfosilicatos, con independencia de su génesis y modo de aparición. La bentonita se obtiene de la erosión de las cenizas volcánicas en presencia de agua. Por lo tanto, podemos decir que la bentonita es una roca compuesta por más de un tipo de minerales, aunque las esmectitas son sus constituyentes esenciales y las que confieren sus propiedades características. Actualmente el material arcilloso al que hace referencia, se le denomina indistintamente como bentonita o montmorillonita ^{21, 22}.

La bentonita está compuesta principalmente por fosfosilicatos junto con Na_2O , K_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , MnO y cationes hidratados agrupados en forma laminar. La bentonita presenta una fórmula mínima de Al , $\text{Fe}_{0.67}$ $\text{Mg}_{0.33}$, $\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Na}$, $\text{Ca}_{0.33}$, y puede tener otras fases de minerales asociadas, en pequeñas y variables proporciones como: cuarzo, calcita, dolomita, hidróxidos, sílice coloidal, dolomita, geles de hidróxido de hierro y geles orgánicos ^{19-20, 23-24}.

2.5.2 Estructura

La bentonita está formada por una estructura cristalina que se constituye principalmente por fosfosilicatos que forman capas en dos maneras: capas tetraédricas de sílice y octaédricas de alúmina con bordes compartidos. Cada grupo de estos se unen entre sí hexagonalmente formando capas de tetraedros y octaedros (Ilustración 3) ²¹.

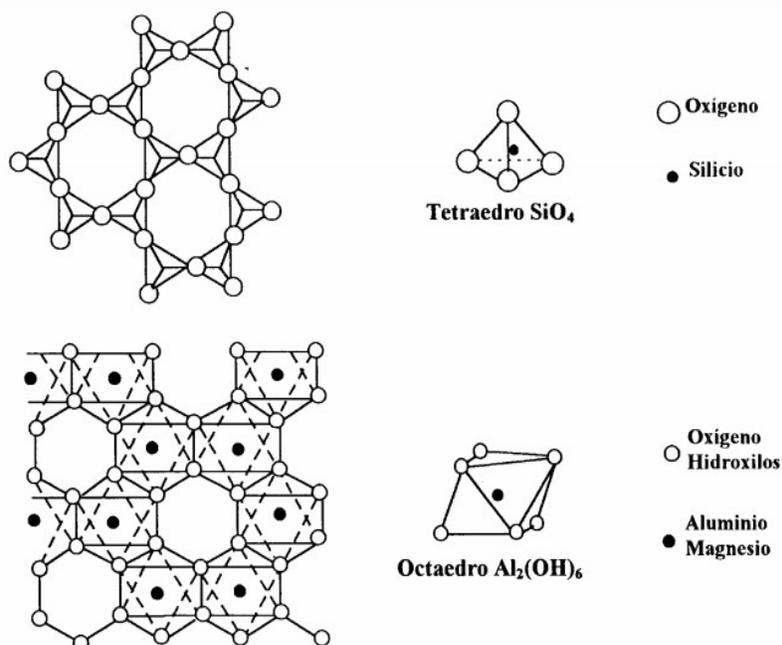


Ilustración 3. Representación de la capa tetraédrica (superior) y octaédrica (inferior) de la arcilla.

En la unión de ambas capas se forman láminas, que por su repetitividad forman la estructura cristalina. Esta condensación de capas está basada en apilamiento de planos de iones oxígeno e hidroxilos; donde se comparten los oxígenos apicales de la capa tetraédrica de $(\text{SiO})_4^{4-}$ con los oxígenos libres de la octaédrica de $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, así se forman las capas de extensión infinita con fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, en la cual forman hexágonos, constituyendo la unidad fundamental de fosfosilicatos ²⁴.

De acuerdo a la clasificación de arcillas del Comité Internacional para Estudios de Arcillas (CIPEA) ²⁵, la bentonita pertenece al grupo de las esmectitas ya que tiene un empaquetamiento 2:1, es decir que consta de dos láminas tetraédricas de sílice con una lámina octaédrica central de aluminio, como se muestra en la Ilustración 4 ²⁵; tiene una carga por sustitución isomórfica entre 60 y 120 meq/100g y cationes hidratados entre sus láminas ²⁴.

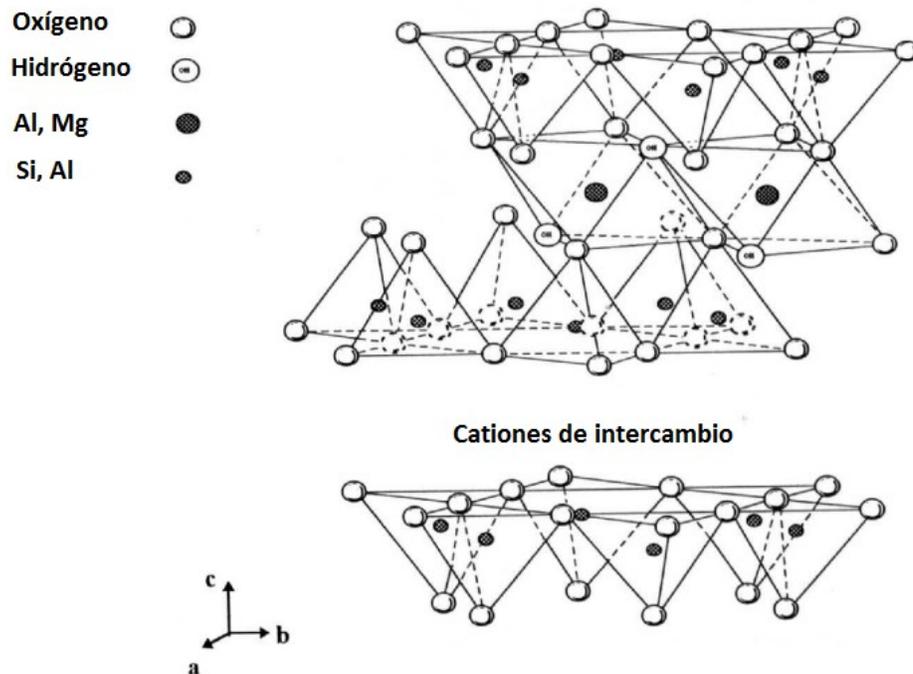


Ilustración 4. Estructura laminar de la Bentonita.

El Si^{4+} y el Al^{3+} de las capas pueden ser sustituidos por otros elementos que posean un radio iónico adecuado a la estructura, como Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} sufriendo una sustitución isomorfa. Así, en la bentonita el Al^{3+} es reemplazado por Mg^{2+} en la capa octaédrica, provocando una densidad de carga negativa, a causa de esto y a que las capas de oxígeno están contiguas. Cuando estas láminas están apiladas, la atracción que las mantiene unidas es débil y los cationes y moléculas polares pueden ingresar entre las capas y causar expansión a lo largo del eje c ²⁴.

La dimensión del eje c, que es el espaciado basal, o la suma del espesor de una lámina y la distancia interlaminar; puede variar desde 9,6 Å cuando las láminas están pegadas, hasta 21 Å cuando existen moléculas polares entre ellas.

Estas tres capas constituyen el grosor de la lámina que se extiende indefinidamente en dos dimensiones, ejes a y b. A lo largo del eje c, las láminas se van superponiendo sucesivamente. Una partícula la constituyen entre 8 y 10 láminas elementales superpuestas.

En una montmorillonita se puede considerar una celda unidad formada por 20 oxígenos y 4 grupos OH, con 8 sitios tetraédricos y 6 octaédricos. En la Ilustración 5, se presenta la estructura laminar sin sustitución isomorfa, donde en el espacio interlaminar se encuentran cationes hidratados ^{24, 26}.

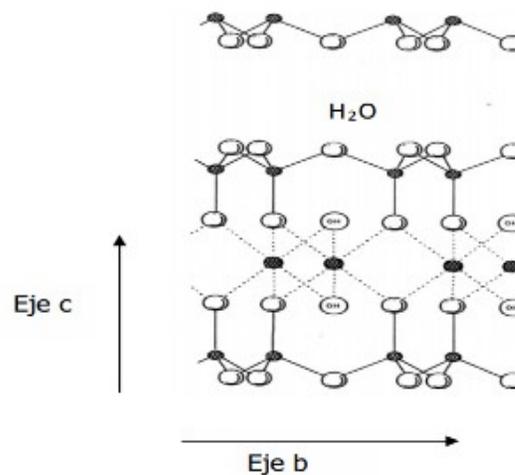


Ilustración 5. Estructura de las laminas de la Bentonita.

Este espacio interlaminar depende de la naturaleza y grado de hidratación de los cationes que se encuentren y varía entre los 10 Å cuando están totalmente deshidratadas, hasta 40 ó 50 Å por hidratación. Este tipo de propiedades expansivas son reversibles a menos que tenga lugar el colapso por eliminación de todas las moléculas polares intercaladas.

2.5.3 Clasificación de las bentonitas

Las bentonitas se clasifican de acuerdo al tipo de capa, elemento dominante en su composición y tamaño de poro ^{19, 27}. La clasificación de acuerdo a la carga laminar se da cuando en algunos fosfosilicatos esta carga no suele ser eléctricamente neutra, debido a cationes de diferente carga que sustituyen a otros. El balance de carga se mantiene por la presencia en el espacio interlaminar de cationes, cationes hidratados o grupos hidroxilo coordinados octaédricamente.

La clasificación de acuerdo a la base del elemento dominante en su composición, es donde en ella predominan elementos tales como K, Na, Ca o Al; la bentonita de calcio es la más abundante y estable, además de económica, es la que tiene mayor facilidad para ser reutilizable ¹⁹.

2.5.4 Propiedades fisicoquímicas

Debido a las propiedades fisicoquímicas de las bentonitas, se le han dado muchas aplicaciones, sobre todo en la industria. Propiedades tales como el tamaño de partícula que puede ser menor a dos micrómetros, morfología laminar y las sustituciones isomórficas que dan lugar a la aparición de carga laminar. Todos estos factores influyen en la creación de una gran área superficial activa ²⁸⁻²⁹.

La carga laminar se compensa por los cationes en el espacio interlaminar los cuales pueden sufrir un intercambio iónico al poner la arcilla en contacto con otros cationes, estos cationes intercambiables constituyen la capacidad cationica de cambio (CCC) de una arcilla, que da la tendencia del mineral a la intercalación.

Las bentonitas presentan un conjunto de propiedades superficiales que responden a las características necesarias en un soporte de catalizador, como son una gran superficie específica, capacidad de adsorción y homogeneidad en la distribución de centros superficiales, que le confieren una gran importancia en la

industria petrolera, de construcción, pinturas, productos químicos, farmacéuticas, entre otras ^{20, 26} . Las características de las montmorillonitas tanto por su composición química como por su peculiar estructura, permiten su modificación mediante procedimientos sencillos. Algunos de estos suponen la transformación a estructuras de naturaleza zeolítica y a la intercalación de pilares, generándose así nuevas estructuras cuyas propiedades de textura y estructura difieren respecto a las del material de partida, optimizando las características del material de acuerdo a las necesidades de la aplicación a la que sean destinadas ^{20, 26} .

2.5.5 Tratamiento de la arcilla

Las bentonitas pueden ser sometidas a procesos físicos y químicos que ayudan a modificar algunas de sus propiedades, como la superficie del mineral, para diferentes aplicaciones, mediante diferentes tratamientos ácidos, básicos, térmico o de polarización, así también se puede modificar la química de espacio interlamina ^{20, 28, 30-34} .

El tratamiento con ácidos (ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, entre otros) implica una serie de reacciones químicas de intercambio iónico en la superficie del mineral, protonando la arcilla y aumentando la superficie específica de ésta ^{28, 35} . Así mismo, el ácido destruye la bentonita por disolución de la capa octaédrica, generando sílice amorfa de la capa tetraédrica, por lo que se incrementa la superficie y por ende la actividad de intercambio iónico y la actividad como catalizador ^{20, 26} . Las propiedades catalíticas de la arcilla se incrementan con los ácidos y varían dependiendo de la fuerza ácida, proporción de ácido, temperatura, tiempo de contacto de la disolución ácida, proporción de arcilla, de los cambios en la estructura del aluminosilicato y de las propiedades superficiales. Estas arcillas ácidas tienen grandes propiedades como catalizadores, ya que otorgan menor energía de activación en la reacción, por lo cual han tenido gran aplicación en este campo ³⁶ .

El tratamiento térmico de la arcilla incrementa el número de sitios activos de Lewis, determinantes en procesos químicos que requieren condiciones ácidas, esto es importante ya que la arcilla manifiesta un cambio a la temperatura por fugacidad de agua que afectan la estabilidad de la arcilla ³².

El tratamiento con polímeros para formar nanocompuestos de polímero/arcilla (polímero orgánico-inorgánico), con una pequeña cantidad de arcilla a la matriz polimérica, logra una mejora sustancial tanto en sus propiedades físicas, mecánicas, térmicas, de resistencia, rigidez, y mayor resistencia al fuego, este mejoramiento de las propiedades se da porque la arcilla mejora la dispersión de carga en la matriz del polímero ³⁷⁻³⁸. La polimerización de diferentes monómeros se favorece por la arcilla, excepto para compuestos donadores de electrones ³⁸. Este tipo de polimerizaciones crea minerales exfoliados. Esto tiene una aplicación importante para fabricación de adhesivos y revestimientos ³⁹⁻⁴⁰.

Por último, el tratamiento con bases, ha sido poco estudiado ya que la bentonita tiene un carácter ácido ^{19, 41}, sin embargo, es posible obtener la bentonita con características básicas si se pone en contacto una solución alcalina como con KF, KOH o carbonatos de sodio o potasio, entre otros. En el proceso de activación los cationes Ca^{2+} , Mg^{2+} y Fe^{3+} de la bentonita, dejan las capas de la arcilla generando huecos, los cuales son llenados por la solución alcalina de la bentonita ^{19, 41-43}. Esta reacción de superficie se da en tres pasos elementales:

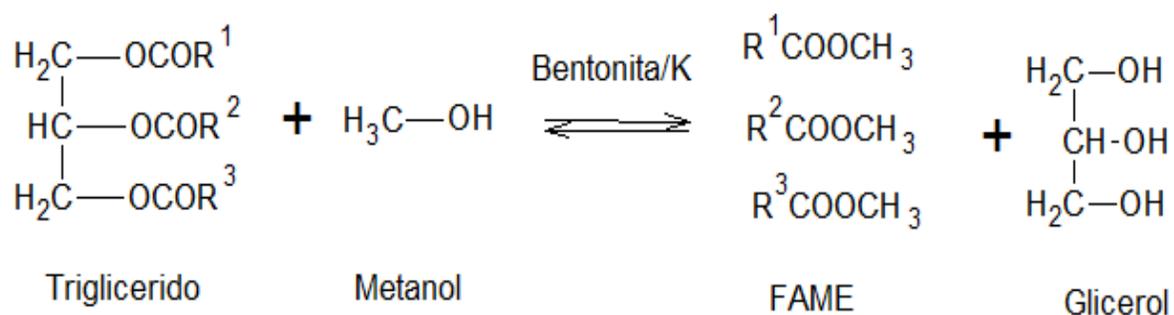
1. Difusión de cationes de la base a la superficie de la bentonita
2. Disolución de los iones Ca^{2+} , Mg^{2+} y Fe^{3+} en el medio alcalino. Esto mejora el área superficial debido al aumento en el número microporos ⁴¹.
3. Difusión de iones a partir de la superficie de las partículas.

La velocidad de reacción de activación depende de la concentración de disolución alcalina, del tiempo de activación y de la temperatura ^{19, 41}.

En el tratamiento básico, el área superficial de la bentonita aumenta y a su vez se crean mayor número de poros, pasando de microporos a mesoporos, disminuyendo el efecto de carga y la energía de adsorción. El desarrollo de los poros se acompaña de un aumento en el número de sitios activos de las partículas, lo que constituye la fuerza motriz para la transferencia de masa ^{19, 41}.

La basicidad es importante en la actividad catalítica en la cual se aplique el material soportado, ya que, la fuerza básica es mayor a la del compuesto no soportado ¹⁹ y depende del material portador de la alcalinidad y de su concentración. El cambio estructural en la bentonita es igual independientemente de la concentración de disolución alcalina ³⁶.

La bentonita básica ha sido probada como promotor básico en reacciones de transesterificación de triglicéridos de ácidos grasos para obtención de biodiesel, es decir, ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME), aquí la arcilla se puede reutilizar hasta 5 veces (Esquema 4) ^{19, 44}.



Esquema 6. Reacción de transesterificación de aceite vegetal, catalizada con bentonita básica.

Al incrementar el tamaño de poro de la arcilla, es posible llevar a cabo la adsorción de reactivos como medio de almacenaje de los mismos. De ésta manera, la reacción tiene lugar en la superficie de la bentonita donde los sitios activos de ésta son utilizados durante la reacción. La bentonita básica al ser reutilizada disminuye la concentración de base pero aumenta la concentración de óxidos, lo que hace que disminuya la actividad catalítica. También disminuye el tamaño de partícula de la bentonita y el tamaño de poro ¹⁹.

2.5.6 Bentonitas mexicanas

La bentonita mexicana de Tehuacán Puebla, ya caracterizada previamente por el grupo de trabajo, es una arcilla de tipo montmorillonita sódica con una capa molecular de agua adsorbida entre sus láminas, cuyos átomos de Si en la estructura de filosilicato presentan diferente composición Si_nAl ($n = 0, 1$ y 2). El 3.3% de los átomos de aluminio correspondientes a la estructura se encuentran sustituyendo a los de silicio en la capa.

Las aplicaciones industriales de estas arcillas son variadas y se encuentra su uso como adsorbentes de pesticidas o metales pesados en aguas residuales, ²⁰ como fertilizantes y recubrimiento de semillas ¹⁹. Se utilizan las arcillas ácidas como decolorantes de aceites y como catalizadores heterogéneos para promover reacciones químicas ^{20, 30-31,45}. Una aplicación muy importante en la industria petrolera es el uso de bentonitas activadas con sodio como lechos de catalizador ^{41,43, 46}.

Se puede hacer uso de este tipo de materiales, utilizándolos como soportes básicos en la reacción de Heck, no solo para recuperarlos, sino también para reutilizarlos. El uso de bentonitas activadas para su aplicación en síntesis orgánica ha venido a ser de gran utilidad, ya que se ha demostrado su eficacia en diferentes procesos de reacción ²⁰.

2. 6. Reacción de Heck asistida por microondas.

En una reacción asistida por microondas se induce la calefacción por radiación de microondas, esta calefacción se da por dos vías ⁴⁸.

1. Polarización dipolar, generalmente por disolventes y reactivos polares en la mezcla de reacción.

2. Conducción iónica, por partículas cargadas, iones.

Cuando se induce radiación de microondas los dipolos o iones se alinean al campo eléctrico aplicado, este campo oscila y los dipolos se intentan alinear nuevamente al campo eléctrico alterno generando energía calorífica debido a la fricción molecular y pérdida dieléctrica ⁴⁷.

Cuando se da una polarización dipolar al aumentar la temperatura, la capacidad de absorber radiación disminuye y reduce la fricción molecular, el efecto contrario se da en la conducción iónica donde al aumentar la temperatura aumenta la capacidad de absorber radiación de microondas ⁴⁷⁻⁴⁹.

La calefacción por microondas se da por un calentamiento volumétrico, donde solamente se calienta la mezcla de reacción sin calentar el recipiente que la contenga, mientras que en la calefacción convencional se calienta primero el recipiente, seguido de las moléculas que están próximas a la pared, lo que hace que el calentamiento no sea homogéneo ^{47, 49}.

La reacción de Heck asistida por microondas puede representar muchas ventajas como, realizar la reacción en menores tiempos, tener un buen control de la temperatura, y evitar el uso convencional de calentamiento.

3. Hipótesis

Dado que las bentonitas mexicanas pueden tratarse con disoluciones alcalinas para utilizarse como soporte básico, pueden ser utilizadas en la reacción de acoplamiento carbono-carbono tipo Heck para llevar a cabo la síntesis de ácido cinámico y sus derivados con el precursor catalítico difenilfosfinito de paladio (II).

4. Objetivo general

Síntesis de ácido cinámico a través de una reacción de acoplamiento carbono-carbono tipo Heck, empleando como base bentonitas tratadas con soluciones alcalinas, y como precursor catalítico di- μ -biscloro[bishidrogeno (difenilfosfinito) (1-) -*P*, *P*] dipaladio (II).

5. Objetivos particulares

- Tratamiento de la bentonita con carbonato de potasio, sosa y potasa.
- Síntesis del ácido cinámico vía una reacción tipo Heck, utilizando el difenilfosfinito de Pd (II) como precursor catalítico y las bentonitas activadas con base en diferentes condiciones de reacción.
- Síntesis del ácido cinámico vía una reacción tipo Heck en microondas.
- Acoplamiento carbono-carbono tipo Heck de derivados de ácido cinámico con bentonitas básicas y di- μ -biscloro[bishidrogeno (difenilfosfinito) (1-) -*P*, *P*] dipaladio (II).
- Caracterización de las bentonitas modificadas por difracción de rayos X, Micrografía SEM, análisis químico elemental.

6. Metodología

6.1 Materiales

La bentonita utilizada en este trabajo proviene de la región de Tehuacán Puebla, México, la cual ya ha sido caracterizada por Vargas-Rodriguez, et al.²⁰. Los reactivos carbonato de potasio, potasa, sosa, yodobenceno, ácido acrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, *m*-yodoanilina, 1-bromonaftaleno, 2,6-Di-*ter*-butil-4-metilfenol 99% y di-metil formamida fueron adquiridos de Sigma Aldrich y se utilizaron sin ninguna purificación adicional. El precursor catalítico Di- μ -biscloro[bishidrogeno (difenilfosfinito) (1-) -*P*, *P'*] dipaladio (II) fue preparado de acuerdo a la metodología de Jiménez-Bülle¹⁵.

6.2 Análisis

Las muestras de bentonitas fueron analizadas por análisis cristalino por un difractómetro de rayos X, marca Bruker, modelo D8 Advance con detector de ojo de lince (2000 detectores) y con un banco de datos 2 2006 I CDD, y por micrografía electrónica de barrido SEM-EDX, marca Jeol, modelo 7600f.

Los productos de reacción se analizan por un equipo de resonancia magnética de 300 MHz marca Jeol, Modelo Advance; espectrómetro de masa marca Jeol, modelo SX 102 A y Espectrometría de Infrarojo en un espectrofotómetro IR Brucker, modelo Tensor 27.

6.3 Tratamiento de la bentonita con bases

Se mezclaron 100 g de la bentonita en 200 mL de agua destilada y se centrifugó a 1300 rpm durante 15 min, se secó a 80°C durante 24 horas, después se molió en un mortero y se tamizó sobre una micro malla de 149 micras.

En un matraz se mezclaron 18 g de bentonita en 75 mL de agua y se agitó durante 2 horas, se agregó una disolución al 15% de K_2CO_3 (70 mL) y se mantuvo en agitación durante 24 horas, posteriormente se secó a $80^\circ C$ durante 24 horas. Se siguió la misma metodología para tratar la bentonita con NaOH y KOH.

6.4. Lavado de bentonitas tratadas con bases

El lavado de la arcilla tratada con bases se realizó para saber si la base se encuentra soportada o no, este lavado se realizó para la arcilla tratada con carbonato de potasio. En un matraz Erlenmeyer se colocaron 2 g de bentonita tratada con carbonato de potasio y 5 mL de agua desionizada. La mezcla se dejó en agitación durante 1 hora, se filtró la bentonita al vacío y se secó a $80^\circ C$ durante 24 horas. Este procedimiento se repitió dejando en agitación la bentonita con el agua en diferentes tiempos 5, 12, 17, 24 y 48 horas.

6.5 Síntesis de ácido cinámico

Para la síntesis de ácido cinámico se empleó ácido acrílico (1.5 mmol, 108 mg) y yodo benceno (1 mmol, 130 mg). Estos se someten a diferentes condiciones de reacción para encontrar las condiciones óptimas para dicha síntesis. Las condiciones a variar son:

- Cantidad de precursor catalítico di- μ -biscloro[bishidrogeno (difenílfosfinito) (1-) -*P*, *P'*] dipaladio (II).
- Cantidad y tipo de base: K_2CO_3 , $NaCO_3$, bentonita- K_2CO_3 , bentonita-NaOH y Bentonita-KOH.
- Cantidad de inhibidor, BHT.

- Disolvente: DMF, THF.
- Tipo de calentamiento: convencional en atmósfera inerte y microondas.

La reacción se calentó a 80 °C y se siguió el curso de la reacción por cromatografía en capa fina. Al final de cada reacción, se filtró la mezcla de reacción y se lavó la bentonita con acetato de etilo, se reunieron las fases orgánicas y se lavó con salmuera (3mL x 3); después con una disolución de HCl 0.1 M (3mL x 3), se secó con sulfato de sodio anhidro, se filtró, se concentró y se purificó por cromatografía en columna. Se reunieron las fracciones que contienen ácido cinámico y se analizó por resonancia magnética de protón, espectroscopia de masas e espectroscopia infrarroja. También se verificó la identidad del ácido cinámico determinando su punto de fusión (130 °C).

6.6 Reutilización de la bentonita tratada con base para la síntesis de ácido cinámico

Se realizó la reacción para la obtención de ácido cinámico con 1.5 mmol (108 mg) de ácido acrílico, 1 mmol (130 mg) de yodo benceno, 1% mmol (10 mg) de di- μ -biscloro[bishidrogeno (difenilfosfinito) (1-) -*P*, *P'*] dipaladio (II) en DMF (3 mL) durante 4 horas en atmósfera de nitrógeno y con 0.01 mmol (2.2 mg) del inhibidor de polimerización BHT. Se siguió la metodología planteada anteriormente para la purificación de ácido cinámico y se reutilizó la bentonita en una nueva reacción con las mismas condiciones de trabajo.

La bentonita lavada en diferentes tiempos se utilizó para la síntesis de ácido cinámico como un marco comparativo, y se realizó la reacción de la misma manera.

6.7 Síntesis de derivados de ácido cinámico

La reacción se realizó en atmósfera de nitrógeno con 1 mmol de halogenuro de arilo, 1.2 mmol de la olefina, 207 mg de bentonita/carbonato de potasio, 0.01 mmol (10 mg) de di- μ -biscloro[bishidrogeno (difenilfosfinito) (1-) -*P*, *P*] dipaladio (II) , como inhibidor BHT (0.01 mmol, 2.2 mg) y 3 mL dimetilformamida, con agitación constante a 80 °C durante 3 horas. Al final de la reacción se filtró la bentonita, se lavó el filtrado con salmuera (3 mL x 3) y con una disolución de HCl 0.1 M (3mL x 3), se trató con sulfato de sodio anhidro y se purificó el producto por cromatografía en columna. Se desplazó el disolvente con ayuda de un evaporador de disolventes y se analiza por RMN-¹H.

7. Resultados y Discusión

7.1 Tratamiento de bentonita con bases

Las arcillas tratadas con base y la bentonita sin tratamiento fueron analizadas, además de la bentonita recuperada de la reacción tipo Heck para la síntesis de ácido cinámico y de la de bentonita con carbonato de potasio lavada en diferentes tiempos. Cada arcilla se analiza por DRX , SEM-EDX.

7.1.1 Análisis por Difracción de Rayos X de las arcillas

Los difractogramas de la bentonita, y de la bentonita tratada con las diferentes bases se muestran a continuación. En la Ilustración 6 la bentonita exhibe la presencia de cuatro fases cristalinas principales que son: montmorillonita ($2\theta = 20^\circ$ y 55°) , aluminosilicato ($2\theta = 20^\circ, 28^\circ, 29^\circ, 35^\circ, 55^\circ$ y 66°) característicos de las arcillas, byownita ($2\theta = 29^\circ$ y 45°), gotardita ($2\theta = 35^\circ$ y 45°) y Halita ($2\theta = 45^\circ, 66^\circ, 73^\circ, 75^\circ$ y 84°) que constituyen principalmente su estructura. La montmorillonita constituye a la bentonita en mayor proporción y su fórmula química es $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

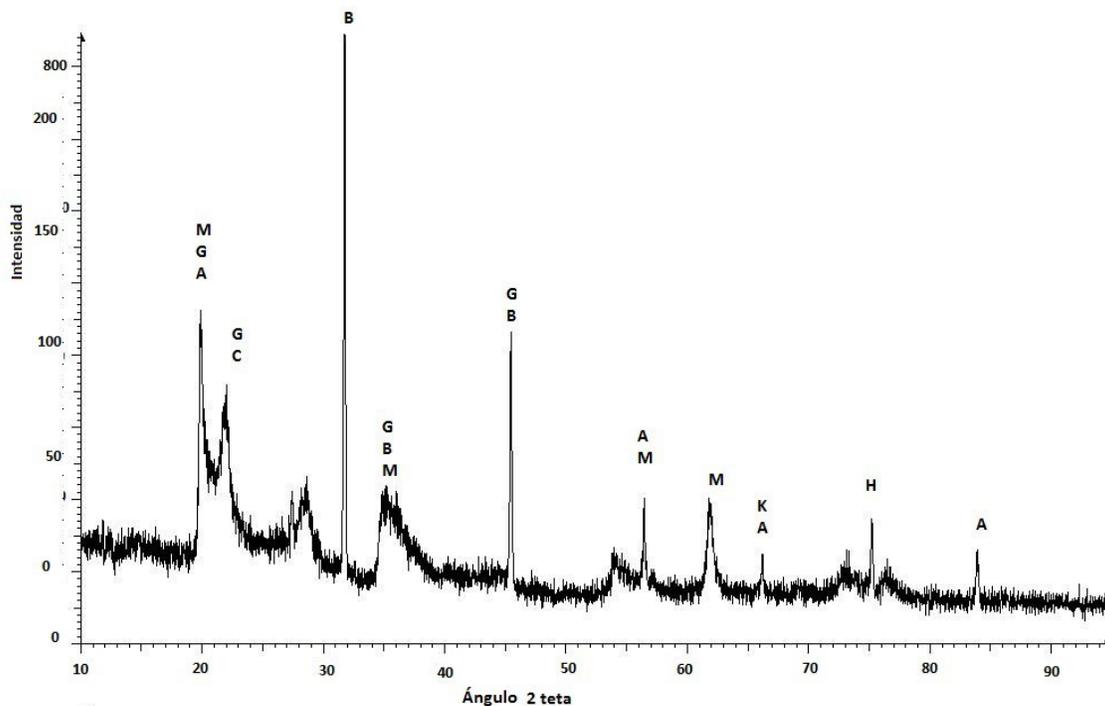


Ilustración 6. Difractograma de rayos X de la bentonita: 029-1499

**M=montmorillonita, 049-007 G=gotardita, 025-0021 A=aluminosilicato, 039-1425
C=cristobalita, 076-0833 B= bytownita, 085- 1413 K= calcita, 005-0828 H= halita.**

El análisis de DRX para las bentonitas tratadas con bases se presenta en las Ilustraciones 7, 8 y 9. En la Ilustración 7 se muestra el difractograma de la bentonita con KOH; se aprecian dos fases importantes que son (KAlCl₂O) con señales de índice de Bragg °2 θ en 20 y 42°, Ortoclase (K₄Al₄Si₁₂O₃₂) con señales de °2 θ = 28°, 29° y 35° que se forman por la sustitución del sodio de la bentonita por el potasio de la base, por lo cual ya no se aprecia la fase halita que se encontraba en la bentonita. También se sustituyen óxidos en la estructura e hidróxidos formando silicato de calcio hidratado (Ca₆(SiO₇)(SiO₄)(OH)₂) con ángulo de Bragg °2θ de 32°, 35° y 45°. Además se observa una pérdida de cristalinidad ya que el difractograma no está muy definido.

El difractograma de la bentonita tratada con NaOH (Ilustración 8), muestra una pérdida de cristalinidad debido a las señales no están bien definidas, lo que indica

destrucción de la estructura inicial. Se presentan tres fases que son paragonita $2M1$ ($NaAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_{10}$) con ángulo de Bragg $^{\circ}2\theta$ de 20° , 35° y 62° ; tokkota ($K_2Ca_4Si_7O_{17}(OH)_4$) con ángulo $^{\circ}2\theta$ de 28° y 29° ; hidróxido de silicato de magnesio ($Mg_9(SiO_4)_4(OH)_2$) con ángulo $^{\circ}2\theta$ de 40° , 54° - 55° y 62° , aquí el intercambio iónico se da entre el sodio de la base y el cloro de la bentonita, perdiendo la fase de halita ($^{\circ}2\theta = 45^{\circ}$, 66° , 73° , 75° y 84°), además la bentonita se hidróxila con este procedimiento.

En el difractograma de la bentonita con K_2CO_3 , Ilustración 9, se observan dos nuevas fases cristalinas, que son la silvita (KCl) con ángulo de Bragg $^{\circ}2\theta$ en 41° y masovita ($KAlSi_3O_{10}(OH)_2$) con ángulo $^{\circ}2\theta$ en 20° , 29° , 35° , 45° - 46° y 62° . Se da un intercambio entre el potasio de la base y el sodio de la bentonita, aquí no hay una pérdida de cristalinidad, ya que no se destruye la estructura con el carbonato de potasio.

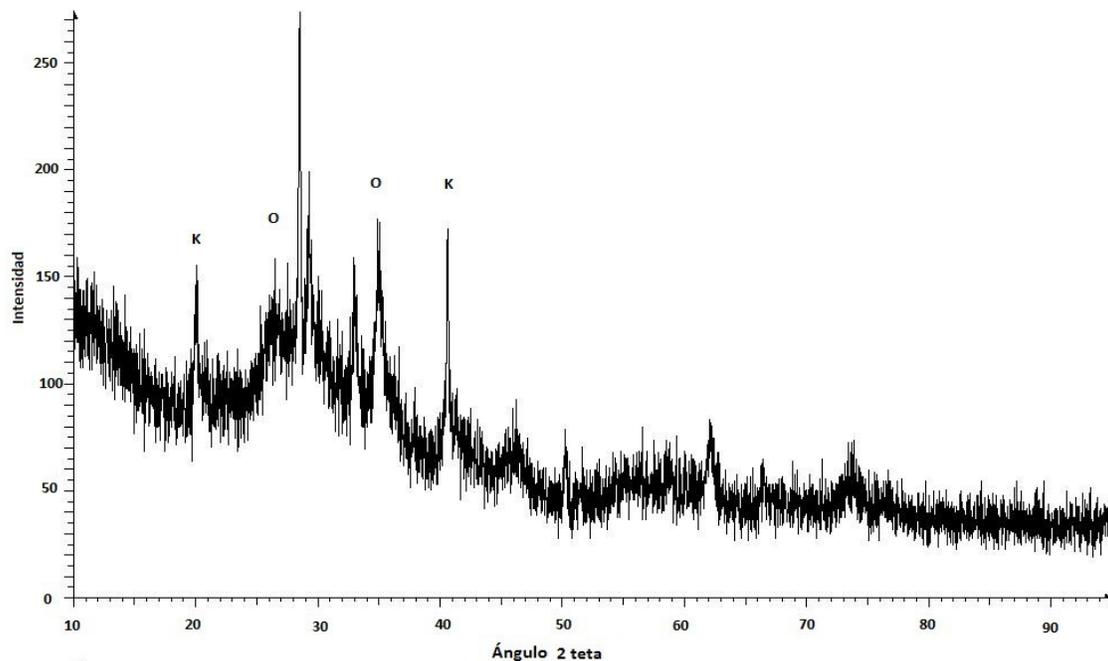
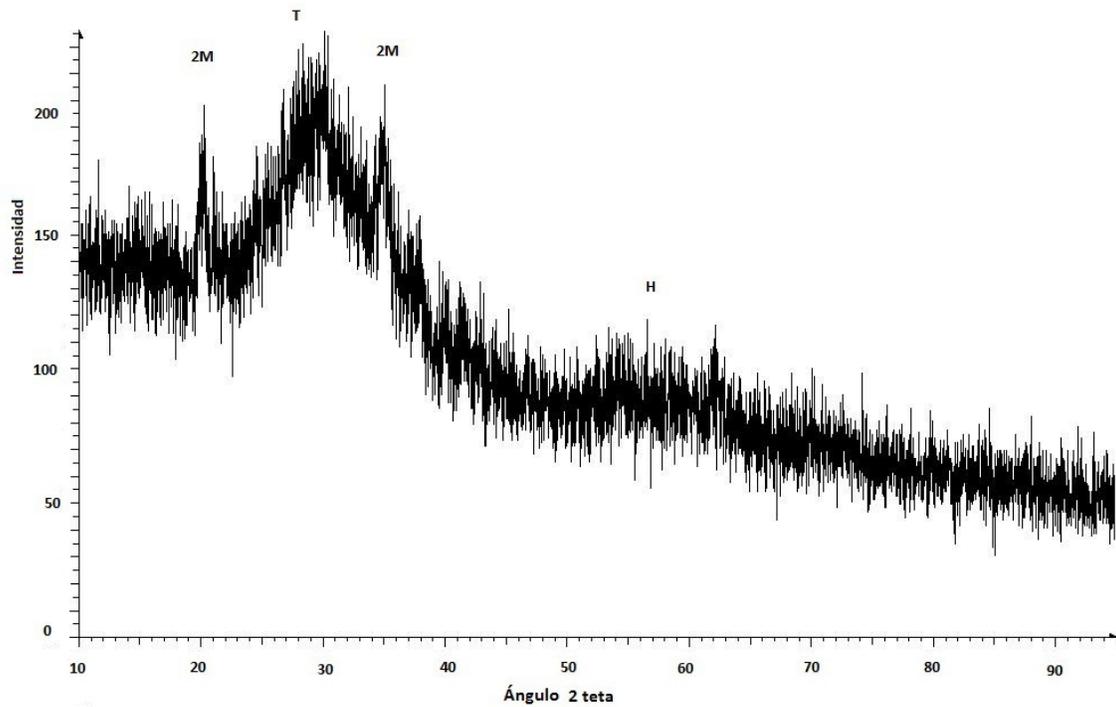
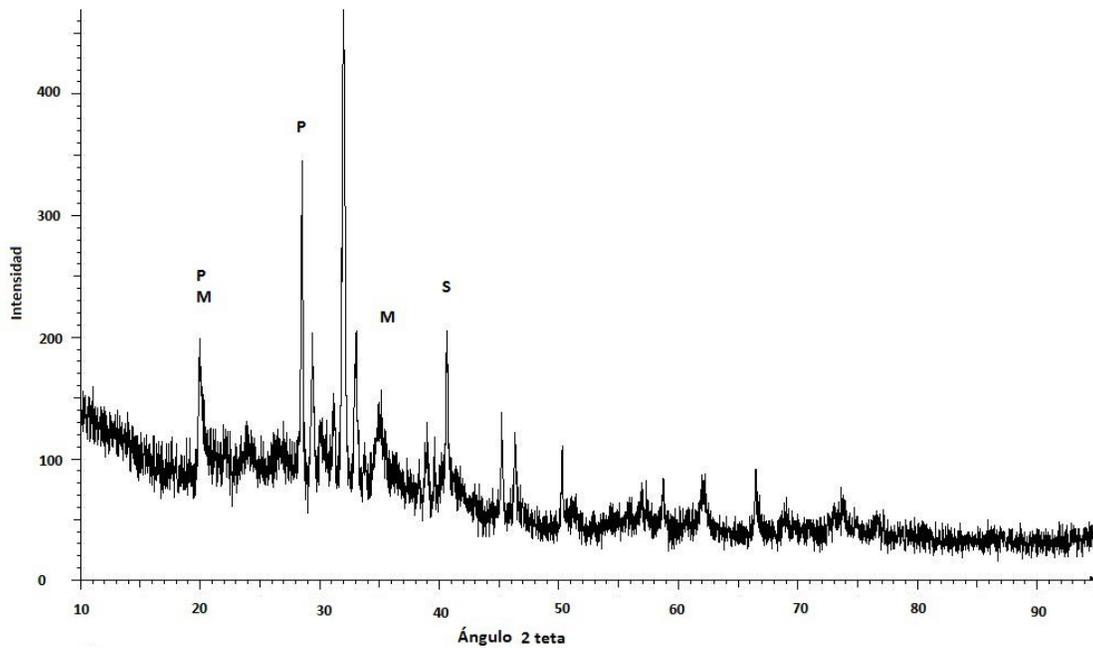


Ilustración 7. Difractograma de Bentonita – KOH: 73-0631 K= $KAlCl_2O$, 071-1057 O= ortoclase



**Ilustración 8. Difractograma de Bentonita – NaOH: 031-0809 2M= paragonita
2M, 040-0517 T= tokkota ,031-0809 H= $Mg_9(SiO_4)(OH)_2$.**



**Ilustración 9. Difractograma de Bentonita- K_2CO_3 : 083-1805 P= Pirofilita ,
074-2428 M= Masovita, 041-1476 S= Silvita.**

La bentonita tratada con carbonato de potasio fue lavada con agua desionizada, dejando en agitación la bentonita en agua por diferentes tiempos (1, 2, 5, 12, 16 y 48 horas), después se filtra la bentonita y se seca. El análisis de Difracción de Rayos X se muestra en la Ilustración 10 para la bentonita- K_2CO_3 lavada durante 48 horas. En él se observan 3 fases que son albita ($Na(AlSi_3O_4)$), montmorillonita y citionita ($AlCa_3Al_3SiO_{10}(OH)_2$), en este último lavado estas señales se intensifican, debido a la pérdida de potasio y carbonatos que se habían unido a los fosfosilicatos y se pierde la fase silvita. Por lo que se puede decir que el carbonato de potasio está soportado, mientras que en las bentonitas tratadas con hidróxidos se modificó la estructura de la arcilla.

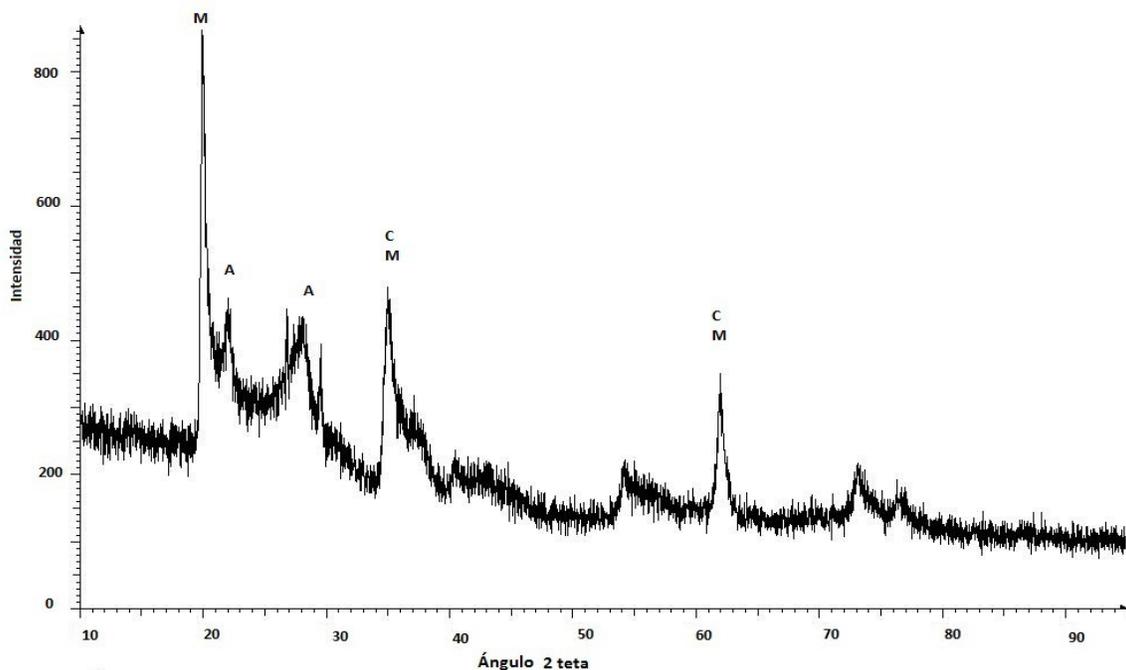


Ilustración 10. Difractograma de Bentonita – K_2CO_3 lavada: 029-1499 M= montmorillonita, 084-0982 A= albita , 076-0620 C= citionita.

Por último se muestra el análisis por DRX de la bentonita recuperada de la reacción (Ilustración 11). Aquí se aprecian dos fases que son Diopsita ($\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{SiAl}_2\text{O}_6)$) y Sanidina ($\text{K}_{0.42}\text{Na}_{0.58}\text{Ca}_{0.33}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$) donde se puede inferir que el potasio de la base agregada aún sigue presente, aunque en mayor proporción, por lo que la arcilla puede ser reutilizable.

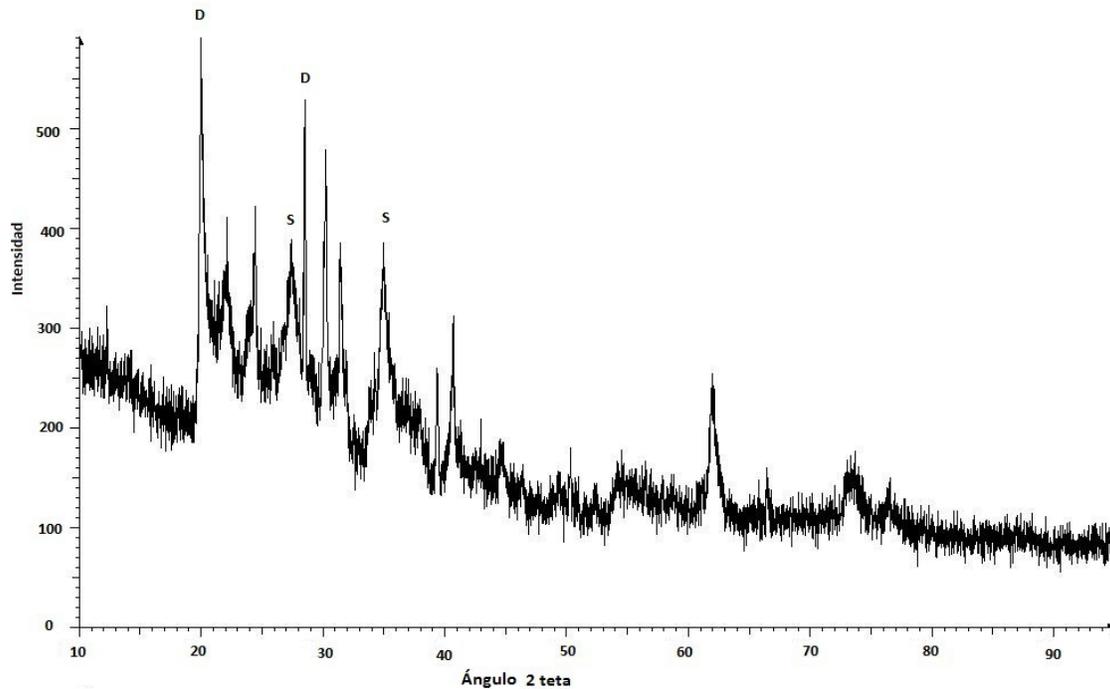


Ilustración 11. Difractograma de Bentonita – K_2CO_3 obtenida después de terminada la reacción: 041-1370 D= diopsida, 089-1455 S=sanidine.

7.1. 2. Análisis SEM – EDX de las arcillas

En la micrografía SEM de la bentonita sin tratamiento (Ilustración 12.a) se observan partículas definidas aunque no se observa una forma perfecta, como un cristal perfecto, debido a las diferentes fases contenidas en la estructura de la arcilla. Estas arcillas al ser tratadas con las diferentes bases (Ilustración 12.b, c y d) pierden forma y disminuye el tamaño de partícula; esto se aprecia en la micrografía de cada una de estas arcillas, ya que se ve una homogeneidad en la fotografía y también se observan partículas porosas.

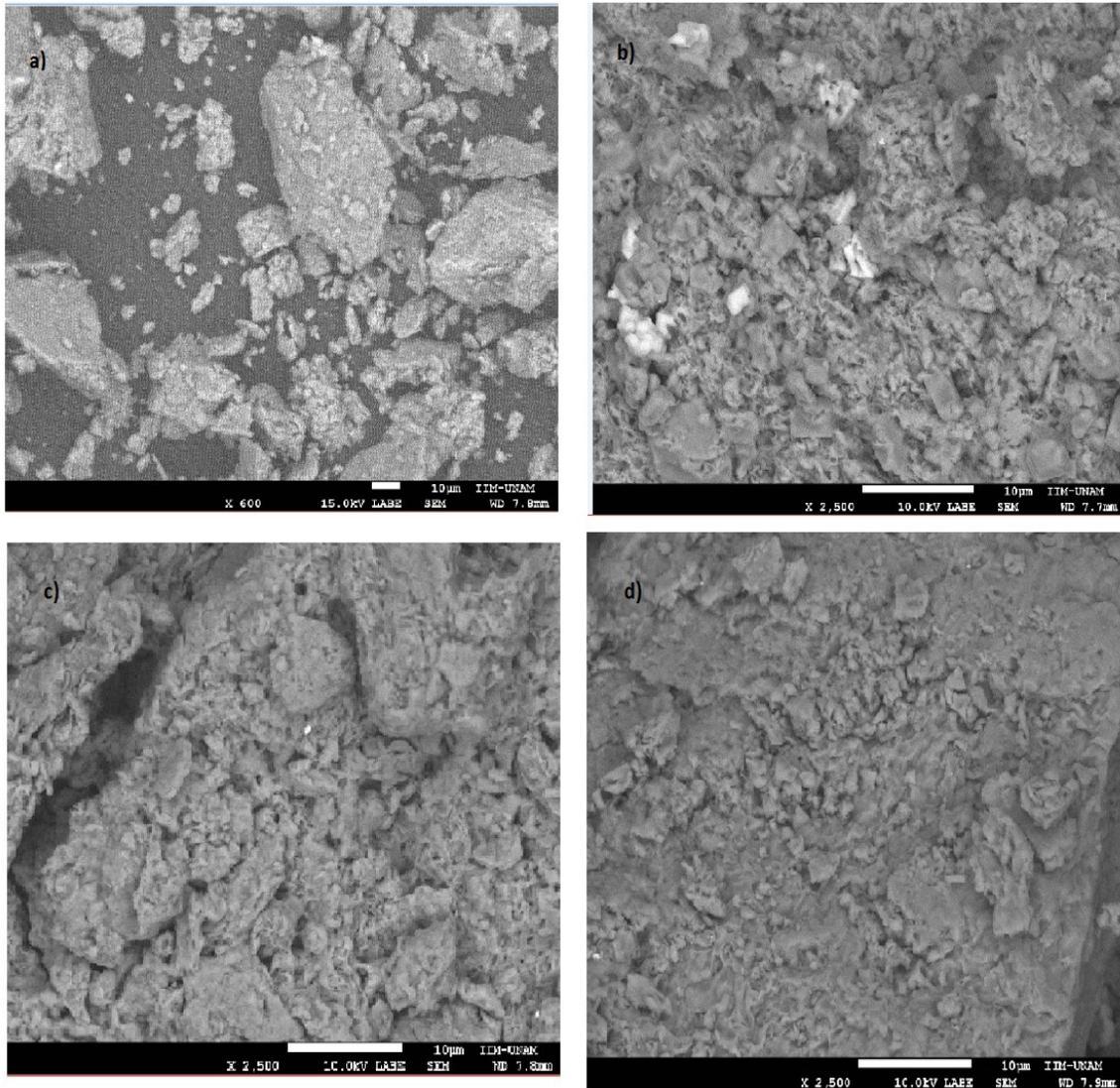


Ilustración 12. Micrografía SEM a) bentonita b) bentonita tratada con carbonato de potasio c) bentonita tratada con potasa d) bentonita tratada con sosa.

El análisis EDX resumido en la Tabla 1 enlista los cambios que sufrió la bentonita al ser modificada con las diferentes soluciones básicas. En primer lugar se observa que la bentonita al ser tratada por las bases pierde carbono y cloro, el carbono se pierde en el calentamiento posterior a la activación de la bentonita, en forma de carbonatos y dióxido de carbono; el sodio sufre un intercambio iónico con

el potasio o sodio dependiendo de la base y el cloro es intercambiado por los hidróxidos y carbonatos.

En el análisis EDX de las arcillas tratadas con carbonato o hidróxido de potasio, se tiene una mayor abundancia de este catión (K^+), debido al intercambio iónico que se da entre el K^+ de la base y los cationes de intercambio de la arcilla, como el Na^+ . En la bentonita tratada con potasa que la tratada con carbonato de potasio. Para el tratamiento con sosa la pérdida de cloro se da por el hidróxido disminuyendo en proporción y el sodio aumenta en proporción.

El aumento de oxígeno en las bentonitas cuando son tratadas con sosa o potasa se gana debido a la unión de grupo hidroxilo de la base y en la bentonita tratada con carbonatos se da por la unión de carbonatos, aunque éste en menor proporción.

Tabla 1. Análisis EDX, resultados de porcentaje atómico para las bentonitas tratadas con bases y la bentonita sin tratamiento.

Elemento	Bentonita % Atómico	Bentonita/ K_2CO_3 % Atómico	Bentonita/KOH % Atómico	Bentonita/NaOH
C k	14.69	-	-	-
O k	47.75	67.06	64.64	67.4
Na k	14.63	5.96	6.41	9.74
Mg k	0.9	1.07	0.7	1.15
Al k	2.78	3.02	2.43	3.57
Si k	8.4	12.59	12.81	18.15
Cl k	10.86	1.4	0.69	-
K k	-	8.93	12.32	-

7.2 Síntesis de ácido cinámico

La síntesis de ácido cinámico por acoplamiento carbono-carbono de yodobenceno y ácido acrílico, tipo Heck, se lleva a cabo con un catalizador de paladio (0) y una base. En este trabajo se usa como precursor catalítico, difenilfosfinito de paladio (II) ya estudiado en el grupo de trabajo ⁵, y como base se prueban las bentonitas tratadas con las diferentes bases. Para encontrar las condiciones óptimas de reacción se varían el uso de la base, del catalizador, tiempo de reacción, uso de inhibidor de polimerización de ácido acrílico y tipo de calentamiento.

a) Uso de bases .

Se realizó la síntesis de ácido cinámico con 1.2 mmol de ácido acrílico, 1 mmol de yodobenceno, 3 mL de DMF como disolvente y utilizando como bases carbonato de potasio (1.5 mmol, 0.207 mg) o la bentonita tratada con carbonato de potasio (207 mg), a 80°C bajo atmósfera de nitrógeno, durante 4 horas. Los resultados se expresan en la Tabla 2. Se asume como tal que la reacción que se desarrolla con carbonato de potasio cambia considerablemente al ser soportada en la bentonita. Esto se debe a que en la base soportada se aumenta el área superficial de esta y los sitios activos, aportando en la reacción una mejor actividad, ya que la reacción procede sobre estos sitios.

Tabla 2. Resultados del rendimiento porcentual de ácido cinámico utilizando diferentes bases

Base	%Rendimiento
K ₂ CO ₃	Trazas
bentonita-K ₂ CO ₃	19

b) Tiempo de reacción.

Con las condiciones planteadas anteriormente y con el uso de la base de carbonato de potasio soportada en la arcilla, se realizan reacciones en diferentes tiempos realizando un seguimiento por CCF para encontrar el tiempo óptimo de reacción. El ácido cinámico a temperatura de reacción a 80°C, comienza a producirse en un 6% en una hora, a las 4 horas hay formación de un 20% de ácido cinámico, ya que los reactivos no terminan de reaccionar, pero si se deja la reacción por más tiempo se polimeriza el ácido acrílico, el cual se produce debido a la presencia de oxígeno y agua y también por altas temperaturas, disminuyendo el rendimiento de ácido cinámico a 25% por 22 horas de reacción. Además el producto es difícilmente separado del polímero de acrilato, el cuál se encuentra en mayor proporción.

c) Uso de inhibidor de polimerización.

Debido a la polimerización del ácido acrílico se utiliza un inhibidor de polimerización, el BHT, y se agrega al medio de reacción en diferentes proporciones. Se utiliza carbonato de potasio soportado en bentonita (0.207g), se sigue la reacción por CCF y los resultados se expresan en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados del rendimiento porcentual de ácido cinámico utilizando Inhibidor de polimerización en diferentes concentraciones.

Inhibidor (mmol)	Tiempo de reacción (min)	Rendimiento de ácido cinámico %
1.5	90	30
0.45	60	2
0.01	240	55

El producto de reacción aumenta considerablemente al agregar 0.01 mmol de inhibidor a 4 horas de reacción, aún se observa polímero del acrilato formado, esto se puede deber al agua contenida en la bentonita, ya que la polimerización del ácido acrílico se lleva a cabo mediante en medio acuoso.

d) Uso de precursor catalítico.

Utilizando 0.027 g de arcilla tratada con carbonato de potasio, 1.2 mmol de ácido acrílico, 1 mmol de yodobenceno y como disolvente DMF, se realizó una variación en la cantidad del precursor catalítico difenilfosfinito de paladio (II) para probar su eficacia en diferentes proporciones añadidas. Esto se resume en la Tabla 4 . Los resultados son mejores para uso de catalizador al 1% mmol; si se aumenta este porcentaje el rendimiento es menor.

Tabla 4. Resultados del rendimiento porcentual de ácido cinámico utilizando diferentes porciones de difenilfosfinito de paladio (II) como precursor catalítico.

% mmol catalizador	Rendimiento de ácido cinámico %
1	29
4	35
2	55

e) Uso de bentonitas tratadas con bases.

Con estos resultados, al conocer la carga del catalizador, se estudió la reacción cambiando las bases, en este caso se utiliza la bentonita tratada con sosa (0.06 g) y con potasa (0.84 g), en las mismas condiciones de reacción con 0.01 mmol de inhibidor. Los resultados se muestran en la Tabla 5, cada reacción procedió por 4 horas a 80 °C en atmósfera de nitrógeno.

Tabla 5. Resultados del rendimiento porcentual de ácido cinámico utilizando diferentes porciones de difenilfosfinito de paladio (II) como precursor catalítico.

Base	Rendimiento de ácido cinámico %
bentonita- NaOH	3
bentonita-KOH	25
bentonita- K ₂ CO ₃	55

De acuerdo a estos resultados se observa un mejor actividad de la bentonita-K₂CO₃, debido a que esta base se encuentra soportada, los sitios activos son mayores y también el área superficial.

En el caso de las bentonitas tratadas con KOH y NaOH, la reacción procede pero en menor rendimiento, debido a que las bentonitas tratadas con hidróxidos modifican la estructura de la bentonita totalmente en lugar de soportar la base, al perder esta cristalinidad, disminuyen los sitios activos. Los hidróxidos de la bentonita tratada están menos disponibles. Por lo tanto, la bentonita tratada con carbonato tiene una mejor actividad para la reacción.

f) Uso de calentamiento por microondas.

Se empleó la bentonita tratada con K₂CO₃ y se realiza la reacción en un reactor de microondas (300 Mhz de potencia) a 80°C por 20 minutos, la reacción procede con bajos rendimientos (3%) . El ácido acrílico se polimeriza en mayor proporción debido que no se puede controlar el flujo de oxígeno que influye en su polimerización, además la temperatura influye también en este fenómeno, ya que ésta suele ser mayor a la marcada por el equipo de microondas.

7.3 Reutilización de la bentonita tratada con base para la síntesis de ácido cinámico

Para saber que la bentonita es reutilizable, se prueba la reacción con la bentonita recuperada de una reacción previa. Los resultados se enlistan en la Tabla 6. En ésta se observa que la bentonita tratada con carbonato se puede reutilizar 5 veces, pero obteniendo bajos rendimientos de ácido cinámico. Esto es porque en cada reacción, la base se va perdiendo, también la bentonita recuperada es de menor masa, de acuerdo a la masa inicial, por lo que la cantidad de ésta no es suficiente.

Debido a la agitación en el medio de reacción, la arcilla tiene un menor tamaño por lo que no se puede recuperar fácilmente por filtración y se pierde material.

También se utilizó la bentonita lavada con agua desionizada en diferentes tiempos de lavado, los resultados se expresan en la Tabla 7, y de ahí se concluye que resulta el mismo caso que el anterior, la reacción disminuye en rendimiento de ácido cinámico debido a la pérdida de base que se soporto sobre la bentonita.

Tabla 6. Resultados del rendimiento porcentual de ácido cinámico con uso de bentonita tratada con carbonato de potasio reutilizada

Reacción	Rendimiento en peso de ácido cinámico %
1	55
2	15
3	1.68
4	1.2
5	trazas

Tabla 7. Resultados del rendimiento porcentual de ácido cinámico utilizando la bentonita-carbonato de potasio lavada por diferentes tiempos.

Reacción	Rendimiento en peso de ácido cinámico %
Sin lavado	55
1 hora	16
5 horas	11
12 horas	6
17 horas	3
48 horas	2

7.4 Síntesis de derivados de ácido cinámico con bentonita tratada con carbonato de potasio.

La síntesis de estos derivados se realiza con 1.2 mmol de la olefina, 1 mmol del halogenuro de arilo, 1% de difenilfosfinito de paladio y 0.207 g de bentonita tratada con carbonato de potasio, en atmósfera inerte a 100 °C. Las reacciones realizadas se muestran en la Ilustración 13.

Cada una de estas reacciones procedió en 4 horas, pero es una reacción no cuantitativa, además cada uno de los productos comienza a hidrolizarse, debido al agua presente en la bentonita tratada, teniendo ambos productos. Por lo cual es complicada su purificación, esto se detecta por RMN-¹H, hecha para cada uno de los productos, el producto esperado y el hidrolizado. Por lo cual podemos decir que no es eficiente la bentonita para este tipo de reacciones.

Además el agua que se encuentra en la bentonita tratada no se puede extraer ya que se encuentra entre las láminas de la arcilla en forma cristalina.

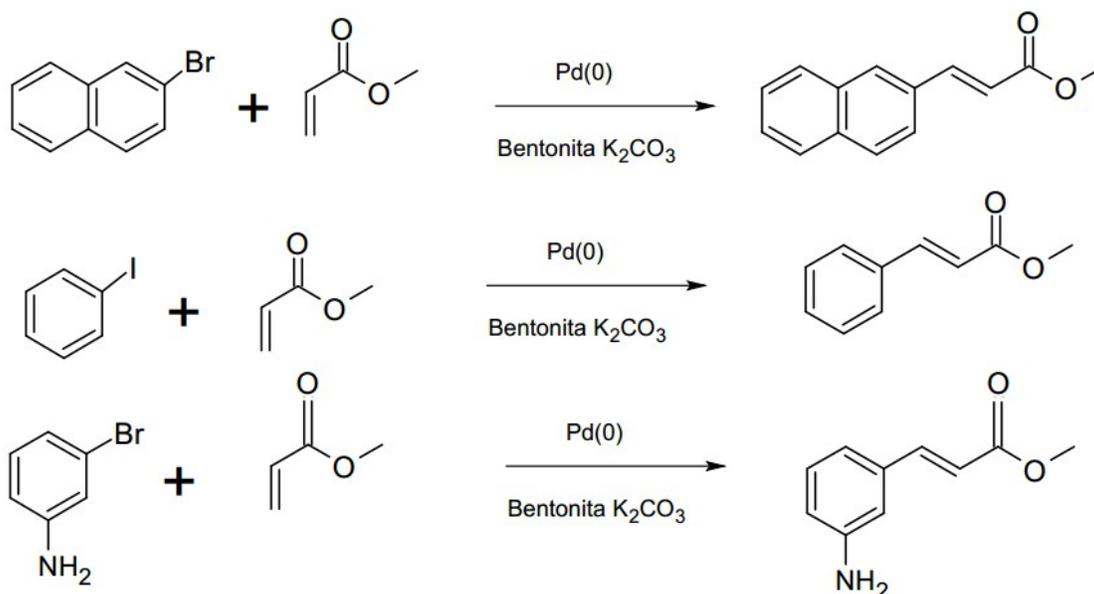


Ilustración 13. Síntesis de cinamátos por reacción de acoplamiento carbono-carbono tipo Heck, utilizando difenilfosfinito de paladio (II) y como base la bentonita tratada con carbonato de potasio.

8. Conclusiones

La bentonita mexicana tratada con sosa o potasa modifica su estructura de cristalina a amorfa, hidroxilandose y sufriendo un intercambio iónico entre el sodio presente en su composición la bentonita y el catión de la base, perdiendo la fase de halita.

La bentonita tratada con carbonato de potasio no modifica su estructura cristalina, en el proceso de activación se da un intercambio iónico entre el potasio de la base con el sodio de la bentonita, los carbonatos se intercambian por el cloro de la arcilla.

Las bentonitas tratadas con las diferentes bases funcionan para la síntesis de ácido cinámico por reacción de acoplamiento carbono-carbono, tipo Heck; con el

precursor catalítico teniendo mejor función en la reacción la bentonita tratada con carbonato.

Usando un inhibidor de polimerización del ácido acrílico, se obtiene un rendimiento de 55% de ácido cinámico puro. La reacción tipo Heck con esta base funciona de mejor manera que con la base sin soportar, aumentando el rendimiento de reacción a 55 %, donde se obtienen trazas de ácido cinámico usando la base sin soportar. Esto se debe a que se aumentan tanto el área superficial como los sitios activos, donde a la vez se lleva la reacción.

Esta síntesis llevada por un calentamiento en microondas, hace que primero se lleve a cabo la polimerización de ácido acrílico con mayor rapidez que la reacción de acoplamiento entre el ácido acrílico y el yodobenceno, por lo cual no es una vía eficaz, a menos que se pueda controlar el flujo de oxígeno para evitar la polimerización.

Uno de los principales problemas para esta síntesis es el agua contenida en la arcilla ya que produce la polimerización del ácido acrílico a un polímero hidrosoluble, aún haciendo uso de un inhibidor de polimerización. Eliminar el agua de la arcilla resulta imposible debido a que se encuentra cristalizada.

La síntesis de cinamatos por esta vía usando el precursor catalítico difenilfosfinito de paladio (II) y como base la bentonita tratada con carbonato de potasio, no es completamente cuantitativa debido a la cantidad de agua contenida en la estructura de la arcilla, produciendo una hidrólisis del producto de reacción.

8. Referencias

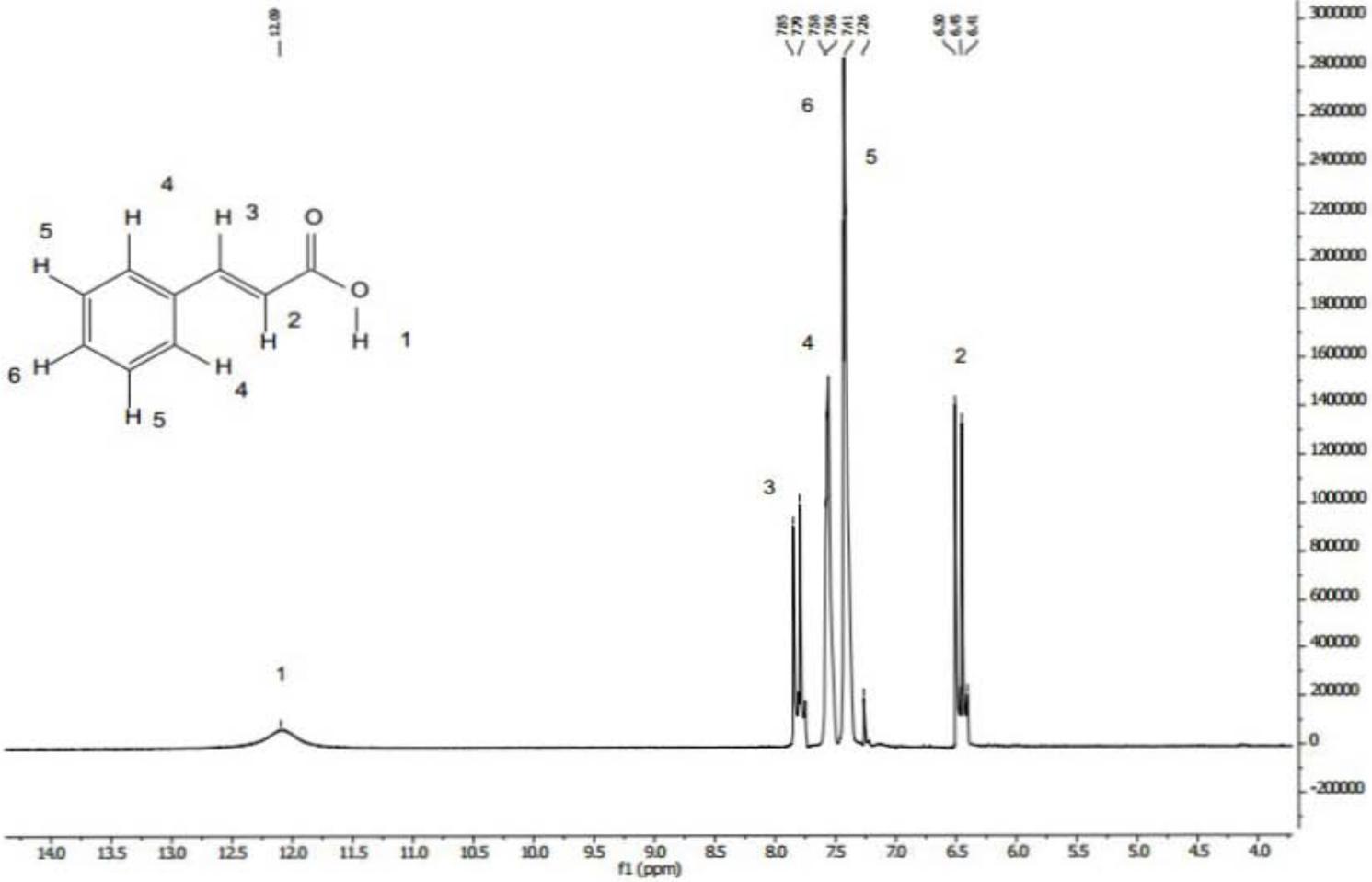
1. NNH Nam; YJ You; YD Kim; H Hong; HM Kim; YZ Ann,; Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters; Volume 11, Issue 9, 2001, Pages 1173–1176.
2. S Kumar; P Arya; C Mukherjee; BK Singh; N Singh; VS Prasad; AK Ghose; Biochemistry, 2005, 44, 1594
3. Prateek Sharma; J. Chem. Pharm. Res., 2011, 3(2):403-423.2.
4. Mobinikhaledi; N Foroughifar; JH Fathinejad, Metal-Organic and nano Metal Chemistry, 2008, 38, 428.
5. Vladimir P. Petrovic, Svetlana Markovic, Zorica D. Petrovic. Monatsh Chem; 2012, Volume 143, Issue 11, pp 1497-1502
6. V Ambulgekar; BM Bhanage; SD Samant, Tetrahedron letters, 2005, 46, 2483.
7. L. Tonks, M. S. Anson, K. Hellgardt, A. R. Mirza, D. F. Thompson and J. M. J. Williams, Tetrahedron Lett., 1997, 33, (24), 4319.
8. Valerie M. Wall, Amihai Eisenstadt, David J. Ager and Scott A. Laneman . Platinum Met& Rev., 1999, 43, (4), 138-145
9. N.A. Bumagin, P.G. More, and I.P. Beletskaya Journal of Organometallic Chemistry, 371 (1989) 397-401.
10. M. Ludwig, S. Stromberg, M. Svensson and B. akermark, Organometallics, 1999, 18, 970
11. A. Eisenstadt, R. Hasharon, Y. Keren and K. Motzkin, US. Patent 5,187,303; 1993. 191351c.
12. A. Eisenstadt, Chemical Industries, “Catalysis of Organic Reactions”, Decker, New York, 1998, 75, 415.
13. Lloreda Sergio; Revista ingeniería e Investigación no. 57, 2005. 63 – 71.
14. Isabelle Chaduc, Agnès Crepet, Olivier Boyron, Bernadette Charleux, Franck D’Agosto, and Muriel Lansalot, Macromolecules, 2013, 46 (15), pp 6013–6023
15. Jiménez-Bülle, Gaviño, R; Catalysis Communications 9 (2008) 826–830.
16. E. Dulie`re, M. Devillers, J. Marchand-Brynaert, Organometallics 22 (2003) 804.

17. T. Ghaffar, A. Kieszkiewicz, S.C. Nyburg, A.W. Parkins, *Acta Crystallogr. C: Struct. Commun.* 50 (1994) 697.
18. W. Cabri and I. Candiani, *Acc. Chem. Res.*, 1995,28,2.
19. Nezahat Boz, Nebahat Degirmenbasib, Dihan M. Kalyon *Applied Catalysis B: Environmental* 138– 139 (2013) 236– 242
20. Yolanda Marina Vargas-Rodríguez, Virginia Gómez-Vidales, Eloy Vázquez-Labastida, Arturo García-Bórquez, Guillermo Aguilar-Sahagún, Héctor Murrieta-Sánchez y Manuel Salmón; *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas.* (2008) 25 -1, pag 135-144.
21. R.E. Grim, N. Guven; “Recursos Minerales de España”; Ed. G. Guinea, M. Frías, CSIC, (1992).
22. P. Laszlo; *Mundo Científico*, 102 (1990) 552.
23. E. Galán, A. Ferrero; *Clays Clay Min.*, 30 (1982) 191.
24. Ullman’s; “Encyclopedia of Industrial Chemistry”; Electronic Release.
25. R. Calvet, R. Prost; *Clays Clay Min.*, 19 (1971) 175.
26. M.J. Verhoef; et al, *Micropor. Mesopor. Mat.*, (1999) 365.
27. IUPAC Manual of Symbols and Terminology; *Pure Appl. Chem.*, (1978)
28. D. Breeden, J. Shipman, AADE Drilling Fluids Conference, Radisson Astrodome in Houston, Texas, April, 2004, pp. 6–7.
29. C. Karaguzel, T. Cetinel, F. Boylu, K. Cinku, M.S. Celik, *Appl. Clay Sci.* 48 (2010) 398–404
30. Arvanitopyannis; et al, 1989, 18(9-10), 1707-171.
31. Vargas-Rodríguez, Y.M., Beltrán H.I., Vázquez-Labastida, E., LinaresLópez. C., Salmón, M., 2007, *Journal of Materials Research*, 22 (3), 788-800.
32. Guggeheim, S., van Groos, A.F.K., 2001; *Clays and Clay Minerals*, 49, 433-443.
33. W. Xie, X. Huang, H.H. Li, *Bioresource Technology* 98 (2007) 936–939
34. O. Ilgen, *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 452–455.
35. R.E. Grim, *Clay Mineralogy International Series in the Earth and Planetary Sciences*, second ed., McGraw-Hill, New York, 1968.

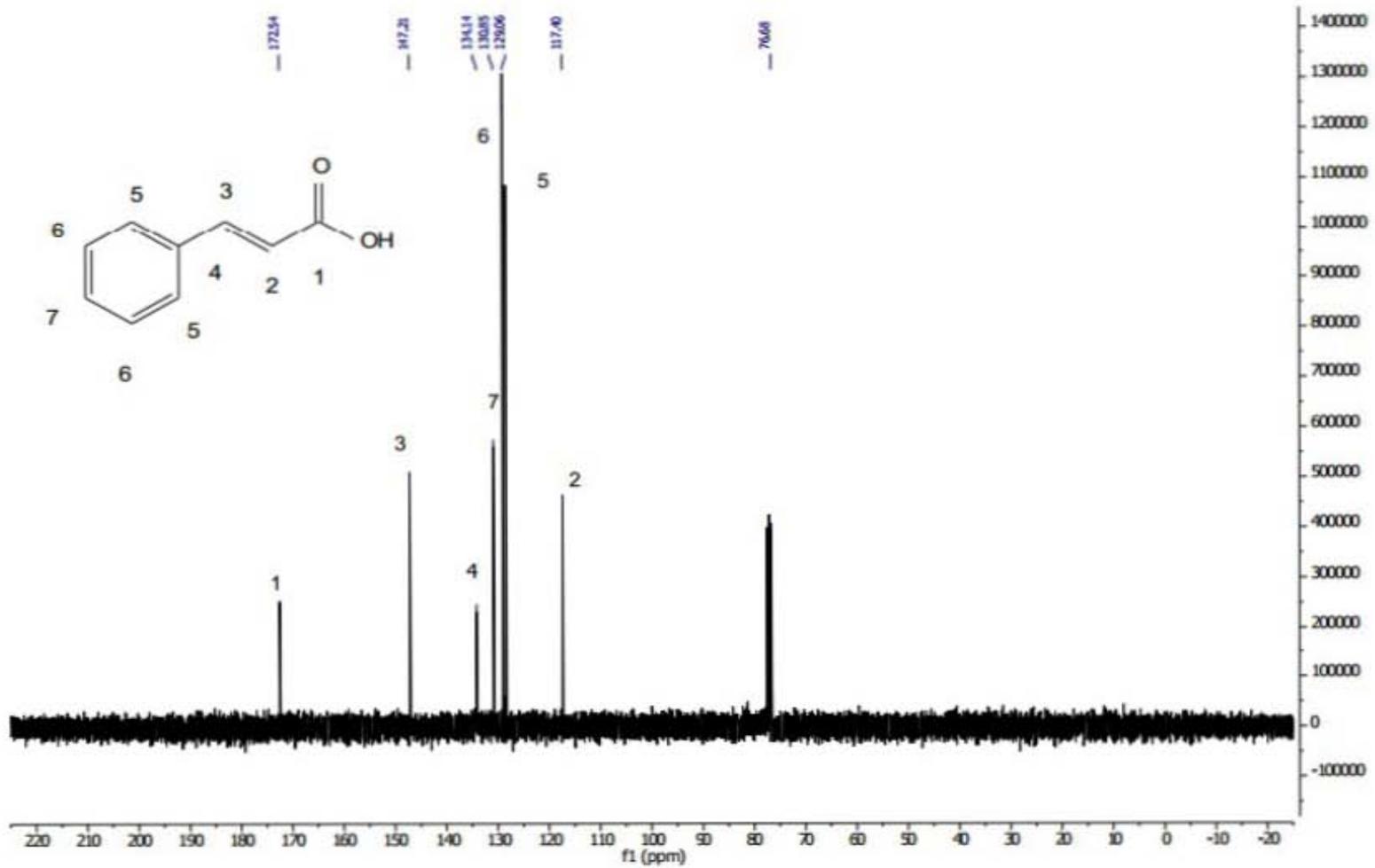
36. S.W. Bailey; Ed. G. W. Brindley, G. Brown, Monograph 5 of the Mineralogical Society, London, (1980).
37. A. Bonnefond, M. Paulis, J.R. Leiza; Applied Clay Science 51 (2011) 110–116.
38. Silvia Borsacchi, Umayal Priyadharsini Sudhakaran, Marco Geppi, Lucia Ricci, Vincenzo Liuzzo, and Giacomo Ruggeri, American Chemical Society ,2013, 29, pp 9164–9172
39. A. Corma; An. Quím., 99 (2003) 99.
40. M. Doval, E. Garcia, J. Luque, J. L. Martín, M. Rodas; “Arcillas Industriales: Yacimientos y Aplicaciones”; Ed. Centro de Estudios Ramón Areces, S. A., (1991).
41. L. Karimi, A. Salem; Microporous and Mesoporous Materials 141 (2011) 81–87.
42. G.E. Christidis, P.W. Scott, A.C. Dunham, Appl. Clay Sci. 12 (1997) 329–347.
43. M. Hajjaji, S. Kacim, A. Alami, A. Bouadili, M. Mountassir, Appl. Clay Sci. 20 (1–2) (2001) 1–12.
44. F.E. Soetaredjo, A. Ayucitra, S. Ismadji, A.L. Maukar, Applied Clay Science 53 (2011) 341–346.
45. Ruiz-Guerrero, R., Cárdenas, et al; 2006; Journal of Mexican Chemical Society, 50(3), 114-118.
46. G. Kahr, F. Kraehenbuehl, H.F. Stoecki, M. Muller Vonmoos, Clay Miner. 25 (1999) 499–506
47. C. Kapper; Chem. Soc. Rev.,2013, 42, 4977.
48. D. M. P. Mingos and D. R. Baghurst, Chem. Soc. Rev., 1991, 20, 1–47.
49. C.O.Kappe, B.Pieber and D.Dallinger, Angew. Chem., Int. Ed., 2013, 52, 1088–1094

Anexo

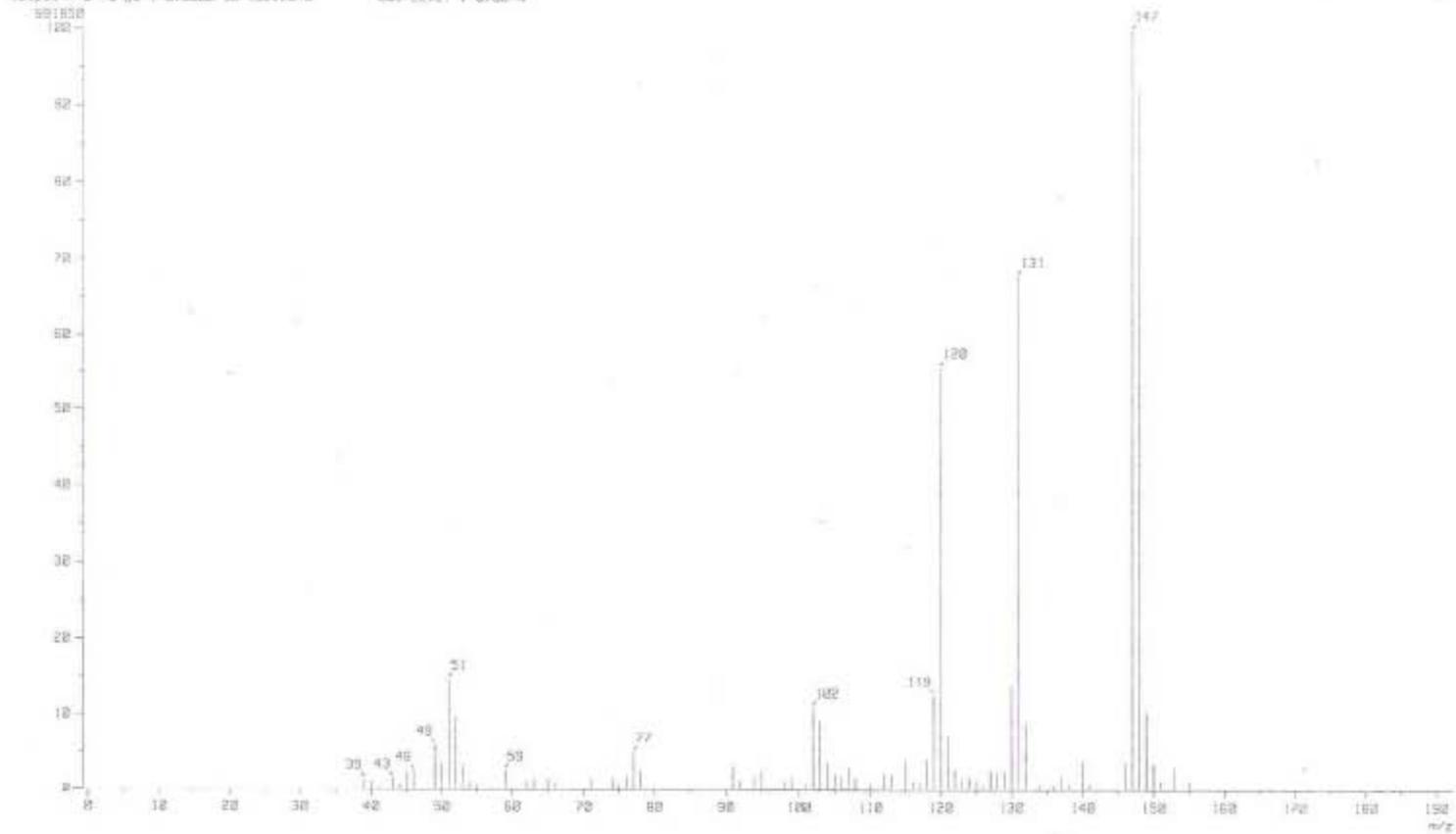
Ácido cinámico RMN- ¹H

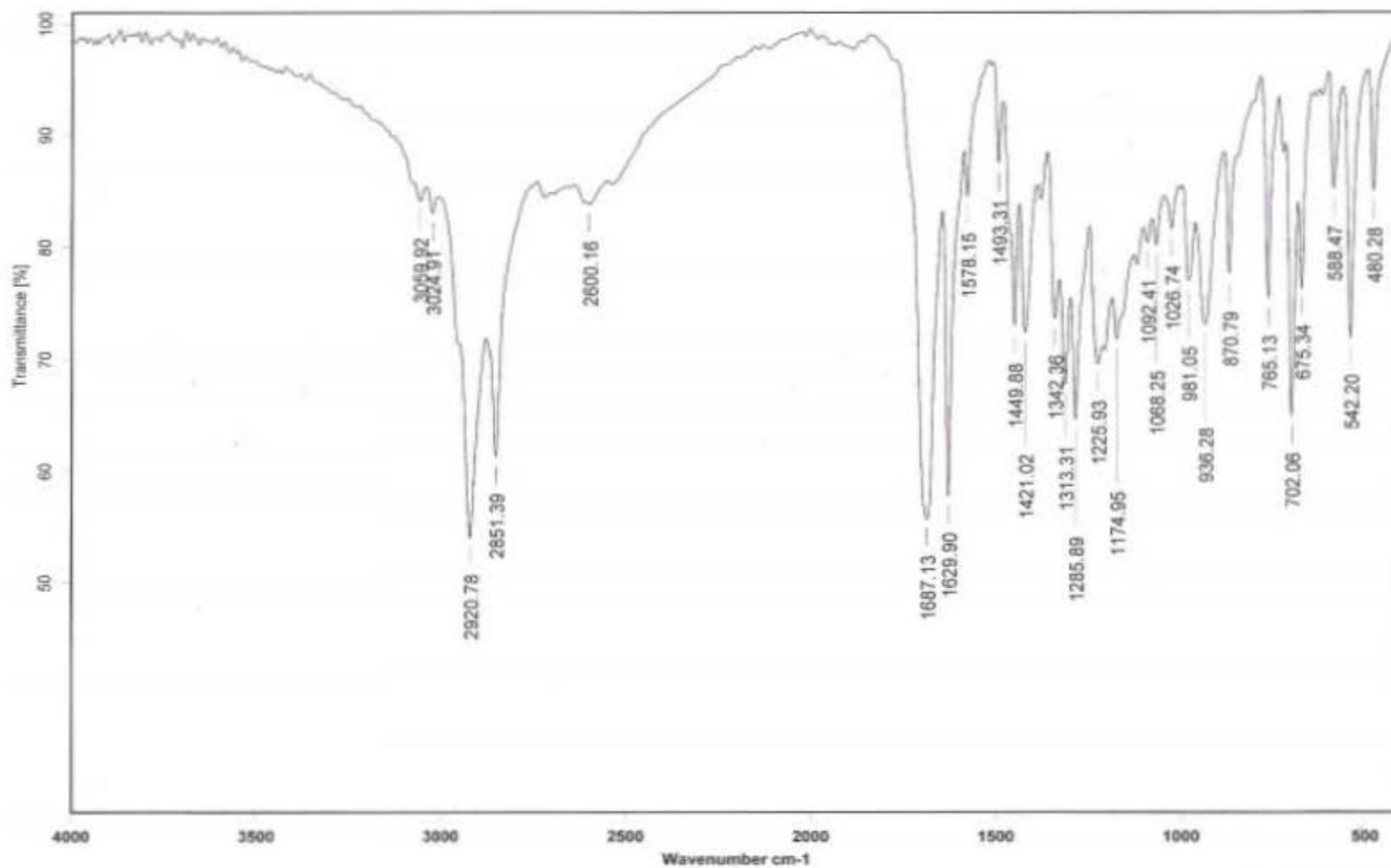


Ácido cinámico RMN-¹³C



[Mass Spectrum]
Data : D:\Salmon-Manuel-825 Data : 30-Sep-2010 10:07
Sample: (010) 44 3 (020) 2001 (030) 000000
Note : Javier Perez
Inlet : Direct Ion Mode : EI+
Spectrum Type : Normal Ion DM-Linear
RT : 0.88 min Scan : 12,41
BP : -1/2 147,2000 Inc. : 04,32
Output file range : 0.0000 to 157.7849 Cut Level : 0.00 %

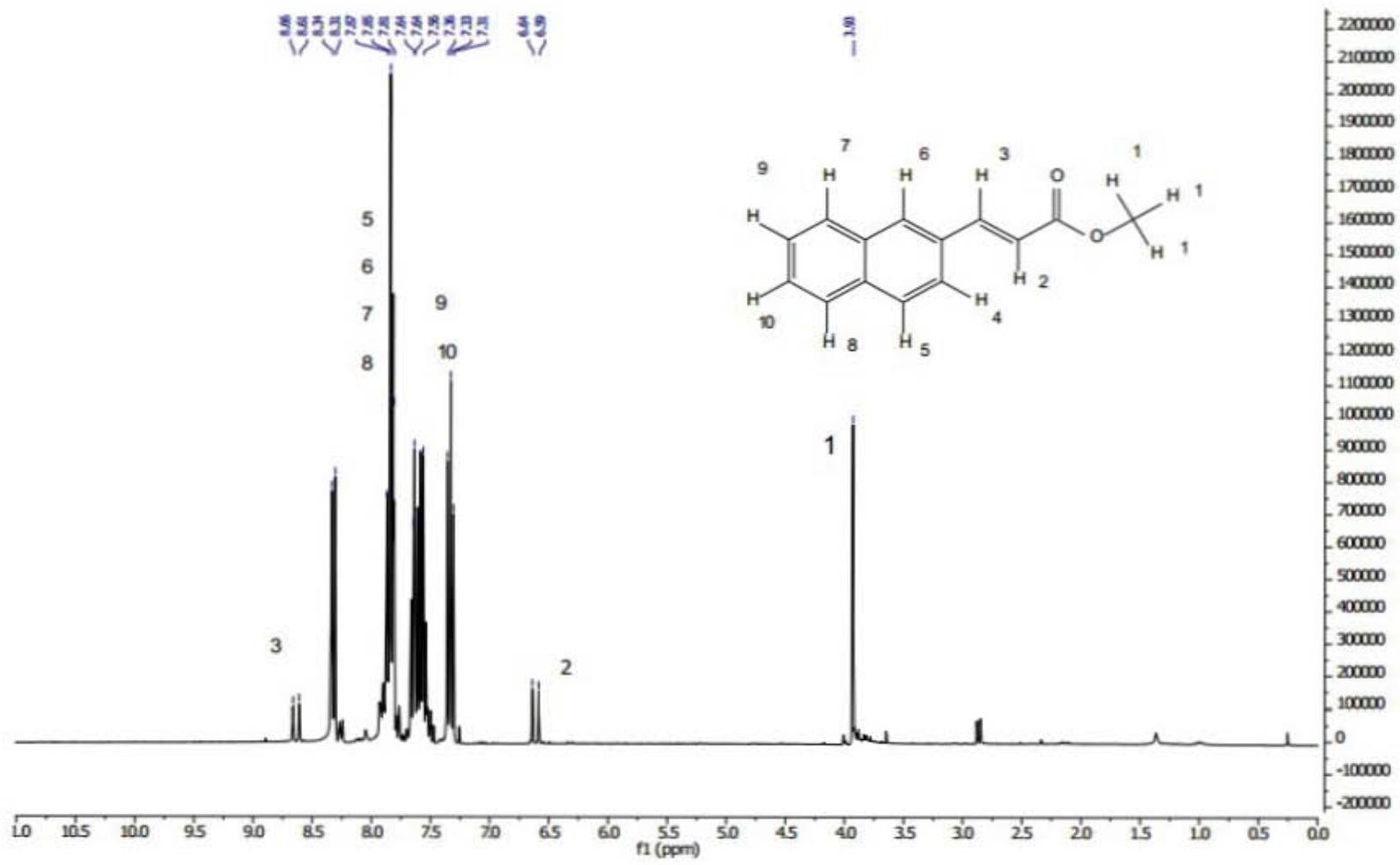




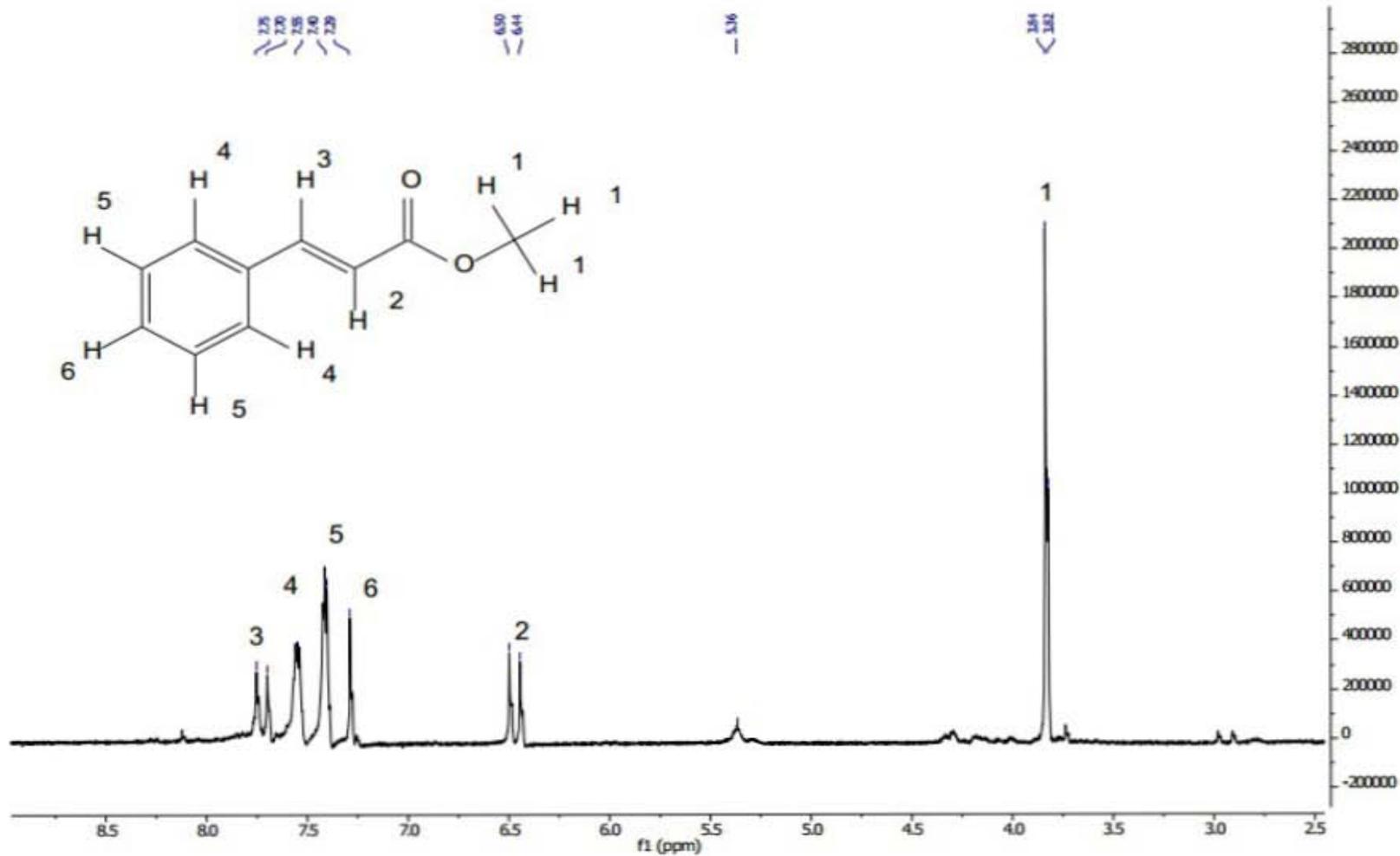
C:\INFRARROJO\AIR-LEP-IQUI-003_13\658.0 Dr. M.Salmon 39For KBr/Pastilla RPM

04/04/2013

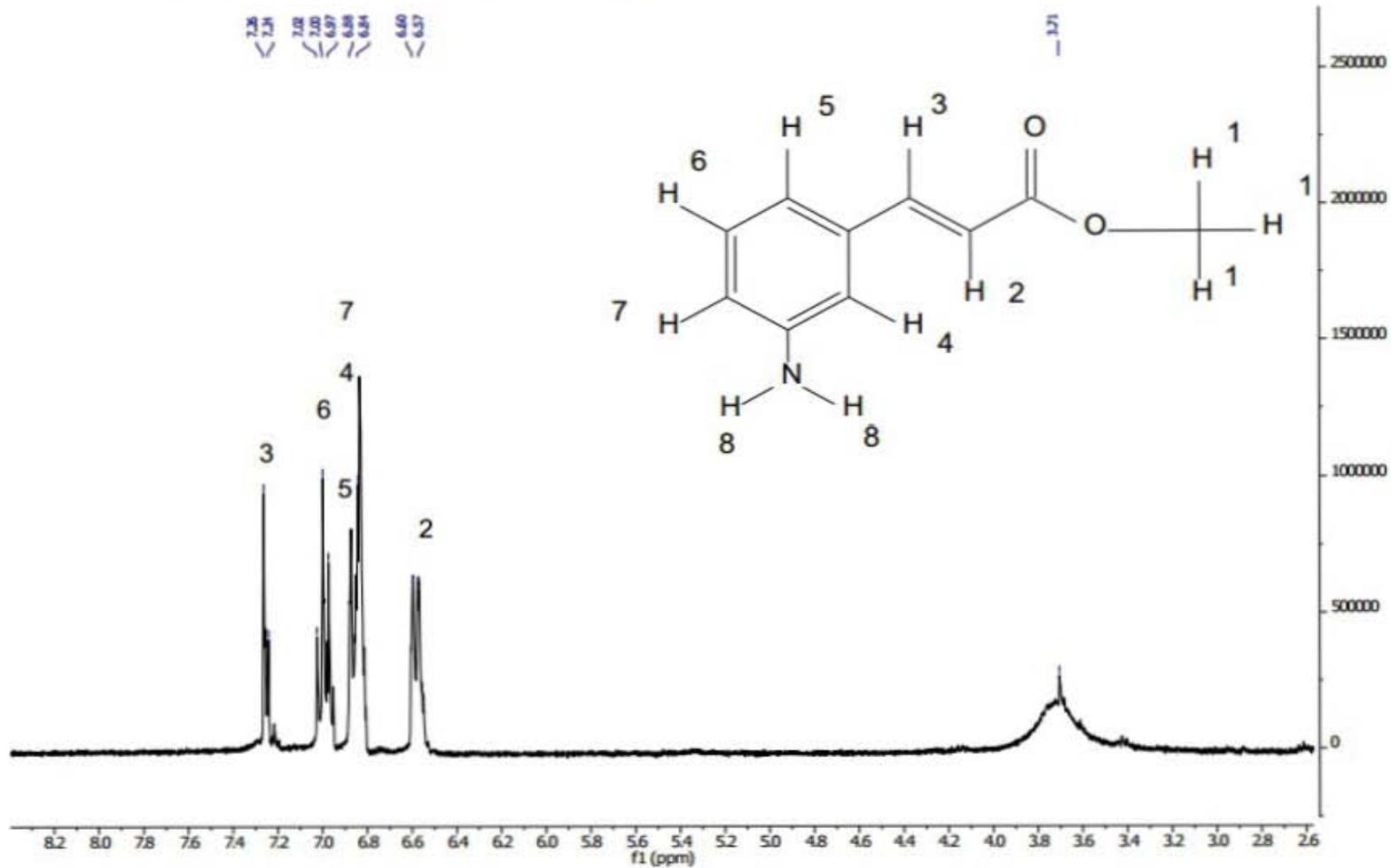
metil- (2 E)-3-(naftalen)-2-acido propanato RMN- ¹H



Cinamato de metilo RMN-¹H



metil-(2 E)-3(e-aminofenil)-2-propanato RMN- ¹H



Análisis SEM- EDX de la bentonita sin tratamiento

Spectrum processing :

No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 4

Standard :

C CaCO₃ 1-Jun-1999 12:00 AM

O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Na Albite 1-Jun-1999 12:00 AM

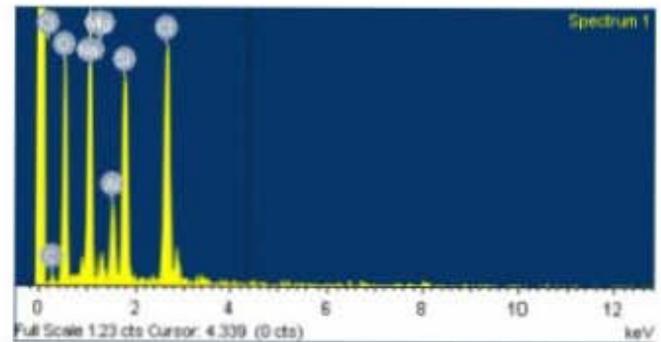
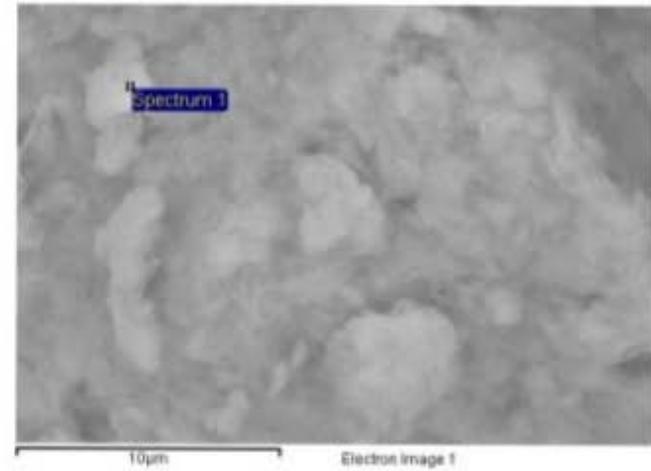
Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM

Al Al₂O₃ 1-Jun-1999 12:00 AM

Si SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Cl KCl 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight %	Atomic %
C K	8.85	14.69
O K	38.31	47.75
Na K	16.86	14.63
Mg K	1.09	0.90
Al K	3.76	2.78
Si K	11.83	8.40
Cl K	19.31	10.86



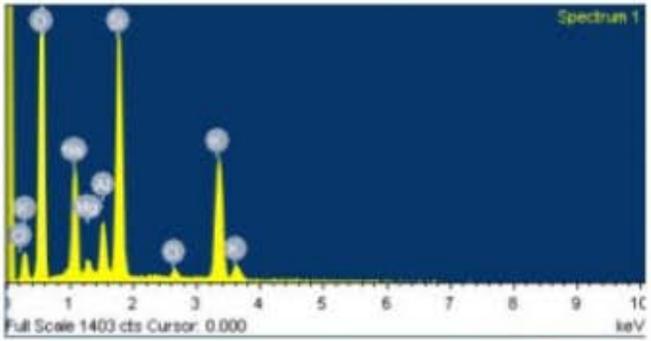
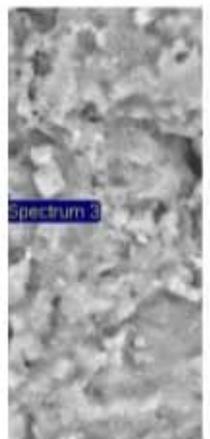
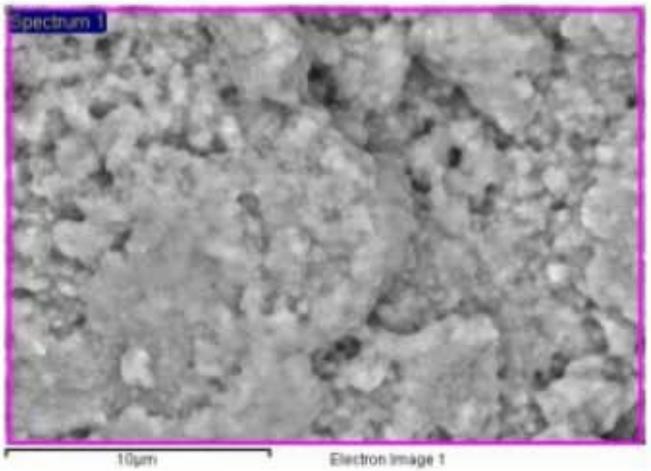
Análisis SEM-EDX de la bentonita tratada con potasa

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
 Number of iterations = 3

- Standard :
- O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
 - Na Albite 1-Jun-1999 12:00 AM
 - Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM
 - Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM
 - Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
 - Cl KCl 1-Jun-1999 12:00 AM
 - K MAD-10 Feldspar 1-Jun-1999 12:00 AM

51

Element	Weight %	Atomic %
O K	48.55	64.64
Na K	6.92	6.41
Mg K	0.79	0.70
Al K	3.08	2.43
Si K	16.90	12.81
Cl K	1.14	0.69
K K	22.61	12.32



Análisis SEM- EDX de la bentonita tratada con carbonato de potasio

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 3

Standard :

O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM

Na Albite 1-Jun-1999 12:00 AM

Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM

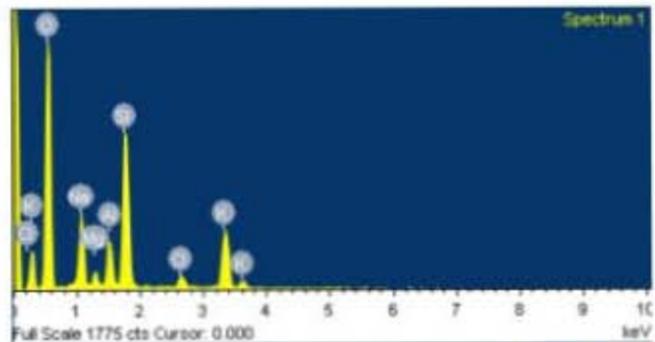
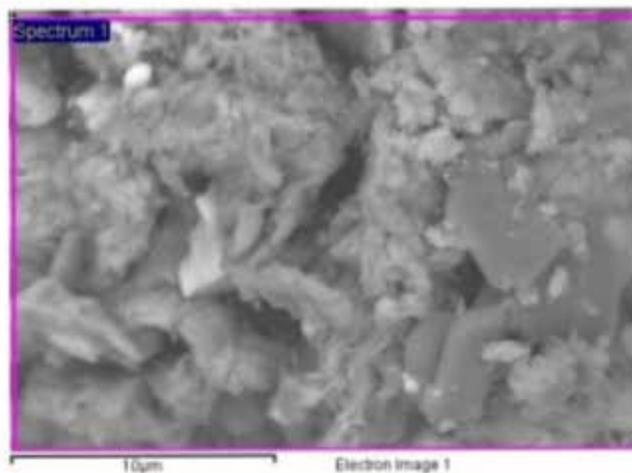
Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM

Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM

Cl KCl 1-Jun-1999 12:00 AM

K MAD-10 Feldspar 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight %	Atomic %
O K	51.82	67.03
Na K	6.62	5.96
Mg K	1.26	1.07
Al K	3.94	3.02
Si K	17.09	12.59
Cl K	2.40	1.40
K K	16.87	8.93



INCA