



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MEXICO**

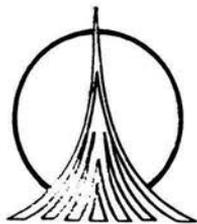
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

**TRANSFORMACION DE ALCOHOLES SUPERIORES
PRIMARIOS UTILIZANDO UNA ARCILLA.
SULFONICA**

T E S I S
PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
MA. DEL REFUGIO JUAREZ CACIANO

DIRECTOR: M. EN C. MARIA DEL ROSARIO OLGUIN GONZALEZ

ASESOR: DR. ELOY VAZQUEZ LABASTIDA



Unidad en la diversidad
Zaragoza Frente al Siglo XXI

MEXICO, D. F.

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES ZARAGOZA**

**JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA**

OFICIO: FESZ/JCIQ/003/04

ASUNTO: Asignación de Jurado

ALUMNA: JUÁREZ CACIANO MA. DEL REFUGIO

P r e s e n t e .

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

Presidente:	Quím. Miki Otani Imura
Vocal:	M. en C. Ma. Del Rosario Olguín González
Secretario:	Q.F.B. Enriqueta Castrejón Rodríguez
Suplente:	Quím. Martha Ortiz Rojas
Suplente:	I.Q. Ana Lidia Tlapanco Godar

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E
“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”

México, D. F., 3 de Febrero de 2004

EL JEFE DE LA CARRERA

M. en C. ANDRÉS AQUINO CANCHOLA

✻

CADA AMANECER DOY GRACIAS POR HABER SOBREVIVIDO A LA NOCHE
CADA ANOCHECER DOY GRACIAS POR HABER SOBREVIVIDO AL DÍA
(DEBIERA DAR GRACIAS, ES CIERTO, POR SOBREVIVIRME A MI MISMO)

J. Sábines

DEDICATORIAS

A El Señor de los espacios infinitos ... por mostrarme tu grandeza a través de cada átomo de tu creación.

A mi PAPÁ (q.e.p.d). Por enseñarme con tu actitud la palabra responsabilidad y con tu carácter el sinónimo de lealtad, gracias por ser un padre ejemplar y del cual siempre estaré orgullosa.

A mi MAMÁ. Por todos los sacrificios que has hecho por mí sin yo merecerlos, por amarme tanto y darme las bases para ser la persona que soy ahora. Porque tu presencia está en mi formación, en mi manera de ser, en mi vida toda.

A mi hermanita LEO (q.e.p.d). Por adoptarme como hija durante mucho tiempo y darme todo para poder ser feliz.

A Chely. Porque más que una hermana has sido mi ejemplo a seguir como hija y como profesionalista, porque has sido mi pañuelo en los momentos más difíciles, mi consejera cuando más desubicada estoy, mi maestra en la escuela de la vida y mi eterna cómplice en la realización de éste, mi primer logro. Gracias mil, porque ni con todas las riquezas de éste mundo podré pagarte todo la que has hecho por mí durante toda la vida.

A mi Gran Familia. Por dejarme compartir con ustedes el breve instante que es mi vida...

AGRADECIMIENTOS

A mis Padres. Por darme lo mas valioso que tengo... la vida y la libertad para vivirla.

A la Universidad. Por abrirme sus puertas, fortalecer mi espíritu y brindarme una formación académica.

A el Instituto de Química. Por permitir la realización de éste trabajo.

Al CONACYT. Por el apoyo financiero para la realización de éste proyecto.

A la M. en C. María del Rosario Olguín G. Por el apoyo ofrecido en cualquier momento y circunstancia para la realización de este trabajo, por creer en mi, pero sobre todo por mostrarme el valor de la amistad... Muchas Gracias.

Al Dr. Eloy Vázquez Labastida. Por la ayuda incondicional, por todo lo aprendido, pero sobre todo por la amistad ofrecida ... Mil Gracias.

Al H Jurado. Por el tiempo dedicado y las valiosas sugerencias durante la revisión de éste trabajo.

A mis Maestros de la F.E.S. Zaragoza. Por compartir sus conocimientos conmigo.

A Raht. Por estar conmigo en los buenos, en los malos y en los peores momentos, por el ánimo y el apoyo incondicional, por dejarme ser parte de tu mundo y compartir todo literalmente conmigo. T.A.

A la M. en C. Lorena Bautista I. Por todos los conocimientos compartidos y la ayuda incondicional en todo momento y en todos los aspectos. Mil Agradecimientos por todo.

A mis amigos: Ramón Hernández, Iván Hernández, Salvador López, José Luis Méndez y Edgar López. Por estar pendientes de mí y de la realización de este trabajo. Gracias por ser mis amigos.

A mis niños Eri y Joel. Por aceptarme como soy y soportar todos mis malos momentos transformándolos con su alegría en momentos agradables. Gracias por regalarme chispitas de felicidad cuando veo sus éxitos que también son míos.

AGRADECIMIENTOS

A las Familias:

Flores Juárez. Por compartir su vida conmigo y darme una hermanita menor

Pérez Juárez. Por su apoyo, confianza y ánimo en todo momento, en especial a ti, Any, por siempre estar disponible para mí.

Rodríguez Juárez. Por la compu, las noches de desvelo y la confianza que siempre me han brindado.

A mis hermanitas (Pina, Leo, Chely, Any y More) que tanto las amo...

A todos mis sobrinos que me han llenado mi vida de alegrías ...

A todos los que confiaron en mí y a los que no también...

ÍNDICE

ÍNDICE	I
GLOSARIO	III
RESUMEN	IV
1.-INTRODUCCIÓN	1
2.-OBJETIVOS	2
3.-GENERALIDADES	
3.1 Las arcillas	3
3.1.1 Clasificación	4
3.1.2 Estructura	5
3.1.3 Propiedades Físico-Químicas	6
3.2 Superácidos	7
3.3 Catálisis	9
3.3.1 Clasificación	12
3.4 Arcilla Sulfónica	13
3.5 Alcoholes	15
3.5.1 Deshidratación	16
3.5.2 Eterificación	17
3.6 Sustitución Nucleofílica	20
3.6.1 Reacciones S _N 2	21
3.6.2 Función del Disolvente	22
4.-PARTE EXPERIMENTAL	
4.1 Reactivos	25
4.2 Materiales	26
4.3 Equipos	26
4.4 Optimización de las condiciones de reacciones	26
4.4.1 Temperatura y Materia Prima constantes	27
4.4.2 Catalizador y Temperatura constantes	27
4.4.3 Variación del Disolvente	29
4.5 Síntesis de Éteres	30

5.-ANÁLISIS DE RESULTADOS	
5.1 Eterificación vs Deshidratación	34
5.2 Mecanismo de reacción	36
5.3 Análisis Espectroscópico	38
6 CONCLUSIONES	54
7 REFERENCIAS	56
8 APÉNDICE	61

GLOSARIO

AcOEt	Acetato de etilo
Al ₂ O ₃	Alúmina
AIPEA	Asociación Internacional para el Estudio de las Arcillas
ar	Abundancia Relativa
°C	Grados Celsius
cc	Cromatografía en columna
ccf	Cromatografía en capa fina
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
CG-EM	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
CHCl ₃	Cloroformo
C ₇ H ₈	Tolueno
CO	Capa octaédrica
CT	Capa tetraédrica
δ	Desplazamiento químico
DI	Diámetro Interno
EM	Espectrometría de Masas
F ₃ CSO ₃ H	Ácido trifluorometansulfónico
Ho	Función de acidez de Hamett
IR	Infrarrojo
M ⁺	Ión molecular
μL	Micro litro
m/z	Relación masa carga
PM	Peso molecular
ppm	Partes por millon
RMN ¹ H y ¹³ C	Resonancia Magnética Nuclear de hidrógeno y carbono trece
SASC *	Arcilla superácida sulfónica

* Siglas en inglés

RESUMEN

En la actualidad las arcillas se han convertido en materiales industrialmente importantes, empleándose desde hace muchos años como catalizadores en la producción de gasolinas por el método de cracking catalítico, soportes de fertilizantes, fabricación de papel, detergentes y en la decoloración de grasas y aceites.

Por igual en el área de la química orgánica promueven un gran número de reacciones cinéticamente importantes, con excelentes rendimientos y bajos costos de producción.

En el presente trabajo se evalúa la actividad catalítica de un sólido superácido de tipo montmorillonita en la deshidratación y eterificación de alcoholes alifáticos superiores bajo distintas condiciones de reacción: temperatura, disolvente, concentración de materia prima y cantidad de catalizador. Los productos obtenidos se identificaron mediante diferentes técnicas espectroscópicas (RMN ^1H y ^{13}C , IR, CG-EM).

1. INTRODUCCIÓN

La catálisis es un proceso utilizado por el hombre desde tiempos remotos, a pesar de que en un principio no se tenía referencia alguna acerca de sus principios, en el siglo XVIII fue cuando se le empezó a utilizar concientemente, llegando actualmente a intervenir en aproximadamente un 90% de todos los procesos industriales.¹

En el presente una de las características del científico moderno es mantenerse a la vanguardia, estudiando el enigmático mundo de los catalizadores para agilizar procesos químicos o bien, generar nuevos compuestos y operaciones químicas por rutas mas limpias, sencillas y ecológicas.

Los catalizadores en sí son parte fundamental en procesos industriales y juegan un papel crucial para suprimir o eliminar la generación de productos perjudiciales o contaminantes para el medio ambiente, sin embargo muchos de estos materiales catalíticos, incluidos aquellos que se emplean para disminuir subproductos tóxicos, tienen el inconveniente de ser ellos mismos materiales tóxicos o corrosivos tal es el caso de los catalizadores ácidos líquidos como el ácido fluorhídrico o el ácido sulfúrico los cuales corroen los depósitos de almacenamiento y pueden ser peligrosos durante su transporte y manipulación, asimismo la fase homogénea formada con los productos de reacción hace difícil y costosa su separación y eliminación. Por otra parte existen también los catalizadores ácidos sólidos² los cuales trabajan bajo el mismo principio que los catalizadores líquidos.

La deshidratación y eterificación de alcoholes son dos procesos catalizados efectivamente con ácido sulfúrico para obtener alquenos y éteres, al tratar de realizar la misma operación con sólidos superácidos se esperaría algo similar, sin embargo la naturaleza de la reacción nos muestra que en algunos casos el producto principal de la reacción es el éter; en el presente trabajo se muestran los datos obtenidos empleando una arcilla del tipo montmorillonita modificada en su estructura por la adición de ácido trifluorometansulfónico que da origen a una arcilla sulfónica en reacciones con alcoholes superiores primarios.

2. OBJETIVOS

- Promover la eterificación en alcoholes alifáticos superiores, nonanol, decanol, undecanol y dodecanol como materia prima y una arcilla sulfónica como catalizador.
- Monitorear el avance de la reacción, auxiliándose de un cromatógrafo de gases.
- Establecer las condiciones óptimas de reacción, variando la temperatura y las cantidades de sustrato, catalizador y disolvente.
- Aislar e identificar los productos obtenidos.

3. GENERALIDADES

3.1 Las Arcillas

El término "arcilla"³ hace referencia a un material natural constituido principalmente por minerales en forma laminar llamados filosilicatos, estos minerales arcillosos se componen de capas de filosilicatos que poseen dos estructuras básicas, capas tetraédricas y octaédricas con bordes compartidos.

Durante mucho tiempo se ha mantenido una equivalencia entre los términos minerales de las arcillas y filosilicatos, actualmente el Comité de Nomenclatura de la Asociación Internacional para el Estudio de las Arcillas (AIPEA) ha ampliado la gama de minerales posibles definidos como "minerales de la arcilla" al incluir en los mismos tanto a los filosilicatos como a aquellos otros minerales con propiedades plásticas. Además de estos componentes, las arcillas naturales suelen contener otras fases minerales asociadas generalmente como componentes minoritarios, tales como cuarzo, feldespatos, calcita, dolomita, óxidos e hidróxidos,⁴ etc., fases cristalinas orgánicas y fases no cristalinas, tales como sílice coloidal, geles de hidróxido de hierro, geles orgánicos, etc., así pues, de estos componentes, los que son minerales e imparten plasticidad al material forman parte de los "minerales de la arcilla" aunque no pertenezcan a la familia de los filosilicatos, mientras que el resto de los componentes se denominan "fases asociadas a los minerales de la arcilla".

3.1.1 Clasificación

Los filosilicatos son básicamente cuatro grupos: el del Caolín, el de la Montmorillonita, el de la Mica arcillosa (fundamentalmente illita), y el de la Clorita, estos a su vez pueden dividirse en subgrupos, las arcillas se clasifican basándose en tres factores principales; tipo de capa, carga laminar por celda unitaria y por el tipo de interlamina.

Desde el punto de vista estructural, la relación entre el número de capas tetraédricas y octaédricas que constituyen una lámina de arcilla permiten clasificar a los silicatos como bilaminares o trilaminares presentando todos una estructura cristalina.

Cuando una capa tetraédrica se coordina con una octaédrica se forman los minerales tipo 1:1 o T:O , por otro lado cuando existe una estructura con dos capas tetraédricas y una octaédrica se le denomina de tipo 2:1 o T:O:T, si la capa octaédrica contiene Al^{3+} como átomo central y dos de las tres posiciones de la celda elemental están ocupadas, entonces tanto la capa como el mineral son dioctaédricos, mientras que, cuando el catión octaédrico es divalente como el Mg^{2+} y tres posiciones de la celda elemental están ocupadas se tendrán capas trioctaédricas, enseguida se muestra el grupo de las esmectitas al cual corresponde la montmorillonita con sus diferentes subgrupos (**tabla 1**), todos ellos con la estructura típica de los minerales 2:1, lo anterior les provee la propiedad de expandirse, además de su gran abundancia en el país ⁵.

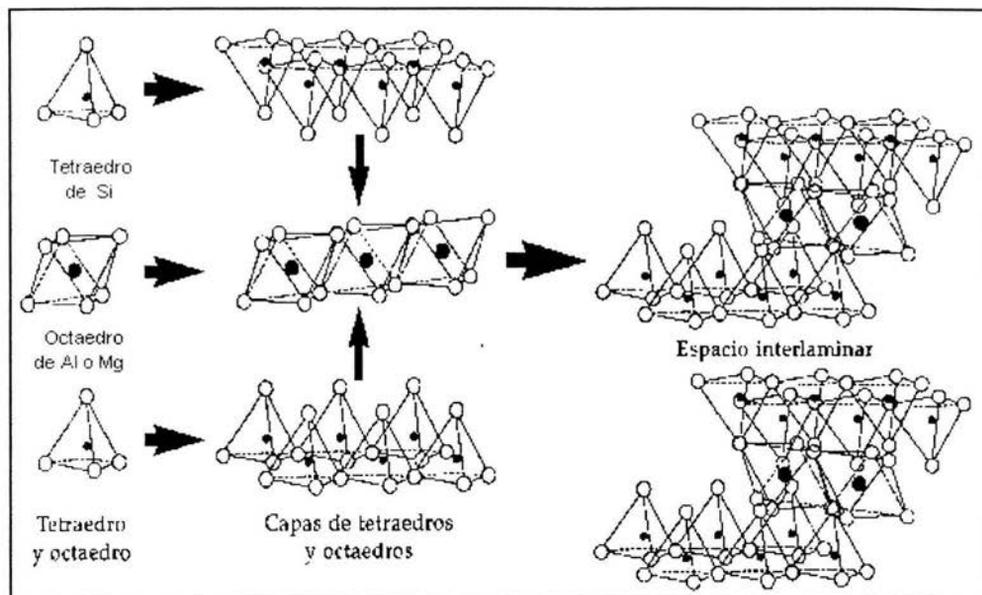
Tabla 1 Clasificación de las arcillas de acuerdo a su estructura

	DIOCTAÉDRICOS		TRIOCTAÉDRICOS	
BILAMINARES T:O 1:1		Caolinita		Antigorita
	Canditas	Nacrita	Serpentina	Crisotilo
		Dickita		Lizardita
		Halloisita		Bertierina
TRILAMINARES T:O:T 2:1	Pirofilita		Talco	
		MONTMORILLONITA		Saponita
	Esmectitas	Beidellita	Esmectitas	Hectorita
		Nontronita		
	Vermiculitas		Vermiculitas	
	Illitas			
		Moscovita		Biotita
	Micas	Paragonita	Micas	Flogopita
				Lepidolita
T:O:T:O 2:1:1	Cloritas			
FIBROSOS	Paligorskita	Sepiolita		

3.1.2 Estructura

Los minerales arcillosos están formados por capas de óxidos de silicio de estructura tetraédrica y aluminio o magnesio con estructura octaédrica ⁶ compartiendo un átomo de oxígeno de sus vértices. Su estructura (**figura 1**) es identificable por análisis de difracción de rayos X en polvos y se caracteriza por la superposición de hojas compuestas de capas tetraédricas(CT) de fórmula general $[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]^{6-}$ y capas octaédricas(CO) a base de octaedros de Brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$ o de Gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$. Las capas son del tipo T-O o T-O-T, y entre ellas se encuentran diversos cationes como: Potasio, Sodio ó Calcio.⁷⁻⁹

Figura 1. Estructura de una arcilla tipo T O T



3.1.3 Propiedades Físico-Químicas

Las aplicaciones industriales de este grupo de minerales se derivan principalmente de sus propiedades físico-químicas:

- Tamaño de partícula, inferior a 2 μm
- Morfología laminar
- Sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminaar.

Como consecuencia, estos factores contribuyen a la creación de una extensa área superficial, es decir, una gran "superficie activa". Por ello pueden interaccionar con diversas sustancias, en especial compuestos polares como el agua, dando origen a propiedades plásticas en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido / líquido capaces de expandir su estructura.¹⁰

Por otra parte, la carga en las láminas se compensa con la presencia de cationes en el espacio interlaminar, que pueden ser intercambiados fácilmente al poner en contacto a la arcilla con una solución saturada de otros cationes, a esta propiedad se le conoce como capacidad de intercambio catiónico y es también la base de múltiples aplicaciones industriales.¹¹

La propiedad que las arcillas poseen como catalizadores, muestra una alternativa con menor energía de activación y por lo tanto un incremento en la rapidez de reacción. Debido a los sitios ácidos de Lewis y Brönsted-Lowry,¹²⁻¹⁵ al eliminar el agua contenida en el espacio interlaminar con tratamiento térmico se incrementa el número de sitios activos de Lewis, los cuales son determinantes en procesos químicos que requieren de condiciones ácidas, estos sitios también son responsables por ejemplo de la reactividad en reacciones del tipo Friedel-Crafts.¹⁶

Las propiedades ácidas de las arcillas son factibles de ser modificadas al ponerlas en contacto con ácidos minerales o someterlas a condiciones termodinámicas específicas, dicha modificación ha mostrado eficiencia en la catálisis heterogénea en base a las propiedades Lewis-Brönsted¹⁷ resultando en catalizadores mas eficientes, pero, con pobre selectividad.

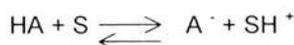
3.2 Superácidos

El concepto de acidez en un principio se describía mediante las propiedades físicas de cada sustancia, como sabor y olor, mas tarde, durante el desarrollo de la química experimental pronto se descubrieron materiales ácidos¹⁸ como el ácido sulfúrico, nítrico y clorhídrico, ácidos que juegan un papel importante en las transformaciones químicas.

La primera definición de acidez fue atribuida a Arrhenius,¹⁹ quien entre 1880 y 1890 elabora la teoría de disociación iónica en agua explicando la variación en fuerza de diferentes ácidos, definiéndolos como aquellas sustancias productoras de iones hidrógeno, mientras las bases producen iones hidróxido.

En 1923 J.N. Brønsted ²⁰ escala este concepto a otras sustancias definiendo así a los ácidos como especies que donan protones y a las bases como especies que aceptan protones, ésta definición es conocida como el concepto de acidez de Brønsted-Lowry, ²¹ por su parte Lewis ²² definió a los ácidos y bases como donadores y receptores de un par electrónico respectivamente.

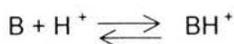
Por lo tanto, la disociación de un ácido HA en un disolvente S se describe como un equilibrio ácido-base.



La ionización de el ácido HA en el disolvente S conduce a un nuevo ácido HS^+ y una base A^- .

Generalmente, para conocer el carácter ácido de un sistema, se maneja la escala de pH propuesta por Sørensen ²³, aplicable para disoluciones acuosas, sin embargo, ésta resulta inaplicable para los superácidos; en 1932, Hammett ^{24,25} y Deyrup ²⁵ determinan el grado de protonación de sustancias químicas en términos de un equilibrio termodinámico donde se emplean diferentes indicadores para validar la función (tabla 2).

El equilibrio entre el protón y el disolvente se explica con la siguiente reacción.



El equilibrio termodinámico corresponde a una constante K_{BH^+} , con esta constante se determina el valor de H_0 mediante la expresión.

$$H_0 = pK_{\text{BH}^+} - \log \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$$

Donde B es la base y BH^+ el ácido conjugado para el respectivo indicador.

Tabla 2. Indicadores para determinar la acidez de Hammett

BASE	H ₀
4-Nitroanilina	+1.10
2-Nitroanilina	-0.20
4-Nitrodifenilamina	-2.40
4-Nitrozobenceno	-3.30
2,4-Dinitroanilina	-4.40
6-Bromo-2,4-dinitroanilina	-6.60
Antraquinona	-8.10
3-Nitrotolueno	-11.35
4-Nitrotolueno	-11.99
1-Cloro-4-nitrobenceno	-12.70
2,4-Dinitrotolueno	-13.75
2,4-Dinitrofluorobenceno	-14.52

Con esto comprobaríamos las definiciones de superácidos dadas, una por Conant y Hall ²⁶ en la que define a un superácido como una sustancia química con un alto grado de acidez y la propuesta de Gillespie ²⁷ en la que se refiere a un superácido como un sistema con un valor de $H_0 \leq -12$.

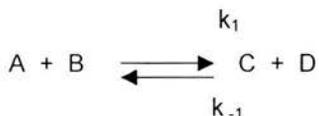
3.3 Catálisis

El aumento en la rapidez de una reacción química puede ser inducida por una sustancia que no aparece en la ecuación estequiométrica de la reacción global, tal sustancia se denomina catalizador y el fenómeno se designa como catálisis ²⁸, para que una sustancia actúe como catalizador positivo de una reacción, debe conducir a un camino de reacción mas favorable que el que se obtendría en su ausencia.

Por lo anterior un catalizador ²⁹ se define como una entidad que cambia la rapidez de una reacción química, tomando parte íntimamente en ella, pero sin llegar a ser un producto.

La acción principal del catalizador está en la reducción de la barrera de energía potencial que los reactantes deben sobrepasar para formar los productos (**figura 2**), en la práctica industrial un catalizador se utiliza para aumentar la rapidez en una reacción química o modificar la selectividad del proceso a un producto determinado.

Una sustancia que actúa como catalizador para la reacción directa, actuará también como catalizador para la reacción inversa. Considerando el siguiente equilibrio químico:



En ciertas condiciones la rapidez de esta reacción de reactivos a productos viene expresada por:

$$v_1 = k_1[A][B]$$

La rapidez en sentido contrario, de productos a reactivos sería, entonces:

$$v_{-1} = k_{-1}[C][D]$$

En el equilibrio los valores para v_1 y v_{-1} deben igualarse, por lo que

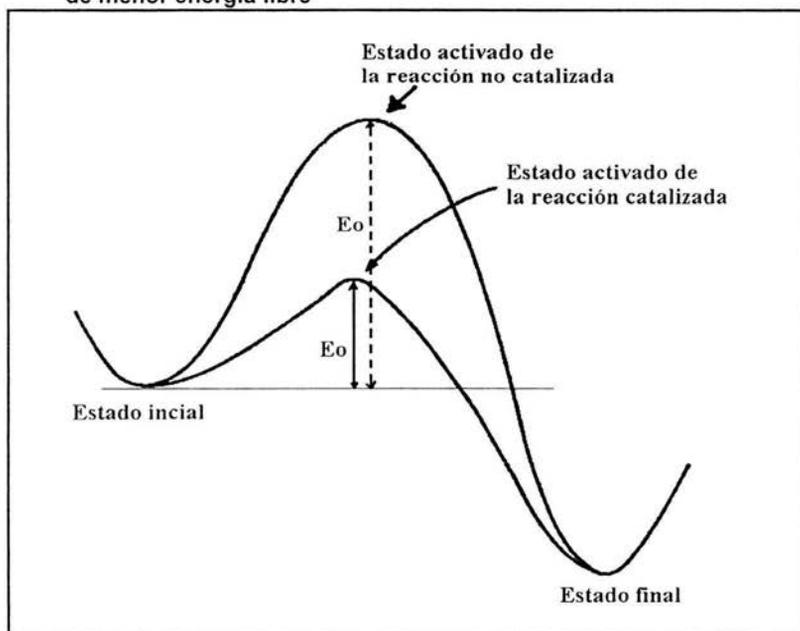
$$K_1[A][B] = k_{-1}[C][D]$$

Por lo tanto

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K$$

donde K, igual a $\frac{k_1}{k_{-1}}$ y se define como la constante de equilibrio de la reacción.

Figura 2. Diagrama de energía libre donde se indica que la reacción catalizada corresponde al paso sobre una barrera de menor energía libre



Como el catalizador únicamente afecta la rapidez de la reacción no puede influir sobre K, es decir al adicionar un catalizador aumenta la rapidez v_1 según un cierto factor, entonces, la constante de rapidez k_1 debe incrementarse directamente y en forma proporcional, de la misma manera se deduce el aumento de k_{-1} y v_{-1} .

En términos generales la función de un catalizador es disminuir la energía de activación que se requiere para la conversión de los reactivos a productos, esto se logra mediante diversos pasos, cada uno con poca energía de activación en comparación con una reacción sin catalizar que necesita de una gran energía de activación,³⁰ el catalizador entonces, participa en etapas intermedias del mecanismo de la reacción facilitando su curso total.

3.3.1 Catálisis Clasificación

Comúnmente se da una clasificación tomando en cuenta la fase en la que se encuentra el catalizador con respecto de las materias primas, debido a esto, las reacciones catalíticas se dividen en dos grupos importantes, **Homogénea y Heterogénea**.

En la catálisis homogénea, el catalizador y los reactantes se encuentran en la misma fase, ya sea sólida, líquida o gaseosa, mientras en la catálisis heterogénea, el catalizador y los reactivos pertenecen a fases diferentes.

Los procesos catalíticos heterogéneos de mayor importancia son los que emplean principalmente catalizadores sólidos ya que independientemente del comportamiento catalítico específico, los sólidos tienen la ventaja de su mayor estabilidad térmica y su facilidad de separación de los fluidos reactantes. La catálisis heterogénea, llamada también catálisis por contacto, ha sido de gran utilidad en reacciones de alquilación tipo Friedel-Crafts,^{31,32} de reducción³³ y síntesis,³⁴ mostrando en todas ellas, buenos rendimientos y la regeneración total del catalizador.

Una de las primeras teorías de la catálisis por superficies sólidas fue propuesta por Faraday en 1825,³⁵ esta teoría establece que primeramente se produce una adsorción de los reactivos, la reacción transcurre en la capa de fluido adsorbido, de este modo, las moléculas reaccionantes se acercan unas a otras, aumentando la frecuencia de colisión y, consecuentemente, la rapidez de reacción.

3.4 Arcilla Sulfónica

En la actualidad se soportan reactivos inorgánicos en arcillas para realizar varios tipos de reacciones, los más destacados son: nitrato de fierro III (Clayfen) usada para la oxidación de alcoholes,³⁶ ruptura de hidrazonas³⁷ y tioacetales;³⁸ nitrato de cobre II (Claycop) empleada en el acoplamiento oxidativo de tioles,³⁹ permanganato de potasio y ferrato para la oxidación de alcoholes^{40,41} ; nitrato de talio III para reordenamientos oxidativos de alquil aril cetonas y alquenos.^{42, 43}

El presente trabajo se realizó utilizando una montmorillonita modificada mediante la impregnación de un ácido (F_3CSO_3H). Las arcillas montmorilloníticas poseen dentro de sus características un alto contenido de óxidos como alúmina (Al_2O_3), sílice (SiO_2) y óxido de magnesio (MgO), los cuales no interaccionan mucho con el oxígeno y son por lo tanto, malos catalizadores de oxidación . Sin embargo, estos óxidos interaccionan fácilmente con el agua y son muy buenos catalizadores de deshidratación y formación de éteres ^{44- 47} (*tabla 3*), al soportar un superácido en una arcilla natural genera más sitios ácidos en el sólido incrementando su actividad catalítica.

Tabla 3. Reacciones catalizadas por sólidos ácidos.

TIPO DE SÓLIDO	REACCION	CATALIZADOR
Conductor	Hidrogenación, dehidrogenación e hidrólisis	Fe, Ni, Pt, Pd, Ag, Rh, Ru
Semiconductor óxidos y sulfuros	Oxidación, dehidrogenación y desulfuración	NiO, ZnO, MnO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Bi ₂ O ₃ -MoO ₃ WS ₂ , MoS ₂
Aislantes - Óxidos	deshidratación	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO
Acido	Isomerización, polimerización, cracking y alquilación	H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ SiO ₂ - Al ₂ O ₃ Zeolitas

Durante la activación ácida, los iones Al^{+3} , Mg^{+2} , Fe^{+3} y Mn^{+2} son eliminados de las capas octaédricas de la arcilla pasando al espacio interlaminaar ⁴⁸ incrementando de esta manera los sitios ácidos de Lewis en la estructura total de la arcilla.

M. Salmón y cols.⁴⁹, reportan la preparación, evaluación y caracterización de la arcilla superácida sulfónica (SASC) utilizando métodos analíticos y espectroscópicos como la difracción de rayos X y la técnica de indicadores de Hammett para determinar la acidez de la arcilla, $Ho < -12.75$.⁵⁰ La composición de la arcilla natural contiene elementos como Fe, Mg, Ca y K en proporciones relativamente bajas (**tabla 4**), estos elementos se encuentran como cationes intercambiables que estabilizan los tetraedros interlaminares de la arcilla la cual, tiene una capacidad de intercambio catiónico de aproximadamente 106 meq/g ⁵¹.

Tabla 4. Microanálisis de la composición química (%) de la arcilla

MUESTRA	S	Si	Al	Fe	Mg	Ca	K	Na
Arcilla Natural	---	63.88	23.35	8.50	3.4	0.73	0.14	---
Arcilla Sulfónica	18.4	60.55	10.03	11.02	---	---	---	---
P1 ²	23.48	60.02	8.37	7.82	0.31	---	---	---
FP ³	14.48	60.01	10.32	14.48	0.06	0.62	---	---
EP ⁴	16.64	64.75	12.0	6.6	---	---	---	---

¹Global; ²Puntual; ³Caras; ⁴Local en bordes

La composición química de la arcilla superácida en el análisis global no muestra Mg, Ca, K y Na por lo que se entiende existió intercambio catiónico y se observa la presencia de azufre debido a la adición de F_3CSO_3H , indicando que el ácido disociado puede encontrarse adsorbido alrededor de la arcilla, asumiendo que es éste el encargado de la estabilización de los tetraedros.

Para la evaluación catalítica de la arcilla sulfónica se realizó una serie de reacciones con óxido de propileno y diferentes alcoholes para determinar el porcentaje de conversión de los productos (*tabla 5*) mediante CG-EM, la arcilla utilizada fue regenerada por lo menos tres veces recobrándose su nivel total de actividad después de secarse durante 24 horas a 110 °C, con vacío.

Tabla 5. Evaluación catalítica de la Arcilla Sulfónica

REACCIÓN	ALCOHOL EMPLEADO	CONVERSIÓN (%) DIMEROS
1	Metanol ^a	99.80
2	Etanol ^a	99.80
3	Isopropanol ^a	83.93
4	n-Hexanol ^a	98.90
5	Ciclohexanol ^b	98.70
6	Propenol ^a	99.80
7	Propinol ^a	88.90
8	t-Butanol ^b	96.00

^a 0.25 g de SASC(20°C y 120min.), ^b 0.25 g de SASC(20 °C y 240 min.)

3.5 Alcoholes

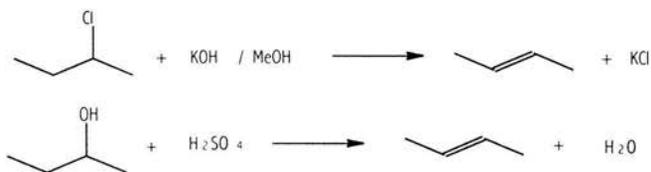
Los alcoholes, se encuentran ampliamente distribuidos en la naturaleza y con numerosas aplicaciones en la industria química y farmacéutica,⁵² de manera particular, los alcoholes superiores, es decir, alcoholes primarios de más de cinco átomos de carbono, así como sus derivados, tienen una amplia aceptación en la fabricación de cosméticos y detergentes.⁵³

Son compuestos de fórmula general ROH, donde R es cualquier grupo alquilo de cadena abierta o cíclica. Estructuralmente, un alcohol contiene un grupo lipofílico, la cadena carbonada y un grupo hidroxilo, éste último grupo es muy polar y es capaz de establecer puentes de hidrógeno.

En cuanto a sus propiedades físicas, los puntos de ebullición⁵⁴ ascienden con el incremento del peso molecular, mientras que su solubilidad también refleja la tendencia a formar puentes de hidrógeno y a medida que el grupo lipofílico aumenta su tamaño, disminuye la solubilidad en agua. Las reacciones de un alcohol⁵⁵ pueden incluir la ruptura de un enlace C—OH; o bien el enlace O—H. Los dos tipos de reacciones implican una sustitución, en la que un grupo reemplaza el —OH o —H ; o bien eliminación, en la que se genera un doble enlace.

3.5.1 Deshidratación

Entre los métodos clásicos para la obtención de alquenos están la dehidrohalogenación de halogenuros de alquilo y la deshidratación de alcoholes,^{56,57} (**Esquema 1**).



Esquema 1 Métodos clásicos para la obtención de alquenos

La primera reacción requiere de una base fuerte como el hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o algún bicarbonato de los mismos metales. En la segunda un alcohol es deshidratado por acción de un ácido fuerte como el sulfúrico. En ambos casos las reacciones suelen ser muy rápidas y en ocasiones violentas.

En el último caso, el catalizador ácido protona al grupo hidroxilo para convertirlo en un buen grupo saliente estableciendo un equilibrio entre reactivos y productos; para impulsar este equilibrio es necesario adicionar un agente deshidratante para eliminar el agua, en la práctica, se mezcla el alcohol con un ácido deshidratante y la mezcla de reacción se calienta a ebullición, el alqueno ebulle a menor temperatura que el alcohol por lo tanto es posible separar el alqueno con una simple destilación.

El perfil de energía para la reacción de deshidratación⁵⁸ de un alcohol, consiste en una protonación exotérmica, seguida de una ionización endotérmica, que determina la rapidez de la reacción y finalmente una deprotonación rápida, fuertemente exotérmica, produciendo el alqueno.

De acuerdo con la regla de Saytzeff⁵⁹ el grado de deshidratación sigue el orden terciario > secundario > primario, por lo tanto, la deshidratación funciona muy bien con alcoholes terciarios y secundarios,⁶⁰ mientras que con alcoholes primarios son comunes las transposiciones y bajos rendimientos. En la deshidratación de un alcohol primario se presenta un rearrreglo al formarse un carbocatión para evitar producir un carbocatión primario, energéticamente desfavorable.

Generalmente, reacciones homogéneas en fase líquida catalizadas por ácidos fuertes proceden por deshidratación intramolecular presentando en su mayoría alquenos estables como producto principal.⁶¹

3.5.2 Eterificación

En contraste con los alcoholes y su reactividad química, los éteres son compuestos que presentan una estructura tipo R-O-R y sufren relativamente pocas reacciones químicas, esta falta de reactividad hace a los éteres disolventes muy valiosos en numerosas e importantes transformaciones químicas.⁶²

La reacción para formar un éter casi siempre se lleva a cabo a una temperatura más baja que la deshidratación de un alcohol y ocurre por un mecanismo S_N2, donde una molécula de alcohol actúa como nucleófilo y otra molécula protonada del alcohol actúa como sustrato (*Esquema 2*).

Esta reacción se emplea para sintetizar dialquileteres y alcohalcanoles ⁶⁵ partiendo de alcoholes primarios simples.

Bajo condiciones ácidas de deshidratación, son dos las reacciones, la eliminación para dar un alqueno y la sustitución para dar un éter, la obtención del éter se favorece controlando las condiciones de reacción (temperatura, tiempo de reacción concentraciones de materia prima, etc.).

Para la obtención de éteres superiores o de cadena larga, se han propuesto diversos procesos, por ejemplo, dentro de la catálisis homogénea el uso de 1-Iodo metilpiridina,⁶⁶ $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ ⁶⁷ y adición directa de alcoholes a alquenos catalizada por ácidos fuertes, además del uso de procedimientos especiales donde el agua producida durante la reacción es extraída mediante una trampa de Dean-Stark,⁶⁸⁻⁷⁰ para la obtención de éteres simétricos se emplean métodos similares, probando su efectividad únicamente con alcoholes primarios.

Para facilitar la eterificación de alcoholes en condiciones heterogéneas, es necesario seleccionar cuidadosamente el catalizador, temperatura, disolvente, etc. Si el catalizador es un silicato laminar sus sitios ácidos actúan tan eficientemente como un catalizador en fase homogénea una vez optimizada la reacción.

Entre los catalizadores utilizados comúnmente en la eterificación se encuentran: arcillas tratadas con ácidos,^{71,72} sílica con sulfato de zirconio,⁷³ óxidos de paladio soportados en alúmina⁷⁴ para la hidrogenación de compuestos carbonílicos, alúmina para reacciones en fase gaseosa,⁷⁵ complejos paladio-zinc ⁷⁶ para alcoholes lineales y cíclicos, uno de los mas utilizados cobre II ⁷⁷ y los procesos en los que se obtiene el éter como subproducto.⁷⁸⁻⁸⁰

- La basicidad (en el sentido de Brønsted-Lowry) implica una interacción con un protón; el poder nucleofílico y la capacidad de salida implican interacciones con el átomo de carbono.

Los nucleófilos normalmente son aniones como el ión hidróxido (:OH^-), alcóxidos como el ión metóxido (:OCH_3^-), un anión fuertemente básico de un ácido muy débil como el ión cianuro (:CN^-) o incluso otro ión halogenuro que aún siendo débilmente básico, tiene un par de electrones no compartidos como el ión yoduro (:I^-); las moléculas neutras también pueden poseer electrones no compartidos, ser básicas y en consecuencia actuar como nucleófilos.

En cuanto a los grupos salientes, los halogenuros de alquilo y otros sustratos como los alquil ésteres de ácidos sulfónicos contienen buenos grupos salientes.

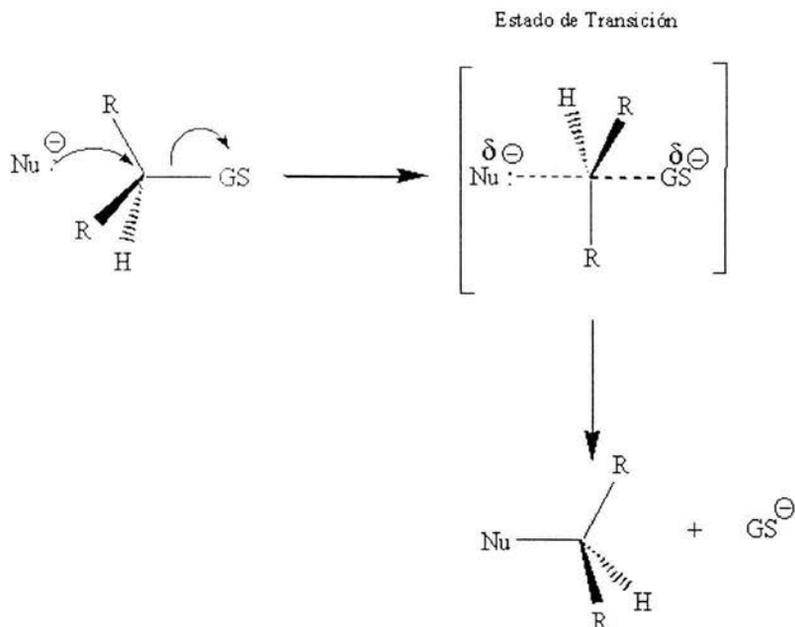
En la sustitución nucleofílica alifática, el argumento se centra en dos cuestiones relacionadas, en donde el enlace del grupo saliente se está destruyendo y el del nucleófilo se está formando.

3.6.1 Reacciones $\text{S}_{\text{N}}2$

El mecanismo de sustitución nucleofílica bimolecular ^{57, 60} denominado $\text{S}_{\text{N}}2$, llamado así debido a que implica la colisión de dos partículas, sigue una cinética de segundo orden; es decir, su rapidez depende de ambos reactivos.

$$\text{rapidez} = k[\text{sustrato}] [\text{nucleófilo}]$$

La forma más simple de definir la cinética es suponer que la reacción requiere una colisión entre el nucleófilo y una molécula de sustrato donde el nucleófilo permanece lo más alejado posible del grupo saliente durante el ataque (**Esquema 5**), o sea, el nucleófilo ataca a la molécula por la parte posterior del grupo saliente.



Esquema 5. Ataque nucleofílico en una reacción S_N2

El estado de transición se representa como una estructura en la que el carbono está parcialmente unido al nucleófilo y al grupo saliente es decir, aún no se han roto el enlace del carbono con el grupo saliente, ni se han formado en su totalidad el enlace del carbono con el nucleófilo, pero existe una disminución en la carga negativa del nucleófilo, porque ha comenzado a compartir sus electrones con el carbono.

3.6.2 Función del disolvente en reacciones S_N2

La selección de un disolvente adecuado puede ser el factor más importante para determinar la rapidez de una reacción e incluso si es posible llevarse a cabo o no debido a que todos los participantes de una reacción química están solvatados, tanto los reactivos como los productos e incluso el estado de transición están rodeados de moléculas de disolvente unidas por enlaces a cada partícula disuelta y es la formación de dichos enlaces la que proporciona la energía necesaria para que se rompan los enlaces que mantienen unidas las partículas del soluto.

Los tipos de fuerzas que actúan entre moléculas, entre iones y entre moléculas e iones son fuerzas electrostáticas, dichas fuerzas de atracción entre lo positivo y lo negativo son:

- Enlaces ión-ión: atracción entre las cargas opuestas, de un catión y un anión.
- Enlaces dipolo-dipolo: atracción entre el extremo positivo de una molécula polar y el negativo de otra, también polar.
- Enlaces ión-dipolo: atracción de un ión positivo por el extremo negativo de las moléculas de un disolvente polar, y de un ión negativo por el extremo positivo.

Estas fuerzas de atracción se denominan enlaces secundarios y actúan *entre* diferentes iones y moléculas, en contraste con los enlaces covalentes que actúan *dentro* de un ión o molécula manteniendo juntos sus átomos. Para diferenciar a los disolventes se han establecido los siguientes conceptos: **Próticos** a los que contienen hidrógeno unido a oxígeno o nitrógeno, de modo que son lo suficientemente ácidos como para formar puentes de hidrógeno. **Apróticos** de constante dieléctrica moderadamente elevada y que no contienen hidrógenos ácidos, éstos disuelven compuestos iónicos, pero al hacerlo, su acción difiere de un modo muy importante de los disolventes próticos ya que son incapaces de formar puentes de hidrógeno.

Siguiendo las leyes de la electrostática podemos establecer que la estabilidad de un sistema cargado aumenta por la dispersión de la carga, si consideramos a un anión solvatado, los extremos positivos de las moléculas del disolvente están dirigidos hacia el anión neutralizando su carga parcialmente, al suceder esto, se neutralizan parcialmente ellos mismos, lo que deja a las moléculas de disolvente con una carga neta negativa, es decir, los extremos exteriores negativos ya no están exactamente equilibrados por los extremos interiores positivos y la carga negativa originalmente concentrada sobre el anión, se halla ahora distribuida sobre la gran superficie externa del conglomerado de moléculas de disolvente, esto significa una dispersión muy considerable de la carga y junto con ella, una estabilización enorme del anión.

Por lo tanto, a una mayor polaridad del disolvente, más lenta será una reacción S_N2 ; cuando un disolvente aprótico solvata aniones establece enlaces ión-dipolo y desde el punto de vista único de la reactividad del nucleófilo podemos afirmar que un disolvente ideal para las reacciones S_N2 sería uno de polaridad muy baja, el cual estabiliza (y desactiva) lo menos posible al nucleófilo, proporcionando un nucleófilo más poderoso lo que favorece reacciones de éste tipo.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Reactivos

1-Nonanol : Aldrich 13,121-0 (98%) pureza, PM 144.26 g/mol, p. eb. 215 °C, d 0.827 g/mL, (C₉H₂₀O)

1-Decanol : Aldrich 15,058-4 (99%) pureza, PM 158.9 g/mol, p. eb. 231 °C, d 0.829 g/mL, (C₁₀H₂₂O)

1-Undecanol : Aldrich U100-1 (99%) pureza, PM 172.31 g/mol, p. eb. 146 °C, d 0.830 g/mL, (C₁₁H₂₄O)

1-Dodecanol : Aldrich 12,679-9 (99%) pureza, PM 186.34 g/mol, p. eb. 260-262 °C, d 0.863 g/mL, (C₁₂H₂₆O)

Tolueno : Condiciones anhidras logradas a reflujo con sodio metálico empleando benzofenona como indicador, PM 92 g/mol, p. eb. 110.6 °C, d 0.865 g/mL.

Hexano : Purificado por destilación fraccionada, PM 86 g/mol, p. eb. 69 °C, d 0.659 g/mL.

Acetato de etilo : Purificado por destilación fraccionada, PM 72 g/mol, p. eb. 76.5-77.5 °C, d 0.902 g/mL.

Acetona : Grado técnico, peso molecular 58 g/mol, p. eb. 56 °C, d 0.791 g/mL.

Arcilla Sulfónica : Perteneciente al grupo de las montmorillonitas, arcilla natural del estado de Durango modificada por la absorción de un superácido, tamaño de partícula de menos de 2 μ , morfología laminar y un espacio interlaminar entre 10 y 15 Å

4.2 Materiales

La purificación de los productos se determinó por ccf, empleando cromatofolios de gel de sílice Merck 60 F-25 con indicador de fluorescencia, como agente revelador se utilizó una solución de sulfato cérico al 1% en ácido sulfúrico 2N. La separación de los productos se llevó a cabo por cromatografía en columna utilizando gel de sílice G de 60 mesh.

4.3 Equipos

El avance de las reacciones se determinó utilizando un cromatógrafo de gases marca Varian modelo 3800, con sistema de computación acoplado, y con las siguientes características; inyector, detector de conductividad térmica, detector de ionización de flama, columna capilar marca HP¹⁰ "Inowax" de Polietilen Glicol, con una longitud de 25 m x 0.32mm de DI, como gases de arrastre aire, hidrógeno y nitrógeno de alta pureza. El muestreo se realizó mediante inyecciones de 1 μ l. Los productos de reacción se identificaron a través de un sistema por cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas en un equipo marca JEOL modelo JMS-AX-505 Ha. Los espectros de infrarrojo se determinaron en un espectrofotómetro Magna-750 con la técnica de disolución. Los espectros de RMN ¹H y ¹³C se obtuvieron en un espectrómetro Varian Unity 300, que opera a 300 MHz para ¹H y a 75 MHz para ¹³C; utilizando como disolvente cloroformo deuterado (CDCl₃) y como referencia interna tetrametilsilano (TMS), los desplazamientos químicos (δ) están dados en ppm.

4.4 Optimización de las condiciones de reacción

Con el fin de obtener los mejores resultados se optimizaron los parámetros cinéticos: temperatura, tiempo de reacción, cantidad de catalizador, disolvente y materia prima para cada una de las reacciones. A continuación se describe de manera general las condiciones de reacción para cada sustrato, determinando la temperatura, tiempo de reacción y cantidad óptima de catalizador.

4.4.1 Temperatura y materia prima constantes

En un matraz de bola equipado con un condensador de reflujo se colocaron 1 g de alcohol, 10 mL de tolueno anhidro y 10 mg de catalizador con agitación magnética a una temperatura de 102 °C por 15 horas, el avance de reacción se determinó inyectando una muestra de 1 μ L a un cromatógrafo de gases en intervalos de 2 horas. En las mismas condiciones se realizaron las reacciones con 50 mg y 75 mg de catalizador para cada alcohol utilizado. (tabla 6)

Tabla 6. Resultados obtenidos con diferentes cantidades de Catalizador

SUSTRATO	ARCILLA SULFÓNICA w (mg.)	R – CH = CH ₂ (%)	R – O – R (%)
1-Nonanol	10	3.20	28.26
	50	4.06	65.40
	75	9.26	43.65
1-Decanol	10	2.53	10.62
	50	1.92	69.54
	75	0.00	28.60
1-Undecanol	10	5.83	0.00
	50	0.89	34.49
	75	2.82	66.52
1-Dodecanol	10	0.00	1.36
	50	0.25	39.18
	75	0.00	40.66

El tiempo de reacción en todos los casos es de 15 hrs. a 102°C.

4.4.2 Catalizador y temperatura constantes

De la misma forma se trabajó con diferentes concentraciones de materia prima manteniendo la cantidad de catalizador optimizada en los experimentos anteriores.

En un matraz de bola equipado con un condensador de reflujo se colocaron cantidades de 50 a 900 mg de sustrato, 10 mL de tolueno anhidro y la cantidad óptima de catalizador con agitación magnética a una temperatura de 102 °C por 15 horas, el avance de reacción se determinó inyectando muestras de 1 μ l a un cromatógrafo de gases por intervalos de 2 horas. Los resultados más significativos se resúmen en la *tabla 7*.

Tabla 7. Resultados obtenidos con diferentes cantidades de alcohol

SUSTRATO	ALCOHOL w (mg.)	R - CH = CH ₂ (%)	R - O - R (%)	ARCILLA SULFÓNICA w (mg)
1-Nonanol	50	20.01	50.50	50
	100	15.2	51.85	
	500	10.0	58.94	
	900	11.0	58.61	
1-Decanol	50	12.16	51.58	50
	100	6.23	52.95	
	500	5.26	58.75	
	900	15.24	57.99	
1- Undecanol	50	12.03	56.58	75
	100	16.23	53.95	
	500	12.26	57.96	
	900	13.04	57.07	
1- Dodecanol	50	12.85	55.88	75
	100	17.37	53.99	
	500	12.87	57.96	
	900	14.04	57.03	

El tiempo y temperatura de reacción en todos los casos es de 15 horas y de 102°C respectivamente

4.4.3 Variación del disolvente

Una vez optimizadas las proporciones de sustrato y catalizador, se procedió a comprobar el efecto del disolvente encontrando el volumen adecuado del mismo, este se determina bajo las siguientes condiciones de reacción. En un matraz de fondo redondo de 100 mL equipado con un condensador de reflujo se colocaron las cantidades óptimas de sustrato y catalizador con diferentes cantidades de disolvente, 12, 16, 18 y 20 mL de tolueno anhidro con agitación magnética a 120°C por 15 hrs. el avance de la reacción se determinó inyectando una muestra de 1 µl a un cromatógrafo de gases en intervalos de 2 horas (*tabla 8*). Con las proporciones adecuadas de catalizador, disolvente y materia prima se procedió a montar nuevamente las reacciones para la posterior separación y purificación los productos obtenidos.

Tabla 8. Resultados obtenidos con diferentes cantidades de disolvente

SUSTRATO	DISOLVENTE (mL.)	R - CH = CH ₂ (%)	R - O - R (%)
1-Nonanol	12	4.93	55.90
	16	4.25	65.85
	18	2.34	94.72
	20	3.08	89.92
1-Decanol	12	2.86	57.98
	16	2.22	72.85
	18	2.26	91.76
	20	2.45	93.87
1-Undecanol	12	2.03	55.98
	16	2.33	69.87
	18	2.21	83.76
	20	3.84	86.43
1-Dodecanol	12	2.85	55.98
	16	2.37	65.89
	18	2.87	84.98
	20	3.04	85.79

4.5 Síntesis de éteres

di-*n*-Nonil Éter (producto I)

Se mezclaron 50mg de nonanol, 50.2mg de arcilla sulfónica y 18mL de tolueno anhidro durante 15hrs a 102°C, el avance de reacción se determino en un cromatógrafo de gases, al término de la reacción se separó el catalizador por filtración al vacío, recuperándose 50mg del mismo. Como mezcla de reacción se obtuvieron 1.13g para después separar el disolvente en un rotavapor, posteriormente se soportó en celita secándola al vacío para purificar por cc (cromatografía en columna), utilizando gel de sílice como fase estacionaria y como fase móvil diferentes gradientes de polaridad del sistema n-hexano:AcOEt. Se obtuvieron 12 fracciones de las cuales las fracciones 3 y 4 presentaron un líquido denso y transparente identificado como el **di-*n*-Nonil Éter** (producto I). La fracción 8 es un líquido ligeramente amarillo, el cual se identifico a través de CG-EM como el 1-Noneno (producto V), **Espectro 1** del apéndice

Datos Espectroscópicos

1-Noneno(producto V)



Líquido ligeramente amarillo, EM (CGEM)m/z (% a.r.) M⁺ 126(3) C₉H₁₈; 111(2) M⁺ -CH₃; 97(50)C₇ H₁₃; 83(48)C₆ H₁₁; 69(84)C₅ H₉; 56(100)C₄ H₇; 41(70)C₃ H₅; 27(20)C₂H₃

di-*n*-Nonil Éter (producto I) C₁₈H₃₈O

Líquido denso e incoloro, IR (Solución CHCl₃)cm⁻¹ 2925 y 2853(CH alifáticos); 1431.5(CH₃); 1378.3(CH₂); 1145.5(CH₂ -O). **EM** (CGEM)m/z (% a.r.) M⁺ 270(3)C₁₈H₃₈O; 157(35)C₁₀ H₂₁ O; 98(50)C₇ H₁₄; 71(70)C₅ H₁₁; 56(100)C₅ H₁₁ - CH₃. **RMN ¹H** (CDCl₃, 300 Mhz)δ 3.370(4H, 2CH₂-O); 1.687 - 1.675 (8H, 4CH₂); 1.292(20H, 10CH₂); 0.960(6H, 2CH₃). **RMN ¹³C** (CDCl₃, 75 Mhz)δ 70.226(2CH₂-O, C_n); 32.541(2CH₂, C_g); 31.062(2CH₂, C_i); 30.317(4CH₂, C_e); 30.053(2CH₂, C_d); 26.634(2CH₂, C_c); 23.179(2CH₂, C_b); 14.022(2CH₃, C_a).

di-*n*-Decil Éter (producto II)

Con agitación magnética se mantuvo la mezcla de 500mg de decanol, 50.4mg de arcilla sulfónica y 20mL de tolueno anhidro por 15hrs.a 102°C, el avance de reacción se determinó en un cromatógrafo de gases, al finalizar la reacción se separó el catalizador por filtración al vacío, recuperándose 49.6 mg. Como mezcla de reacción se obtuvieron 1.24g después de separar el disolvente, para posteriormente soportarse en celita secándola al vacío para purificar por cc, utilizando gel de sílice como fase estacionaria y como fase móvil diferentes gradientes de polaridad del sistema n-hexano:AcOEt. Se obtuvieron 10 fracciones de las cuales las fracciones 2 a 4 mostraron un solo producto al revelar la placa con sulfato cérico, obteniendo un líquido denso y transparente etiquetado como el producto II. En las fracciones restantes se mostró un comportamiento similar a la reacción anterior, a través de CG-EM se identificó el 1-Deceno etiquetado como producto VI (Espectro 2 del apéndice) y la materia prima sin reaccionar.

Datos Espectroscópicos**1-Deceno (producto VI)**

Líquido ligeramente amarillo, EM (CGEM)m/z (% a.r.) M^+ 140(3) $C_{10}H_{20}$; 125(1) M^+ $-CH_3$; 111(18) C_8H_{15} ; 97(23) C_7H_{13} ; 83(44) C_6H_{11} ; 55(95) C_4H_7 ; 41(78) C_3H_5 ; 27(24) C_2H_3 .

di-*n*-Decil Éter (producto II) $C_{20}H_{42}O$ 

Líquido denso e incoloro, IR (Solución $CHCl_3$) cm^{-1} 2934 y 2860(CH alifáticos); 1435.3(CH_3); 1376.1(CH_2); 1165.6($CH_2 - O$). EM (CGEM)m/z (% a.r.) M^+ 298(1) $C_{20}H_{42}O$; 185(8) $C_{12}H_{25}O$; 98(50) C_7H_{14} ; 71(70) C_5H_{11} ; 56(100) $C_5H_{11} - CH_3$. RMN 1H ($CDCl_3$, 300 Mhz) δ 3.603(4H, 2 CH_2-O); 1.704(4H, 2 CH_2); 1.6921(4H, 2 CH_2); 1.105(24H, 12 CH_2); 0.892(6H, 2 CH_3). RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 75 Mhz) δ 71.108(2 CH_2-O, C_h); 32.213(2 CH_2, C_g); 30.102(2 CH_2, C_i); 29.835(6 CH_2, C_e); 29.637(2 CH_2, C_d); 26.540(2 CH_2, C_c); 22.946(2 CH_2, C_b); 14.113(2 CH_3, C_a).

di-*n*-Undecil Éter (producto III)

Se mezclaron 500mg de undecanol, 75.5mg de arcilla sulfónica y 20mL de tolueno anhidro durante 15hrs. a 120°C con agitación magnética continua recuperando 1.10g de mezcla de reacción y 75.1 mg de catalizador, de la primera se separó el disolvente, para posteriormente soportarse en celita y purificar por cc, utilizando gel de sílice como fase estacionaria y como fase móvil el sistema n-hexano:AcOEt en diferentes gradientes de polaridad. Se obtuvieron 9 fracciones de las cuales las fracciones 2 y 3 el producto III identificado como di-*n*-Undecil Éter

La fracción 7 es un líquido ligeramente amarillo, el cual se identificó através de CG-EM como el 1-Undeceno llamado también producto VII (**Espectro 3** del apéndice)

Datos Espectroscópicos**1-Undeceno (producto VII)**

Líquido ligeramente amarillo, EM (CGEM)m/z (% a.r.) M⁺ 154(3)C₁₁H₂₂; 139(2)M⁺ -CH₃; 125(10)C₉H₁₇; 111(23)C₈H₁₅; 97(35)C₇H₁₃; 83(50)C₆H₁₁; 69(74)C₅H₉; 55(100)C₄H₇; 41(35)C₃H₅; 27(20)C₂H₃.

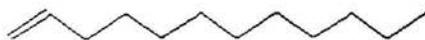
di-*n*-Undecil Éter (producto III) C₂₂H₄₆O

Líquido denso e incoloro, IR (Solución CHCl₃)cm⁻¹ 2918 y 2848(CH alifáticos); 1463.5(CH₃); 1374.3(CH₂); 1113.4(CH₂ -O). EM (CGEM)m/z (% a.r.) M⁺ 326(3) C₂₂H₄₆O; 283(1)C₁₉H₃₉O; 155(40)C₁₁H₂₂; 154(38)C₁₁H₂₁; 71(70)C₅H₁₁. RMN ¹H (CDCl₃, 300 Mhz)δ 3.384(4H, 2CH₂-O); 1.561(4H, 2CH₂); 1.538(4H, 2CH₂); 1.263(28H, 14CH₂); 0.879(6H, 2CH₃). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 Mhz)δ 70.954(2CH₂-O, C_i); 31.927(2CH₂, C_h); 29.800(2CH₂, C_g); 29.640(6CH₂, C_e); 29.524(2CH₂, C_d); 29.363(2CH₂, C_f); 26.217(2CH₂, C_c); 22.691(2CH₂, C_b); 14.082(2CH₃, C_a).

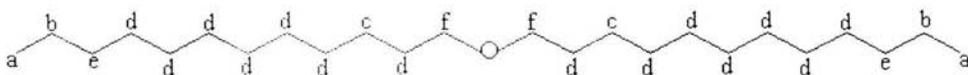
di-*n*-Dodecil Éter (producto IV)

500mg de dodecanol se mezclaron con 75.1mg de arcilla sulfónica y 20mL de tolueno anhidro durante 15hrs.a 120°C, al terminar la reacción se trató como en los casos anteriores recuperando 74.8mg. de catalizador y 1.15g como mezcla de reacción a la cual se le separó del disolvente y se soportó en celita secándola con vacío para purificar por cc, utilizando las mismas condiciones que las reacciones anteriores.

Se obtuvieron 10 fracciones de las cuales la fracción 4 presentó el producto identificado como: di-*n*-Dodecil Éter. (producto IV) y la fracción 8 se identificó a través de CG-EM como el 1-Dodeceno nombrado producto VIII (**Espectro 4** del apéndice)

Datos Espectroscópicos**1-Dodeceno (producto VIII)**

Líquido ligeramente amarillo, EM (CGEM)m/z (% a.r.) M⁺ 168(4)C₁₂H₂₄; 111(22)C₈H₁₅; 97(30)C₇H₁₃; 83(50)C₆H₁₁; 69(67)C₅H₉; 55(75)C₄H₇; 41(97)C₃H₅; 27(20)C₂H₃.

di-*n*-Dodecil Éter (producto IV) C₂₄H₅₀O

Líquido denso e incoloro, IR (Solución CHCl₃)cm⁻¹ 2849 y 2850(CH alifáticos); 1468.4(CH₃); 1375.6(CH₂); 1110.8(CH₂ -O). EM (CGEM)m/z (% a.r.) M⁺ 354(3)C₂₄H₅₀O; 311(1)M⁺-C₃H₇; 169(90)C₁₂H₂₅O. RMN ¹H (CDCl₃, 300 Mhz)δ 3.392(4H, 2CH₂-O); 1.80(4H, 2CH₂); 1.79(4H, 2CH₂); 1.10(32H, 16CH₂); 0.90(6H, 2CH₃). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 Mhz)δ 71.013(2CH₂-O, C_f); 32.020(2CH₂, C_e); 29.800(14CH₂, C_d); 26.415(2CH₂, C_c); 22.712(2CH₂, C_b); 14.062(2CH₃, C_a).

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 Eterificación VS Deshidratación

La eterificación de alcoholes superiores primarios se promueve utilizando la arcilla sulfónica como catalizador, obteniendo como producto el éter simétrico del alcohol correspondiente con rendimientos del 80 - 90 % (*tabla 9*) después de optimizada la reacción.

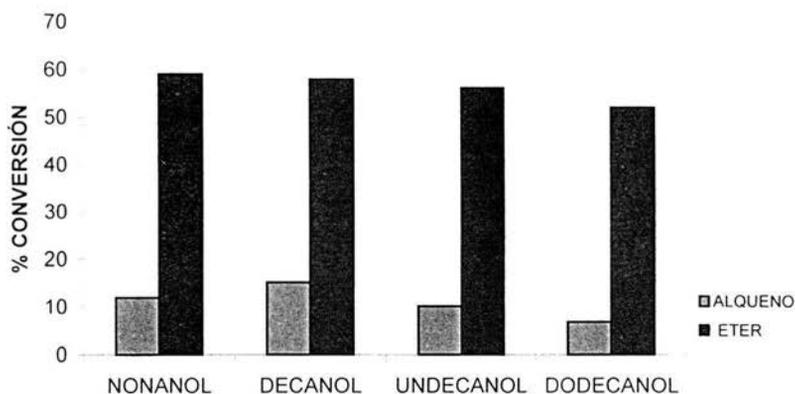
Tabla 9. Condiciones óptimas de reacción para cada sustrato

SUSTRATO w(mg)	ARCILLA SULFÓNICA w(mg)	DISOLVENTE mL	R - CH = CH ₂ (%)	R - O - R (%)
Nonanol (500 mg)	50	18	2.34	94.72
Decanol (500 mg)	50	20	2.43	93.87
Undecanol (500 mg)	75	20	3.84	86.43
Dodecanol (500 mg)	75	20	3.04	84.98

Temperatura de 102°C por 15 Horas para todos los casos

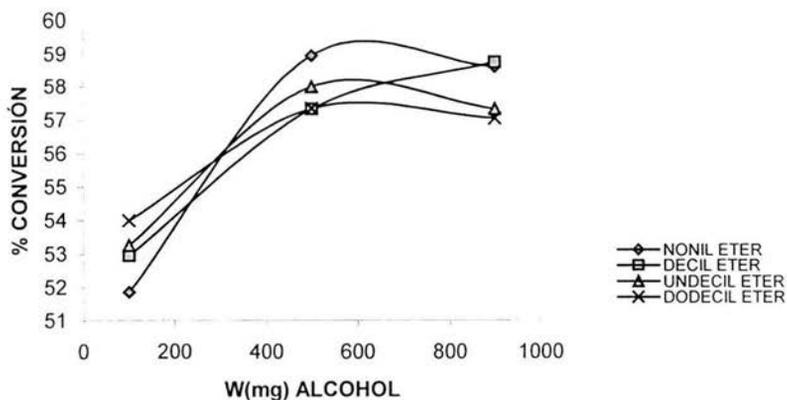
En las reacciones realizadas con diferentes cantidades de catalizador se observó la presencia de los alquenos correspondientes en menor cantidad, 6 - 12 % aproximadamente, los cuales una vez identificados con la técnica de CG-EM se muestran gráficamente en el apéndice, mientras que para los éteres se tienen rendimientos del 51 - 58 % (*gráfico 1*), el comportamiento general que se favorece con éste catalizador y a estas condiciones es la eterificación.

GRAFICO 1. DESHIDRATACIÓN VS ETERIFICACIÓN DE ALCOHOLES



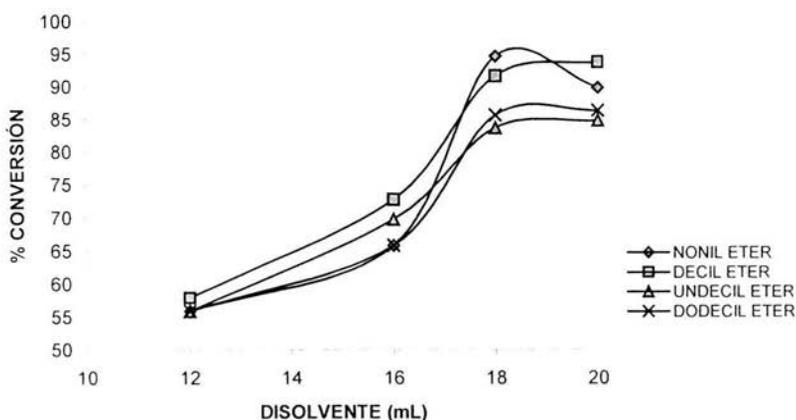
Cuando se varían las proporciones de catalizador así como de materia prima (*grafico 2*) no se observa efecto alguno en la reacción de eterificación, es decir, el porcentaje de éter obtenido no incrementa, en ambos casos la conversión máxima de alcohol a éter es del 58% en promedio. Sin embargo se detecta por cromatografía de gases que después de alcanzar la conversión máxima la reacción se torna reversible sin importar la cantidad de catalizador o alcohol utilizada.

GRAFICO 2. CONVERSIÓN MÁXIMA VARIANDO LA CONCENTRACIÓN DE SUSTRATO



Por el contrario al probar con distintos volúmenes de disolventes los datos muestran la influencia de éste en el incremento de la conversión de los respectivos alcoholes al éter correspondiente; recalcando que para el nonanol la cantidad óptima de tolueno son 18 mL con lo que se obtiene un 95% de rendimiento del di-*n*-nonil éter. Para el decanol, undecanol y dodecanol el volumen adecuado de tolueno es de 20 mL para rendimientos de 94, 85 y 86 % respectivamente(**grafico 3**). Cabe mencionar que el alqueno también se presenta como producto de reacción (2-3%).

GRAFICO 3. EFECTO DEL DISOLVENTE



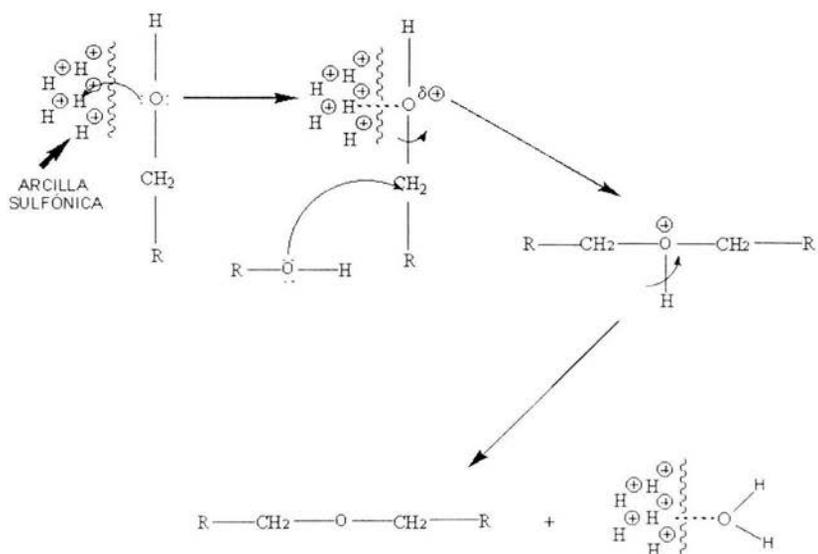
5.2 Mecanismo de reacción

Después de analizar los resultados de las pruebas realizadas (cantidad de catalizador, concentración de materia prima y disolvente) y las características de los sustratos se determina que la eterificación procede a través de un mecanismo S_N2 , pues se cumple con los requisitos necesarios para este tipo de reacción:

- Catalizador ácido (Arcilla Sulfónica)
- Sustrato primario ($R-CH_2-OH$)
- Disolvente poco polar aprótico (Tolueno)

En el **Esquema 4** se ilustra la propuesta mecanística para la obtención de los éteres; como se observa, cada variable es necesaria para llevar a cabo la reacción, sin embargo como es sabido, el paso determinante en un mecanismo S_N2 es el ataque nucleofílico, es aquí donde la arcilla superácida actúa eficazmente al coordinarse a través del espacio interlaminar con el alcohol para favorecer la ruptura de la unión C-O.

Esquema 4. Propuesta mecanística para la formación de éteres, catalizada por la arcilla sulfónica.



Proponemos que el grupo O-H coordinado con la arcilla sulfónica funciona como grupo saliente y al mismo tiempo que se rompe el enlace C-O, otra molécula de alcohol funciona como nucleófilo, de esta manera con ayuda del tolueno como medio de reacción y la arcilla sulfónica se favorece el ataque nucleofílico dando origen al éter protonado, finalmente, el protón de éste último se une al oxígeno que se quedó adherido a la arcilla sulfónica para formar una molécula de agua, como producto final se obtiene el éter simétrico del alcohol y la arcilla sulfónica hidratada.

De acuerdo a los experimentos realizados, comprobamos que la reacción catalizada con la arcilla sulfónica procede por un mecanismo de sustitución nucleofílica del tipo S_N2 , en la que se obtiene un producto neutro.⁸²

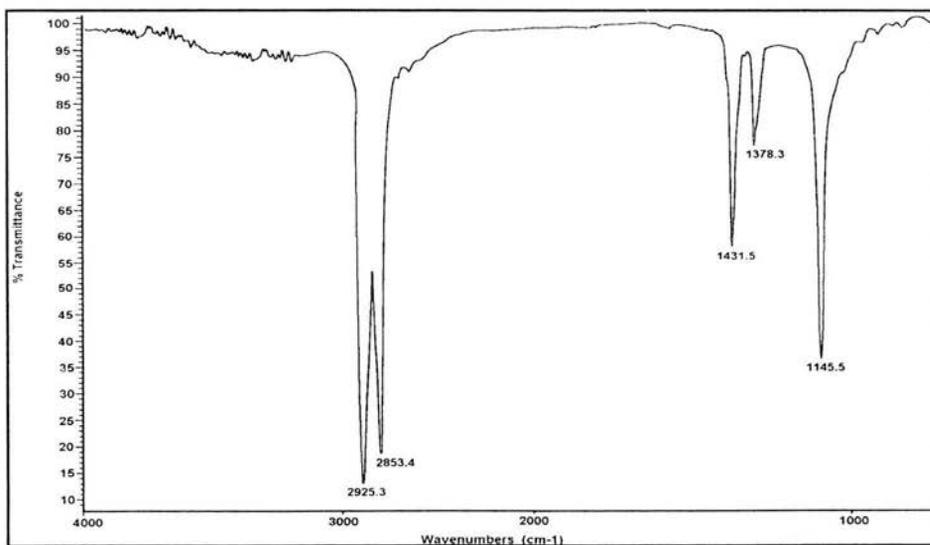
5.3 Análisis espectroscópico

Para determinar la estructura de los productos aislados se utilizaron varias técnicas espectroscópicas como: espectrofotometría de absorción infrarroja (IR), cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM) y resonancia magnética nuclear (RMN ^1H y ^{13}C).

di-n-Nonil Éter (producto I)

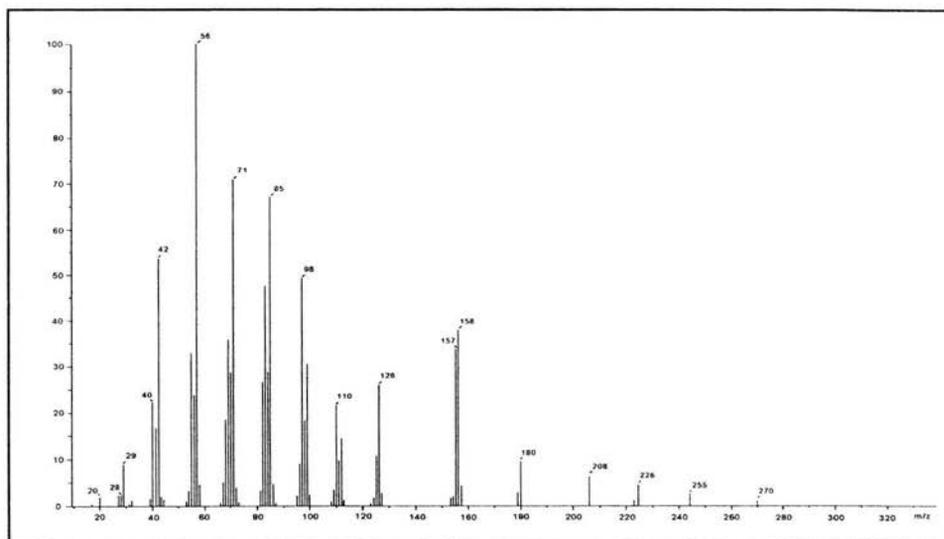
En el espectro de IR (*figura 3*), que corresponde al producto I, las bandas observadas se desplazan en: 2925 y 2853 cm^{-1} correspondientes a CH_2 alifáticos, en 1431.5 cm^{-1} una banda fina asignada a un metilo y en 1145.5 cm^{-1} la banda característica de la unión C-O de éter.

Figura 3 Espectro IR del di-n-Nonil Éter.



En la espectrometría de masas (**figura 4**) se observó un pico que corresponde al ión molecular M^+ de m/z 270 que es congruente con la fórmula condensada $C_{18}H_{38}O$, en m/z 255(4%) se presenta la pérdida de un metilo, en el pico m/z 157 se comprueba el fragmento correspondiente a una base oxigenada $C_{10}H_{21}O$, característica principal de los éteres, en el fragmento 98 m/z se observa la formación de un catión radical de fórmula C_7H_{14} , el cual, con la pérdida de 13 unidades genera el catión de fórmula C_6H_{13} , la molécula se fragmenta perdiendo un CH_2 en m/z 71(C_5H_{11}). La pérdida de un metilo en este fragmento genera el pico base de fórmula $(C_4H_8)^+$ en m/z 56.

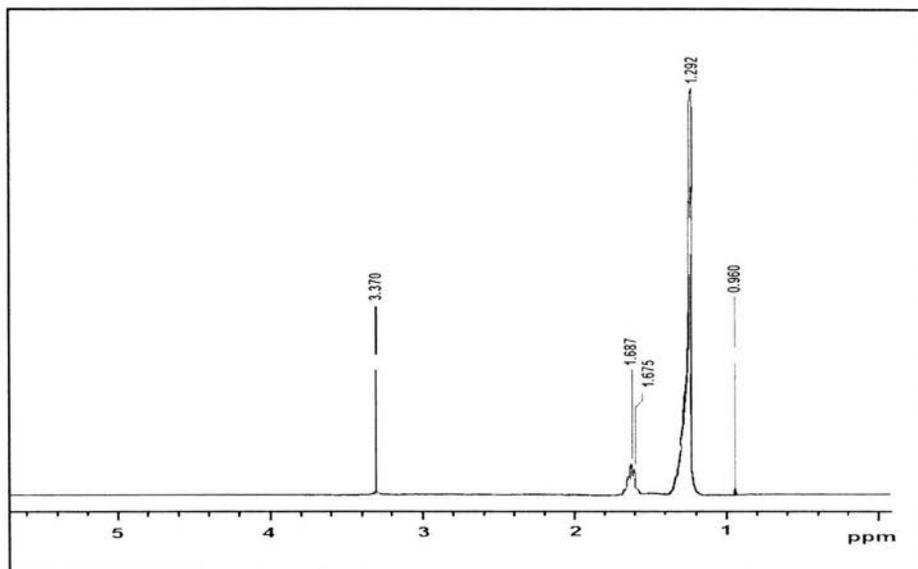
Figura 4. Espectro EM (CGEM) del di-*n*-Nonil Éter.



En el espectro de RMN 1H (**figura 5**) se observa una señal simple que integra para 4H en 3.370 ppm que corresponde a 2 metilenos bases oxigenadas (CH_2-O-CH_2). En el intervalo 1.687 – 1.675 ppm se desplaza la señal múltiple para $4CH_2$, asignada a los metilenos β al átomo de oxígeno del éter y α al metilo terminal. En 1.292 un singulete ancho que integra para 20 protones de una cadena alifática de $5CH_2$ en cada lado de la función éter.

Finalmente en 0.960 ppm un singulete asignada para 6 protones asignados a los 2 grupos metilos terminales. A través de la integración se deduce que se trata de una molécula simétrica identificada como el di-*n*-nonil éter, con un total de 38H.

Figura 5. Espectro RMN ^1H para el di-*n*-Nonil Éter



En el espectro de RMN ^{13}C (**figura 6**), se observan 8 líneas asignadas por su desplazamiento químico a: $2\text{CH}_2\text{-O}$ en 70.220 ppm (C_h), observamos en 32.541 la señal para 2 carbonos protonados en posición β respecto a los metilos terminales de ambas cadenas (C_g), en 31.062 ppm señal asignada a los 2 grupos metilenos β a la función éter (C_f). La señal centrada en 30.317 correspondiente a 4 metilenos (C_e), la señal para 2 metilenos (C_d) en 30.053 ppm.

En 26.634 y 23.179 ppm señales para 2CH_2 asignadas a los C_c y C_b respectivamente, centrada en 14.022 una señal característica de grupos CH_3 en una cadena hidrocarbonada, para un total de 18C.

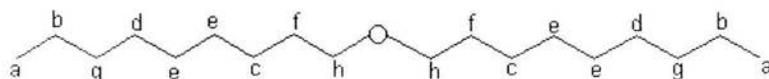
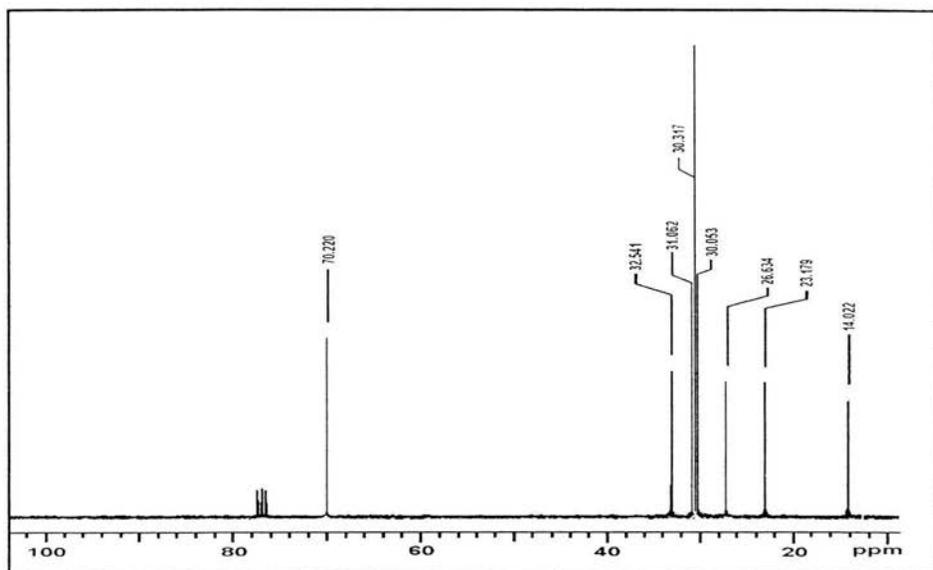


Figura 6. Espectro RMN ^{13}C para el di-*n*-Nonil Éter



1-Noneno(producto V)

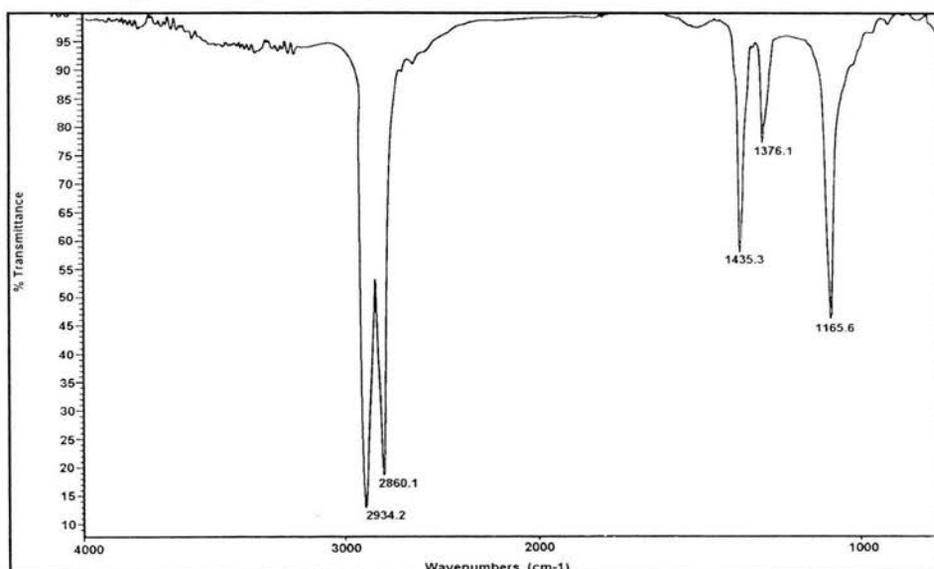


CG-EM En el **espectro 1** del apéndice se presenta un pico en 126 u.m.a., el cual es congruente con el peso molecular esperado para la fórmula condensada C_9H_{18} , a partir de éste se observa la pérdida de un metilo en m/z 111 (2%), posteriormente los picos en m/z 97(C_7H_{13})⁺, 83(C_6H_{11})⁺, 69(C_5H_9)⁺, 55(C_4H_7)⁺, 41(C_3H_5)⁺ y por último el fragmento en m/z 27(C_2H_3)⁺ correspondiente a un CH_2 final unido por un doble enlace a un CH.

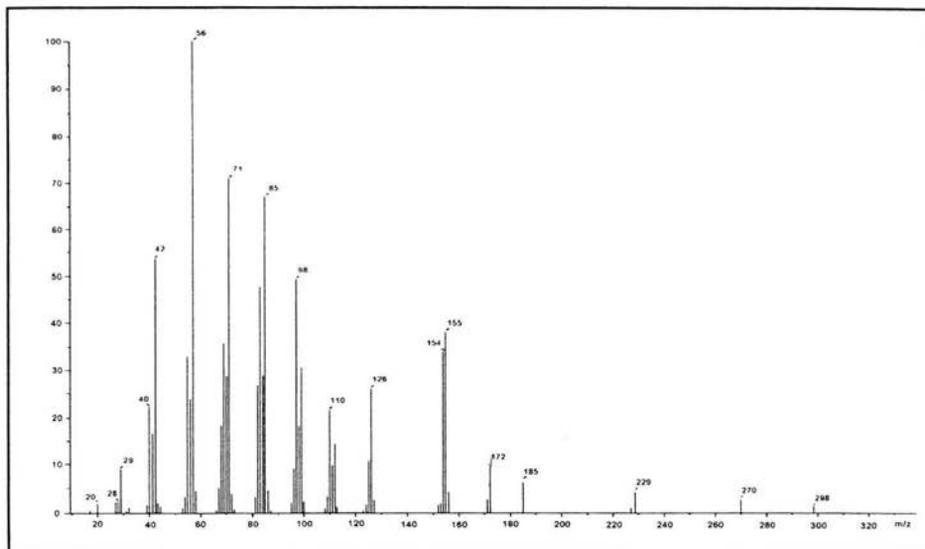
di-n-Decil Éter (producto II)

En el espectro de IR (*figura 7*), que corresponde al producto II, se observan dos bandas, una en 2934 y otra en 2860 cm^{-1} correspondientes a CH_2 alifáticos, en 1435.3 cm^{-1} una banda fina asignada a un metilo y en 1165.6 cm^{-1} la banda característica de la unión C-O.

Figura 7. Espectro IR para el di-n-Decil Éter.



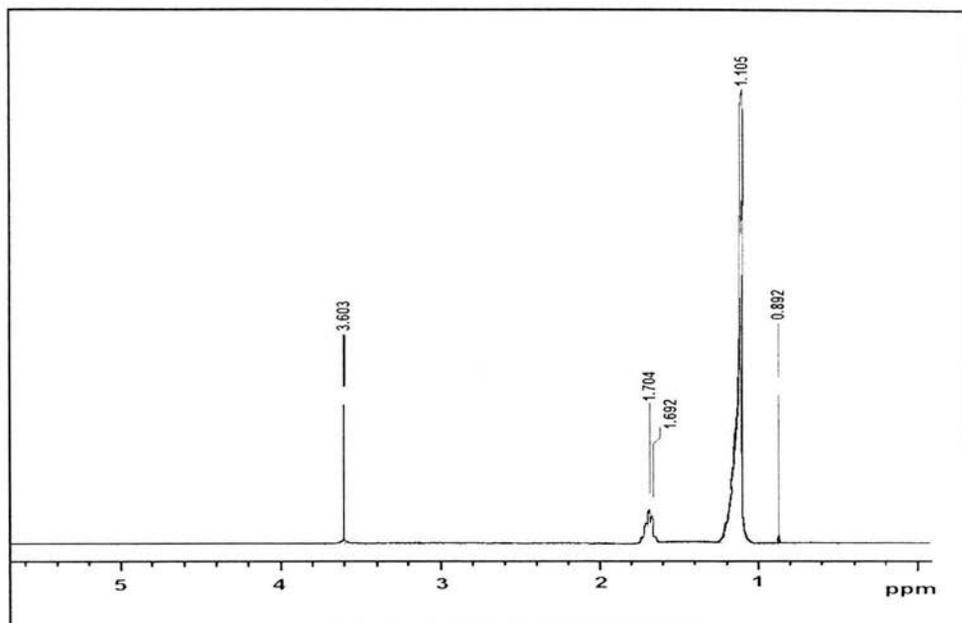
En la espectrometría de masas (*figura 8*) se observa un pico que corresponde al ión molecular M^+ en m/z 298 que es congruente con la fórmula condensada $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{O}$, posteriormente un pico en m/z 185 que presenta la pérdida de una cadena carbonada ($\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{17}$) produciendo una base oxigenada de fórmula $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})^+$, en seguida se muestra el pico en m/z 98 de fórmula $(\text{C}_7\text{H}_{14})^+$ Y los picos característicos de la fragmentación de una cadena alifática.

Figura 8. Espectro EM (CGEM) del di-*n*-Decil Éter

La estructura propuesta para el compuesto **II** se propone de acuerdo a los datos analizados por RMN ^1H y ^{13}C .

Se observa en resonancia protónica, una señal simple en 3.603 ppm correspondiente a una base oxigenada que integra para 4H asignada a los grupos $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$, en el intervalo 1.704–1.692 ppm se encuentra un multiplete con integración para 8H de 2 grupos metileno en posiciones α al metilo terminal y β a la función éter. Centrado en 1.105 un singlete ancho para una cadena de 6 CH_2 en cada lado del oxígeno que integra para 24H, 0.892 ppm singlete para 6H de 2CH_3 terminales, para un total de 42 hidrógenos. (**figura 9**).

Figura 9. Espectro RMN ^1H para el di-*n*-Decil Éter



Por otra parte en RMN ^{13}C (*figura 10*), se identifica nuevamente a los metilenos base oxigenada en 71.108 ppm (C_h), 29.835 ppm la señal asignada a 6CH_2 correspondientes a 3CH_2 (C_e) de cada una de las cadenas y en 14.113 la señal para 2 grupos CH_3 terminales.

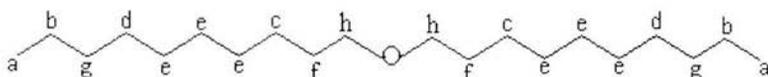
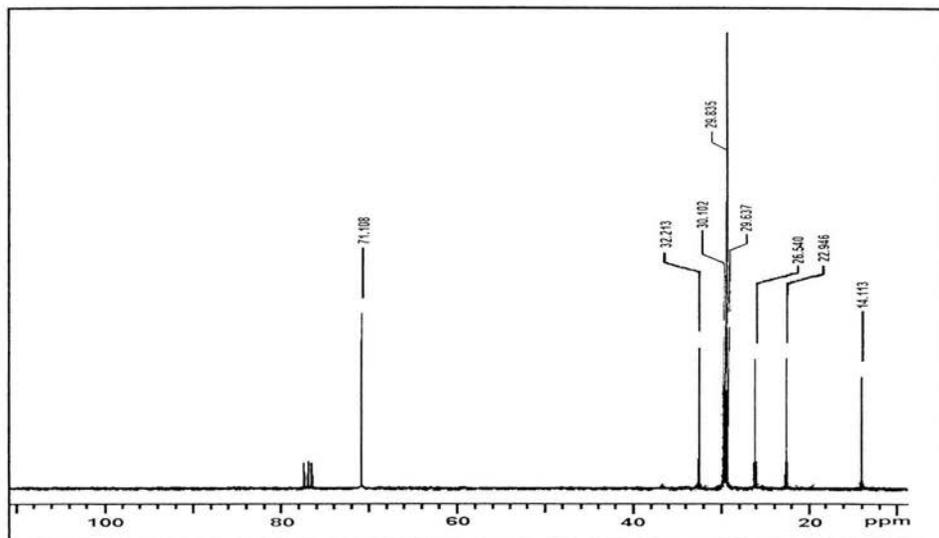


Figura 10. Espectro RMN ^{13}C para el di-*n*-Decil Éter



1-Deceno (producto VI)

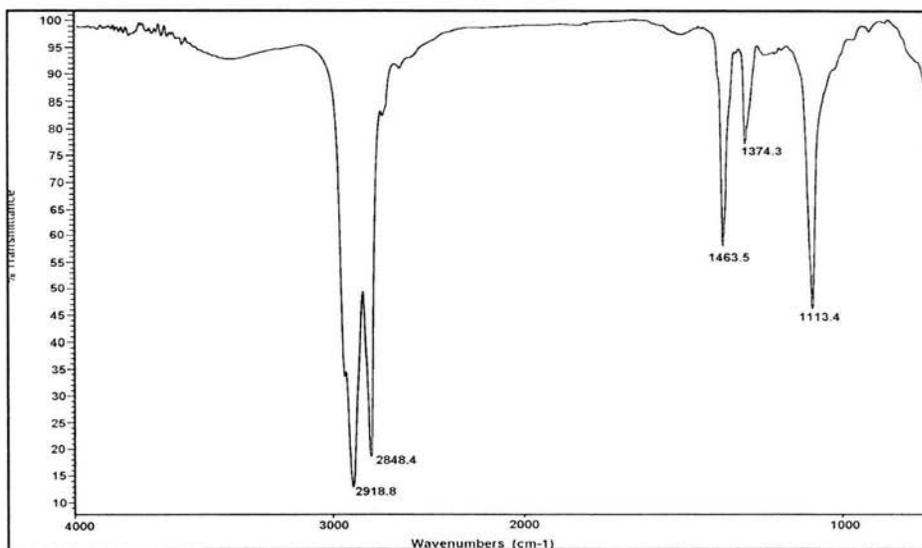


CG-EM En el **espectro 2** del apéndice se manifestó un pico en m/z 140, apropiado para el peso molecular de la fórmula condensada $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$, en m/z 125 se muestra la pérdida de un metilo, seguido de un pico en m/z 97 correspondiente a $(\text{C}_7\text{H}_{13})^+$, con un pico base en m/z 43 en el que con la pérdida subsecuente de 2 u.m.a. genera el pico en m/z 41 $(\text{C}_3\text{H}_5)^+$ y por último el pico en m/z 27 que muestra un doble enlace.

di-n-Undecil Éter (producto III)

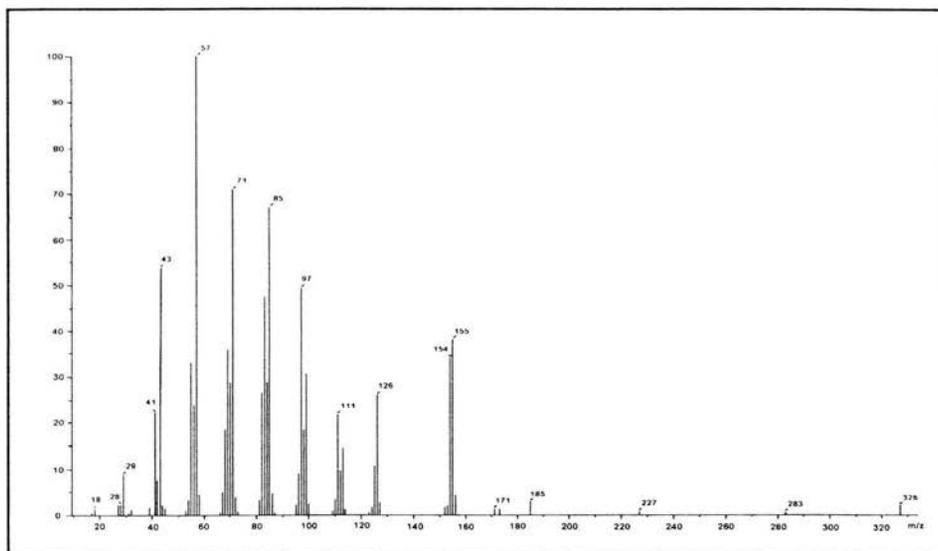
En el espectro de IR (*figura 11*), que corresponde al producto III, se observan dos bandas, una en 2918 y otra en 2848 cm^{-1} correspondientes a CH_2 alifáticos, en 1463.5 cm^{-1} una banda fina asignada a un metilo y en 1113.4 cm^{-1} la banda característica de la unión C-O.

Figura 11. Espectro IR para el di-n-Undecil Éter



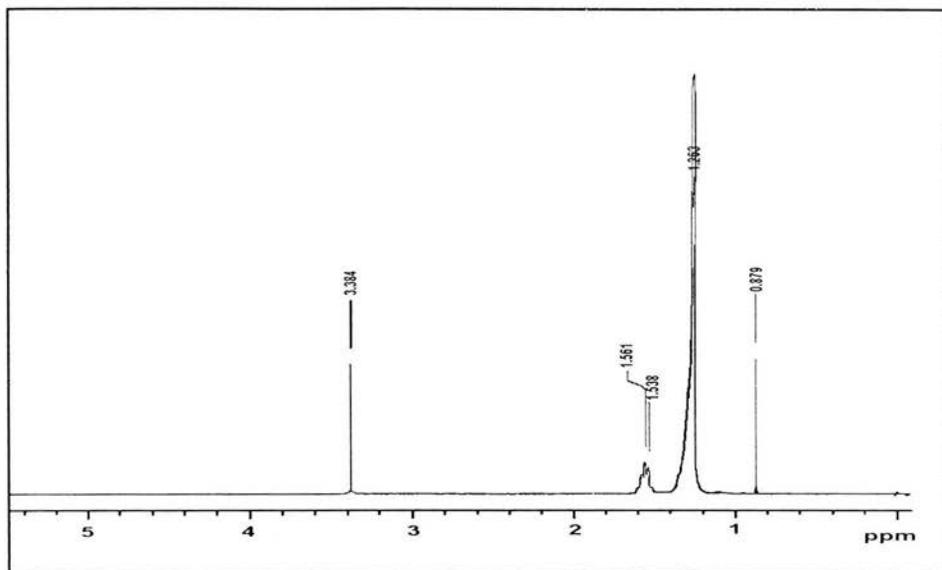
En la espectrometría de masas (*figura 12*) se observó un pico que corresponde al ión molecular de m/z 326 que es congruente con la fórmula condensada $\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{O}$, en m/z 283 se observa la pérdida del fragmento $(\text{C}_3\text{H}_7)^+$, el pico en m/z 155 (37%) muestra la pérdida de una base oxigenada que confirma la presencia de un éter, los fragmentos siguientes muestran fragmentación característica de una cadena carbonada.

Figura 12. Espectro EM (CGEM) del di-*n*-Undecil Éter



En el espectro de RMN ^1H (*figura 13*) se observan 5 señales, en 3.384 ppm la señal corresponde a una base oxigenada que integra para 4H asignada a los grupos $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$, señales en el intervalo 1.561–1.538 ppm se encuentra un multiplete con integración para 8H de 2 grupos metileno en posiciones α al metilo terminal y β a la función éter, en 1.263 un singulete ancho correspondiente a una cadena de 7CH_2 en cada cadena simétrica integrando para 28 protones y un singulete en 0.879 ppm asignada para 6H de 2CH_3 al final de cada cadena, para un total de 46H que tiene la molécula.

Figura 13. Espectro RMN ^1H para el di-*n*-Undecil Éter



En RMN ^{13}C (*figura 14*), se observan los siguientes desplazamientos: en 70.954 ppm una señal asignada a 2 metilos base oxigenada (C_i), en 31.927 y 29.800 ppm para 4CH_2 (C_h , C_g), en 29.640 para 6 grupos CH_2 (C_e) y una señal definida en 14.082 para 2CH_3 (C_a)

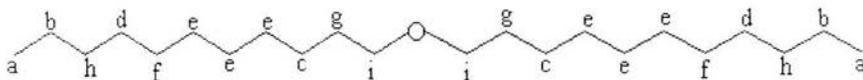
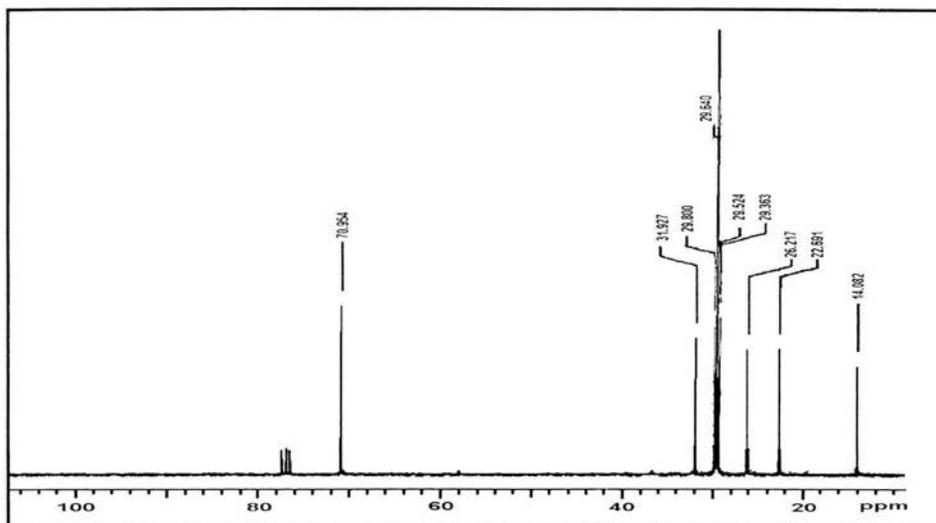


Figura 14. Espectro RMN ^{13}C para el di-*n*-Undecil Éter



1-Undeceno (producto VII)

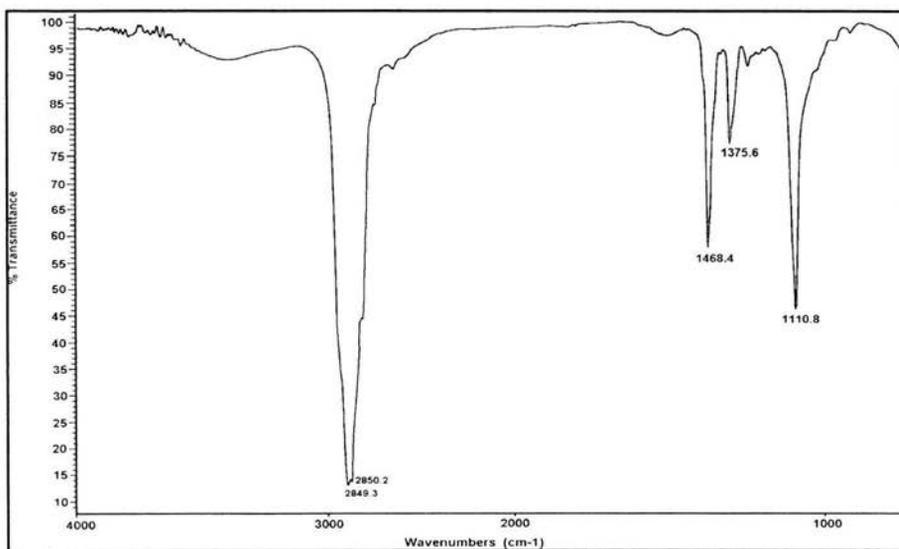


En el respectivo espectro de masas **espectro 3** del apéndice se manifestó un pico en m/z 154(3%) que corresponde al peso molecular de la fórmula condensada $\text{C}_{11}\text{H}_{22}$, un pico en m/z 139 que corresponde a la pérdida de un metilo y un pico base en m/z 55(C_4H_7^+) y por último el pico en m/z 27(C_2H_3^+) correspondiente al doble enlace del alqueno.

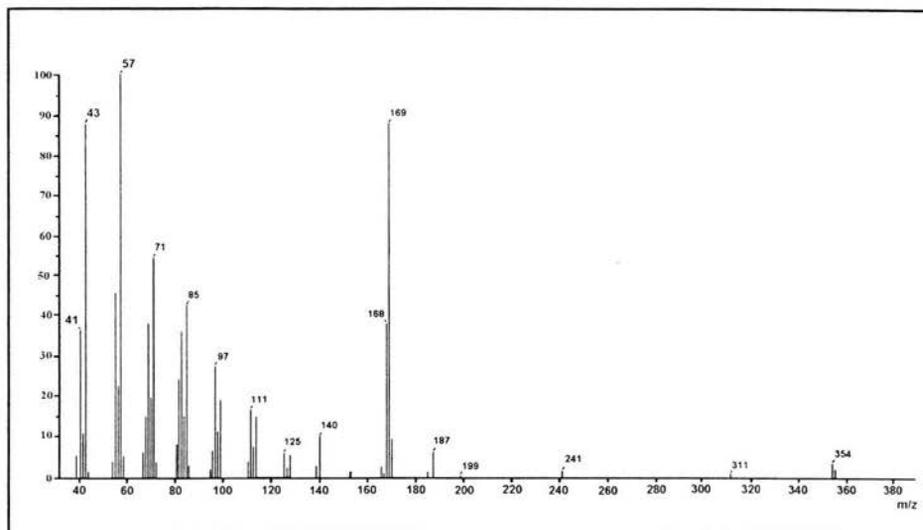
di-n-Dodecil Éter (producto IV)

En el espectro de IR (*figura 15*), que corresponde al producto IV, se observan dos bandas, una en 2849 y otra en 2850 cm^{-1} correspondientes a CH_2 alifáticos, en 1468.4 cm^{-1} una banda fina asignada a un metilo, en 1375.6 cm^{-1} una banda correspondiente a un CH_2 y en 1110.8 cm^{-1} la banda característica de la unión C-O.

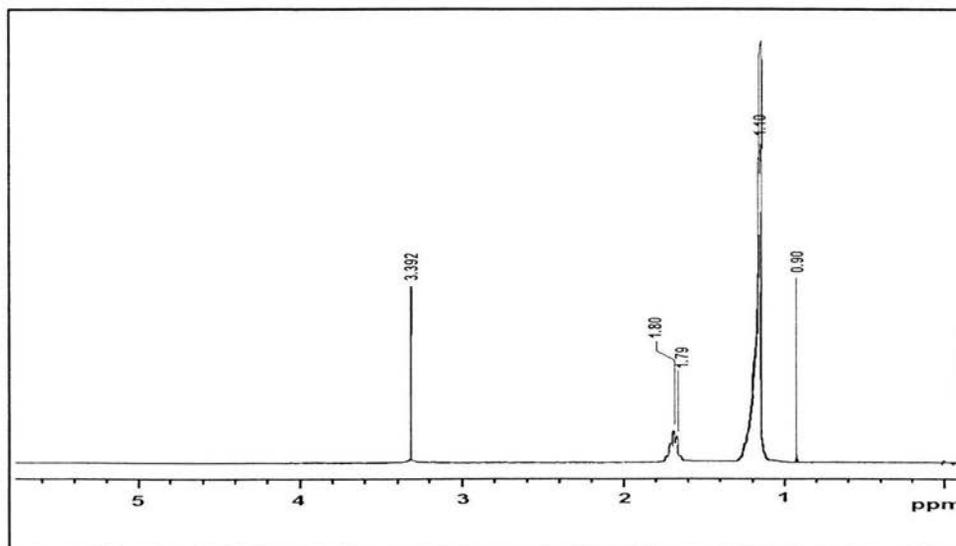
Figura 15. Espectro IR para el di-n-Dodecil Éter



En la espectrometría de masas (*figura 16*) se observó un pico que corresponde al ión molecular de m/z 354 que es congruente con la fórmula condensada $\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{O}$, en la subsecuente pérdida del fragmento $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ correspondiente a m/z 311 se presenta la pérdida de un metilo y 2CH_2 , el pico en m/z 169 comprueba la existencia de un oxígeno en la molécula, seguido de los picos correspondientes a la pérdida de una cadena de doce carbonos.

Figura 16. Espectro EM (CGEM) del di-*n*-Dodecil Éter

En el espectro de RMN ^1H (**figura 17**) se observa una señal simple que integra para 4H en 3.392 ppm que corresponde a 2 metilenos bases oxigenadas ($\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$), en 1.80-1.79 ppm se asigna un múltiple para 4CH_2 y en 1.10 un singulete ancho que integra para 32 protones de una cadena alifática de 8CH_2 y la señal en 0.90 ppm asignada para 6 protones de 2 grupos CH_3

Figura 17. Espectro RMN ^1H para el di-*n*-Dodecil Éter

En el espectro de RMN ^{13}C (**figura 18**), se observan: en 71.013 ppm un desplazamiento químico de: $2\text{CH}_2\text{-O}$ (C_f) en 32.020 ppm para 2 carbonos protonados en posición β respecto a los metilos terminales de ambas cadenas (C_e), en 29.800 ppm para 14 grupos CH_2 (C_d), en 26.415 y 22.712 ppm para 4CH_2 (C_b y C_c) y una señal definida en 14.062 ppm 2CH_3 , para un total de 24 carbonos totales.

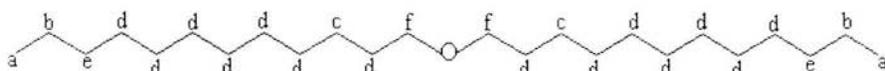
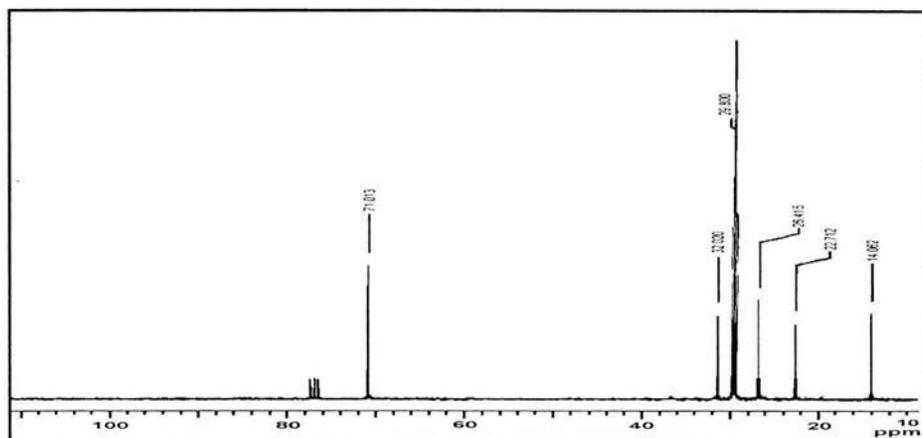
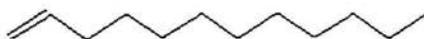


Figura 18. Espectro RMN ^{13}C para el di-*n*-Dodecil Éter



1-Dodeceno (producto VIII)



En el **espectro 4** del apéndice se muestra el análisis de CG-EM en el se presenta un pico correspondiente a la fórmula condensada $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ en m/z 168(4%), posteriormente en m/z 111(C_8H_{15}) $^+$, en m/z 41(C_3H_5) $^+$ y finalmente el pico en m/z 27 con la fórmula (C_3H_5) que demuestra la existencia de un doble enlace.

El tipo de éteres obtenidos en el presente trabajo se lograron producir de manera sencilla, comparada con otros procesos costosos ⁷⁵ donde en algunos se utiliza alúmina como catalizador y alcoholes superiores primarios en fase gaseosa, éste hecho hace muy altos los costos de producción para éste tipo de procesos ya que se necesita una gran cantidad de energía para tener a los alcoholes en fase gaseosa; otros procesos resultan complicados ⁷³ como en los que se requiere de la hidrogenación de compuestos carbonílicos^{74,76} obteniendo únicamente un 75% como conversión máxima, mientras que para éste trabajo bastó con el reflujo del alcohol en presencia de la arcilla sulfónica y tolueno como disolvente para generar excelentes porcentajes de conversión a los éteres simétricos.

Industrialmente estos compuestos son explotados por industrias de origen japonés en la elaboración de pastas para soldadura ⁸¹ y en particular por las empresas Mitsubishi Paper Mills ⁸³ y Henkel ⁸⁴ en las que los éteres superiores simétricos son excelentes como disolventes en la preparación de tintas para impresiones de alta definición que difícilmente logran desteñirse, otro de los usos importantes a nivel industrial es en la fabricación de lubricantes ⁸⁵ debido a la consistencia de éstos productos de moléculas grandes, además de usos cosméticos y antitranspirantes.

6. CONCLUSIONES

- Se comprobó la actividad catalítica de la arcilla sulfónica como promotor de la eterificación del nonanol, decanol, undecanol y dodecanol.
- Se determinó el rendimiento de éter y alqueno obtenido, a través de un cromatógrafo de gases.
- Se determinaron las condiciones óptimas de reacción para cada sustrato: nonanol, decanol, undecanol y dodecanol.
- Se aislaron, purificaron y caracterizaron cuatro productos principales: di-*n*-nonil éter, di-*n*-decil éter, di-*n*-undecil éter y di-*n*-dodecil éter.
- Por CG-EM se identificaron al noneno, deceno, undeceno y dodeceno.
- Las reacciones catalizadas por la adición de la Arcilla Sulfónica siguen el mecanismo de una sustitución nucleofílica del tipo S_N2 de acuerdo a la propuesta mecanística de este trabajo.

-
- La arcilla sulfónica presenta en general una actividad catalítica buena y puede ser empleada como catalizador en síntesis orgánica, con rendimientos buenos en la eterificación de alcoholes superiores primarios.
 - La arcilla se reutiliza al menos dos veces más sin que pierda su actividad catalítica.
 - La arcilla sulfónica ofrece una ruta ecológica para la obtención de éteres simétricos superiores sustituyendo a catalizadores peligrosos y contaminantes.
 - Desde el punto de vista del ingeniero químico, la arcilla sulfónica es el catalizador apropiado para evitar principalmente daños ecológicos, así como la corrosión en los equipos, ofreciendo por lo tanto, un 100% en la seguridad industrial del personal debido a su fácil manejo y separación de los fluidos reactantes. Económicamente, ésta arcilla bajaría los costos de producción ya que abunda en el país y por lo tanto presenta un bajo costo.

REFERENCIAS

1. Mills, G.A.; Consumano, J.A. "Catálisis in Kirk-Othmer Enzyelopadia of Chemical Technology", 3a. Ed., Vol. 5 N.Y. Wiley, (1979)
2. Vázquez, E.; Damián, C.; Cruz, A. J., "Catalizadores sólidos ácidos y su futuro", Memorias del V Congreso Internacional de E.S.I.Q.I.E, México (2002)
3. González, J.M., " Las Arcillas como Minerales Industriales: Caolines, Bentonitas y Arcillas Especiales ", Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza, España (2000)
4. Domínguez, J.M.; Schifler, I., " Las Arcillas: el barro noble", Fondo de Cultura Económico, La Ciencia, 109, México D.F., (1992)
5. Maréone, L. M. "Evaluación de una Planta Piloto Para Medir el Comportamiento de Sólidos Catalíticos".UNAM. Fac. Química. México D.F. (2000)
6. Grim, R. E., " Applied Clay Minerology ", Ed. Mc Graw-Hill, London, (1962)
7. Bennett, R. H.; Hulbert, M. H., " Clay Microstructure ", Published by D. Reidel Publishing Company , (1986)
8. Cailliere, S.; Hénin, S.; Rautureau, M., " Minéralogie des Argiles ", Tomos I y II, Ed. Mason, (1982)
9. Brindley, G. W.; Brown, G., " Crystal Structure of Clay Minerals and their X-ray Identification; Minerological Society Monograph ", No. 5, Logman Scientific and Technical, London (1980)
10. Varma, R. S.. *Tetrahedron Lett.*, 598 (2001) 1237
11. García, E.; Suárez, M., " Las Arcillas: Propiedades y Usos ", Textos de la Universidad de Complutense, Madrid (2001), <http://www.uclm.es/users>
12. Laszlo, P., *Acc. Chem. Res.*,19 (1986) 121
13. Adams, J. M., *Appl. Clay Sci.*, 2 (1987) 309
14. Laszlo, P.; Moison, H., *Chem. Lett.*, (1989) 1031
15. Laszlo, P.; Luchetti, J., *Tetrahedron Lett.*, 25(1984) 1567
16. Choudary, B. M.; Sateesh, M.; Kantam, M. L.; Prasad, K. V. R., *Appl. Catal A* 171 (1998) 155

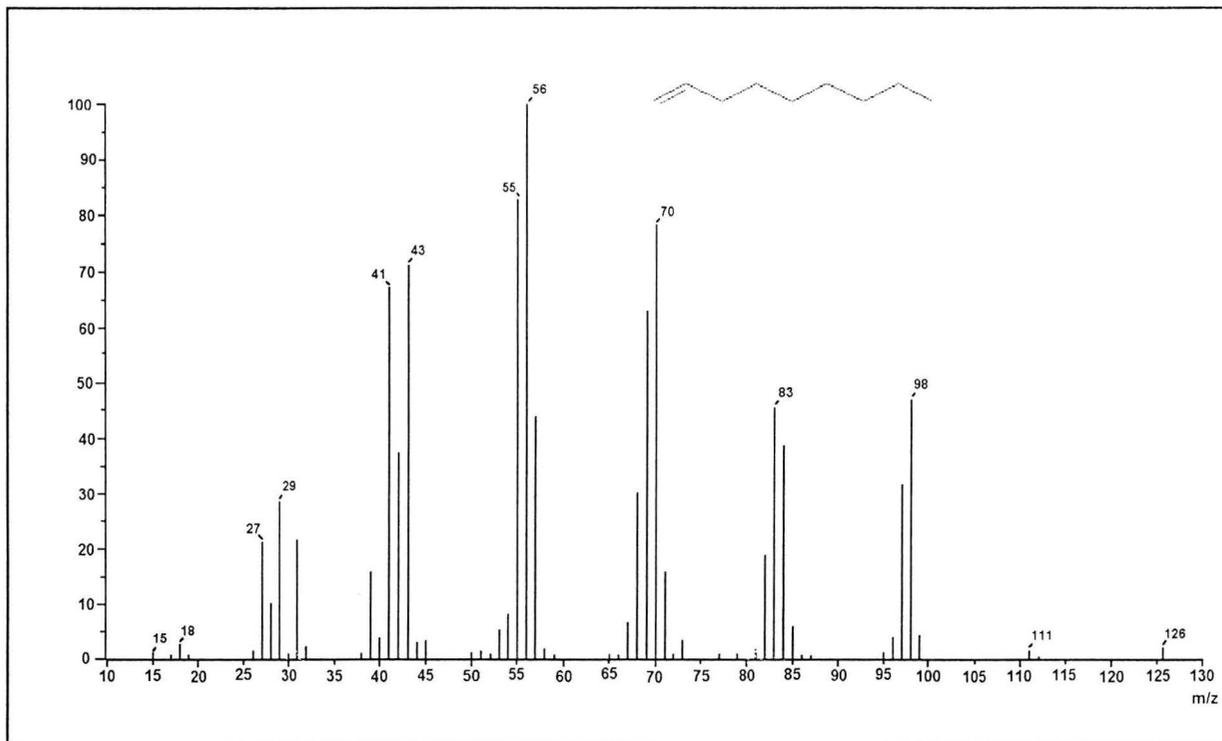
17. Salmón, M.; Penieres, G.; Miranda, R.; Alvarez, C., *J. Heterocyclic Chem.* 18 (1981) 1475; Salmón, M.; Miranda, R.; Angeles, E., *Synth. Commun.*, (1986) 1827; Cabrera, A.; Rosas, N.; Márquez, C.; Salmón, M., *Gazz. Chim. Ital.*, 121(1991) 127; Cabrera, A.; Márquez, C.; Rosas, N.; ; Miranda, R.; Angeles, E.; Salmón, M., *Rev. Soc. Quim. Méx.*, 36 (1992) 8; Cabrera, A.; Vázquez, D.; Velasco, L.; Salmón, M.; Arias, J. L., *J. Mol. Catal.*, 75 (1992) 101.
18. Olah, G. A., Prakash, G. K. & Sommer, J., "Superacids", Ed. John Wiley & Sons. Inc.(1985)
19. Arrhenius, S., *Z. Phys. Chem.*, 1 (1887) 631
20. Brønsted, J. N., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 42 (1923) 719
21. Lowry, T. M., *Chem. Ind.*, 42 (1923) 43
22. Lewis, G. N., "Valance and the Structure of Molecules ", The Chemical Catalogue Co., N. Y. (1923)
23. Sørensen, S. P. L., *Biochem. Z.* 24 (1909) 131-201
24. Hammett, L. P., *Physical Organic Chemistry*, Mc Graw-Hill, Book Co., N. Y. (1940)
25. Hammett, L. P.; Deyrup, A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 54 (1923) 2721
26. Hall, N.F.; Conant, J. B., *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1927) 5408
27. Gillespie, R. J.; Peel, T. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 5173
28. Laidler, K. J., " *Cinética de las Reacciones* ", Alhambra, (1972)
29. Blanco J.; Linarte, R., " *Catálisis fundamentos y aplicaciones industriales* ", Ed. Trillas, México (1976)
30. Castellan, G. W., " *Fisicoquímica* ", Fondo Educativo Interamericano, México, (1976)
31. Olah, G. A.; Kaspi, J.; Bukala, J., *J. Org. Chem.*, 42 (1997) 4187
32. Olah, G. A.; Meidar, D.; Malhorta, R.; Olah, J. A.; Narang S. C., *J. Mol. Catal.*, 61 (1980) 96
33. Olah, G. A.; Kaspi, J., *J. Org. Chem.*, 42 (1997) 3046
34. Olah, G. A.; Husain, A.; Balaram, B.G.; Narang S. C., *Synth. Commun.*, (1981) 471
35. <http://www.lafacu.com/ingenieria/catalisis>

36. Cornelis, A.; Laszlo, P., *Syntesis*, (1980) 849
37. Laszlo, P.; Polla, E., *Tetrahedrom Lett*, 25 (1984) 3309
38. Balogh, M.; Hermecz, I.; Meszaros, Z.; Laszlo, P., *Helv. Chim.*, 67 (1984) 2270
39. Cornelis, A.; Depaye, N.; Gerstmans, A.; Laszlo, P., *Tetrahedrom Lett*, 24 (1983) 3103
40. Lee, D. G.; Noureldin, N. A., *Tetrahedrom Lett*, 22 (1981) 4889
41. Delaude, L.; Laszlo, P., *J. Org. Chem.*, 61 (1996) 6360
42. Mc Killop, A.; Young, D. W.; *Syntesis*, (1979) 481
43. Chiang, C.; Mc Killop, A.; Taylor, E. C.; White, J. F., *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 6750
44. Ballantine, J. A.; Davies, M.; Patel, I.; Purnell, J. H.; Rayanakorn, M.; Williams K. J.; Thomas, J. M., *J. Mol. Catal.*, 26 (1984) 37-56
45. Sohon, J. R.; Park, M. Y., *Appl. Catal.*, 101 (1993) 129
46. Billina, A.; Adams, J. M.; Graham, S. H., *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 1003 (1980)
47. Adams, J. M.; Clement, D. E.; Graham, S. H., *Clay Clay Miner*, 30 (1982) 129
48. Sandeep, R.; Sharma, M., *R. & Fun. Polymers*, 32 (1997) 93-95
49. Salmón, M.; Pérez-Luna, M.; López-Franco, C.; Hernández, E.; Álvarez R. A.; López A.; Domínguez, J. M., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 122 (1997) 169-174
50. Tanabe, K., *Appl. Catal.*, 113 (1994) 147
51. Olguín, R., " *Reacciones de α -hidroxicetonas promovidas por una arcilla modificada* ", UNAM, FES Cuautitlan, México (2001)
52. Hadas, N., *Fischer Pharmaceuticals Ltd., Israel*, Isr. Pat. 01,07,001 (2001), Chem. Abstr. 134:152376a
53. Schreiber, J.; Diec, K.; Kiler, M.; Wolf, F., *Beiersdorf A.-G., Germany*, Ger. Pat. 19,643,238 (1998), Chem. Abstr. 128:312755e
54. Karrer, P., " *Tratado de química orgánica* ", M. Marín Editor, Barcelona (1941)
55. Morison, T. R.; Boyd, N. R., " *Organic Chemistry* ", Allyn & Bacon, Inc., 4^a Edition (1983)

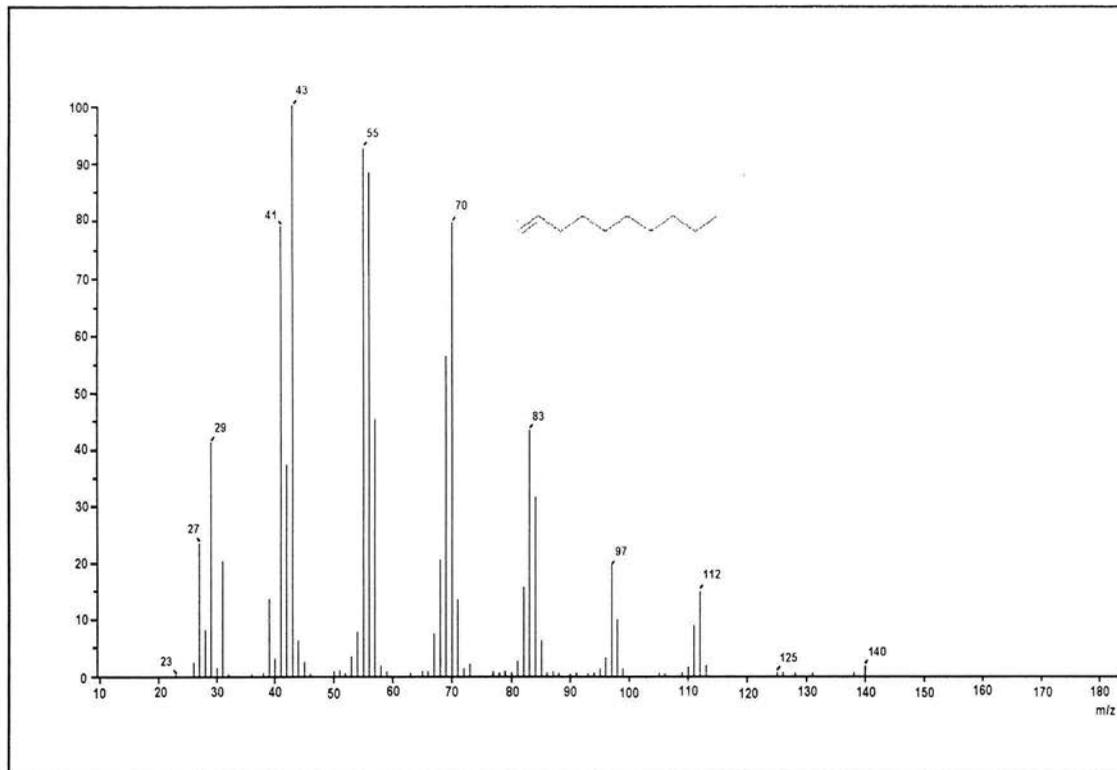
56. McMurry John "Química Orgánica". 5a Ed. International Thomson Editores. (2001)
57. Fox M.A. and Whitesell. "Química Orgánica". 2a. Ed. Addison Wesley Longman. México. (2000)
58. Salomons, T.W., "Organic Chemistry", 2ª Ed, Limusa Wiley, (1999)
59. Banthorp, D. V., "Elimination Reactions", Elsevier, Ámsterdam, (1963)
60. Wade, L. G. Jr., "Química Orgánica", 2ª Ed., Prentice-Hall Hispanoamericana, S. A. (1995)
61. Cockerill, A. F.; Saunders, W. H., "Mechanisms of Elimination Reaction", New York, (1973)
62. Torii, S.; Iguchi, T.; Takagishi, S.; Kubota, M., Osaka Yuki Kagaku Kogyo Co. Ltd., Jpn. Pat. 63,47,387 (1988), Chem. Abstr. 109:P118232z
63. Williamson, A. W., Wandsworth England, (1824 – 1904); Giessen, D. P., J. Chem. Soc., 87 (1905) 605
64. Patterson, J. M.; Kortylewicz, Z.; Smith, W., T. J. Agric. Food Chem., 4 (1984) 32
65. Hanin, J. A. A., Exxon Research and Engineering Co., Eur. Pat. 185,477 (1986), Chem. Abstr. 105:P117006j
66. Setkina, V. N., Otdel. Khim. Nauk., 216 – 22 (1950)
67. Ueno, S.; Komori, S.; Matsuoka, T.; Kato, I., J. Chem. Soc. Japan, 52 (1949) 86-8
68. Wagner, R. B.; Zook, H. D., "Synthetic Organic Chemistry", Ed. Wiley, New York, (1977)
69. Hultman, I. N.; Davis, A. W.; Clarke, H. T., J. Am. Chem. Soc., 43 (1921)
70. Chem. Abstr. 65 (1966) 7044c
71. Chitnis, S. R.; Sharma, M. M., Reactive & Fun. Polymers, 32 (1997) 93-115
72. Mashkin, V. Y.; Chernomyrdina, N. A.; Mashkina, A. V., Kinet. Catal., 36 (1995) 5
73. Shaobin, W.; Guin, J. A., Chem. Commun., (2000) 2499-2500
74. Fujii, Y.; Furugaki, K.; Kita, K., Kao Corp., Japan, Jp. Pat. 0995,461 (1997), Chem. Abstr. 127:17391s

75. Walker, C. A., *Ind. Eng. Chem.*, 41 (1949) 2640-4
76. Kim, H.; Lee, C., *Organic Lett.*, 4 (2002) 4369-71
77. Tan, D.; Batey, Q. & R. A., *Organic Lett.*, 5 (2003) 1381-84
78. Dimitry, O.I.H.; Sultan, E. A., *Delta J. Sci.* 14 (1990) 540-57
79. Hase, T.; Kangas, P., *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 62 (1991) 281-282
80. Gevorgyan, V.; Rubin, M.; Benson, S.; Liu, J.; Yamamoto, Y., *J. Org. Chem.*, 65 (2000) 6179-86.
81. Kato, R.; Tsuruta, K.; Mizowaki, T.; Kawana, T.; Maeguchi K., *Senju Metal Industry Co. Ltd.*, Jpn. Pat. 01,202,392 (1989), Chem. Abstr. 113:P83410j
82. March, J.; Smith, M. B., "Advanced Organic Chemistry", 5^a Ed., Mc Graw-Hill, New York (2001)
83. Kagota, N., *Mitsubishi Paper Mills, Ltd.*, Jpn. Pat.054,566,907 (1986), Chem. Abstr. 104:P208973t
84. Fies, M.; Feustel, D., *Henkel KgaA, Germany*, Ger. Pat.19,516,027 (1996), Chem. Abstr. 126:9354w
85. Becker, W.; Mathis, R.; Stapper-Druyen, S.; Kiray, Y., *Henkel K. G. a. A.*, Ger. Pat. 4,144,240 (1992), Chem. Abstr. 118:P82782y

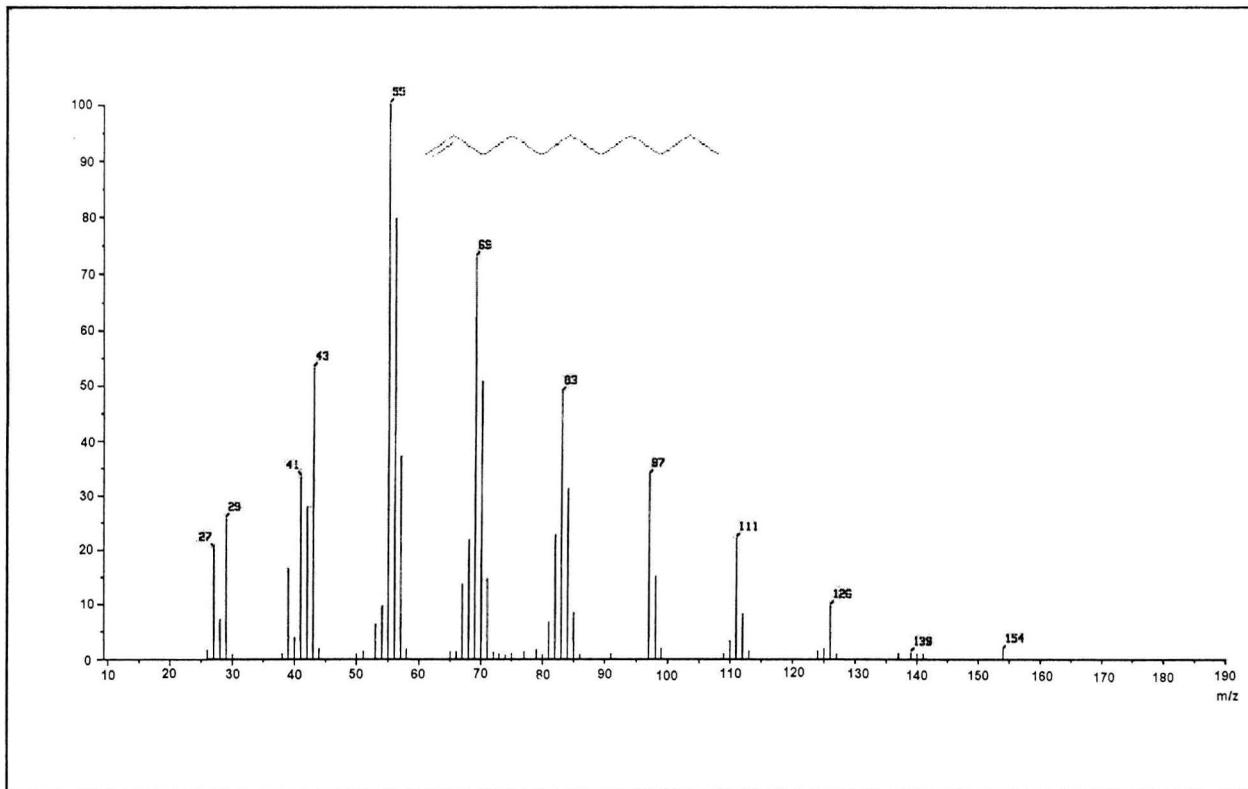
APÉNDICE



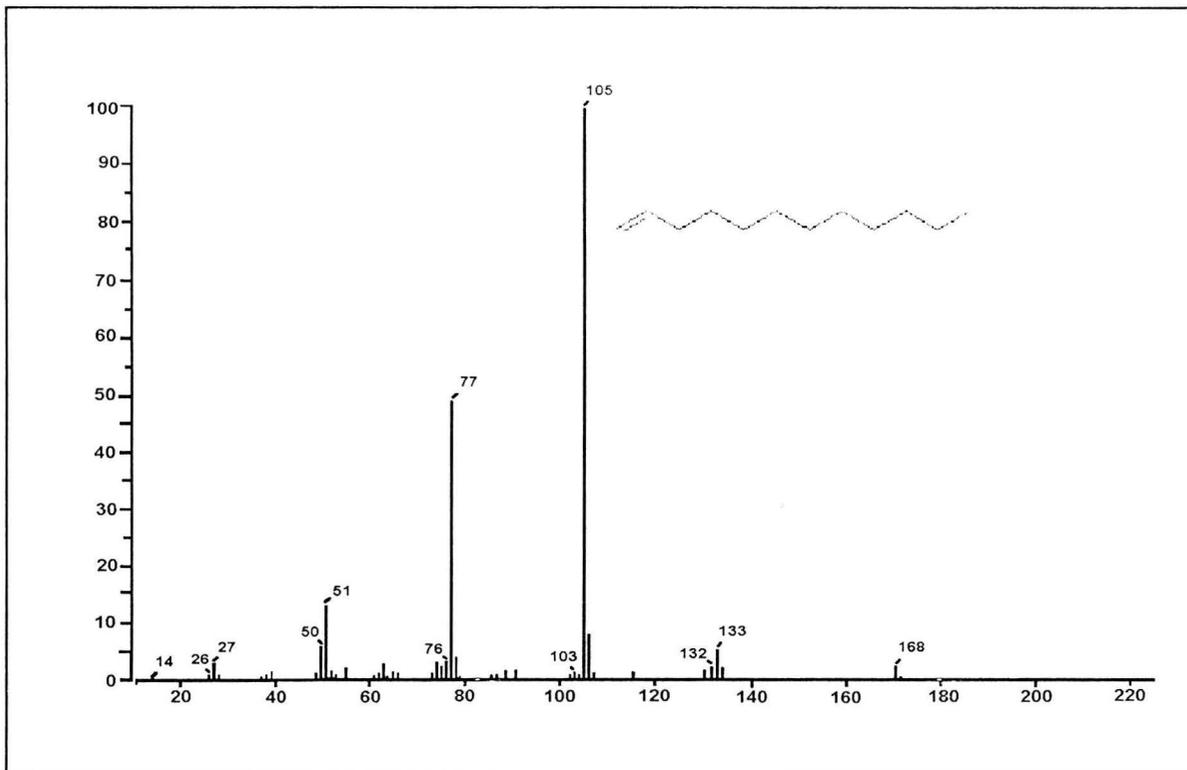
Espectro 1 (CG-EM) 1-Noneno



Espectro 2 (CG-EM) 1-Deceno



Espectro 3 (CG-EM) 1-Undeceno



Espectro 4 (CG-EM) 1-Dodeceno