



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

**“REACCIÓN DE DIELS-ALDER PROMOVIDA CON UN  
ORGANOCATALIZADOR DERIVADO DE HALOISITA”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**QUÍMICA**

PRESENTA

KARLA CITLALLI HERNÁNDEZ CRUZ

ASESORAS: DRA. YOLANDA MARINA VARGAS RODRÍGUEZ

Q.F.B GUADALUPE IVETTH VARGAS RODRÍGUEZ

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO 2014



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES**

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

M. en C. JORGE ALFREDO CUELLAR ORDAZ  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN  
PRESENTE

ATN: L.A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ  
Jefa del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos a comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

**Reacción de Diels-Alder, promovida con un organocatalizador derivado de haloisita**

Que presenta la pasante: Karla Citlalli Hernández Cruz  
Con número de cuenta: 408009425 para obtener el Título de: Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"  
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 15 de enero de 2014.

**PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO**

	NOMBRE	FIRMA
<b>PRESIDENTE</b>	Dra. Yolanda Marina Vargas Rodriguez	
<b>VOCAL</b>	Dr. José Guillermo Penieres Carrillo	
<b>SECRETARIO</b>	Dr. José Luis Arias Téllez	
<b>1er. SUPLENTE</b>	Dr. Gabriel Arturo Arroyo Razo	
<b>2do. SUPLENTE</b>	M.C. María del Rosario Rodriguez Hidalgo	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

HHA/iac

## Agradecimientos

Este trabajo de tesis se desarrolló en el Laboratorio 11 (Nanomateriales y Catálisis) de la Unidad de Investigación Multidisciplinaria de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Esta investigación fue realizada con fondos del proyecto DGAPA-UNAM **PAPIIT IT103912-3**

Se agradece a:

- ♠ Dr. Antonio Gómez Cortés del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México, por el estudio de adsorción-desorción de nitrógeno
- ♠ M. en C. Sofía González Gallardo de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la Universidad Nacional Autónoma de México, por el estudio a través del Microscopio Electrónico de Transmisión.
- ♠ Dr. Marvin Soriano-Ursúa y Dr. Miguel Ángel Venegas de la Cerda, de la Escuela Superior de Medicina del Instituto Politécnico Nacional, por el estudio a través del Microscopio de Fuerza Atómica.
- ♠ Raymundo Garduño Monroy por su apoyo técnico.

- ✚ A la VIDA, por permitirme un espacio de tiempo, en el que confié yo pudiera llegar a ser un individuo capaz de enfrentar los retos que me destinara... y VIVIR.
- ✚ A mis padres (Martha y Javier), que pacientemente me educaron y me mostraron el método para lograr lo que me proponga, basado en el esfuerzo personal y especialmente por su amor, que ha hecho mi vida única. Mom, gracias por todo tu esfuerzo y tu compañía.
- ✚ A mi tía Emma, por compartir todo este tiempo a mi lado y alentarme a continuar a pesar de que el panorama se vea difícil.
- ✚ A mi tío Felipe, quien con su ejemplo me ha enseñado a buscar siempre las mejores soluciones a los problemas y a ser paciente en la vida.
- ✚ A mis profesores y profesoras de primaria, de quienes guardo muchos buenos recuerdos y de quienes obtuve la sapiencia básica que me ha sido útil hasta hoy.
- ✚ A la doctora Marina Vargas por dejarme pertenecer a su laboratorio y evitar que abandonara este trabajo en más de una ocasión.
- ✚ A mis profesores universitarios que me alentaron a continuar y que confiaron en mí (M. Rubén, Dr. Arias)... a

todos con los que alguna vez me encontré dentro de un aula,  
gracias.

✚ A mis amigos, Raúl, Adriana, Anabel, Martha, Anabel, Catalina, Stephanie, Anayelí y María Eugenia, a quienes conocí en el trayecto de mi vida escolar y que han contribuido con sus palabras, su compañía y su apoyo no sólo a formarme dentro de un aula, sino a ser mejor persona. GRACIAS POR SU AMISTAD y por hacer menos gris la fachada de la escuela.

✚ A toda mi familia que me ha apoyado.

✚ A todas aquellas personas que he conocido en el transcurso del camino hasta el día de hoy, porque todas han hecho muy agradable mi vida.

Simplymente:

**GRACIAS**

# Índice

<b>Índice</b> .....	<b>I</b>
<b>Glosario</b> .....	<b>III</b>
<b>Índice de Figuras</b> .....	<b>V</b>
<b>Índice de Tablas</b> .....	<b>VII</b>
<b>Introducción</b> .....	<b>VIII</b>
<b>Objetivo General</b> .....	<b>X</b>
<b>Objetivos particulares</b> .....	<b>X</b>
<b>Hipótesis</b> .....	<b>XI</b>
<b>Capítulo I</b> .....	<b>1</b>
1. Generalidades.....	1
1.1. Adición 1,4 a dienos.....	1
1.2. Reacción de Diels-Alder.....	4
1.3. Arcillas.....	17
1.4. <i>Energía de activación</i> .....	25
1.5. Catálisis .....	33
<b>Capítulo II</b> .....	<b>40</b>
2. Caracterización.....	40
2.1. Adsorción-desorción de nitrógeno.....	40
2.2. Difracción de rayos X.....	44
2.3. Microscopía de Fuerza Atómica.....	45
2.4. Microscopía Electrónica de Barrido.....	46
2.5. Microscopía Electrónica de Transmisión.....	48
2.6. Resonancia Magnética Nuclear de protón.....	49
2.7. Cromatografía de gases.....	50
<b>Capítulo III</b> .....	<b>53</b>
3. Materiales y Métodos .....	53
3.1. Preparación del catalizador.....	53
3.2. Caracterización del catalizador.....	54
3.3. Evaluación del catalizador.....	57
3.4. Cinética de reacción.....	60
<b>Capítulo IV</b> .....	<b>62</b>

4. Resultados y Discusión. ....	62
4.1. Preparación y caracterización del catalizador. ....	62
4.2. Evaluación del catalizador. ....	72
4.3. Cinética de reacción ....	73
<b>Conclusiones.....</b>	<b>81</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>82</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>86</b>
<b>Anexo 1. Hojas de seguridad. ....</b>	<b>87</b>
<b>Anexo 2. Análisis por adsorción y desorción de nitrógeno: método BJH. ...</b>	<b>94</b>
<b>Anexo 3. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de protón.....</b>	<b>99</b>



## Glosario.

$\lambda$	Longitud de onda
$\mu\text{m}$	Micrómetro
Å	Armstrong
A	Constante de la ecuación de Arrhenius
$A_0$	Concentración inicial
$A_{\text{BET}}$	Área superficial específica de BET
AIPEA	“Asociación internacional para el estudio de arcillas”, por sus siglas en francés, Association International Pour l’Estude des Argiles;
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joiner-Halenda
c	Constante de BET
ca	Cabeza
CG	Cromatógrafo de gases
co	Cola
$C_t$	Concentración al tiempo “t”
D	Diámetro de poro
DCM	Diclorometano
DRX	Difracción de rayos X
$E_a$	Energía de activación
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, por sus siglas en inglés International Union of Pure and Applied Chemistry
J	Joule
k	Constante de rapidez
K	Kelvin

MEB	Microscopía electrónica de barrido
MET	Microscopía electrónica de transmisión
MFA	Microscopía de fuerza atómica
MHz	Mega hertz
mL	Mililitro
n	Orden de reacción
NTH's	Nano tubos de Haloisita
R (-) CSA	Ácido R (-) alcanforsulfónico, (R(-) camphorsulfonic acid en inglés)
R (-) HCSA	Catalizador obtenido
R	Constante de los gases ideales
rpm	Revoluciones por minuto
x	Concentración a tiempo t
$\Delta G^\ddagger$	Energía de Gibbs de activación
$\Delta H^\ddagger$	Entalpía de activación
$\Delta S^\ddagger$	Entropía de activación
$\pi$	Enlace doble o pi
$\sigma$	Enlace sencillo o sigma

# Índice de Figuras

Figura 1.1. Ejemplos de sistemas conjugados. _____	1
Figura 1.2 Mecanismo de adición electrofílica a un dieno (1,3-butadieno). _____	2
Figura 1.3 Diferencias entre control cinético y termodinámico en una adición electrofílica a dienos y una representación de la diferencia de energía entre ambos procesos. _____	3
Figura 1.4 ejemplo de una reacción de Diels-Alder. _____	4
Figura 1.5 Mecanismo de la reacción de Diels-Alder. _____	5
Figura 1.6 Mecanismo propuesto para la reacción de Diels-Alder vía radicales. _____	6
Figura 1.7 Mecanismo iónico para la reacción de Diels-Alder. _____	6
Figura 1.8 Interacción de orbitales entre dieno y dienófilo. _____	7
Figura 1.9 Conformaciones de dienos, s-cis y s-trans. _____	8
Figura 1.10 Conformación s-trans, donde solo un par de orbitales se une. _____	8
Figura 1.11 Conformaciones s-trans son preferentes. _____	9
Figura 1.12 Ejemplos de dienos cíclicos cis- y trans- para la reacción de Diels-Alder. _____	10
Figura 1.13 El ciclopentadieno sufre reacción de Diels-Alder. _____	10
Figura 1.14 Reacción de Diels-Alder con dienos que contienen heteroátomos. _____	10
Figura 1.15 Orden de reactividad de algunos dienos. _____	11
Figura 1.16 Dienos con sustituyentes electroattractores. _____	11
Figura 1.17 Bencino como dienófilo. _____	12
Figura 1.18 Anhídrido maléico como dienófilo en la reacción de Diels-Alder. _____	12
Figura 1.19 Productos de un dieno y un dienófilo sustituidos. _____	12
Figura 1.20 Orientación de los reactivos en la reacción de Diels-Alder. _____	13
Figura 1.21 Reactivos en posiciones ca-co. _____	14
Figura 1.22 Estereoselectividad de la reacción de Diels-Alder. _____	14
Figura 1.23 Estereoespecificidad de dienófilos en cis y trans. _____	15
Figura 1.24 Reacción Diels-Alder intramolecular. _____	16
Figura 1.25 Reacción de Diels-Alder en la que se forma un heterociclo. _____	16
Figura 1.26 Partícula de arcilla con carga. _____	17
Figura 1.27 Diferentes granos de arcilla. _____	17
Figura 1.28 estructuras de una capa octaédrica (arriba) y tetraédrica (abajo) presentes en los materiales arcillosos. _____	19
Figura 1.29 Lámina TOT ó 2:1. ● Átomo de aluminio, magnesio, hierro, etc. ○ Átomo de oxígeno y/o grupo - OH. _____	20
Figura 1.30 Nanotubo de haloisita. _____	22
Figura 1.31 Estructura de la haloisita deshidratada. _____	23
Figura 1.32 Energía de activación de una reacción. _____	25
Figura 1.33 Energía para una reacción catalizada y una no catalizada. _____	34
Figura 1.34 Ácidos de Lewis. _____	35
Figura 1.35 Catalizador heterogéneo. _____	36
Figura 1.36 Etapas que sigue una reacción en superficie. _____	38
Figura 1.37 Estructura del ácido 1R (-) alcanforsulfónico. _____	39

Figura 2.1 Representación de los tipos de isoterma de adsorción. _____	42
Figura 2.2 Ejemplo de un patrón de difracción de rayos X. _____	45
Figura 2.3 Diagrama general de una sonda de barrido para microscopía. _____	46
Figura 2.4 Microscopio electrónico de barrido. _____	47
Figura 2.5 Microscopio electrónico de transmisión. _____	48
Figura 2.6 Diagrama básico de un espectrómetro. _____	49
Figura 2.7 Esquema de un cromatógrafo de gases. _____	52
Figura 3.1 Arcilla Natural. _____	54
Figura 3.2 Catalizador HR (-) CSA. _____	54
Figura 3.3 Sistema de reacción. _____	59
Figura 3.4 Cromatógrafo de gases en el que se monitoreó la reacción. _____	61
Figura 4.1 Catalizador R (-) HCSA. _____	62
Figura 4.2 Patrones de difracción de rayos X para NTH's y HR (-) CSA. _____	64
Figura 4.3 Distribución de tamaño de poro de ambas muestras. _____	65
Figura 4.4 Isoterma de adsorción de nitrógeno para NTH's y HR (-) CSA. _____	66
Figura 4.5 Fotografías de NTH's (A) y HR (-) CSA (B y C). _____	67
Figura 4.6 Acercamientos a 10 y 100 X de NTH's y HR (-) CSA. _____	68
Figura 4.7 Topografía de NTH's y HR (-) CSA revelada por MFA. _____	69
Figura 4.8 Bordos de una isla para NTH's y HR (-) CSA. _____	70
Figura 4.9 Medición de nanotubos para NTH's y HR (-) CSA. _____	71
Figura 4.10 Reacción catalizada con HR (-) CSA. _____	72
Figura 4.11 Espectro de RMN- <sup>1</sup> H del producto obtenido. _____	73
Figura 4.12 Cromatograma de seguimiento de reacción. _____	74
Figura 4.13 Cinética y órdenes de reacción a 25°C. Se presenta como reactante p-benzoquinona. _____	76
Figura 4.14 Cinética y órdenes de reacción a 30°C. Se presenta como reactante p-benzoquinona. _____	77
Figura 4.15 Cinética y órdenes de reacción a 35°C. Se presenta como reactante p-benzoquinona. _____	78
Figura 4.16 Gráfica para la obtención del valor de energía de activación Ea. _____	79

# Índice de Tablas

<i>Tabla 1.1 Clasificación de las arcillas según el arreglo de sus capas<sup>28</sup></i>	21
<i>Tabla 1.2 Representación de datos para una reacción de orden cero</i>	28
<i>Tabla 1.3 Representación de datos para una reacción de orden uno</i>	29
<i>Tabla 1.4 Representación de datos para una reacción de orden dos</i>	29
<i>Tabla 3.1 Material utilizado en la preparación del catalizador</i>	53
<i>Tabla 3.2 Condiciones de determinación de la adsorción y desorción de nitrógeno</i>	56
<i>Tabla 3.3 Material empleado en la reacción donde fue evaluada la actividad del catalizador</i>	58
<i>Tabla 3.4. Datos comparativos entre las cinéticas obtenidas a distintas temperaturas</i>	60
<i>Tabla 3.5 Material utilizado para realizar el estudio cinético de la reacción entre p-benzoquinona y 1,3-ciclohexadieno</i>	60
<i>Tabla 4.1 Tratamiento de datos obtenidos a partir de Peak 3.52 para la reacción a 25°C</i>	74
<i>Tabla 4.2. Determinación de orden de reacción (Reacción a 25°C)</i>	75
<i>Tabla 4.3 Parámetros de activación a diferentes temperaturas</i>	80

# Introducción

La reacción de Diels-Alder es muy utilizada en síntesis orgánica para la formación de anillos de seis miembros, debido a su gran versatilidad, por la preferencia de grupos funcionales presentes en el dieno y el dienófilo, es también uno de los procedimientos más empleados en la síntesis de moléculas con interés biológico. En condiciones habituales de reacción (temperaturas entre los 200-290 °C y tiempo prolongado), las combinaciones de dienos y dienófilos con orbitales de similar energía se convierten en los aductos de Diels-Alder correspondientes, sin embargo, estas condiciones pueden considerarse drásticas por lo que existe la posibilidad de generar productos secundarios e incluso reacciones tipo retro-Diels-Alder. Esto ha creado la necesidad de promover la formación de aductos bajo condiciones suaves, sin excluir la importancia de incrementar la rapidez de esta reacción. Recientemente la reacción de Diels-Alder ha sido promovida por catálisis homogénea, mediante el uso de organocatalizadores tales como organofosfatos, organotungstenos y complejos de tierras raras. Cabe mencionar que estos organocatalizadores presentan la desventaja de no ser recuperables, por lo que se han generado procesos más eficientes y prácticos utilizando organocatalizadores soportados por unión covalente sobre matrices insolubles, cuya principal característica es que son fácilmente recuperables y reutilizables. A pesar de lo anterior, estos catalizadores sólidos presentan las siguientes desventajas: incluyen múltiples pasos preparativos y sufren una desactivación hacia la catálisis inherente debido a las modificaciones que padecen en el anclaje de los organocatalizadores a los soportes sólidos.

Para resolver el problema anterior, se presenta una estrategia que involucra la inmovilización de organocatalizadores soportados sobre sólidos utilizando el método de intercambio iónico. Este método permite una preparación simple y una fácil separación de la mezcla de reacción, lo cual permite la recuperación y reutilización del catalizador sólido. En esta metodología se han utilizado soportes sólidos: sílica, MCM-48, montmorillonita, zeolita, y MCM-41, entre otros.

Un mineral arcilloso de interés para ser utilizado como soporte sólido es la haloisita, que es extraído de depósitos minerales, químicamente similar al caolín,

con fórmula general  $\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{Si}_2\text{O}_5)$ , que tiene una estructura tubular hueca. El tamaño de las partículas de haloisita varían entre 1-15  $\mu\text{m}$  de largo y tiene un diámetro interior de 10 - 150 nm en función de los depósitos de extracción. Las propiedades de la superficie externa de los nanotubos de haloisita (NTH's) son similares a las propiedades de  $\text{SiO}_2$ , mientras que las propiedades del cilindro interior podrían estar asociadas con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Los NTH's son capaces de atrapar una gama de agentes activos en la superficie interior o en la superficie interlaminar en el aluminosilicato de capas múltiples.

En este trabajo se investiga la inmovilización del ácido R (-) alcanforsulfónico (R (-) CSA) sobre NTH's y la evaluación de su actividad catalítica en la reacción de Diels-Alder entre *p*-benzoquinona y 1,3-ciclohexadieno. El catalizador fue analizado por difracción de rayos X (DRX) en polvo, microscopía electrónica de transmisión (MET), microscopía de fuerza atómica (MFA) y adsorción-desorción de nitrógeno. Se observa un incremento en el área superficial específica ABET de 34.49 a 45.27  $\text{m}^2/\text{g}$ . En la difracción de rayos X (DRX) del catalizador, no se observa un cambio en la estructura de la arcilla, después del tratamiento se identifican dos fases, una correspondiente a la haloisita y una más para el silicato de aluminio  $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ , que muestra una desaluminación del material. La superficie de NTH's, se ve definida, con bordes suaves y perfecta forma de cilindro, para el caso de HR (-) CSA, se notan los bordes de los nanotubos desgastados, se apilan en forma paralela unos juntos a otros y en ellos se marca una línea que representa la posibilidad de la adsorción del ácido alcanforsulfónico en la estructura de NTH's.

La actividad catalítica del organocatalizador evaluada en la reacción de Diels-Alder, empleando *p*-benzoquinona y 1,3-ciclohexadieno, generó exclusivamente como producto al triciclo [4.4.0.2<sup>2,5</sup>] dodeca-3,10-dien-9,12-diona. La identificación del producto se realizó por resonancia magnética nuclear de protón ( $\text{RMN-H}^1$ ). El estudio cinético se efectuó por cromatografía de gases, obteniéndose un orden de reacción global de dos; adicionalmente, se determinaron los parámetros de activación. El catalizador se recuperó por filtración y se reutilizó tres veces, mostrando que no disminuye significativamente su actividad catalítica.

## Objetivo General

Sintetizar un organocatalizador a partir de ácido R (-) alcanforsulfónico y nanotubos de haloisita para promover la reacción de Diels-Alder entre *p*-benzoquinona y 1,3-ciclohexadieno.

## Objetivos particulares

- ✓ Sintetizar un organocatalizador a partir de nanotubos de haloisita y ácido R (-) alcanforsulfónico.
- ✓ Caracterizar al catalizador preparado a través de las técnicas analíticas de: difracción de rayos X (DRX), Adsorción desorción de nitrógeno, microscopía electrónica de transmisión (MET), microscopía de fuerza atómica (MFA) y microscopía electrónica de barrido (MEB).
- ✓ Evaluar la actividad catalítica del material preparado en la reacción de Diels-Alder entre *p*-benzoquinona y 1,3-ciclohexadieno.
- ✓ Identificar el aducto obtenido de la reacción por resonancia magnética nuclear de protón (RMN- $H^1$ )
- ✓ Realizar un estudio cinético de la reacción de Diels-Alder utilizando como método de cuantificación de avance de reacción a la cromatografía de gases (CG).
- ✓ Determinar los parámetros de activación: energía ( $E_a$ ), energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\ddagger$ ), entalpía ( $\Delta H^\ddagger$ ) y entropía ( $\Delta S^\ddagger$ ).



## Hipótesis

La utilización de la catálisis heterogénea en una amplia gama de reacciones orgánicas ha motivado el empleo de catalizadores obtenidos a partir de materiales arcillosos, por lo que, cuando se hace un tratamiento con ácido R (-) alcanforsulfónico a nanotubos de haloisita, se genera un catalizador capaz de promover una reacción de Diels-Alder en condiciones suaves de reacción y con estereoquímica controlada entre *p*-benzoquinona y 1,3-ciclohexadieno generando un solo aducto.

# Capítulo I

## 1. Generalidades.

Este capítulo trata de los aspectos teóricos básicos sobre la reacción de Diels-Alder, su catálisis, la catálisis heterogénea y las arcillas (específicamente halosita) como soportes para generar organocatalizadores. Además se incluye el método para un estudio cinético y la determinación del orden que sigue la reacción.

### 1.1. Adición 1,4 a dienos.

Un sistema conjugado se define como aquel que contiene enlaces múltiples alternados con enlaces sencillos. Dentro de un sistema conjugado (*Figura 1.1*), los orbitales  $p$  de los enlaces  $\pi$  interactúan fácilmente por lo que sus electrones pueden deslocalizarse por el sistema.<sup>1</sup> Los dienos conjugados experimentan reacciones características, una de ellas es la adición 1,4 de electrófilos.

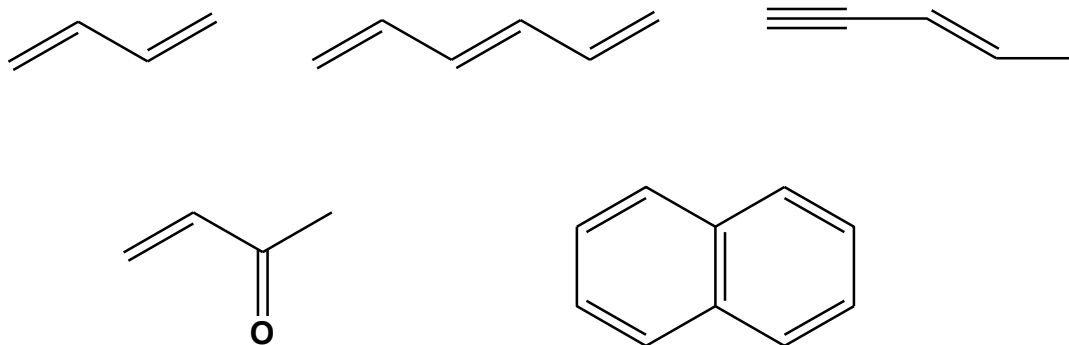


Figura 1.1. Ejemplos de sistemas conjugados.

Cuando un dieno conjugado se encuentra en presencia de un electrófilo éste tiende a adicionarse al dieno dando como productos uno de adición en posición 1,2 y otro en posición 1,4 (*Figura 1.2*).

El mecanismo que describe este comportamiento presenta la formación de un carbocatión alílico en el intermediario de reacción el cual es más estable que otros carbocationes<sup>2</sup>; el carbocatión alílico formado se estabiliza por resonancia permitiendo la formación de ambos productos en cantidades variables dependiendo de las condiciones de la reacción<sup>3</sup>.

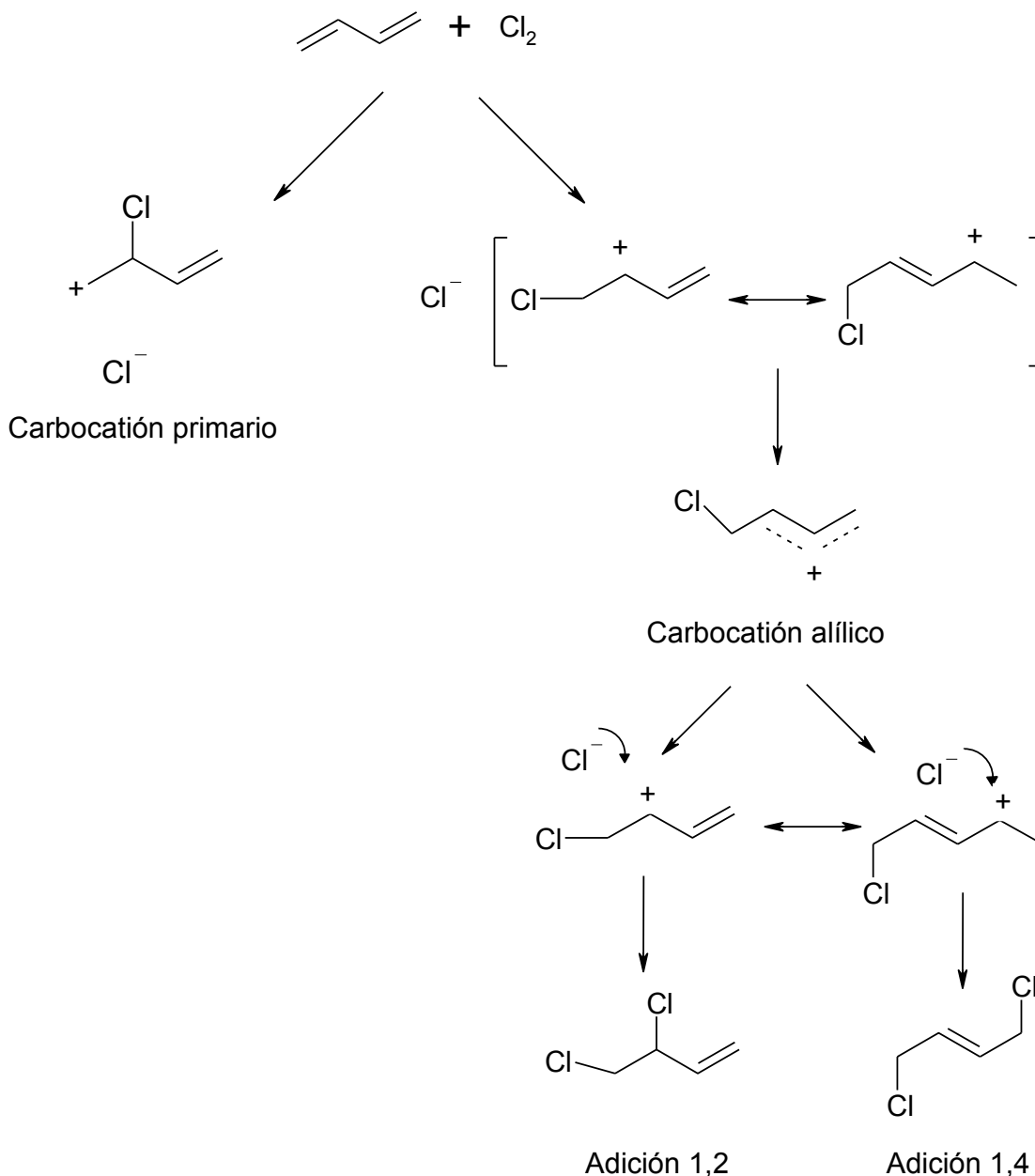
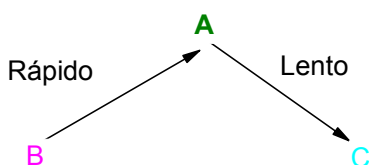


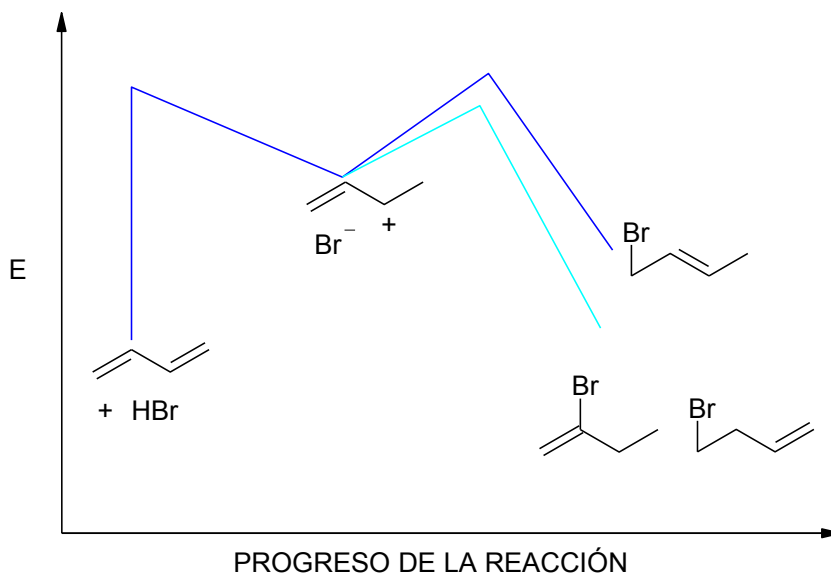
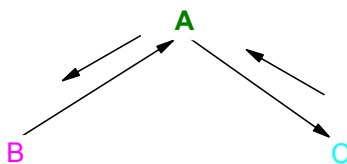
Figura 1.2 Mecanismo de adición electrofílica a un dieno (1,3-butadieno).

El producto de adición 1,2 se forma de manera rápida a bajas temperaturas, por lo que es el intermediario cinético y el producto de adición 1,4 se forma a temperaturas por encima de la temperatura ambiente, es decir es el producto termodinámico (*Figura 1.3*), este es el producto más estable y el producto de adición 1,2 tiende a convertirse en el 1,4 cuando se busca el equilibrio<sup>1</sup>.

I. - Control cinético. Temperatura baja. Reacción irreversible.



II. - Control termodinámico. Temperatura más alta. Reacción reversible.

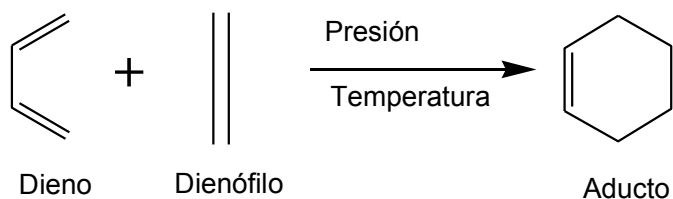


**Figura 1.3** Diferencias entre control cinético y termodinámico en una adición electrofílica a dienos y una representación de la diferencia de energía entre ambos procesos.

La cicloadición de Diels-Alder, es otra de las reacciones características de los dienos conjugados, en donde sufren una adición 1,4 al reaccionar con compuestos que contienen enlaces múltiples y grupos atrayentes de electrones (pobres en densidad electrónica o dienófilos), en un solo paso a través de un estado de transición cíclico.

## 1.2. Reacción de Diels-Alder.

La reacción de Diels-Alder consiste en combinar un **dieno** conjugado (alqueno con dobles enlaces alternados) con un **dienófilo** (alqueno o alquino con enlaces aislados o que contengan grupos atrayentes de electrones como el grupo carbonilo), bajo condiciones de presión y temperaturas moderadas (*Figura 1.4*), que llevan a generar como producto un compuesto de estructura cíclica denominado aducto.



**Figura 1.4** ejemplo de una reacción de Diels-Alder.

La reacción implica la formación simultánea de dos nuevos enlaces carbono-carbono, debido a la formación de una estructura cíclica, así como a la participación de cuatro electrones  $\pi$  por parte del dieno y dos electrones  $\pi$  provenientes del dienófilo, ésta es clasificada también como una reacción de cicloadición [4+2].

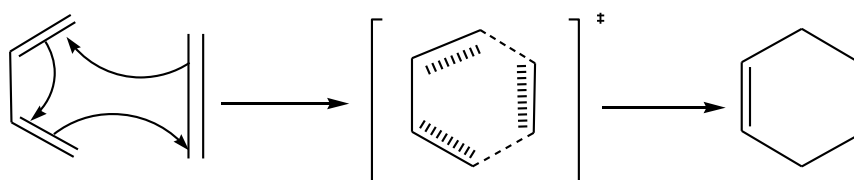
Esta reacción tiene una marcada importancia en síntesis orgánica debido a que es uno de los primeros y más estudiados procedimientos experimentales que permite la generación de estructuras cíclicas a partir de compuestos de cadena abierta, aunado esto a la gran variedad de sustratos que pueden emplearse en ella; como consecuencia, una gran variedad de productos pueden ser obtenidos a través de esta metodología experimental.

Estas características fueron estudiadas por Otto Diels y Kurt Alder, quienes gracias a estas investigaciones recibieron el premio Nobel de química en 1950<sup>3,4</sup>.

### ***1.1.1. Mecanismo de la reacción de Diels-Alder.***

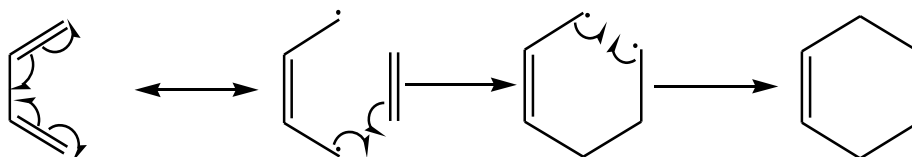
Propiamente la reacción de Diels-Alder<sup>5</sup> presenta tres tipos de mecanismo de reacción:

- 1) Concertado. Este proceso se realiza en un solo paso que involucra la participación de un estado de transición cíclico de seis miembros (*Figura 1.5*), en el que ocurre una redistribución simultánea de los electrones  $\pi$  de ambos reactivos, dieno y dienófilo.



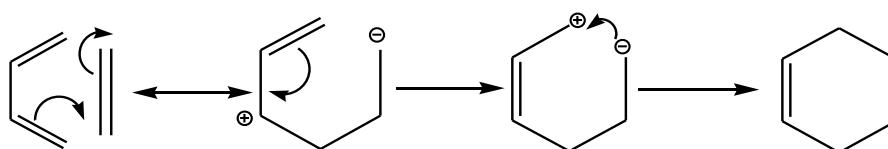
**Figura 1.5 Mecanismo de la reacción de Diels-Alder.**

- 2) Radical. El dieno produce un intermediario dirradical que interacciona con el dienófilo para producir nuevamente una especie dirradical que de manera inmediata se cicla dando lugar al aducto correspondiente. Este mecanismo presenta la formación de intermediarios y sucede en más de una etapa (*Figura 1.6*).



**Figura 1.6 Mecanismo propuesto para la reacción de Diels-Alder vía radicales.**

- 3) Iónico. En este caso, (*Figura 1.7*) se forma un intermediario que ataca al dienófilo, formando un primer enlace carbono-carbono, esta etapa culmina en la formación de otro intermediario conocido como di-ion o zwitterionico (catión-anión) que finaliza en formar el segundo enlace carbono-carbono y da lugar al aducto.

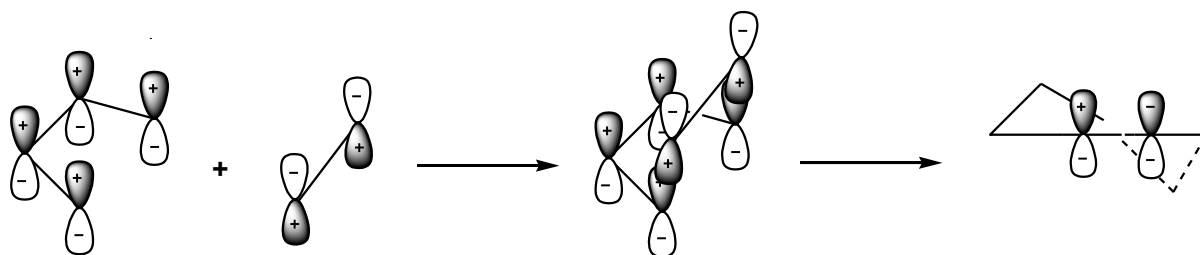


**Figura 1.7 Mecanismo iónico para la reacción de Diels-Alder.**

El mecanismo de esta reacción ha sido estudiado de manera abundante y muchos de los resultados experimentales sugieren que el mecanismo a través del cual ocurre la Diels-Alder es un proceso concertado<sup>6</sup> sin embargo, la posibilidad de que se lleva a cabo por cualquiera de los otros dos mecanismos<sup>7, 8</sup> mencionados, es tangible.

Se apoya la propuesta del mecanismo concertado al observarse que la reacción mantiene estereoespecificidad tanto del dieno como del dienófilo, si se llevara a cabo por formación de radicales, estos no presentan la capacidad de conservar la configuración de los reactantes, por lo que no conservan la estereoespecificidad. Por otro lado, la rapidez de esta reacción no depende de la naturaleza del disolvente, en tal caso, el mecanismo iónico aceleraría la rapidez en presencia de medios polares, por tanto que se descarta este mecanismo debido a la nula participación de disolventes polares.

Durante el mecanismo concertado de la reacción, el estado de transición debe poseer una geometría espacial que permita el traslape de los orbitales  $p$  en los extremos del dieno y del dienófilo (*Figura 1.8*), esto para que puedan redistribuirse en forma simultánea los pares de electrones participantes, es de esta manera que se conduce a la formación simultánea de los dos nuevos enlaces carbono-carbono dando lugar a la estructura cíclica.



**Figura 1.8 Interacción de orbitales entre dieno y dienófilo.**

Así es como se explica por qué algunos isómeros favorecen más la reacción con respecto a otros y se puede predecir la estereoquímica de los aductos que se producen.

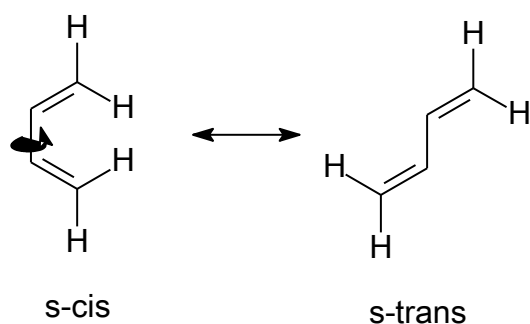
### ***1.1.2. Sustratos de la reacción Diels-Alder.***

Como ya se ha mencionado, la reacción de Diels-Alder se lleva a cabo entre un dieno conjugado y un dienófilo:

Un dieno conjugado, es un compuesto que presenta en su estructura dos dobles enlaces conjugados, es decir estos enlaces, están encuentran separados entre sí por tan solo un enlace sencillo, por lo que el dieno es rico en densidad electrónica. Dienos sencillos como el 1,3-butadieno, son lo suficientemente ricos en densidad electrónica para ser dienos efectivos en esta reacción. Si además de esto, los dienos poseen sustituyentes donadores de densidad electrónica como grupos alquilo o alcoxilo, se puede ver incrementada la reactividad del dieno.



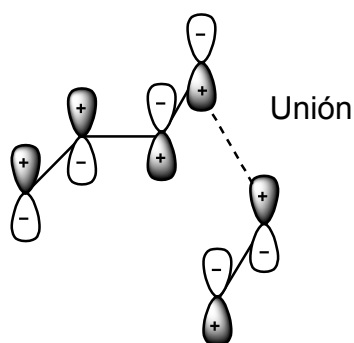
La posición preferente de estos sustituyentes es en 2 ó 3, si están en 1 ó 4, el dieno no es reactivo<sup>9</sup>. Los dienos dan origen a dos posibles conformaciones con respecto a la rotación del enlace sencillo que se encuentra en medio de los dobles enlaces conjugados. La conformación que contiene los dos dobles enlaces por el mismo lado con respecto al enlace sencillo, se conoce como *s-cis*, el caso opuesto recibe el nombre de *s-trans* (Figura 1.9).



**Figura 1.9** Conformaciones de dienos, *s-cis* y *s-trans*.

Todos estos conforméromos se encuentran en equilibrio dentro del sistema de reacción y la energía que presentan las conformaciones *s-cis*, son mayores que las *s-trans*, por ejemplo el 1,3-butadieno posee una energía de 2.3 Kcal/mol menor que la conformación *s-cis*.

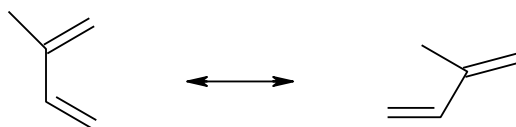
Es por ello que la conformación preferida que permite llevar a cabo de manera exitosa la reacción de Diels-Alder es la *s-cis*, ya que permite la interacción de los orbitales p de los extremos del dieno lo que favorece el traslape con los orbitales del dienófilo (Figura 1.10).



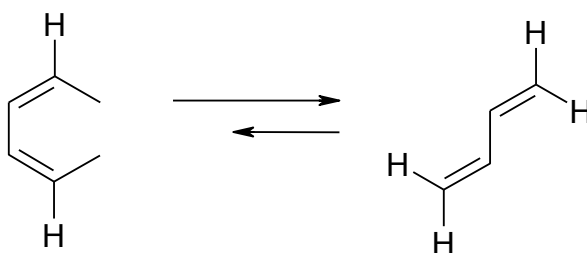
**Figura 1.10** Conformación *s-trans*, donde solo un par de orbitales se une.

Para el caso de sistemas con sustitución en 2 ó 3, como el 1,3-butadieno, las diferencias de energía, entre estas dos conformaciones es mínima, de tal manera que el equilibrio se desplaza hacia la conformación *s-cis* a medida que esta reacciona para formar el aducto.

Cuando el dieno contiene los sustituyentes en posiciones 1 ó 4, se produce un efecto estérico que eleva la energía de la conformación *s-cis*, promoviendo el desplazamiento del equilibrio hacia la conformación *s-trans* y entonces la reacción de Diels-Alder no se efectúa (Figura 1.11).



En este caso no existe una conformación preferente



Conformación preferida

**Figura 1.11 Conformaciones *s-trans* son preferentes.**

Los dienos conjugados también pueden ser cíclicos, que suelen ser más reactivos que los de cadena abierta, se debe esta característica a que este tipo de dienos se encuentran en conformación *s-cis*, pues el sistema es rígido y no existe la rotación de enlaces y las conformaciones *s-cis* o *s-trans*, no pueden convertirse entre sí, lo que da lugar a compuestos *s-trans* completamente inactivos o *s-cis* bastante reactivos frente a la reacción de Diels-Alder, a continuación se exponen algunos ejemplos (figura 1.12).

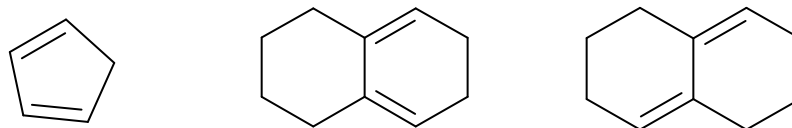


Figura 1.12 Ejemplos de dienos cíclicos *cis*- y *trans*- para la reacción de Diels-Alder.

Cabe destacar el comportamiento de un dieno cíclico bastante conocido, el ciclopentadieno, el cual dimeriza a temperatura ambiente formando así un producto bicíclico (Figura 1.13), en este caso se observa que una molécula puede actuar como dieno y otra como dienófilo.

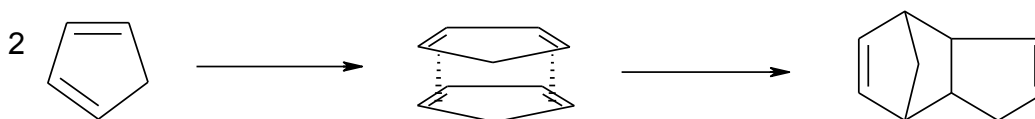


Figura 1.13 El ciclopentadieno sufre reacción de Diels-Alder.

Algunos compuestos aromáticos también pueden comportarse como dienos, tal es el caso de furano y de antraceno<sup>10</sup> compuestos con los que puede efectuarse la reacción (Figura 1.14).

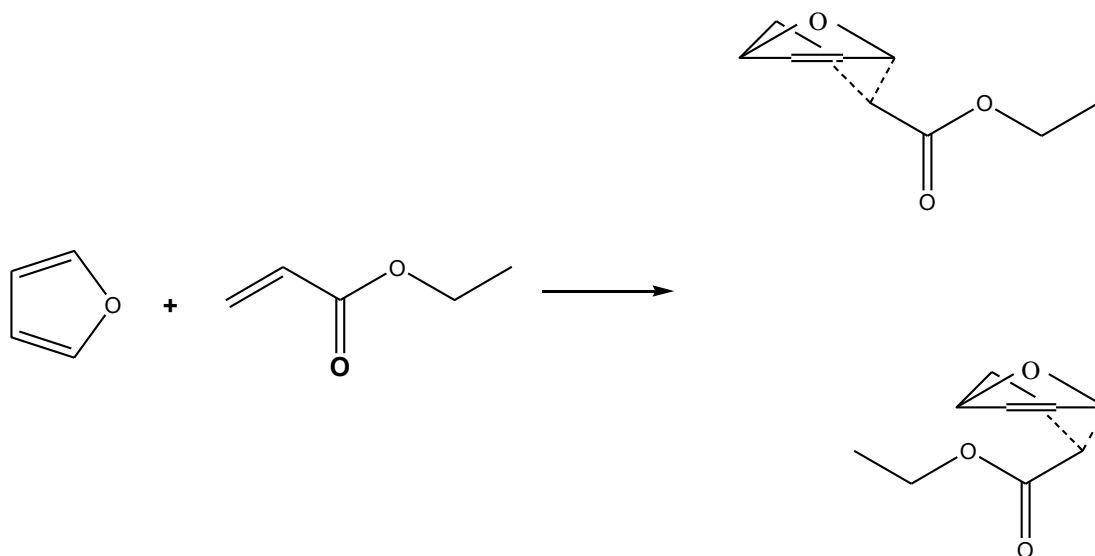
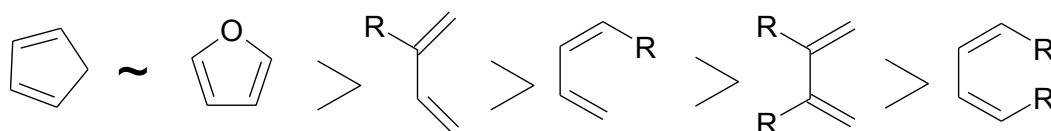


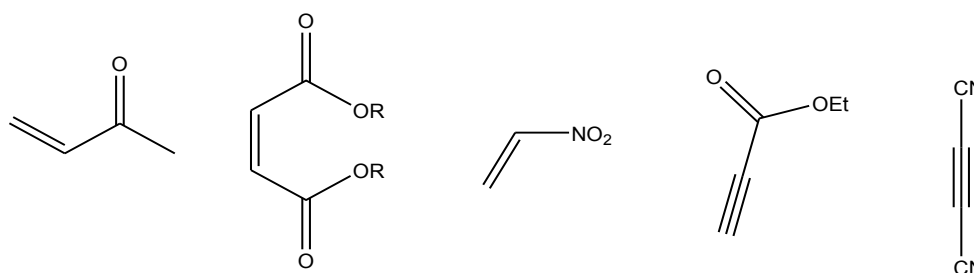
Figura 1.14 Reacción de Diels-Alder con dienos que contienen heteroátomos.

En el caso contrario el benceno, el fenantreno y el naftaleno son compuestos completamente inertes a la reacción. Sin embargo, compuestos bencénicos unidos en cadena, al menos tres, presentan una buena reactividad. Se puede decir entonces que un orden de reactividad para compuestos aromáticos sería como lo muestra la Figura 1.15.



**Figura 1.15 Orden de reactividad de algunos dienos.**

El otro reactivo es el dienófilo, que se define como un sistema con baja de densidad electrónica que tiende a reaccionar con un dieno. Este es un compuesto que muestra cierta atracción por los electrones que posee el dieno, por ello tiene un comportamiento electrofílico dentro de esta reacción. Compuestos como eteno y etino, suelen ser malos dienófilos mostrando una baja reactividad. Se favorece la reactividad de los dienófilos con la presencia de ciertos grupos como CHO, COR<sup>11</sup>, COOH, COOR, CN<sup>12</sup>, NO<sub>2</sub><sup>13</sup>, que son electroattractores (*Figura 1.16*), es decir, retiran densidad electrónica del enlace que va a reaccionar. En la siguiente Figura se muestran algunos ejemplos.



**Figura 1.16 Dienos con sustituyentes electroattractores.**

El bencino<sup>14</sup> a pesar de ser una molécula inestable, se comporta como dienófilo y es susceptible de reaccionar ante la presencia de un dieno (*Figura 1.17*).

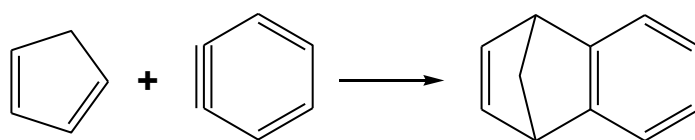


Figura 1.17 Bencino como dienófilo.

Otros dienófilos que pueden efectuar la reacción de Diels-Alder, son el anhídrido<sup>15</sup> maléico y las quinonas<sup>16</sup> (Figura 1.18).

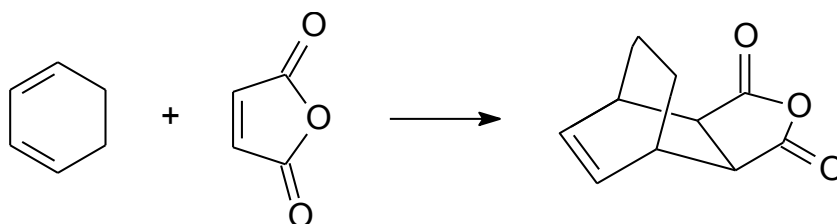


Figura 1.18 Anhídrido maléico como dienófilo en la reacción de Diels-Alder.

### 1.1.3. Estereoselectividad.

Al emplear compuestos sustituidos en las reacciones, existe la formación de productos con sustitución 1,3 y 1,4, de esta mezcla se obtiene con mayor rendimiento la adición 1,4, se muestra un ejemplo en la Figura 1.19.

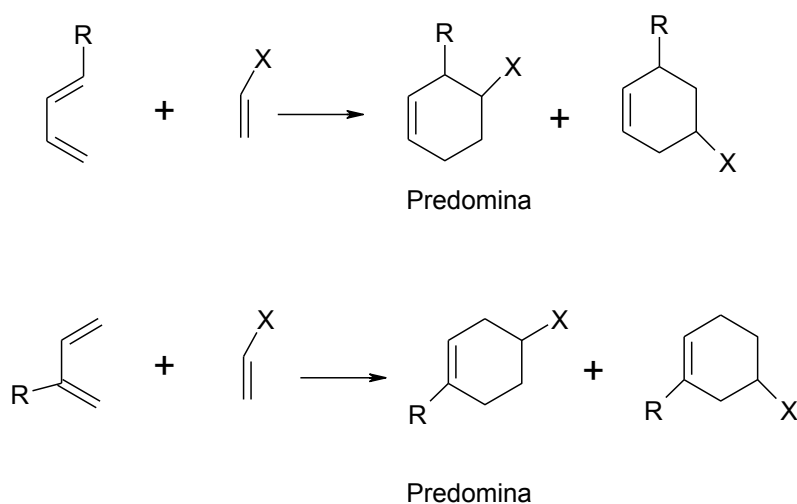
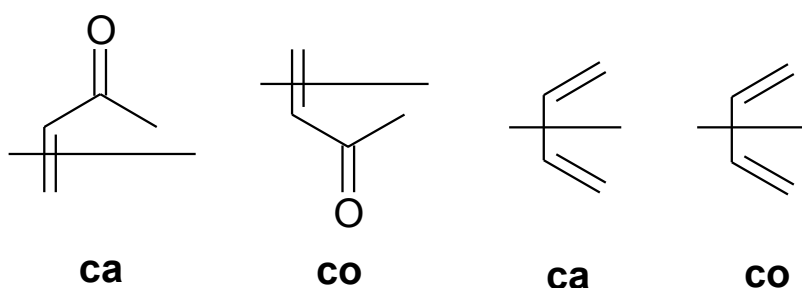


Figura 1.19 Productos de un dieno y un dienófilo sustituidos.

La orientación que presentan los reactivos al momento de interactuar para formar el estado de transición, influye en la formación de los productos en 1,3 ó 1,4 (*Figura 1.20*).

Las orientaciones ca (cabeza) y co (cola), corresponden a las disposiciones espaciales que muestran los reactivos con respecto a un plano imaginario que cruza de manera perpendicular el doble enlace del dieno y al enlace sencillo del dienófilo,

Si el sustituyente se encuentra ubicado en la parte superior la orientación es ca y si se encuentra localizado en la parte inferior la orientación es co<sup>17</sup>. La orientación de menor energía es la ca-co, es más estable y conduce al aducto 1,4 disustituido.



**Figura 1.20 Orientación de los reactivos en la reacción de Diels-Alder.**

La interacción de los reactantes con orientación ca-ca o co-co conducen a un estado de transición de mayor energía, debido al efecto estérico que se presenta, lo que no ocurre si la orientación es ca-co o co-ca (*Figura 1.21*), cuando los grupos de mayor volumen se encuentran opuestos entre sí.



### 1.1.4. Estereoespecificidad.

La reacción de Diels-Alder es estereoespecífica con respecto a la isomería geométrica que muestra el alqueno (dienófilo) empleado en la reacción<sup>19</sup>.

El producto de la reacción de Diels-Alder mantiene la estereoquímica del dienófilo (*Figura 1.23*); si se utiliza con un dienófilo *trans*-, se produce un aducto cíclico sustituido en *trans*- y si se parte de un dienófilo *cis*-, se obtiene un aducto cíclico sustituido en posición *cis*-, lo que simplifica la obtención de un producto determinado, como se observa en la *Figura 1.23*.

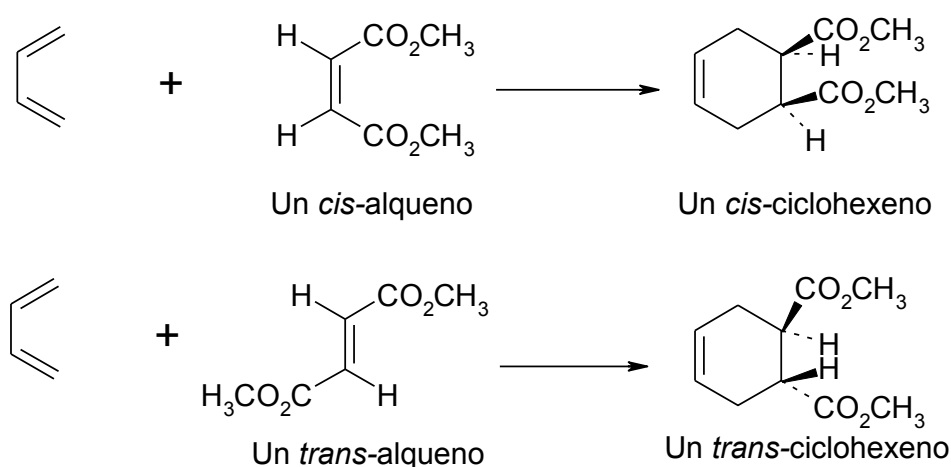


Figura 1.23 Estereoespecificidad de dienófilos en *cis* y *trans*.

### 1.1.5. Diels-Alder Intramolecular.

Normalmente esta reacción se lleva a cabo de manera intermolecular, la cual es bastante conocida como método útil en la preparación de compuestos mono y policíclicos<sup>20</sup>. Sin embargo en la literatura se reporta la realización de variaciones tales como reacciones Diels-Alder intramolecular. Una molécula que en su estructura contenga enlaces conjugados y aislados, en la posición conveniente, puede realizar una reacción de Diels-Alder intramolecular. Coelho y Blanco<sup>21</sup> reportaron la cicloadición intramolecular asistida por dicloroetilaluminio en diclorometano, de un silantreno (*Figura 1.24*).



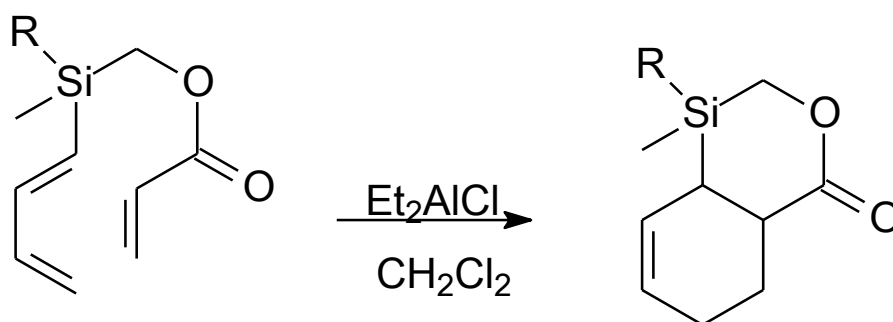


Figura 1.24 Reacción Diels-Alder intramolecular.

### 1.1.6. Reacciones hetero Diels-Alder.

Existe otra variante de la reacción, intermolecular donde son utilizados compuestos como furano y otros que presentan en su estructura átomos distintos al carbono. Esta es la reacción hetero Diels-Alder. Son empleados dienos y dienófilos que contienen heteroátomos en su estructura, de esta modificación se obtienen aductos heterocíclicos<sup>22</sup>. Los dienos que se utilizan como sustratos contienen unido al doble enlace grupos tales como:  $-\text{CN}$ ,  $-\text{C}=\text{NH}$ <sup>23</sup>,  $-\text{N}=\text{NH}$ ,  $-\text{N}=\text{O}$ <sup>24</sup> y compuestos carbonílicos tales como  $-\text{C}=\text{O}$ <sup>25</sup>. Dintzner et. Al<sup>26</sup>, reportaron la heteroreacción catalizada con la arcilla montmorillonita entre 2,3-dimetil-1,3-butadieno con varios benzaldehídos *orto/para* sustituidos (Figura 1.25).

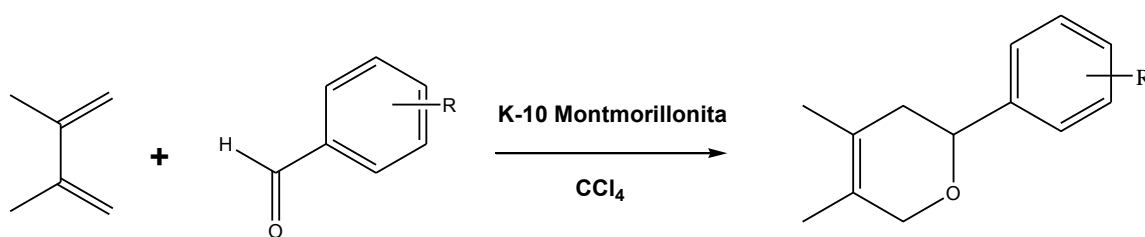


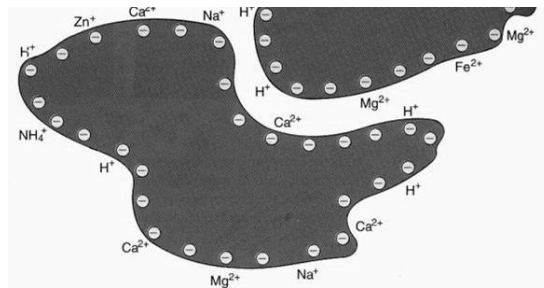
Figura 1.25 Reacción de Diels-Alder en la que se forma un heterociclo.

La reacción de Diels-Alder también se ha llevado a cabo empleando soportes sólidos<sup>27</sup>, zeolitas, alúmina, también han sido utilizados en combinación con agentes catalíticos<sup>28</sup> para promover esta reacción de cicloadición.

### 1.3. Arcillas.

La palabra arcilla proviene del latín “argilla” que a su vez deriva del griego “argos” o “argilos” que significa blanco. Resultado de la descomposición de rocas ígneas, es una sustancia mineral compuesta de sílice ( $\text{SiO}_2$ ), alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Principalmente compuesto de partículas finas y planas con una carga eléctrica en la superficie lo que las mantiene unidas entre sí<sup>29, 30</sup>.

No presenta una única forma definida que la caracterice y según su contenido de agua puede encontrarse como un sólido seco prácticamente polvoso, una masa pegajosa o un líquido fangoso (*Figura 1.26*).



**Figura 1.26** Partícula de arcilla con carga.

Las arcillas se encuentran de manera muy general clasificadas en *primarias*, las cuales se obtienen en el lugar de su formación, y *secundarias*, que son aquellas que por motivos geológicos han sido desplazadas de su lugar de origen. En el caso de las arcillas *primarias* presentan un grano grueso; en tanto que las arcillas *secundarias* suelen tener un grano fino por lo que son altamente plásticas (*Figura 1.27*) y son las preferidas para la elaboración de utensilios de cerámica<sup>31</sup>.



**Figura 1.27** Diferentes granos de arcilla.

Edafológicamente, la arcilla se refiere a un producto originado por la meteorización de las rocas, cuyas partículas tienen un tamaño inferior a las 2  $\mu$ , constituida principalmente por aluminosilicatos de origen secundario, componentes accesorios primarios, secundarios u orgánicos, en el que radican principalmente las propiedades fisicoquímicas del suelo<sup>30</sup>.

Considerando la composición de la arcilla, de acuerdo a la clase y cantidad de minerales, esta es una mezcla, pues no es una sustancia única sino una combinación heterogénea constituida por aluminosilicatos cristalinos o amorfos que conforman los materiales propios de la arcilla, y minerales no arcillosos como silicatos, óxidos, geles, etc.

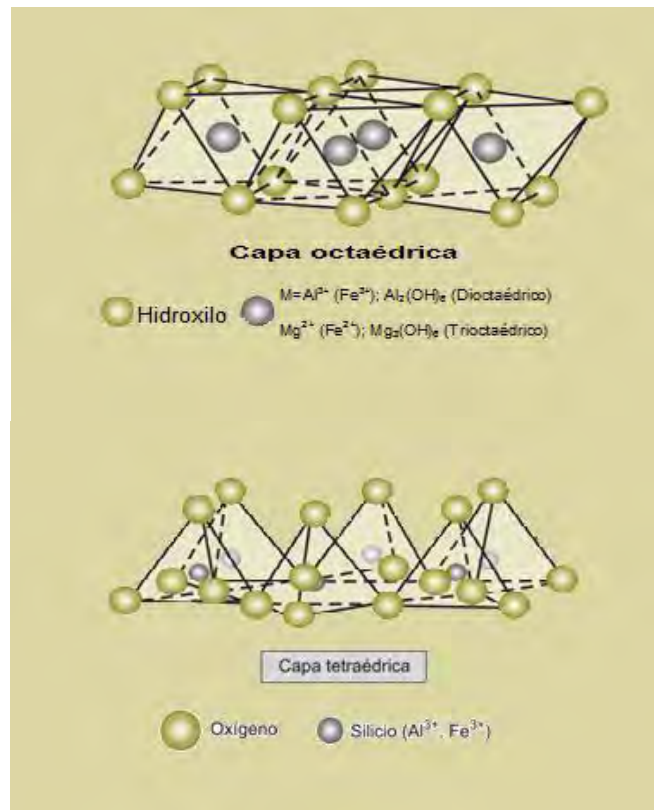
La proporción de los materiales varía con el tamaño del gránulo, el cuarzo y el feldespato se acumulan preferentemente en la fracción más gruesa de la arcilla que va de 0.2 a 2  $\mu$ m y los minerales propios de la arcilla generalmente se encuentran acumulados en las fracciones más finas. La presencia de elementos como Cu, Zn, Ni, entre otros, indica condiciones ambientales de procedencia del material. Por otro lado, en el caso de la industria la presencia de elementos como el Fe suelen ser perjudiciales para el uso de la arcilla.

### ***1.3.1. Clasificación.***

Los minerales de la arcilla pertenecen al grupo de los filosilicatos, presentan tamaños muy pequeños, de las unidades de los  $\mu$ m y morfología laminar. Químicamente son aluminosilicatos hidratados, con una estructura que permite una gran capacidad de intercambio y retención de agua.

La estructura cristalina de las arcillas está constituida por dos unidades fundamentales: la **tetraédrica**, formada por tetraedros de silicio y oxígeno en forma de  $\text{Si}_2\text{O}_5$ , con el silicio en coordinación tetraédrica y tres oxígenos de cada tetraedro compartidos con los adyacentes.

Una parte de los átomos de silicio pueden ser sustituidos por átomos de  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$ ; y la **octaédrica** que está constituida por un catión (generalmente  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$ ) en coordinación octaédrica con oxígeno e hidroxilos (Figura 1.28). La unidad básica de una capa octaédrica está conformada por tres octaedros<sup>31</sup>.



**Figura 1.28** estructuras de una capa octaédrica (arriba) y tetraédrica (abajo) presentes en los materiales arcillosos.

De acuerdo al grado de ocupación de las posiciones octaédricas, las capas pueden ser **dioctaédricas**, cuando solo dos de los tres octaedros de la unidad estructural contienen un catión en el centro; o **trioctaédricas**, cuando todas las posiciones de la unidad base se encuentran ocupadas. La capa dioctaédrica más común contiene en su estructura al  $\text{Al}^{3+}$ , por lo que recibe el nombre de capa gibbsítica, pues presenta una estructura similar a la de la gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ); de manera análoga en la capa trioctaédrica, el catión más frecuente es el  $\text{Mg}^{2+}$  por lo que también recibe la denominación de brucítica por poseer una estructura similar a la de la brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )<sup>32</sup>.

La unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se le denomina **lámina**. Las anteriores unidades se disponen formando láminas básicas que pueden variar en su composición y disposición; en láminas tetraédrica y octaédrica. Los filosilicatos en los que dos o más tipos de láminas se encuentran entremezcladas se denominan **interestratificados**<sup>33</sup>.

El arreglo de las láminas condiciona el tipo de estructura que tienen las arcillas. Una estructura constituida por una lámina tetraédrica y una octaédrica conforma a la estructura **bilaminar 1:1 o T:O**; una estructura en la que se disponen una capa tetraédrica, una octaédrica y una tetraédrica, corresponde a arcilla **trilaminar 2:1 o T.O:T**. Existe una posibilidad además de las mencionadas que es la disposición de las capas en las que una **2:1** se asocia a otra capa octaédrica y da lugar a estructuras **2:2, 2:1:1** (Figura 1.29).

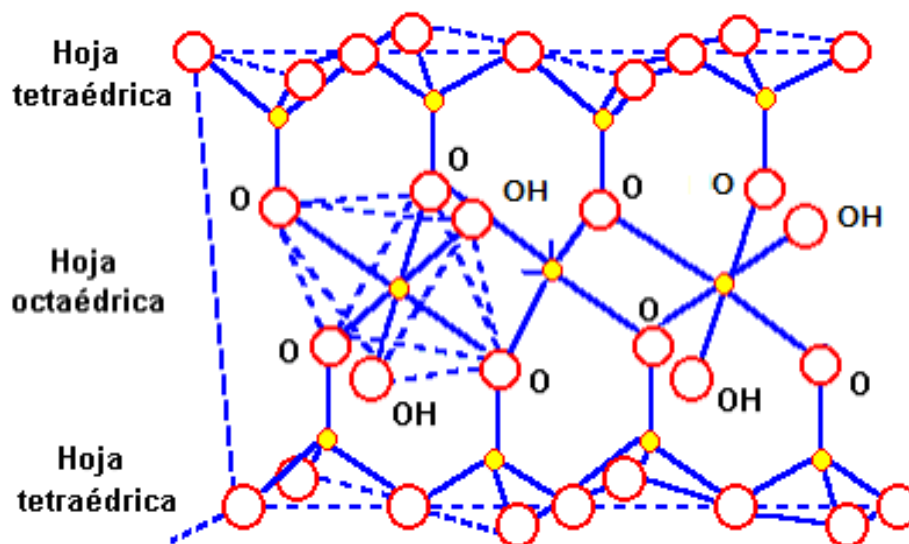


Figura 1.29 Lámina TOT ó 2:1. ● Átomo de aluminio, magnesio, hierro, etc. ○ Átomo de oxígeno y/o grupo - OH.

La repetición bidimensional de las unidades tetraédricas y octaédricas, el apilamiento de estas láminas según varias combinaciones y las sustituciones isomórficas de unos átomos por otros dentro de la red cristalina dan lugar a los distintos tipos de arcillas.

Para un mejor estudio y comprensión, los filosilicatos se clasifican como lo refiere la *Tabla 1.1*.

**Tabla 1.1 Clasificación de las arcillas según el arreglo de sus capas<sup>28</sup>.**

Tipo de capa.	Materia interlamilar.	Grupo.	Carácter Octaédrico.	Especies (ejemplos).	
1:1	Vacío, solamente Agua (X0).	Serpentina-caolín.	Trioctaédrico.	Lizardita, berthierina, amesita, cronstedtita, nepoutita, kellyita	
			Dioctaédrico	Caolinita, dieckita, nacrita, <b>haloisita</b> .	
			Di, Trioctaédrico.	Odinita	
	2:1	Vacío (X0)	Talco-Pirofillita	Trioctaédrico.	Talco, wilemseita, kerolita, pimelita.
				Dioctaédrico.	Pirofillita, Ferripirofillita.
		Cationes hidratados intercambiables (X0.2-0.6).	Esmectita	Trioctaédrico.	Saponita, hectorita, saucita, stevesita, swiefordita.
				Dioctaédrico.	Montmorillonita, beidellita, nontronita, volkonskoita.
		Cationes hidratados intercambiables (X0.6-0.9).	Vermiculita	Trioctaédrico.	Vermiculita trioctaédrica.
				Dioctaédrico.	Vermiculita dioctaédrica.
	2:1	Cationes monovalentes no hidratados (X0.85-1.0 para Dioctaédrico).	Mica flexible.	Trioctaédrico.	Annita, flogopita, lepidolita, aspidolita.
				Dioctaédrico.	Muscovita, celadonita, paragonita.
		Cationes mono o divalentes no hidratados (X 0.6-0.85).	Capa intermedia deficiente Mica.	Trioctaédrico.	Ilita, glauconita, brammalita.
Dioctaédrico.				Wonosita	
2.1 1.1, 2.1	Cationes divalentes no hidratados (más del 50% divalente, X 1.8-2.0).	Mica brillante.	Trioctaédrico.	Clintonita, kinoshitalita, bitiita, anandita.	
			Dioctaédrico.	Margarita, Chernikhita	
			Trioctaédrico.	Clinochlora, chamosita, pennantita, nimita, baileichlora.	
	Hoja de iones hidróxido (X= variable).	Clorita	Dioctaédrico.	Donbassita.	
			Di, Trioctaédrico.	Cookeita, sudoita.	
			Tri, Dioctaédrico.	ninguna.	
2.1 1.1, 2.1	Regularmente interestratificadas (X= variable).	Variable.	Trioctaédrico.	Corrensita, aliettita, hidrobiotita, kulkeita.	
			Dioctaédrico.	rectorita, tosudita, brinrobersita	
			Trioctaédrico.	Doziite	

*X es la carga de la capa, siempre tiene un número positivo.*

### 1.3.2. Haloisitas.

El vocablo caolín se utiliza para designar de manera general a representantes dioctaédricos. En este grupo aparecen las haloisitas, que son politipos de estructura parecida a la caolinita, con secuencia repetida de capas 1:1 y que están compuestas de una capa octaédrica de alúmina unida a una capa tetraédrica de sílice; el término haloisita fue dado a este material en honor al Barón Omalius d'Halloy, que fue el primero en describir este mineral. Tanto la caolinitas como las haloisitas, presentan la misma fórmula general  $(\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)_m$ , difieren entre sí por la cantidad de agua entramada en su estructura, que a su vez propicia un encorvamiento de las láminas, produciéndose así una estructura semejante a la tubular (*Figura 1.30*), que las hace diferenciarse del resto de los caolines, sin embargo, se tiene el reporte de formas laminares, tubos parcialmente desenrollados, tubos que han perdido la forma concéntrica en su estructura, y de conformaciones esferoidales.



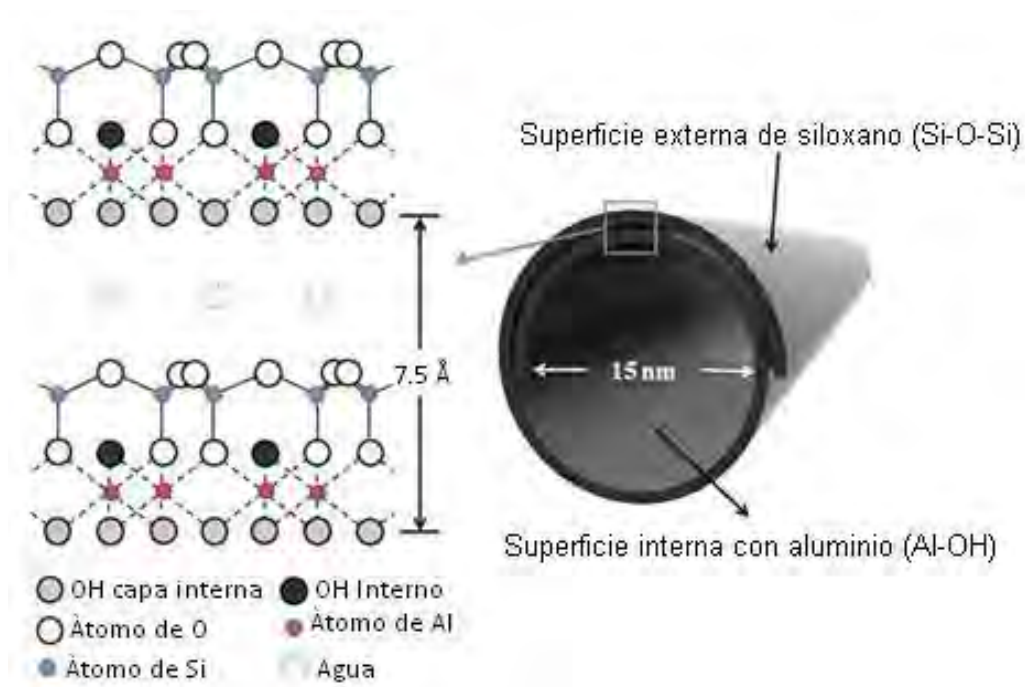
**Figura 1.30 Nanotubo de haloisita.**

La fórmula general de las haloisitas es  $\text{Al}_2(\text{SiO}_5)(\text{OH})_4 \cdot m(\text{H}_2\text{O})$ , en donde **m**, indica la cantidad de agua entramada en la estructura, dando motivo a una clasificación en base a esta característica, es así que existe la hidrohaloisita, haloisita o haloisita hidratada que contiene 4 moléculas de agua dentro de su composición  $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  o un valor de **m** de 1.5 a 2.0.

Existe también una haloisita que presenta 2 moléculas de agua en su composición ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), esta recibe el nombre de metahaloisita y presenta en este caso un valor de  $m$  entre 0.25 a 0.75 en la formula estructural.

Finalmente existe una haloisita completamente deshidratada que tiene la mayor estabilidad termodinámica en comparación con los otros dos tipos, no tiene agua en su composición ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) y es la menos abundante en la naturaleza<sup>30</sup>.

El espaciado basal de la haloisita deshidratada es de aproximadamente 7Å (Figura 1.31), bastante similar a la estructura que guarda la caolinita, mientras que para la haloisita hidratada (hidrohaloisita o metahalosita) el valor es de aproximadamente 10Å, esta diferencia es equivalente a una capa de agua.



**Figura 1.31 Estructura de la haloisita deshidratada.**

Este material tiene una relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (2/1) similar a la caolinita. Existen las haloisitas ricas en hierro y con presencia de cobre; la composición de las haloisitas es variada, la cual difiere por el lugar de procedencia de la haloisita.



Los nanotubos de haloisita (NTH's) contienen grupos hidroxilo interiores y exteriores, que están situados entre las capas y en la superficie de los nanotubos, respectivamente. La superficie de NTH's esta principalmente compuesta de grupos O-Si-O, y el siloxano en su superficie<sup>35</sup>.

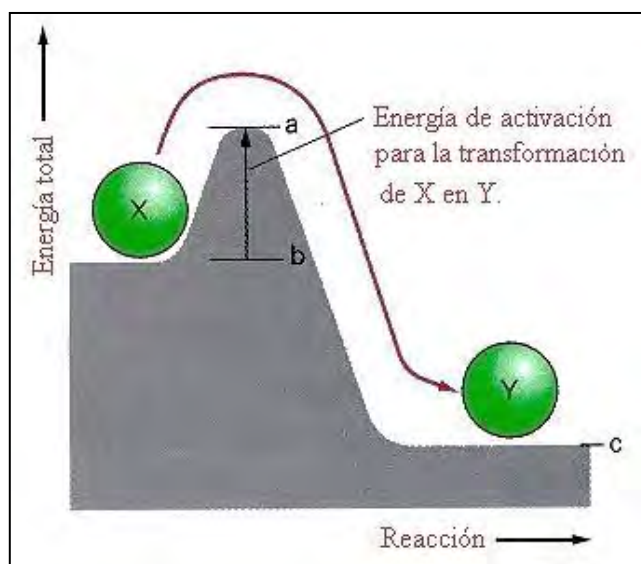
Los minerales de arcilla son materiales versátiles que están atrayendo la atención debido a sus amplias aplicaciones en diversos campos de la ciencia durante más de tres décadas. Naturalmente los minerales arcillosos ofrecen un gran potencial, debido a su estructura específica (por capas y tres dimensiones), en diversas aplicaciones tecnológicas basadas en la adsorción y las propiedades de intercambio iónico. Los nanotubos de haloisita son arcilla de origen natural y sus características tales como: alta relación entre longitud y diámetro, baja densidad de grupos hidroxilo en la superficie de la haloisita, la hacen una alternativa más atractiva que otros materiales, a la vez, su abundancia y precio accesible mejoran su utilidad<sup>36</sup>.

Varios campos se incluyen en las aplicaciones de la haloisita tales como la liberación controlada de drogas, nano plantillas, absorción, adsorción y la fabricación de nanocompuestos de polímeros. Recientemente, debido a características como mayor reactividad, mayor intercambio catiónico y su geometría tubular, han llevado a la haloisita a ser reconocida como un candidato atractivo para ser utilizada como un soporte catalítico en procesos, así como en reacciones de inmovilización. La estructura única de los NTH's proporciona no sólo soporte al catalizador sino que también mejora su rendimiento en diversas aplicaciones. Numerosos estudios sugieren que el complejo formado entre la haloisita y el catalizador tiene actividad, además de proveer uso fácil y seguro del catalizador<sup>37, 38</sup>. En general, los NTH's deben ser material de interés como soporte para aplicaciones en catálisis.

## 1.4. Energía de activación.

Todo proceso químico está íntimamente relacionado con la energía, por tanto para que sucedan reacciones debe haber una diferencia de energía entre los reactantes y los productos, pasando por un estado de transición de mayor energía (*Figura 1.32*). Si existe suficiente energía para pasar de reactantes a productos, la reacción será lenta o no, esta diferencia de energía entre reactivos y el ciclo de transición, es conocida como energía de activación ( $E_a$ ).

Se puede hablar de diferentes tipos de energía: entalpía ( $\Delta H$ ), entropía ( $\Delta S$ ), energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ), para describir distintas características de una reacción, sin embargo, la  $E_a$  se refiere a la energía que requieren los reactantes para efectuar un reordenamiento de los átomos de sus moléculas para formar otras nuevas, por lo que ésta energía se encuentra implícita para toda reacción química. Entre menor sea, mayor será la capacidad que tengan las moléculas de pasar de reactantes a productos<sup>39</sup>.



**Figura 1.32** Energía de activación de una reacción.

La rapidez de una reacción depende de la energía de activación a través de una constante (k). Ésta constante de rapidez depende también de la temperatura y la forma matemática de representarla es mediante la ecuación de Arrhenius<sup>40</sup>.

$$k = K_0 e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (1)$$

En donde:

*K* = constante de rapidez.

*K*<sub>0</sub> = factor preexponencial

*E*<sub>a</sub> = energía de activación

*R* = constante de los gases ideales

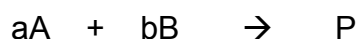
*T* = temperatura

De la ecuación (1) podemos observar que la dependencia de la rapidez de reacción con respecto a la *E*<sub>a</sub> es inversamente exponencial. El factor preexponencial se refiere al número de choques efectivos entre las moléculas de reactivo encontrando su origen en la teoría cinética de los gases. El término exponencial que incluye la energía de activación en la ecuación anterior es mayor que *K*<sub>0</sub>, por ello es que este término determina la rapidez de una reacción química.

### **1.4.1. Cinética química.**

El cambio en la concentración de los reactantes o de los productos dividido por el intervalo de tiempo en el cual tiene lugar el cambio nos da la *rapidez de la reacción*. Se denota a la rapidez de reacción como el cambio en la concentración molar de un reactivo durante el intervalo de tiempo *t*<sub>1</sub>-*t*<sub>2</sub>. Las unidades de la rapidez son generalmente mol por litro por segundo para las reacciones en disolución y moles por centímetro cúbico para reacciones en fase gas.

Si se tiene la reacción:



Matemáticamente se expresa la rapidez de una reacción a través de la ecuación (2):

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k [A]^{\alpha} [B]^{\beta} \quad (2)$$

En donde la constante de proporcionalidad  $k$  es la constante de rapidez de la reacción. Puesto que las concentraciones de los reactantes A y B disminuyen a medida que la reacción tiene lugar, las concentraciones de producto se incrementan en función del tiempo. Por otro lado, la constante de rapidez de reacción  $k$  permanece invariable a través de toda la reacción.

### 1.4.2. Orden de reacción.

El orden de reacción parcial es el exponente al cual se encuentra elevada cada una de las concentraciones de los reactantes en la ecuación cinética, este exponente se obtiene únicamente de forma experimental e indica el número de moléculas que participan en el mecanismo de reacción, antes de la etapa lenta del mecanismo.

#### Orden cero:

La ley de rapidez para una cinética de orden cero sigue la ecuación (3).

$$r = k [A]^0 [B]^0 \quad \text{ó} \quad r = k \quad (3)$$

Entonces se dice que la reacción es de orden cero implicando que la rapidez de reacción es constante a cualquier tiempo.

Para determinar si una reacción sigue una cinética de orden cero, por el método integral gráfico, se traza una gráfica de la concentración del sustrato  $X$  en función del tiempo, si se obtiene una línea recta, la reacción es de orden cero<sup>39</sup>. En particular, para una reacción de Diels-Alder cuando las concentraciones de dieno y dienófilo son exactamente las mismas, se determina el valor de  $x$  a partir de los datos de la *Tabla 1.2*.

**Tabla 1.2 Representación de datos para una reacción de orden cero.**

Concentración	Dieno	Dienófilo	→	Aducto
Concentración de reactante inicial a $t_0$	$A_0$	$B_0$		
Concentración de reactante a $t_t$	$X$	$X$		
Concentración de reactante a $t$	$A_0-x$	$B_0-x$		$x$

**Orden uno:** Una cinética de orden uno es aquella que en la ecuación cinética se tiene un exponente igual a uno, de acuerdo a lo indicado en la ecuación 4.

$$r = k [A]^1 [B]^0 \quad \text{ó} \quad r = k [A]^0 [B]^1 \quad (4)$$

Las reacciones de orden uno manifiestan que la rapidez es proporcional a la concentración de un solo reactivo elevada a la primera potencia. Para determinar si una reacción sigue una cinética de orden uno, se supone que al inicio de la reacción la concentración del reactante  $A$  es  $A_0$  y la concentración del producto  $P$  es cero, al cabo de un tiempo la concentración del reactante será  $A_0-x$ . Se presentan las concentraciones de para cinéticas de orden un, partiendo de concentraciones iguales para dieno y dienófilo, en la *Tabla 1.3*.

Tabla 1.3 Representación de datos para una reacción de orden uno.

Concentración	Dieno	Dienòfilo	→	P
Concentración de reactante inicial a $t_0$	$A_0$	$B_0$		
Concentración de reactante a $t_t$	$x$	$x$		
Concentración de reactante a $t$	$A_0-x$	$B_0-x$		$x$

Para comprobar si la reacción es de orden uno se realiza la representación gráfica de  $\ln(A_0/A_0-x)$  contra el tiempo; si los puntos quedan en una línea recta que intersecte en el origen, es de orden uno, en este caso la pendiente es la constante de rapidez.

#### Orden dos:

Las leyes de rapidez que siguen un una ecuación de segundo orden se representan en la ecuación (5)

$$r = k [A]^1 [B]^1 \quad \text{ó} \quad r = k [A]^2 [B]^0 \quad (5)$$

En este caso, se tienen dos posibilidades, que se sugiere a partir de dos reactantes distintos, con concentraciones diferentes o con concentraciones iguales, en ambos casos la reacción se representa en la *Tabla 1.4*.

Tabla 1.4 Representación de datos para una reacción de orden dos.

Concentración	A	+	B	→	P		2A	→	P
Reactante a $t_0$	$A_0$		$B_0$				$2A_0$		
Reactante a $t_t$	$x$		$x$				$2x$		
Reactante a $t$	$A_0-x$		$B_0-x$		$x$		$2(A_0-x)$		$x$

Para cinéticas con dos reactantes diferentes de igual concentración, se realiza un gráfico de  $x/[A_0(A_0-x)]$  en función del tiempo, si se obtiene una línea recta, el orden es dos.

El objetivo de un estudio cinético es establecer la relación cuantitativa entre la concentración de los reactivos y la rapidez de la reacción. Las reacciones de Diels-Alder suelen seguir una cinética de orden dos, debido esto al tipo de mecanismo que presentan, concertado y termodinámico<sup>41</sup>.

### *1.4.3. Variación de la rapidez de reacción.*

Una forma común en la que la presencia de energía se manifiesta es el calor, es también que con calor se pueden propiciar reacciones que no tienen la energía suficiente por sí mismas, para llevarse a cabo, sin embargo, no es la única forma de promover reacciones.

Destacaremos en este caso, la **teoría de las colisiones**; originalmente, esta teoría se basó en la capacidad de choque entre moléculas de gases, cuyo postulado indicaba que para que dos moléculas A y B de gas reaccionen, es necesario que colisionen entre sí rompiéndose enlaces y generándose nuevos, lo que dará como resultado nuevas moléculas.

En este caso, la rapidez de la reacción depende de la frecuencia de las colisiones entre moléculas, que a su vez depende de la cantidad de moléculas presentes, es decir, la frecuencia de las colisiones es directamente proporcional a la concentración de los reactantes<sup>31</sup>. Los choques entre moléculas altamente energizadas provoca un reordenamiento de los reactantes para generar productos, ya que ambos, productos y reactantes, son termodinámicamente estables, entonces el ordenamiento es muy estable, es decir, se llega a un estado de transición o complejo activado, que puede llegar a perderse volviendo a los reactantes originales.

Y es necesario que la energía total del sistema aumente para llegar a este estado de transición. La relación entre la rapidez y la temperatura la formuló Arrhenius en la expresión matemática **(6)**

$$k = Ae^{E_a/RT} \quad (6)$$

Donde A, se refiere a la frecuencia de colisiones entre las moléculas de los reactantes y el exponencial de e, se refiere a la fracción de colisiones moleculares con una energía mayor o igual a  $E_a$ . Entonces la rapidez de la reacción química dependerá de:

- El valor del factor A
- La magnitud de la energía de activación
- La temperatura
- La concentración inicial de los reactivos

Generalmente es la magnitud de la energía de activación el factor que tiene mayor influencia sobre la velocidad de la reacción.

Ésta es conocida como la teoría simple de la colisión; derivada de ésta existe la teoría de las velocidades absolutas, que supone la activación a través del choque entre las moléculas y postula que la velocidad de una reacción química viene dada por la velocidad en que se llega al estado de transición, la teoría se estructura en base a un estado de equilibrio, en el que aparecen complejo de transición o activados provenientes de los reactantes y parecidos a los productos, existiendo un equilibrio entre todas las especies.

Otros factores que modifican la rapidez de la reacción, son la concentración y los catalizadores.



Para el caso de una reacción en fase gaseosa, se hacen cálculos a partir de la teoría cinética de los gases, que implica colisiones aisladas entre moléculas individuales; para las reacciones en fase líquida es más compleja la teoría, principalmente se diferencian entre uno y otro porque en la fase gaseosa las moléculas tienden a colisionar y en la fase líquida el disolvente ejerce cierta influencia sobre las moléculas de los reactantes que puede resultar benéfica si consideramos que en fase acuosa pueden ionizarse los compuestos y que también pueden aglomerarse, lo que da una mayor factibilidad de reacción<sup>42</sup>.

#### *1.4.4. Cálculo de parámetros de activación.*

La influencia de la temperatura en las reacciones es lo suficientemente importante ya que con aumentar la temperatura, la rapidez de las reacciones aumenta. Es por ello que se han hecho modelos matemáticos que permiten representar este fenómeno, siendo los parámetros de activación.

Para obtener los parámetros de activación de una reacción, se obtiene primero la gráfica del orden de reacción, en cuya ecuación de línea recta encontraremos **k**, que es la pendiente de ésta.

Una vez obtenida **k**, se grafica nuevamente ahora **Ln k** contra el inverso del tiempo, que dará una línea recta, de la ordenada al origen de esta se despejará el valor de la energía de activación ( $E_a$ ), de esta manera se sustituye este valor en la ecuación de<sup>39</sup>  $\Delta H^\ddagger$ :

$$\Delta H^\ddagger = E_a - mRT \quad (7)$$

En donde m se refiere a la molecularidad. Posteriormente se obtiene  $\Delta U^\ddagger$ , que para el caso de reacciones en fase líquida es igual a  $\Delta H^\ddagger$ .

$$\Delta U^\ddagger = \Delta H^\ddagger \quad (8)$$

La entropía de activación se obtiene de la ecuación de Eyring:

$$\ln \frac{k}{T} = \frac{-\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T} + \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (9)$$

Finalmente la energía de Gibbs, se obtiene mediante la ecuación que sigue:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (10)$$

## 1.5. Catálisis

Existe una larga lista de investigaciones referentes al comportamiento de la reacción de Diels-Alder desde diversos puntos de vista, que comienzan en buscar obtener cierta estereoquímica y llegan hasta la síntesis de compuestos con interés biológico, como por ejemplo la síntesis de fármacos utilizados en el tratamiento y prevención de arritmia y angina de pecho<sup>43</sup>.

Un aspecto fundamental dentro de las investigaciones ha sido la catálisis de esta reacción, que va de la utilización de materiales como ácidos de Lewis y sólidos, como las arcillas, abarcando catálisis homogénea y heterogénea.

La catálisis es el fenómeno de modificar la rapidez de una reacción en sentido positivo, sin modificar la variación global de la energía de Gibbs normal de la reacción (*Figura 1.33*).

En estas condiciones se conoce que para efectuar una reacción catalizada, se requiere la presencia de una especie química denominada catalizador, cuya función es, ofrecer un mecanismo con una menor energía de activación en comparación con el mecanismo presentado en ausencia del catalizador. Las reacciones catalizadas pueden ser: homogéneas, heterogéneas o enzimáticas.



Figura 1.33 Energía para una reacción catalizada y una no catalizada.

Los catalizadores son materiales aceleradores de la rapidez de un proceso químico; cuando se habla de un catalizador, se dice que es aquella especie que será involucrada en un proceso químico y/o biológico, donde su función es la de llevar a cabo el proceso en menor tiempo, además de que éste se conserve íntegro en cuanto a estructura y composición química al final del proceso, para un posible reciclado o recuperación parcial o total del mismo.

Se define como catalizador a un compuesto que permite se lleve a cabo una reacción en un tiempo en que no se realiza en su ausencia, añadiéndose en cantidades muy inferiores a las estequiométricas y, en principio, se mantiene intacto al final de la reacción, por lo que no interviene en las consideraciones del balance estequiométrico.

### 1.5.1. Ácidos de Lewis como catalizadores en la reacción de Diels-Alder.

El método más eficaz de catálisis en la reacción de Diels-Alder lo ofrece el empleo de ácidos de Lewis, que como se sabe, son sustancias capaces de aceptar un par electrónico (ver Figura 1.34), por lo que son altamente reactivos, pues en presencia de solventes orgánicos las reacciones se aceleran en ordenes de  $10^4$  a  $10^6$ , además de incrementar la selectividad de la reacción<sup>44</sup>.

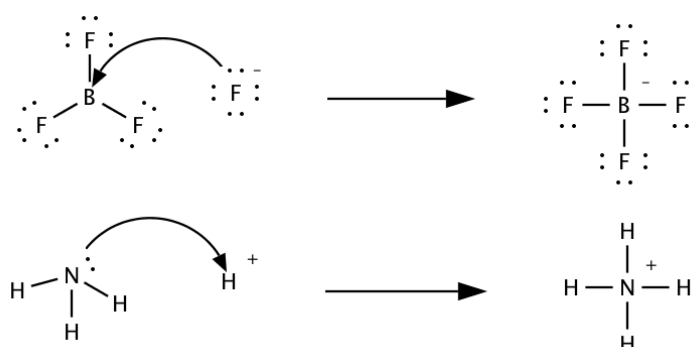


Figura 1.34 Ácidos de Lewis.

Aunque los efectos de la catálisis con ácidos de Lewis se llevan a cabo especialmente cuando cerca del centro de reacción existe una base de Lewis, sin embargo, en las reacciones de Diels-Alder el dienófilo suele cumplir con esta característica.

Este mecanismo se entiende desde el punto de vista de la teoría de orbitales frontera, en donde el sitio activo del catalizador reduce la energía del orbital LUMO del reactante con la que se coordina, esto resulta en la disminución de la diferencia de energía entre los orbitales de los reactantes y por consiguiente aumenta la rapidez de la reacción.

Muchas reacciones se llevan a cabo tradicionalmente utilizando ácidos de Lewis en fase homogénea, empleando agua<sup>44</sup>, amina triflica bis-aluminada, líquidos iónicos<sup>45</sup>, AlCl<sub>3</sub> o diterato-BF<sub>3</sub><sup>43</sup>, entre muchos otros. Sin embargo, la separación de estos catalizadores, significa un procedimiento largo que hace más compleja la síntesis, provee de residuos indeseados y muchas veces se pierde gran parte del catalizador.

### 1.5.2. Catálisis heterogénea.

La catálisis heterogénea es el estudio de los fenómenos fisicoquímicos que ocurren cuando un catalizador actúa sobre compuestos dentro de una reacción química que se aproximan a su campo de fuerzas superficiales externas, afectando su actividad y selectividad. En este caso el catalizador se encuentra en una fase distinta al de los reactantes y productos, normalmente el catalizador es un sólido y los reactantes y productos se encuentran en fase líquida<sup>46</sup>. El catalizador en este caso se compone de:

- **Agente activo:** que es el catalizador en sí. Suelen ser metales, aislantes, compuestos orgánicos, entre otros.
- **Soporte:** este material tiene muy poca actividad en la reacción, tiene amplia superficie y es poroso; según el diámetro de poro, el material puede ser micro (inferior a 20 Å), meso (entre 20 Å y 50 Å) y macroporoso (superior a 50 Å), busca extender el área del agente activo y aumentar la superficie activa del catalizador. Generalmente ayuda a estabilizar al catalizador evitando que interactúe con el resto de los participantes de la reacción.
- **Promotor:** son sustancias que por sí solas no presentan actividad, pero que al entrar en contacto con el complejo formado por el agente activo y el soporte, mejoran la actividad de éste (*Figura 1.35*).

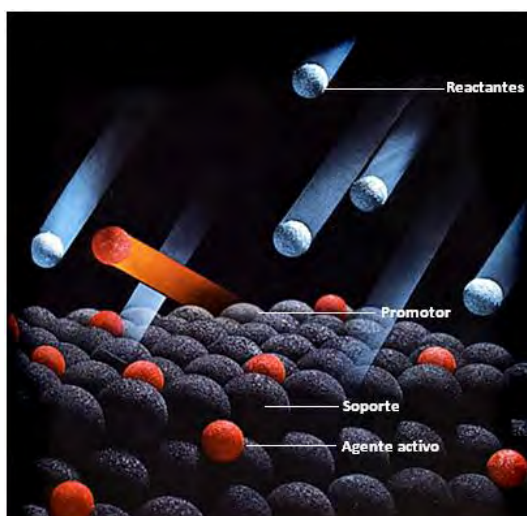


Figura 1.35 Catalizador heterogéneo.

En la catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido.

Para que el fenómeno catalítico ocurra se necesita que haya una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos. Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de su superficie, lo que significa que la interacción entre el catalizador y el sistema se lleva a cabo en la superficie de éste y no involucra el interior del sólido. Este requerimiento nos lleva al concepto de adsorción, que es la fijación de moléculas en la superficie de un sólido, fenómeno estrechamente relacionado con la catálisis heterogénea. Para tal caso la actividad de un catalizador se expresa como la velocidad por unidad de área superficial<sup>40</sup>. Cualquier reacción que tome lugar en una superficie comprende 5 pasos consecutivos:

1. *Difusión de reactivos en la superficie.*
2. *Adsorción de reactivos.*
3. *Reacción en superficie.*
4. *Desorción de los productos.*
5. *Difusión de productos hacia la fase fluida.*

De manera común, los pasos 1 y 5 son rápidos, por lo que alguno de los pasos 2,3 ó 4 puede ser el paso limitante (el más lento) en cualquier reacción heterogénea (*Figura 1.36*).

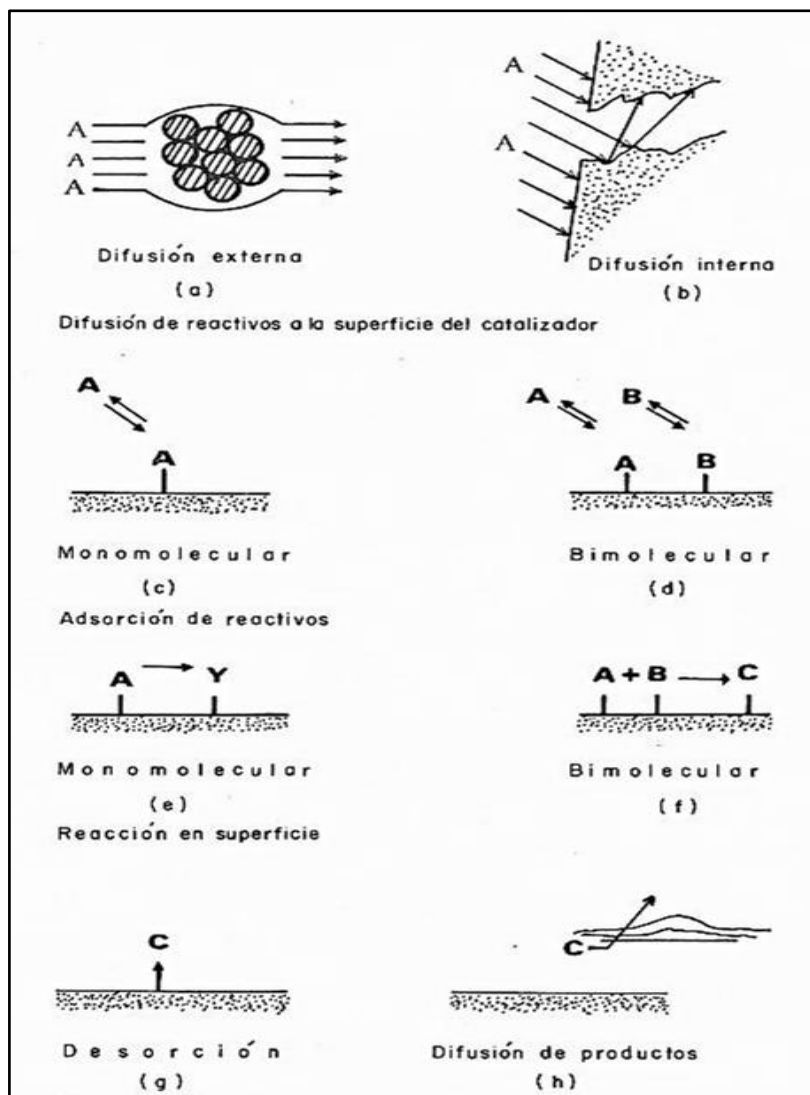


Figura 1.36 Etapas que sigue una reacción en superficie.

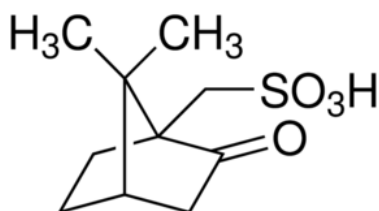
Actualmente la variedad de catalizadores utilizados es abundante, para el caso de la reacción de Diels-Alder, tema central de este trabajo, se tienen catalizadores como sílice, MCM-41, Zeolita, Montmorillonita, entre muchos otros.

La finalidad principal de la catálisis es acelerar la reacción y mejorar la selectividad de la misma, por lo que se lleva a cabo utilizando ácidos de Lewis como  $\text{La}(\text{OTf})_3$ ,  $\text{LiClO}_4$  en  $\text{Et}_2\text{O}$ , solventes como agua también se han hecho parte de esta catálisis y más recientemente el empleo de aluminosilicatos ha tenido una fuerte intervención, debido a que la visión actual de la investigación y producción, pretende guiarse bajo los principios de la química verde, por lo que los

aluminosilicatos han adquirido un papel importante como catalizadores y soportes de catalizadores<sup>47</sup>.

Esto permite aprovechar características como porosidad y acidez presentes naturalmente en estos materiales.

En el presente trabajo se utiliza como parte del organocatalizador al ácido 1R (-) alcanforsulfónico que es soportado en los NTH's y que presenta la estructura de la Figura 1.37.



**Figura 1.37 Estructura del ácido 1R (-) alcanforsulfónico.**

Tiene una apariencia de polvo de color beige con pH de 1.2 a 1.4, con un punto de fusión de 198°C, estable químicamente. En 2012 se conformó una celda solar usando polianilina (PANI) dopada con ácido alcanforsulfónico, lo que muestra la versatilidad de este compuesto, que además se ha empleado en la síntesis de glucósidos y de ácido ascórbico<sup>48</sup>.



## Capítulo II

### 2. Caracterización

En este capítulo se presenta la descripción de las técnicas utilizadas para la caracterización de los materiales obtenidos como producto de los procedimientos experimentales realizados durante el presente trabajo.

#### 2.1. Adsorción-desorción de nitrógeno.

Es una técnica de caracterización de materiales sólidos, basada en el fenómeno de la adsorción, que es la fijación de moléculas, átomos o iones sobre la superficie de un sólido. Se pueden presentar dos tipos de adsorción, la química o quimisorción y la física o fisisorción en un material sólido, la primera consiste en la formación de enlaces entre la superficie del sólido y las moléculas del adsorbato (gas) y la segunda es la interacción de las moléculas del gas con la superficie del material a través de fuerzas de Van der Waals. La adsorción presenta un  $\Delta G$  negativo y es un proceso exotérmico.

La desorción es el fenómeno por el que una molécula de gas adsorbida sobre la superficie de un sólido, se desprende de éste debido a la disminución de la presión en el medio, es el proceso inverso a la adsorción.

Recurriendo a ambos fenómenos, adsorción y desorción, es posible conocer la estructura de un material. La técnica propiamente se vale del fenómeno de la fisisorción, ya que ésta no cambia la estructura de los materiales en contacto y permite llevar a cabo la desorción.

Conocer la morfología de las partículas permite conocer la superficie específica de un sólido, la cual es inversamente proporcional a la equidimensionalidad de las partículas.

Es así que el tamaño de los poros de un material se encuentra clasificado según la IUPAC en:

- **Microporos:** anchura de poro promedio menor a 20 Å (2 nm)
- **Mesoporos:** anchura promedio entre 20 a 500 Å (2-50 nm)
- **Macroporos:** anchura promedio mayor a 500 Å (50 nm)

Cuando se lleva a cabo un estudio de adsorción-desorción de nitrógeno, el material sólido se pone en contacto con la superficie de la muestra en estudio, lo que hace que se dibuje una gráfica de la relación entre la cantidad de gas adsorbido por unidad de masa de sólido y la presión relativa de equilibrio, a una temperatura constante y conocida. Habitualmente, las isotermas se expresan gráficamente como una curva en un diagrama XY, donde el eje de ordenadas representa la cantidad de gas adsorbido y el eje de abscisas la presión relativa de equilibrio ( $P/P_0$ ), que varía entre 0 y 1, donde  $P_0$  es la presión de saturación a la cual el gas se transforma en líquido a la temperatura de la isoterma. Lo que se representa en la ecuación<sup>40</sup>:

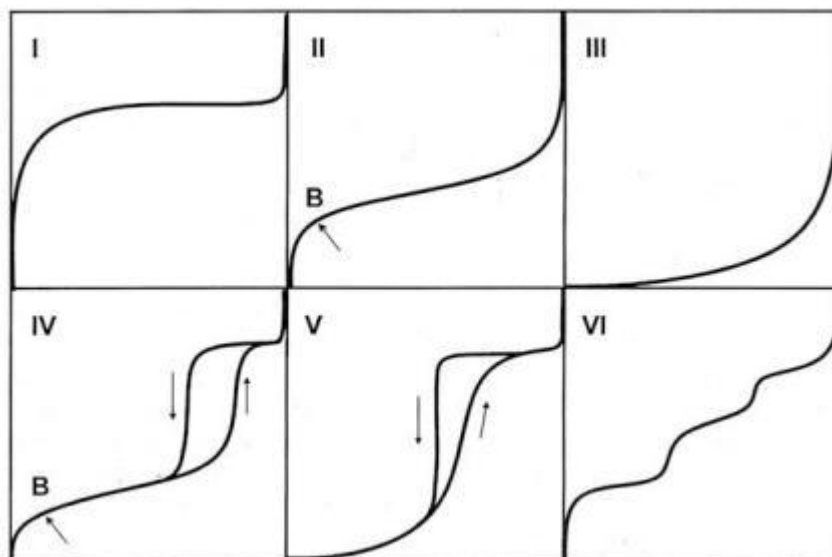
$$\frac{n_a}{m_s} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)_T \quad (10)$$

Las isotermas se clasifican en 6 tipos (*Figura 2.1*):

- **La isoterma tipo I** es característica de los sólidos microporosos. Se reconoce por una rápida subida inicial, en la zona de bajas presiones, debida al llenado de microporos, y una larga plataforma pseudo horizontal en la zona central de la isoterma, que refleja la ausencia de adsorción en multicapas sobre la superficie del sólido.
- **La isoterma tipo II** es característica de sólidos macroporosos o no porosos. La pendiente ascendente de prácticamente la totalidad de la

isoterma es debida a la adsorción en monocapa-multicapa sobre la superficie estable externa del sólido, sin presencia de microporos ni mesoporos. El punto B, descrito con detalle más adelante, determina el valor de la capacidad de monocapa, a partir de la cual es posible calcular la superficie específica.

- **La isoterma tipo III** ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja, en sólidos no porosos. Es un tipo muy poco frecuente.
- **La isoterma tipo IV** es característica de sólidos mesoporosos. Se caracterizan por presentar un ciclo de histéresis debido a las propiedades de su red porosa.
- **La isoterma tipo V**, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el sólido en este caso es mesoporoso.
- **La isoterma tipo VI** es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.



**Figura 2.1 Representación de los tipos de isoterma de adsorción.**

Para determinar la superficie específica de un sólido se utiliza el modelo de BET que es aplicable a la isoterma del tipo II y en regiones especiales de las isothermas 1, 3, 4 y 5. Este método implica determinar la cantidad de gas adsorbido que es necesario para cubrir las superficies de poros internos accesibles y las externas con una monocapa completa de adsorbato. Para desarrollar este modelo se

plantea una situación de equilibrio en la cual la velocidad a la que las moléculas que llegan de la fase gaseosa y se condensan en los sitios disponibles, es igual a la velocidad a la que las moléculas se evaporan de los sitios ocupados.

En el momento en que se obtiene un equilibrio entre la velocidad de condensación de moléculas de gas en una capa ya adsorbida y la velocidad de evaporación de esta capa, y considerando un número infinito de capas, se obtiene la siguiente expresión, conocida como la ecuación BET:

$$\frac{P/P_0}{n_a \left(1 - P/P_0\right)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \left(P/P_0\right) \quad (11)$$

Existen numerosas variantes del procedimiento algebraico necesario para deducir la distribución de tamaño de poro en el rango de la mesoporosidad, a partir de la isoterma de adsorción. Todos ellos asumen las siguientes premisas:

Los poros son rígidos y de morfología regular, como cilíndrica o en forma de rendija

La Ley de Kelvin es aplicable y se admite la adsorción en multicapas.

De entre todos los métodos propuestos en la literatura, el método BJH es el más ampliamente aceptado y utilizado desde que en 1951 Barrett, Joyner y Halenda la propusieran por primera vez. Este método se resume en los siguientes pasos:

- ✓ Todos los puntos de análisis se ordenan en función de la presión en sentido descendente, ya sea que correspondan a adsorción o desorción.
- ✓ Generalmente la isoterma de desorción se usa para relacionar la cantidad de adsorbato perdido por la disminución de presión en cada escalón, con el tamaño promedio de los poros que han sido vaciados en ese escalón de presión. Al someter una muestra de material a altas presiones es adsorbida un volumen de gas, cuando a esta muestra se le disminuye la presión, el volumen de nitrógeno adsorbido disminuye. El cambio en el volumen de nitrógeno desorbido al disminuir la presión se debe fundamentalmente a dos razones: La eliminación del condensado capilar

del interior de los poros que se encuentran en el rango definido por las presiones máximas y mínimas según la ecuación de Kelvin. Para determinar el tamaño y volumen de poro, será necesario tener en cuenta que cuando se ha eliminado por completo el condensado capilar del poro, aún continúa existiendo la multicapa adsorbida.

## 2.2. Difracción de rayos X

Los rayos-X son un tipo de radiación electromagnética que tienen una alta energía y longitudes de onda muy cortas, las longitudes de onda son del orden de espacios atómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos-X incide sobre un material sólido, una porción de este rayo se dispersará en todas las direcciones por los electrones asociados a cada átomo o ión que está dentro del camino del haz.

La difracción de rayos X de polvos es una técnica que permite el análisis cualitativo y cuantitativo de la composición de una muestra sólida. Cada sustancia cristalina presenta un patrón de difracción único, por lo que para conocer la identidad de una sustancia basta con tener una muestra confiable con que compararla y de este modo identificar su composición, por lo que esta técnica es utilizada mayoritariamente para una descripción cualitativa.

Para la realización del análisis se requiere pulverizar la muestra hasta obtener partículas homogéneas donde la orientación de los cristalitos es diversa y cuando incide el haz de rayos X y los atraviesa, se espera que una gran cantidad de éstos se orienten de manera que cumpla con la ley de Bragg **(12)** de la reflexión desde todas las posiciones viables.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (12)$$

Posteriormente son colocadas en un portamuestras, hechos generalmente a base de aluminio, bronce, Bakelita, vidrio o Lucita. La fuente es un tubo de rayos X filtrado, el portamuestras puede girar para aumentar la aleatoriedad de la orientación de los cristales. El diagrama de difracción se obtiene a partir del

barrido automático similar al espectro de absorción o emisión como el mostrado en la Figura 2.2.

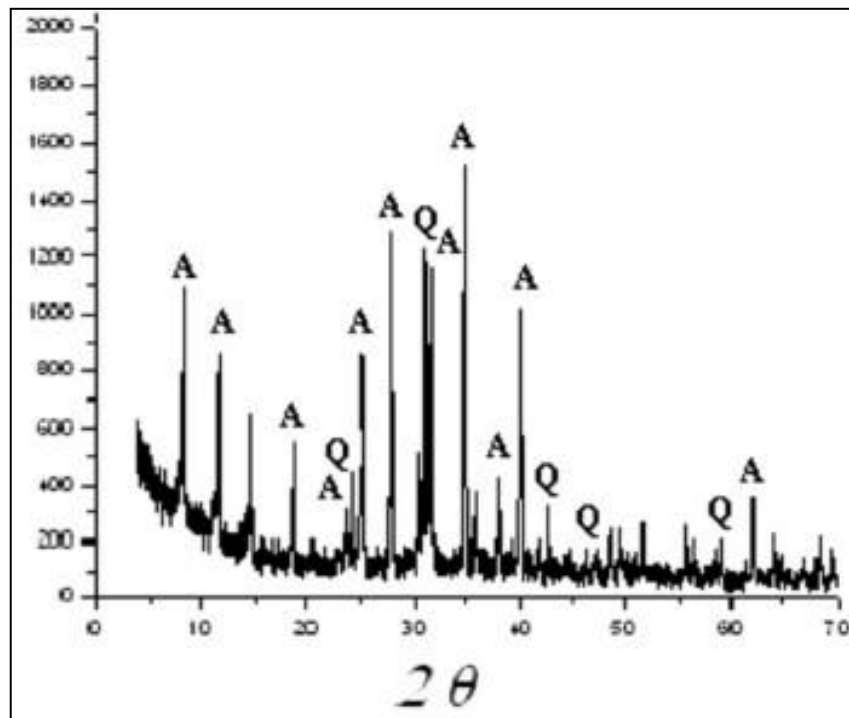
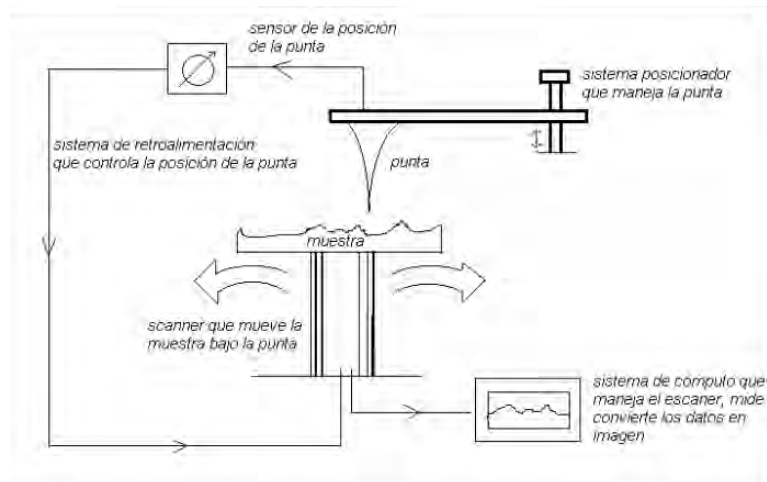


Figura 2.2 Ejemplo de un patrón de difracción de rayos X.

### 2.3. Microscopía de Fuerza Atómica.

El Microscopio de Fuerza Atómica trabaja en diferentes modos de operación como tapping o contacto, e Imagen de Fase para obtener la topografía de la superficie de la muestra. También determina las propiedades físicas de los materiales como: viscoelasticidad, fuerza eléctrica y fuerza magnética.

La técnica SPM (Scanning Probe Microscopes) es el fundamento de operación del microscopio electrónico de barrido y proporciona imágenes tridimensionales en tiempo real, permitiendo monitorear un área localizada para obtener las propiedades físicas de los materiales simultáneamente. Todos los SPM's (Figura 2.3) tienen 5 elementos fundamentales: la punta, el escáner, el detector, el sistema de control electrónico y el sistema de aislamiento de vibración.



**Figura 2.3 Diagrama general de una sonda de barrido para microscopía.**

Para crear las micrográficas del material el Microscopio de Fuerza Atómica monitorea la superficie de la muestra con una punta de radio de curvatura de 20 a 60 nm que se localiza al final de una punta voladiza o cantiléver<sup>49</sup>. Las fuerzas entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantiléver, simultáneamente un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una micrografía de la superficie. La fuerza interatómica que contribuye a la deflexión del cantiléver es la fuerza de Van der Waals.

Ésta técnica aplicada al estudio de la microestructura de un material, permite la obtención de imágenes de la superficie en escalas nanométricas, además, con este tipo de análisis se pueden generar imágenes tridimensionales con las que pueden cuantificarse la profundidad y la morfología de la muestra.

## **2.4. Microscopía Electrónica de Barrido.**

La técnica de microscopía electrónica de barrido es utilizada en el estudio y análisis de las características microestructurales de sólidos. La microscopía electrónica de barrido o SEM se basa en el principio de la microscopía óptica en la que se sustituye el haz de luz por un haz de electrones. Con esto se llega a una resolución de hasta los 100 Å, lo que habla de la precisión de este equipo.

Su funcionamiento consiste en hacer incidir un barrido de haz de electrones sobre la muestra. La muestra (salvo que ya sea conductora) está generalmente recubierta con una capa muy fina de oro o carbón, lo que le otorga propiedades conductoras<sup>50</sup>. La técnica de preparación de las muestras se denomina “sputtering” o pulverización catódica. En la Figura 2.4 se muestra un microscopio de barrido.

### Microscopio electrónico de barrido (MEB)

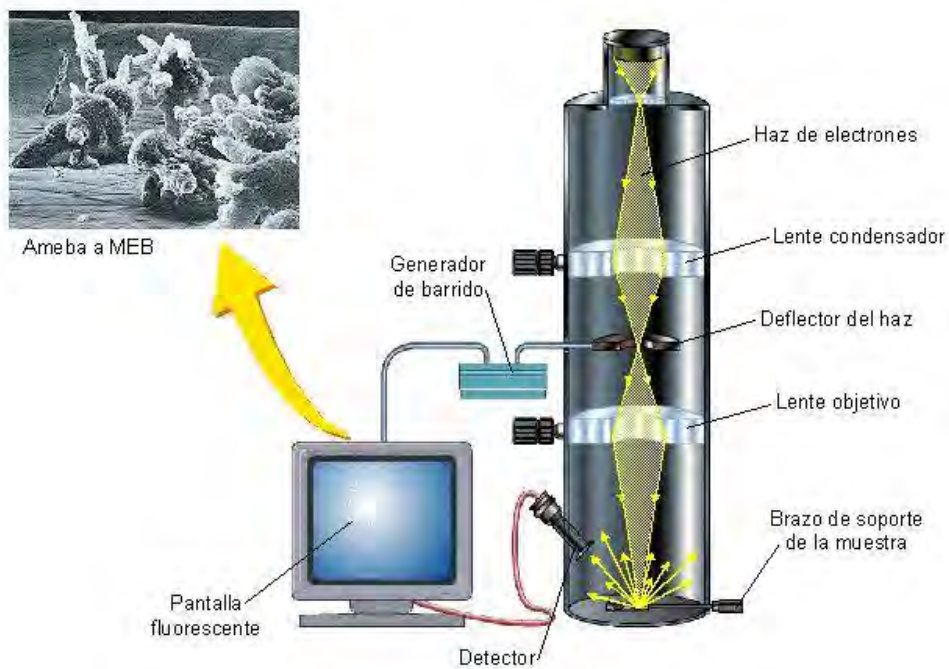


Figura 2.4 Microscopio electrónico de barrido.

Su aplicación es extensa, mencionando algunos campos como la microestructura, fases cristalinas, impurezas, detección e identificación de sales, microfisuración, análisis de fracturas en distintos materiales, determinación de espesores, cristalografía, composición mineralógica, petrología, estudio de composición de arcillas, etc.



## 2.5. Microscopía Electrónica de Transmisión.

La técnica de microscopía electrónica de transmisión utiliza un microscopio como el de la Figura 2.5 y se ocupa de la información contenida en aquellos electrones que traspasan una muestra sólida sobre la que se ha hecho incidir un haz electrónico.

Esta técnica permite la observación, caracterización y estudio de la estructura y morfología de muestras sólidas, para determinar su efecto sobre las propiedades físicas y térmicas. Permite realizar estudios sobre la estructura de la dispersión de arcillas en nanocompuestos y sobre la degradación enzimática de muestras poliméricas.

### Microscopio electrónico de transmisión (MET)



Figura 2.5 Microscopio electrónico de transmisión.

Los electrones que se transmiten a través de una muestra sobre la cual se ha hecho incidir un haz electrónico se catalogan en tres tipos<sup>51</sup>:

- a) Electrones no desviados con cinética idéntica a la de los incidentes.
- b) Electrones desviados elásticamente.
- c) Electrones inelásticos, que son desviados, cediendo parte de su energía a la muestra.

Los electrones no desviados y los elásticos son los únicos que contribuyen constructivamente a la formación de la imagen. La fracción inelástica, es por otra parte, la responsable del ruido de fondo presente en toda imagen de microscopia electrónica.

## 2.6. Resonancia Magnética Nuclear de protón.

La resonancia magnética nuclear es una técnica que se basa en la absorción de ondas de radiofrecuencia por parte de ciertos núcleos de las moléculas orgánicas cuando están dentro de un campo magnético intenso, es decir, la resonancia magnética nuclear es un método espectral basado en las propiedades magnéticas de los núcleos<sup>52</sup>.

El equipo utilizado es un espectrómetro, el cual consta esencialmente de un imán, un emisor de radiofrecuencia y un detector de radiofrecuencia, se muestran estos elementos en la Figura 2.6.



Figura 2.6 Diagrama básico de un espectrómetro.

Todo núcleo posee un espín, un momento magnético y un momento angular, que juntos describen las propiedades magnéticas de éste. Los núcleos magnéticos forman parte de un conjunto de moléculas que constituyen la muestra; el sistema molecular entero se llama **retículo** independientemente del estado físico de la muestra.

En general los espectros de RMN se determinan en disolución, empleando disolventes deuterados. El núcleo considerado tiene un movimiento de precesión alrededor del campo  $B_0$  y, al mismo tiempo, experimenta el efecto de los campos magnéticos fluctuantes asociados con los movimientos de los elementos cercanos de la red.

En los compuestos orgánicos los hidrógenos usualmente no están unidos directamente a elementos electronegativos, por lo que su influencia se deja sentir a través del esqueleto carbonado, siendo la densidad de carga del carbono al que está unido el factor determinante de la frecuencia de resonancia de un protón.

Debido a la gran cantidad de información que entrega y la facilidad de su obtención, el análisis del espectro de protones es, generalmente, el punto de partida más importante en la determinación de la constitución molecular, ya que la información estructural contenida en el espectro de protones de una molécula en estudio se obtiene a través del análisis de: desplazamiento químico, integración de las señales y del acoplamiento espín-espín.

## 2.7. Cromatografía de gases.

Originalmente la técnica de cromatografía ha sido empleada en la separación de mezclas, sin embargo, debido a que también es posible resolver el análisis de una muestra a través de este procedimiento, su empleo como una técnica analítica ha ido en aumento.

Un rasgo característico de la cromatografía es la presencia de dos fases, dispuestas de tal manera que mientras una permanece estacionaria dentro del sistema (fase estacionaria), la otra se desplaza a lo largo de ella (fase móvil). La clave de la separación en cromatografía es que la velocidad con la que se mueve cada sustancia depende de su afinidad relativa por ambas fases (equilibrio de distribución).

En general, los componentes más afines a la fase estacionaria avanzan lentamente (más retenidos) mientras que los más afines a la fase móvil (menos retenidos) se mueven con mayor rapidez.

Por consecuencia, el medio cromatográfico (columna, placa o papel) funciona como un controlador de la velocidad de cada sustancia que constituye la mezcla, logrando así su separación y detección mediante el uso de un revelador, su caracterización química.

La cromatografía de gases es de las técnicas cromatográficas más explotadas pues ofrece una sensibilidad frente a compuestos volátiles que ninguna otra. Esta técnica consiste en inicialmente pasar los compuestos a analizar, a la fase de gas y así separarlas, para que finalmente sean detectadas.

Los límites de este procedimiento se determinan con base a la estabilidad de los compuestos analizados. Este tipo de cromatografía siempre es en columna, ya que es la única manera de que la fase móvil gaseosa se mantenga fluyendo, confinada dentro del sistema.

Existe la posibilidad de que la fase estacionaria se encuentre dispuesta en las paredes de una delgada y larga columna de dimensiones de 25 mm de diámetro y hasta 100 m de largo, que se le denomina columna capilar, y es una de las más precisas en la separación de muestras<sup>53</sup>.

La cromatografía de gases, puede clasificarse de acuerdo al tipo de retención en:

- Adsorción.
- Partición Líquido-Líquido.
- Intercambio iónico.
- Permeación sobre gel.
- De afinidad

Las áreas de aplicación son muy diversas y abarcan prácticamente todas las actividades en las que interviene la química, por ejemplo:

- Analizar drogas y fármacos en fluidos biológicos como la saliva, la sangre, la orina.
- Seguir la transformación de las sustancias responsables de la transmisión neurológica.
- Determinar la presencia de contaminantes en el medio ambiente.
- Descifrar la composición de los combustibles fósiles.
- Realizar el control de calidad de los productos químicos y farmacéuticos manufacturados.

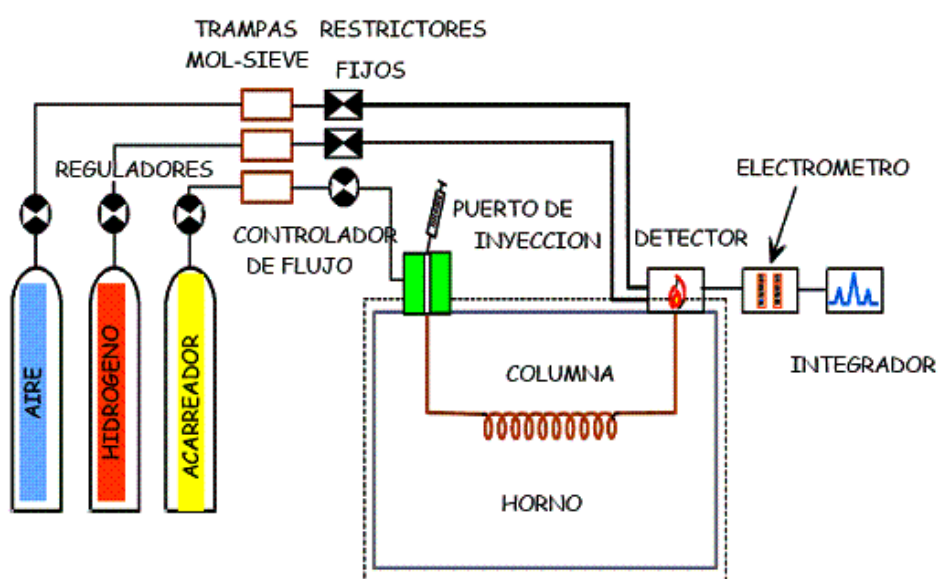


Figura 2.7 Esquema de un cromatógrafo de gases.

# Capítulo III

## 3. Materiales y Métodos

En este capítulo se presentan y detallan los materiales utilizados para la realización de las experiencias, indicándose las características de los mismos y la forma en que fueron utilizados.

Se especifican los reactivos, instrumentos, equipos y dispositivos que se emplearon para generar los resultados experimentales que se obtuvieron a través de la reacción de Diels-Alder asistida por un organocatalizador. En el Anexo 1, se presentan las hojas de seguridad de los reactivos utilizados en los procedimientos.

### 3.1. Preparación del catalizador.

El catalizador es una parte central de este trabajo al ser el encargado de permitir que una reacción pueda llevarse a cabo en condiciones significativamente más sencillas que lo común. Los procedimientos y materiales que fueron utilizados para su preparación, se indican en este apartado.

#### 3.1.1. Materiales, equipos y reactivos

Tabla 3.1 Material utilizado en la preparación del catalizador.

Equipo	Material	Reactivos/ disolventes
1 Balanza analítica	2 Barras magnéticas	Nanotubos de haloisita
1 Centrífuga	2 Embudos de vidrio de cola corta	Agua desionizada
1 Estufa de calentamiento	2 Espátulas	Ácido 1 <i>R</i> (-) alcanforsulfónico
1 Parrilla de calentamiento con agitación	4 Hojas de papel filtro	
	2 Vasos de precipitados de 1l	

En este procedimiento los disolventes y reactivos fueron adquiridos en Sigma Aldrich y utilizados sin tratamiento previo.

### 3.1.2. Procedimiento experimental

50 g de nanotubos de haloisita (*Figura 3.1*), fueron hidratados durante 72 h con agua desionizada, agitando de manera constante a temperatura ambiente. Luego la arcilla fue separada del agua centrifugando a 3000 rpm durante 3 min en una centrífuga Hettich Rotofix 32 A y se dejó secar a 50 °C durante 4 días. Posteriormente fue suspendida en 500 mL de una solución de ácido R (-) alcanforsulfónico 1.98M durante 5 días con agitación constante, la concentración final de la solución ácida fue de 0.18M. Luego se centrifugó la mezcla a 3000 rpm durante 3 min separando así la arcilla de la solución ácida. Finalmente fue puesta a secar en la estufa Thermo Fisher Scientific 6530 a 80°C durante 2 h. Esta arcilla es el catalizador a utilizar (*Figura 3.2*).



Figura 3.1 Arcilla Natural.



Figura 3.2 Catalizador HR (-) CSA.

## 3.2. Caracterización del catalizador.

Conocer las particularidades que describen a un objeto, es esencial para su aprovechamiento, por lo que conocer las propiedades del catalizador obtenido, permite explotar el potencial que éstas le confieren para servirnos de él, buscando mejorar el curso de una reacción.

### ***3.2.1. Difracción de Rayos X (DRX).***

El catalizador fue caracterizado por difracción de rayos X de polvo en un equipo Diffraktometer D500 de la marca SIEMENS, determinando los patrones de difracción a una longitud de onda de 1.5406 Å, con un tubo de rayos X de cobre utilizando el software DIFFRAC AT, que se usó para conocer las fases presentes en la muestra.

Las muestras de haloisita fueron colocadas en un portamuestras y posteriormente compactadas con una lámina de vidrio, procurando que la superficie de la muestra permaneciera homogénea; tras compactar la muestra se retiró el exceso de haloisita. Posteriormente, la muestra, se colocó en el equipo de difracción de rayos X para realizar los estudios, como ésta no es destruida durante el procedimiento, una vez concluida la difracción de rayos X, la muestra se retiró y se guardó. Para el mantenimiento del equipo, el portamuestras se limpió con algodón y alcohol etílico al 96°.

### ***3.2.2. Adsorción y desorción de nitrógeno.***

El método de adsorción-desorción de nitrógeno, fue utilizado para clasificar al material obtenido según su estructura y se llevó a cabo en un equipo Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption usando nitrógeno como gas de análisis empleando las condiciones presentadas en la Tabla 3.2, con lo que se obtuvo el área superficial y tamaño de poro de la haloisita H003 en las condiciones citadas en la Tabla 3.2. Bajo estas condiciones se adsorben varias capas y mediante la aplicación de la ecuación de BET, se determinó el volumen de una monocapa y, con este dato, el área superficial específica.



**Tabla 3.2 Condiciones de determinación de la adsorción y desorción de nitrógeno.**

Datos y condiciones de análisis.	HN	H003
Equipo.	Quanta	Autosorb
Software	chrome	Autosorb
	Automated Gas Sorption.	Automated Gas Sorption.
	Autosorb 1 for Windows 1.50	Autosorb 1 for Windows 1.50
Gas de Análisis.	Nitrógeno.	Nitrógeno.
Área superficial de la molécula de nitrógeno.	16.2	16.2
	A <sup>2</sup> /molécula	A <sup>2</sup> /molécula
Temperatura de desgasificación.	300° C	200° C
Tiempo de desgasificación.	10 h.	10 h.
Peso de la muestra.	0.088 g	0.088 g
Temperatura del Gas.	77.4 K	77.4 K
Tiempo de análisis.	218.7 min.	285.8 min.

La obtención de la distribución y tamaño de poro que presenta la estructura del catalizador, se realizó con los datos generados del análisis de Adsorción-Desorción de nitrógeno por medio de una aplicación del software Autosorb 1 para Windows 1.50.

### ***3.2.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).***

Con el fin de conocer la morfología del catalizador se le realizó una microscopía electrónica de transmisión (MET), la cual se efectuó en un microscopio electrónico marca JEOL JEM-1005 con un voltaje de 80 Kv con rejillas de cobre de 3 mm y membrana plástica de nitrocelulosa (marca Parlodión). Para preparar la muestra de las haloisitas y poder observarlas en el microscopio electrónico de transmisión, se siguió la técnica de tinción negativa, descrita en la “Guía de Microscopía Electrónica”<sup>54</sup>. Esta técnica de tinción está diseñada para muestras biológicas, virus, bacterias y células.

### ***3.2.4. Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)***

Para detallar la forma del material se utilizó microscopía de fuerza atómica (MFA), que se realizó con el equipo AM-MFA (Microscopio de Fuerza Atómica de Amplitud Modulada) con el sistema NEOS Senterra N8 de Bruker, a temperatura y presión ambiente. Este sistema combina un espectrómetro Raman Senterra con un microscopio de fuerza atómica NEOS N8, utilizando cantilevers de silicon con nanosensores de resonancia con frecuencias entre 146 y 236 KHz aplicando una fuerza constante de 21 a 98 N/m. Las muestras fueron diluidas en etanol, estas soluciones se sometieron a sonicación durante 3 minutos antes de ser analizadas.

### **3.3. Evaluación del catalizador.**

Una vez obtenido el catalizador y después de haberlo conocido con base a sus propiedades, es necesario poner a prueba su utilidad, por lo que la actividad catalítica del organocatalizador generado se probó en una reacción de Diels-Alder entre *p*-benzoquinona y 1,3-ciclohexadieno, siguiendo el desarrollo descrito en los siguientes párrafos.

### 3.3.1. Materiales reactivos y equipos.

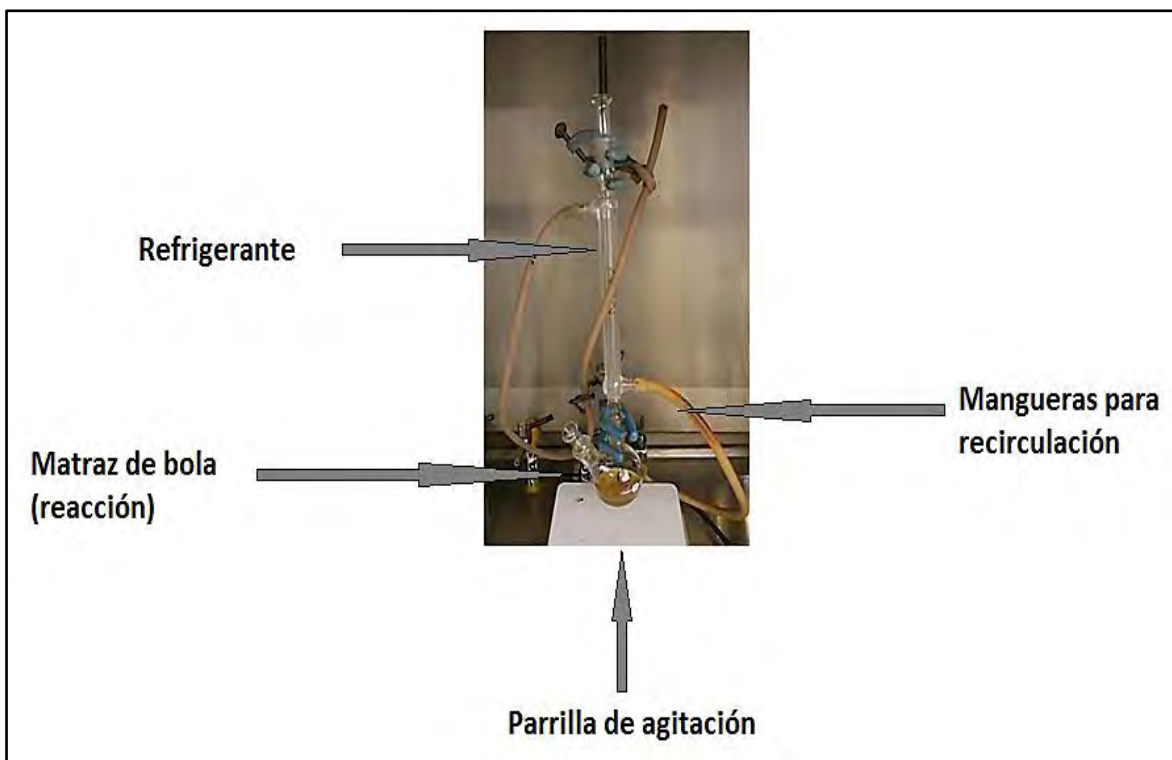
Tabla 3.3 Material empleado en la reacción donde fue evaluada la actividad del catalizador.

Reactivos y disolventes	Equipo	Material
<b>p-benzoquinona</b>	1 Balanza analítica	1 Barra magnética
<b>1,3-ciclohexadieno</b>	1 Parrilla de calentamiento con agitación	1 Embudo de vidrio de cola corta
<b>Diclorometano (DCM)</b>		2 Espátulas
<b>Acetona</b>		2 Mangueras de hule para agua
		1 Matraz de bola de 100 mL
		1 Matraz kitazato
		6 Hojas de papel Filtro
		2 pinzas para soporte universal
		1 Refrigerante
		1 Soporte universal

### 3.3.2. Procedimiento experimental.

Los reactivos benzoquinona, 1,3-ciclohexadieno, y los disolventes, diclorometano y acetona fueron adquiridos de Sigma Aldrich y utilizados sin purificar.

En una balanza analítica fueron pesados 0.1081g (1mmol) de p-benzoquinona y 0.1g de catalizador (0.33mmol), los cuales fueron colocados en un matraz de bola de 100 mL en donde fueron adicionados 50 mL de diclorometano (DCM) y 0.1mL (1 mmol) de 1,3-ciclohexadieno (*Figura 3.3*). El sistema se trabajó a temperatura ambiente, observando que la temperatura interna era constante (25°C) durante 72 h.



**Figura 3.3 Sistema de reacción.**

Al término de la reacción el catalizador se recuperó por filtración y se lavó inicialmente con 10 mL cloruro de metileno, posteriormente se hicieron dos lavados secundarios con 10 mL de acetona. De la muestra obtenida a partir del proceso anterior, fue evaporado el disolvente a temperatura ambiente durante una semana, de este modo se genera un sólido que es recristalizado utilizando nuevamente DCM y el sólido obtenido se caracterizó por Resonancia Magnética Nuclear de protón en un equipo Varian Unity con una capacidad de 300 MHz haciendo uso de  $\text{CDCl}_3$  como disolvente. En estas condiciones, 25 °C y 72h de reacción, se obtuvo un rendimiento máximo de 70%.

Con la finalidad de obtener datos experimentales para determinar la cinética de la reacción, se repitió el procedimiento experimental anterior a temperaturas de 30 y 35 °C, monitoreando ambas reacciones hasta obtener el rendimiento máximo (70 % determinado en la primera reacción), encontrando que a estas temperaturas el rendimiento se alcanza a menor tiempo, de 8 horas. Los procedimientos experimentales realizados a 25, 30 y 35 °C se repitieron 2 veces con la finalidad de corroborar los datos obtenidos (Tabla 3.4).

**Tabla 3.4. Datos comparativos entre las cinéticas obtenidas a distintas temperaturas.**

#	T(°C)	t(h)	%Rendimiento
1a	25	72.23	79.35
1b	25	72.6	79.32
2a	30	8.5	69.98
2c	30	8	6.71
3a	35	7.03	70.54
3b	35	7.03	72.96

### 3.4. Cinética de reacción.

Conocer una reacción permite establecer los patrones que pueden modificarla negativa o positivamente, estableciendo de este modo un esquema que la describa detalladamente para su estudio. Es por ello que se ha hecho un estudio cinético de la reacción de Diels-Alder desarrollada en el presente trabajo.

#### 3.4.1. Materiales reactivos y métodos

**Tabla 3.5 Material utilizado para realizar el estudio cinético de la reacción entre *p*-benzoquinona y 1,3-ciclohexadieno**

Reactivos y disolventes	Equipo	Material
Acetona	Cromatógrafo de gases SRI 8610 C	1 Jeringa para cromatógrafo
Mezcla de reacción		1 Vaso de precipitados Papel absorbente

### ***3.4.2. Procedimiento experimental***

Los sistemas anteriores, 1a, 2a y 3a fueron monitoreados cada 60 min, los sistemas 1b, 2b y 3b fueron monitoreados cada 120 min, hasta el tiempo en que se determina el rendimiento máximo, tomando muestras directamente de la mezcla de reacción para ser analizadas en un equipo Altech SRI8610C (*Figura 3.4*) que posee el software peak 3.52, hasta que se obtuvo el rendimiento máximo y con ello obtener los datos necesarios para generar los datos que permitieron calcular los parámetros de activación de esta reacción.



**Figura 3.4 Cromatógrafo de gases en el que se monitoreó la reacción.**

Para conocer la influencia de la temperatura en la rapidez de la reacción se repitió el procedimiento, a 25, 30 y 35°C.

## Capítulo IV

### 4. Resultados y Discusión.

Este capítulo trata del análisis de los resultados obtenidos a partir de la técnica experimental aplicada al estudio de la catálisis heterogénea de la reacción de Diels-Alder utilizando haloisita modificada con ácido alcanforsulfónico.

#### 4.1. Preparación y caracterización del catalizador.

Se obtuvo un polvo fino de color ligeramente marrón (*Figura 4.1*), posterior al tratamiento de la arcilla con R (-) CSA, el cual corresponde al catalizador HR (-) CSA.



**Figura 4.1 Catalizador R (-) HCSA.**

#### *4.1.1. Difracción de rayos X.*

El análisis por difracción de rayos X (DRX) de este material, mostrado en la Figura 4.2, determina que la distancia basal de NTH's no se ve modificada por el tratamiento ácido. Adicionalmente, se observa en los espectros la presencia de dos reflexiones en  $2\theta$  igual a 38.40 y 44.82, respectivamente, asignadas a silicato de aluminio, las cuales se ven incrementadas en la muestra correspondiente al catalizador, este resultado indica que el tratamiento ácido provoca la desaluminación de la capa octaédrica, pero que al mismo tiempo, en las condiciones del tratamiento ácido también se extrae parte del silicio de la capa tetraédrica, sin embargo el tratamiento ácido y térmico no destruye la estructura de la haloista, por lo que solo se aprecian en las difracciones únicamente dos fases perfectamente identificables y se distinguen una de otra por la cantidad de silicato de aluminio presente. Se espera que debido a esta desaluminación el catalizador preparado incremente su capacidad tanto de adsorción como la actividad del mismo exponiendo una mayor cantidad de sitios activos creados a partir de la inmovilización del ácido en la superficie de la haloisita. El silicato de aluminio generado actúa también como ácido de Lewis que como se mencionó, son los catalizadores por excelencia para esta reacción.



## Difracción de Rayos X

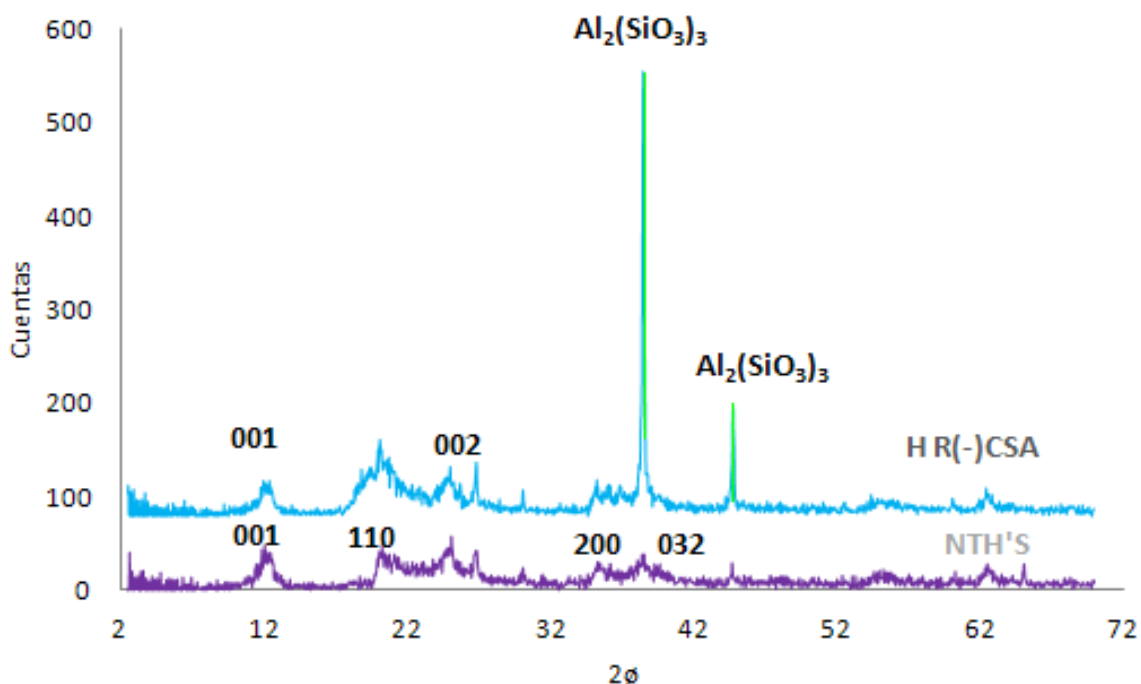
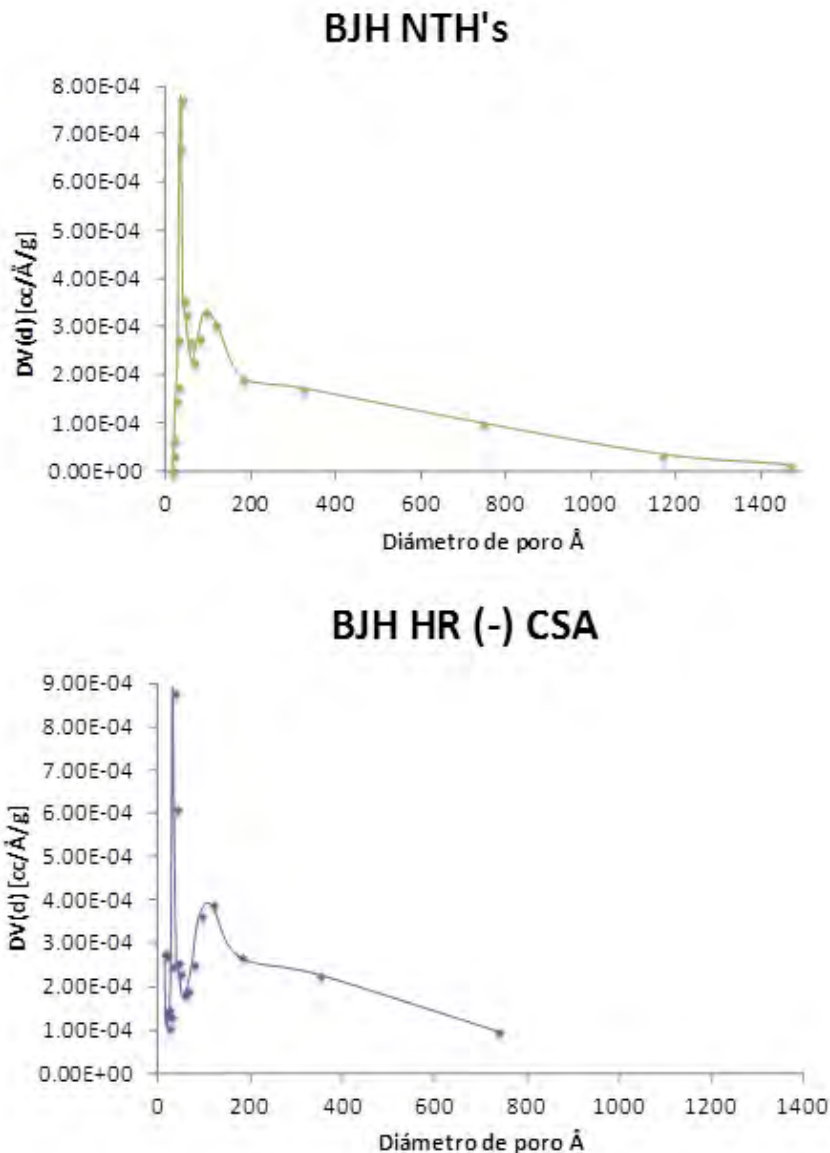


Figura 4.2 Patrones de difracción de rayos X para NTH's y HR (-) CSA.

### *4.1.2. Adsorción y desorción de nitrógeno.*

En la Figura 4.3 A y B, se presentan las distribuciones de tamaño de poro obtenidas por el método Barret- Joyner-Hallenda (BJH), para las muestras de NTH's y el catalizador. En el Anexo 2 se presentan los datos completos del método BJH.



**Figura 4.3 Distribución de tamaño de poro de ambas muestras.**

Se observa que la mayor parte del material es mesoporoso al ubicarse los tamaños de poro entre los valores de 200 a 500  $\text{\AA}$ , para ambos casos, la arcilla natural, presenta una distribución de poro con un máximo alrededor de los 50  $\text{\AA}$  que se ve modificado en la arcilla tratada con el ácido, lo que indica que durante el tratamiento el tamaño de poro se disminuyó con lo que se espera el aumento del área superficial, que incrementa la posibilidad de interacción del catalizador con el sistema formado por la *p*-benzoquinona y el 1,3-ciclohexadieno, permitiendo una catálisis más eficiente de la reacción.

Las muestras de NTH'S y HR (-) CSA presentan isothermas tipo IV, con un ciclo de histéresis tipo H3 (Figura 4.4), que describe a materiales mesoporosos, compuestos de partículas laminares y poros flexibles con morfología de tipo rendija<sup>55</sup>, lo cual se puntualiza desde la determinación del tamaño de poro, donde ambos materiales son clasificados como mesoporosos.

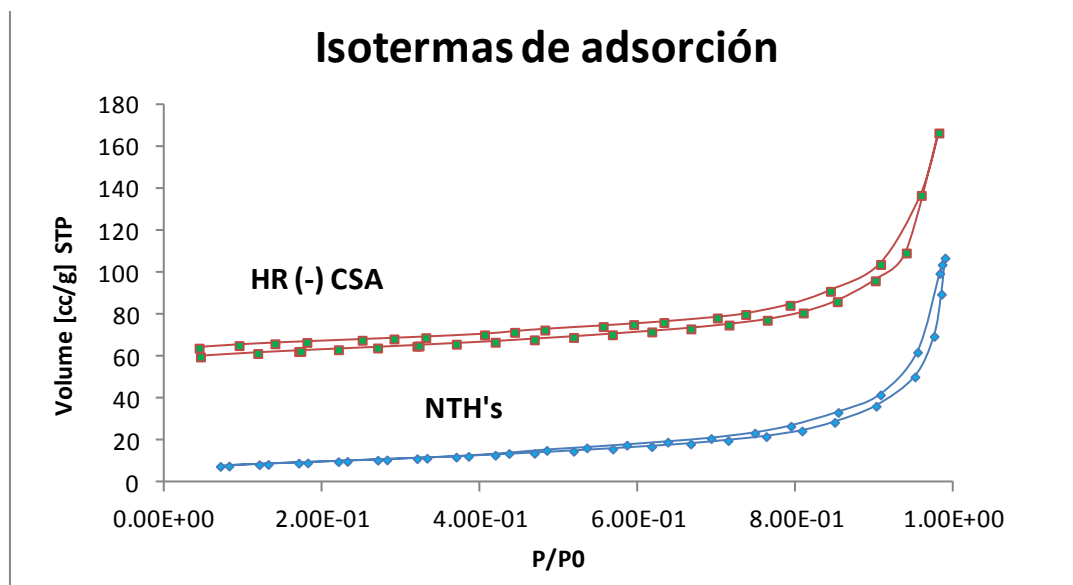


Figura 4.4 Isotherma de adsorción de nitrógeno para NTH's y HR (-) CSA.

El área superficial específica obtenida a través del método de **Brunauer-Emmett-Teller** (BET), proporciona un valor de 34.49 m<sup>2</sup>/g, para NTH's, en tanto que la arcilla tratada con ácido alcanforsulfónico exhibe un valor de 45.27 m<sup>2</sup>/g, lo que indica un incremento de ésta, como se predijo anteriormente y que confirma los resultados observados con la metodología BJH, esto estima una facilidad del material a reaccionar y por ende de retener compuestos, por lo que puede ser utilizado perfectamente como catalizador.

### 4.1.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET).

Buscando conocer la estructura de los materiales trabajados, se realizó un estudio de microscopía electrónica de transmisión (MET); para la muestra NTH's, las micrografías obtenidas (Figura 4.5) muestran estructuras tubulares semejantes a astillas que se exhiben aglomeradas, en tanto que para la arcilla tratada con ácido alcanforsulfónico (HR (-) CSA) se revela la misma estructura tubular, a diferencia de lucir definida, los nanotubos se encuentran agrupados de forma paralela modificando así la anterior distribución apiñada; además, se observa en ellos una zona oscura en uno de los lados, producto de la desaluminación y la adsorción del ácido, lo que explica el nuevo sentido del arreglo de los nanotubos en el espacio. Es posible que esta zona sea el lugar activo del catalizador.

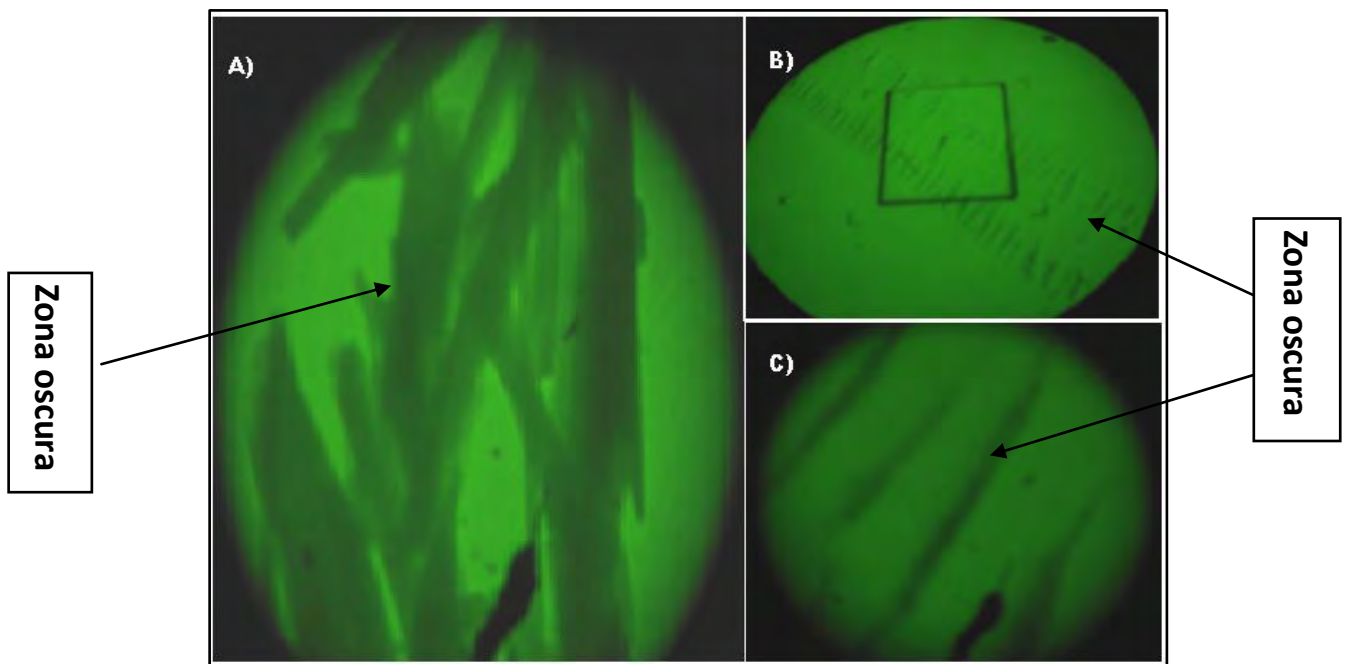


Figura 4.5 Fotografías de NTH's (A) y HR (-) CSA (B y C).

#### 4.1.4. Microscopía de fuerza atómica (MFA).

Conocer la morfología de los sólidos permite encontrar detalles que los caracterizan y poder comparar de esta manera al material puesto bajo distintas condiciones por lo que se le ha hecho un estudio MFA.

En estos acercamientos a 10 x de los NTH's y del catalizador obtenido (Figura 4.6 y C) se revelan las islas formadas posteriormente a la deposición de las muestras, se puede distinguir la integración de islas de mayor tamaño en el caso de la muestra correspondiente a HR (-) CSA que para NTH's, lo mismo que se nota en los acercamientos a 100X (Figura 4.6 B y D) para ambas muestras.

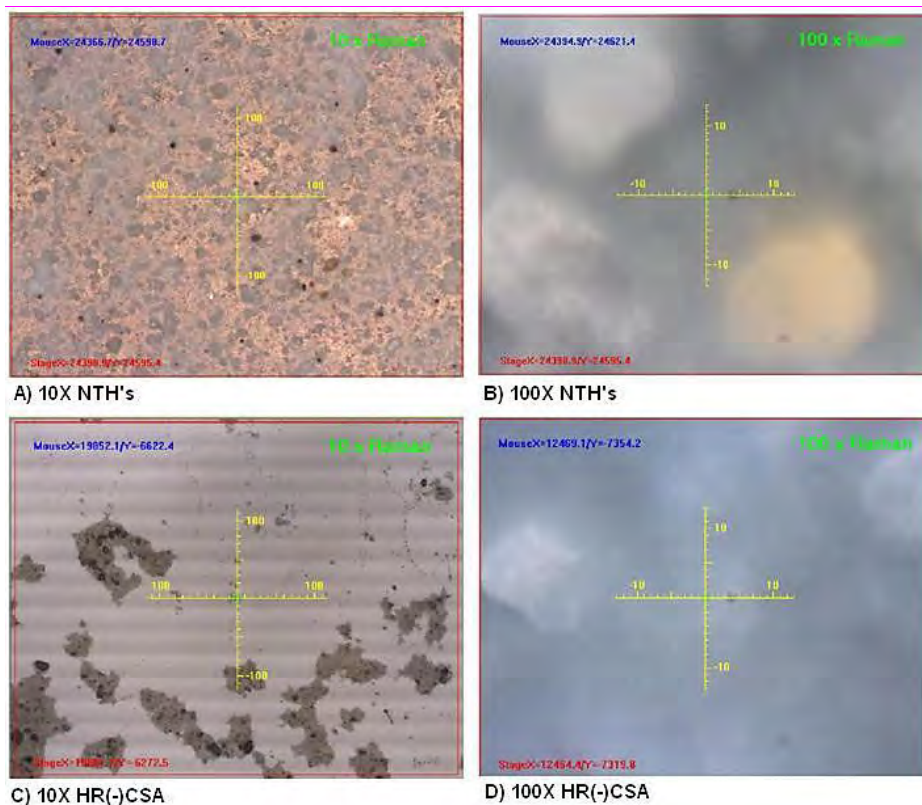
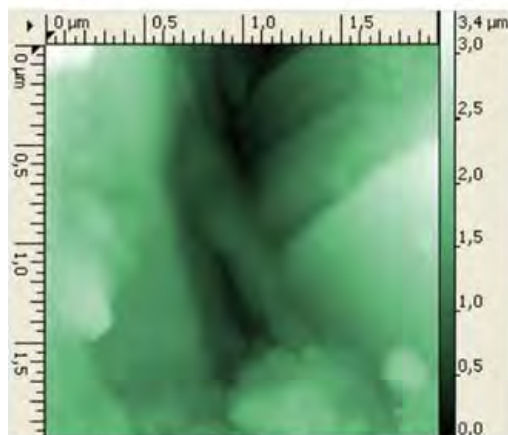
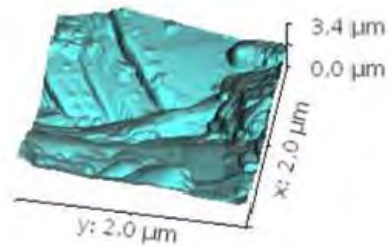


Figura 4.6 Acercamientos a 10 y 100 X de NTH's y HR (-) CSA.

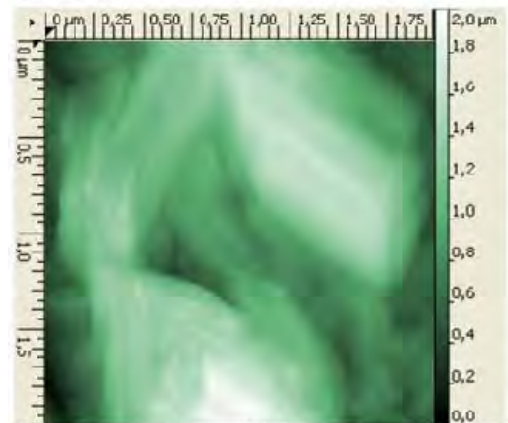
En la Figura 4.7 se muestra la topografía de las islas formadas por A NTH's y C) HR (-) CSA, en donde podemos distinguir que para A se encuentra una estructura compacta aglutinada en capas, se alcanza a observar la forma tubular de las partículas de haloisita y para HR (-) CSA se advierte una reunión de los tubos, comprimida con una disposición ligeramente mejor orientada que para NTH's. En las imágenes 3D de las islas (*Figura 4.7 B y D*) percibimos la formación de capas concéntricas en NTH's, mientras que para el catalizador se tiene una formación ceñida de capas que deja ver una apariencia de masa sólida.



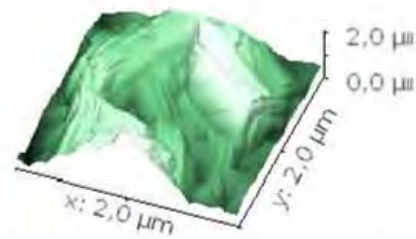
A) Topografía de una isla formada por NTH's



B) Imagen 3D de una isla formada por NTH's



C) Topografía de una isla formada por HR(-)CSA

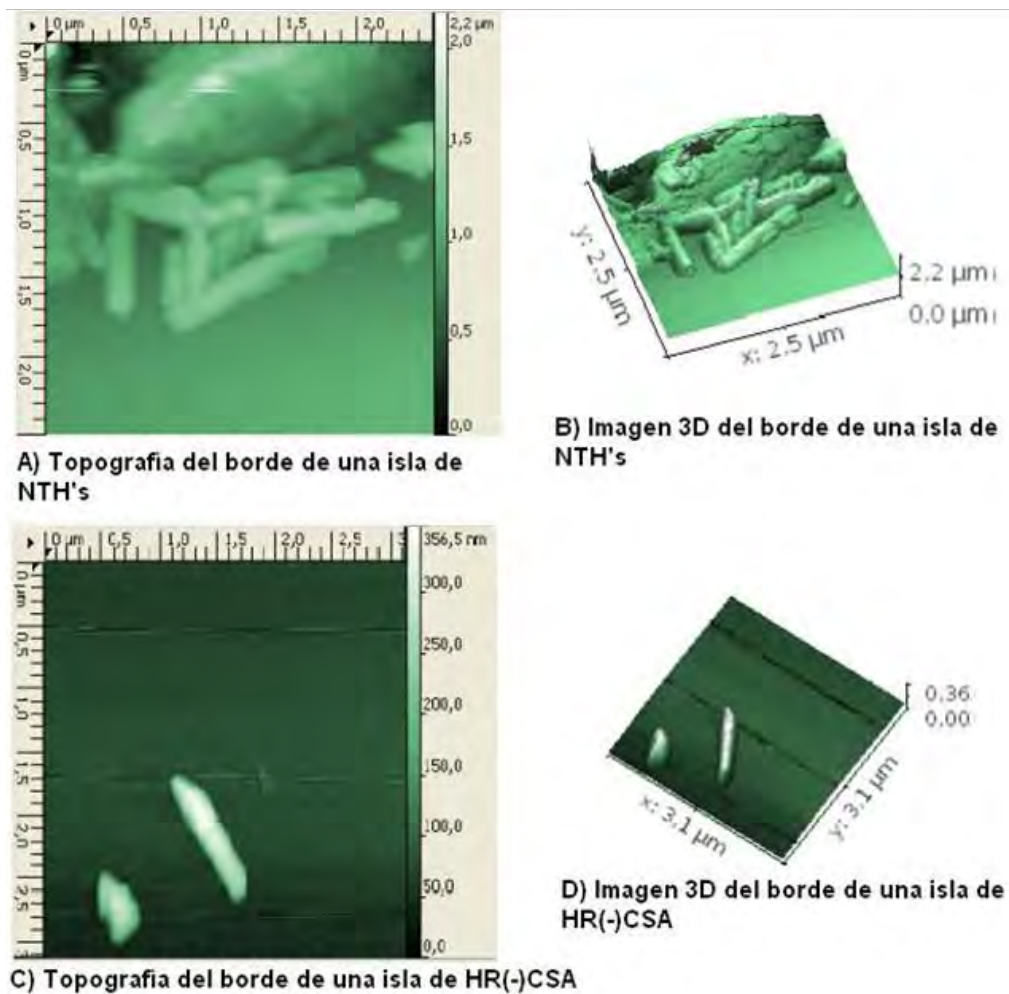


D) Imagen 3D de una isla formada por HR(-)CSA

Figura 4.7 Topografía de NTH's y HR (-) CSA revelada por MFA.



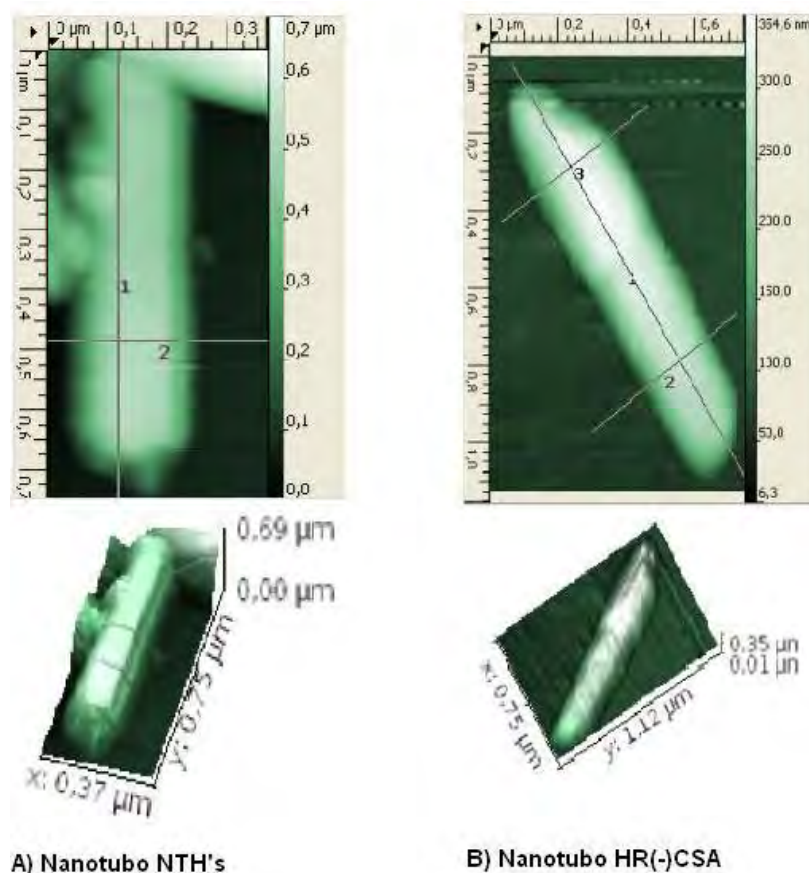
Mientras tanto, los bordes longitudinales de los NTH's están bien resueltos, proporcionando una Figura directa de su estructura. Pueden mirarse los nanotubos en la Figura 4.8 A y B, ya que se encuentran agrupados en islas amplias, los nanotubos se aprecian congregados en cúmulos de forma indefinida. La imagen de HR (-) CS, (Figura 4.8 C y D), muestra en cambio una concentración hacinada que detalla dos conjuntos definidos, en este caso no se distinguen adecuadamente los nanotubos, ya que forman esa masa; en cambio, en A y B se observan nanotubos cuasi perfectos con puntas detalladas.



**Figura 4.8 Bordes de una isla para NTH's y HR (-) CSA.**

Por otra parte, los defectos en la superficie del catalizador, tales como ruptura en los extremos de los nanotubos, es probablemente el resultado de la desaluminación de la capa octaédrica de la haloisita por el tratamiento ácido y térmico aplicado para la obtención del catalizador, o defectos cristalográficos, los que son claramente evidentes.

La medición del tamaño de los tubos arroja lo siguiente: para NTH's el tubo tiene 650 nm de longitud 114 nm de ancho y 583 nm de altura y para HR (-) CSA la longitud del nanotubo es de 1.09  $\mu\text{m}$ , 277 nm de ancho y un rango de 267 a 350 nm de altura (*Figura 4.9*).



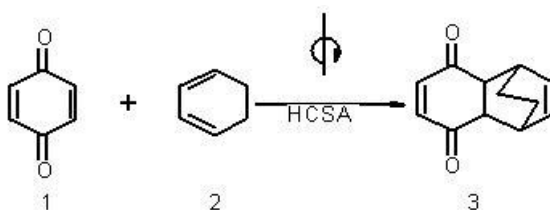
**Figura 4.9** Medición de nanotubos para NTH's y HR (-) CSA.

Es decir, el tamaño del tubo se reduce en longitud y altura pero se amplifica, esto es aumenta el tamaño de poro y el área superficial, a lo ancho, lo que confirma los anteriores resultados obtenidos con las metodologías de BJH y el área de BET. Se encontraron tubos macro en mayor abundancia y dimensiones dentro de la muestra de NTH's, lo que evidencia el efecto del ácido y el calentamiento en la estructura de la arcilla.



## 4.2. Evaluación del catalizador.

El catalizador obtenido HR (-) CSA fue evaluado en una reacción de Diels-Alder, empleando *p*-benzoquinona (1) y 1,3-ciclohexadieno (2), obteniendo como producto al triciclo [4.4.0.2<sup>2,5</sup>] dodeca-3,10-dien-9,12-diona (3) (*Figura 4.10*); en las reacciones se obtienen rendimientos con un máximo del 70 %.



**Figura 4.10** Reacción catalizada con HR (-) CSA.

El producto de reacción obtenido fue identificado por RMN-<sup>1</sup>H (*Figura 4.10*). Durante el análisis de la muestra se establece que esta estructura (3 en la *Figura 4.10*) exhibe 6 tipos de protones, que se asignan de la siguiente manera: 4 corresponden a protones localizados en los dobles enlaces marcados con las letras E y F (*Figura 4.11*), señales ubicadas entre 6 y 7 ppm, se observan señales múltiples entre 3 y 4 ppm, que corresponden a los protones ubicados en los cuatro carbonos terciarios de la molécula, a campo alto, entre 1 y 2 ppm se detectan dos señales doble de doble que se asignan a los grupos metileno vecinos a los carbonos cabeza de puente. El Anexo 3 contiene los espectros completos de RMN-<sup>1</sup>H del aducto obtenido.

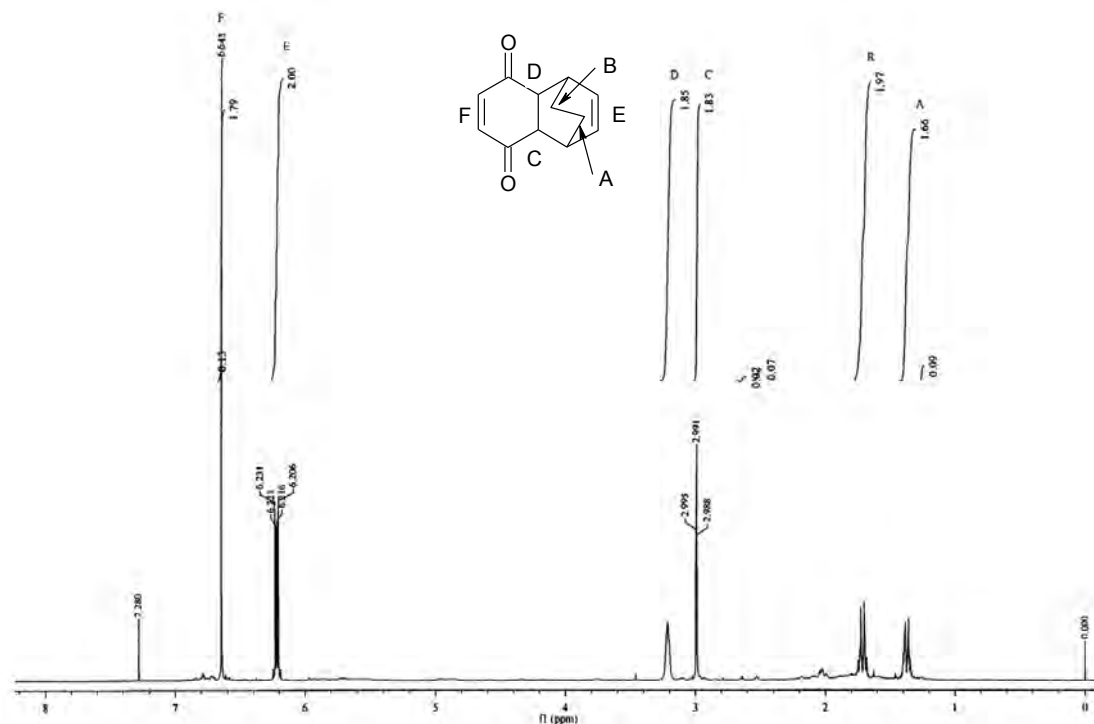


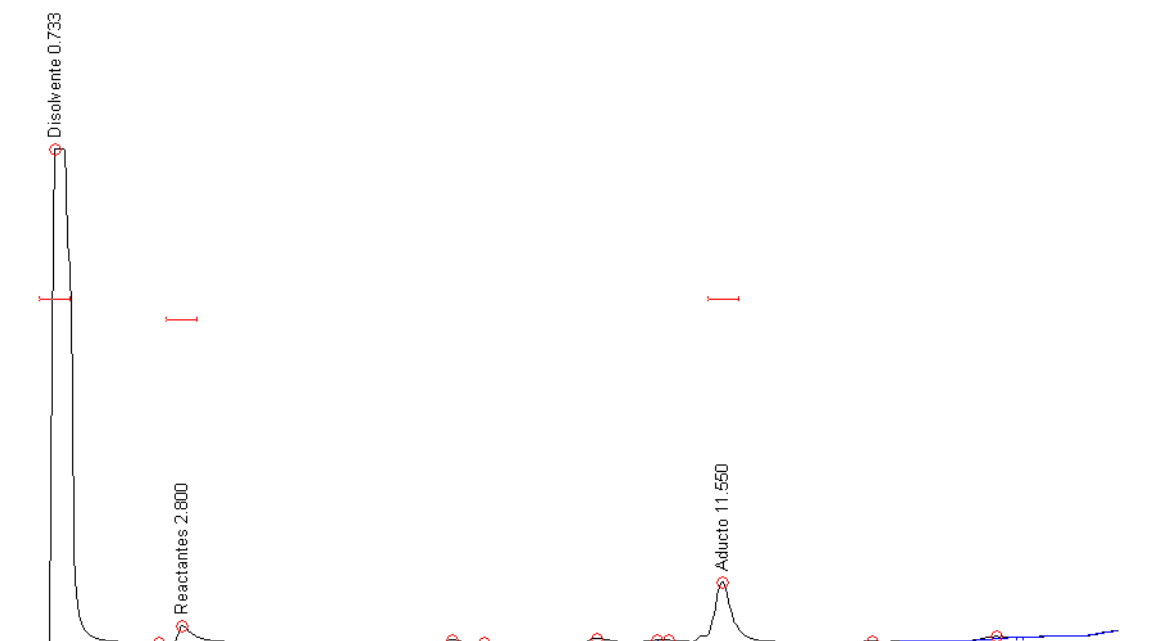
Figura 4.11 Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del producto obtenido.

Por tanto, el compuesto que se obtiene de esta reacción es el esperado al confirmar la correspondencia entre el espectro obtenido y el compuesto previsto. Se encontró que el producto obtenido es sintetizado a través de altas presiones y bajas temperaturas utilizando como catalizador  $\text{AlCl}_3$ <sup>41</sup>, lo que demuestra el uso de condiciones drásticas para promover este tipo de reacciones, mismas que son suprimidas en este procedimiento.

### 4.3. Cinética de reacción

Utilizando como medio de detección y seguimiento de reacción a la cromatografía de gases, se obtuvieron las áreas bajo la curva del dieno, dienófilo y aducto, las cuales son directamente proporcionales a las concentraciones de los compuestos presentes en la mezcla, es por ello que utilizando ésta área, se determinaron los parámetros cinéticos de la reacción estudiada en el presente trabajo.

Se muestra en la *Figura 4.12* un cromatograma obtenido a través del programa Peak 3.52, donde se observan las señales correspondientes al disolvente, la disminución en cantidad de reactantes y la formación del aducto respectivamente.



**Figura 4.12** Cromatograma de seguimiento de reacción.

Los datos se trataron como lo muestra la Tabla 4.1, en donde se observa que se utilizaron tiempos de retención y área bajo la curva que posteriormente fueron descritos a manera de porcentaje para conocer la proporción presente de cada react6ante y del aducto deseado a diferentes tiempos, en este caso hasta llegar a 72 h.

**Tabla 4.1** Tratamiento de datos obtenidos a partir de Peak 3.52 para la reacción a 25°C.

t (h)	t Ret	A1	t Ret 2	A2	100%	%A1	%A2
0	1.9	21774.4405	0	0	21774.4405	100	0
0.6166667	1.45	15038.381	11.466	4265.012	19675.64	76.4314706	21.6766113
1.1666667	1.783	16805.964	11.438	7000.9055	24312.426	69.1249981	28.7955858
2.2666667	1.95	15443.486	11.5	10389.1775	26420.8445	58.4519015	39.3218979
21.8	1.483	5880.435	11.583	17629.408	24147.376	24.3522733	73.0075516
49.7666667	3.466	3729.0805	11.6	14330.678	18059.7585	20.6485624	79.3514376
72.2333333	2.383	2836.697	11.583	14848.423	17685.12	16.0400212	83.9599788

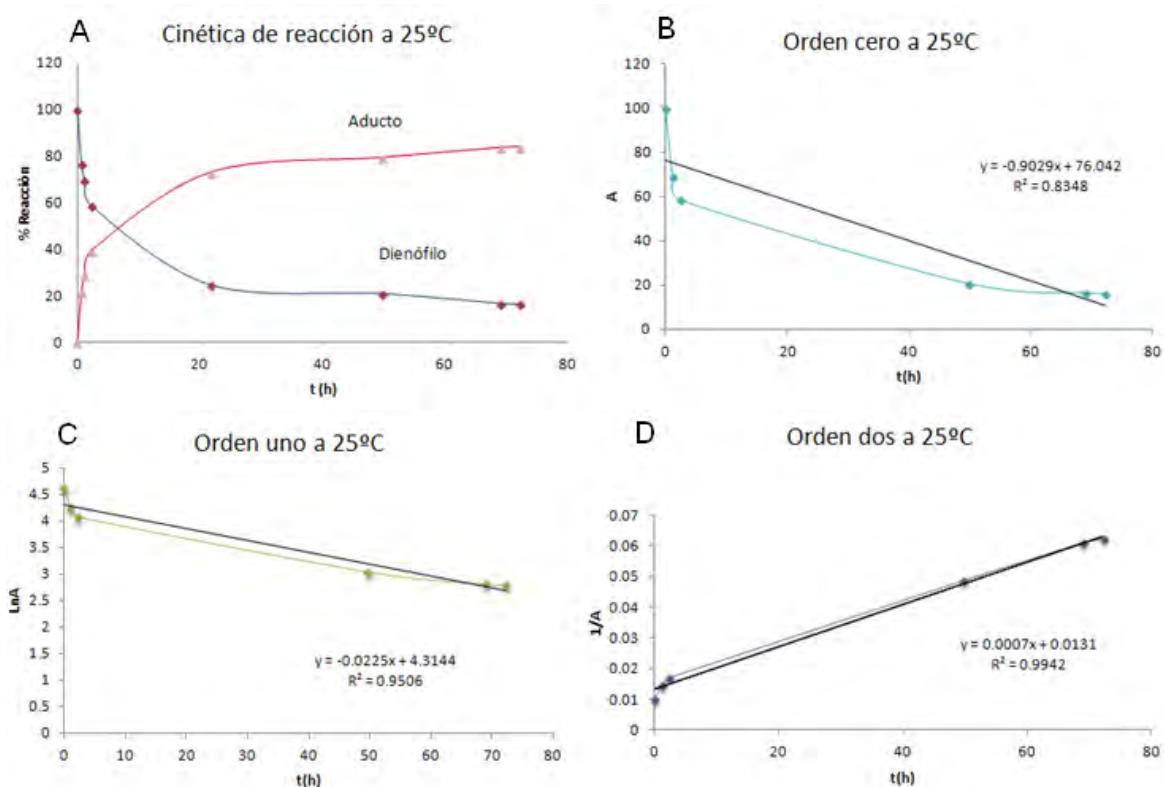
La Tabla 4.2, muestra el tratamiento posterior realizado a los datos de la Tabla 4.1. En donde el área que se trabaja es el porcentaje del área que se obtiene de manera directa con el tiempo de retención.

**Tabla 4.2. Determinación de orden de reacción (Reacción a 25°C).**

<b>t (h)</b>	<b>Cero</b>	<b>Uno</b>	<b>Dos</b>
	<b>A</b>	<b>LnA</b>	<b>1/A</b>
0	100	4.60517019	0.01
0.61666667	76.4314706	4.33639453	0.01308362
1.16666667	69.1249981	4.23591643	0.01446655
2.26666667	58.4519015	4.06820422	0.01710808
49.7666667	20.6485624	3.0276457	0.04842952
69.0166667	16.424734	2.79878837	0.06088379
72.2333333	16.0400212	2.77508693	0.06234406

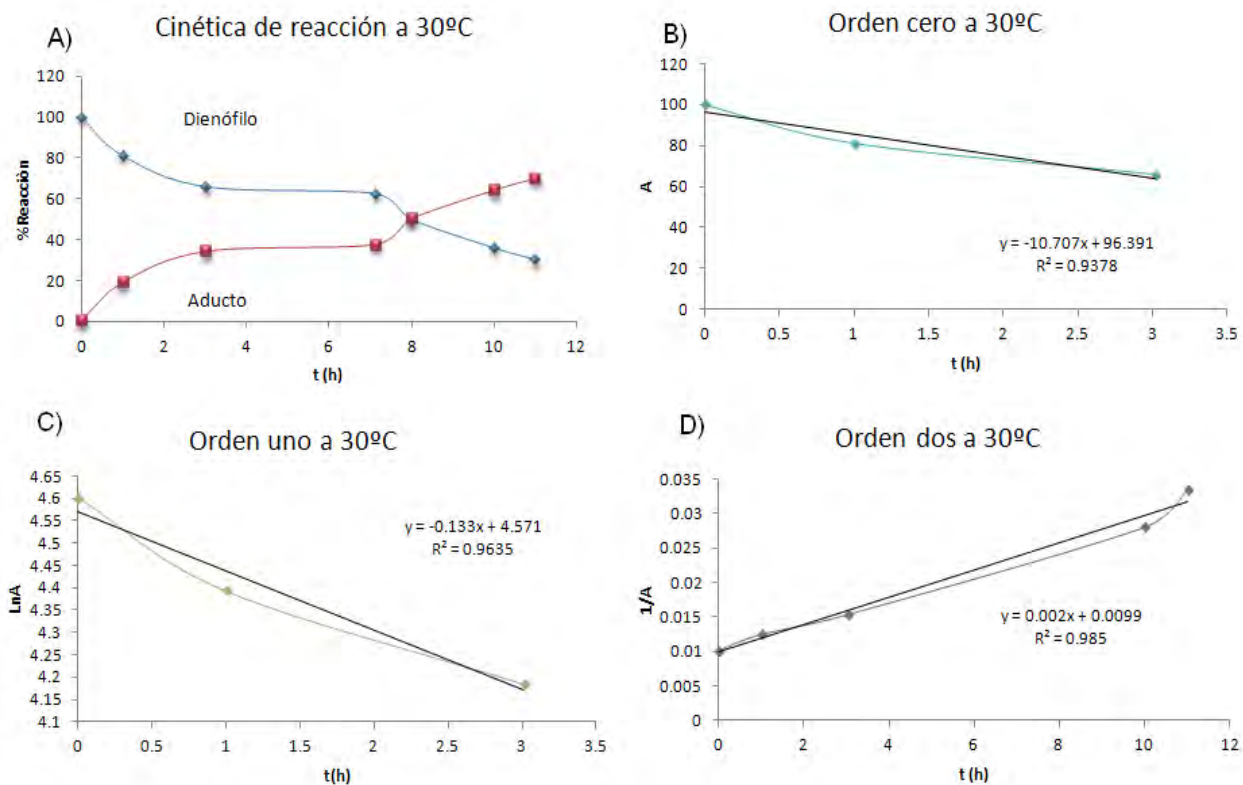
Se observan en la Tabla 4.2, los distintos valores generados para cada orden de reacción, en este tratamiento se utilizó el porcentaje de transformación del reactante (A) (p-benzoquinona), los cuales fueron graficados para determinar por el método de integral gráfico.

En la *Figura 4.13 A*, se muestra el perfil de la cinética de reacción a 25°C, se observa un rendimiento máximo del aducto del 70% a las 72.23 h. Para determinar si la reacción a esta temperatura es de orden cero, se trazó un gráfico del porcentaje de transformación del dienófilo (A) en función del tiempo (*Figura 4.13 B*), para orden uno se graficó el Ln A en función del tiempo (*Figura. 4.13 C*) y finalmente para orden dos, 1/A en función del tiempo (*Figura 4.13 D*). Tomando como base el tratamiento descrito en la *sección 1.4.2* los datos son comparados con la línea recta empleando una regresión lineal, cuando en alguno de los casos se tiene una similitud a esta, se dice la reacción corresponde a ese orden. En las *Figuras 4.13 B, C y D*, se presentan las regresiones lineales para los órdenes cero, uno y dos, obteniéndose una  $r^2$  de 0.8348, 0.9505 y 0.9942 respectivamente, indicando que la gráfica de mayor aproximación con la línea recta es la correspondiente a orden dos, resultado característico de las reacciones de Diels Alder.



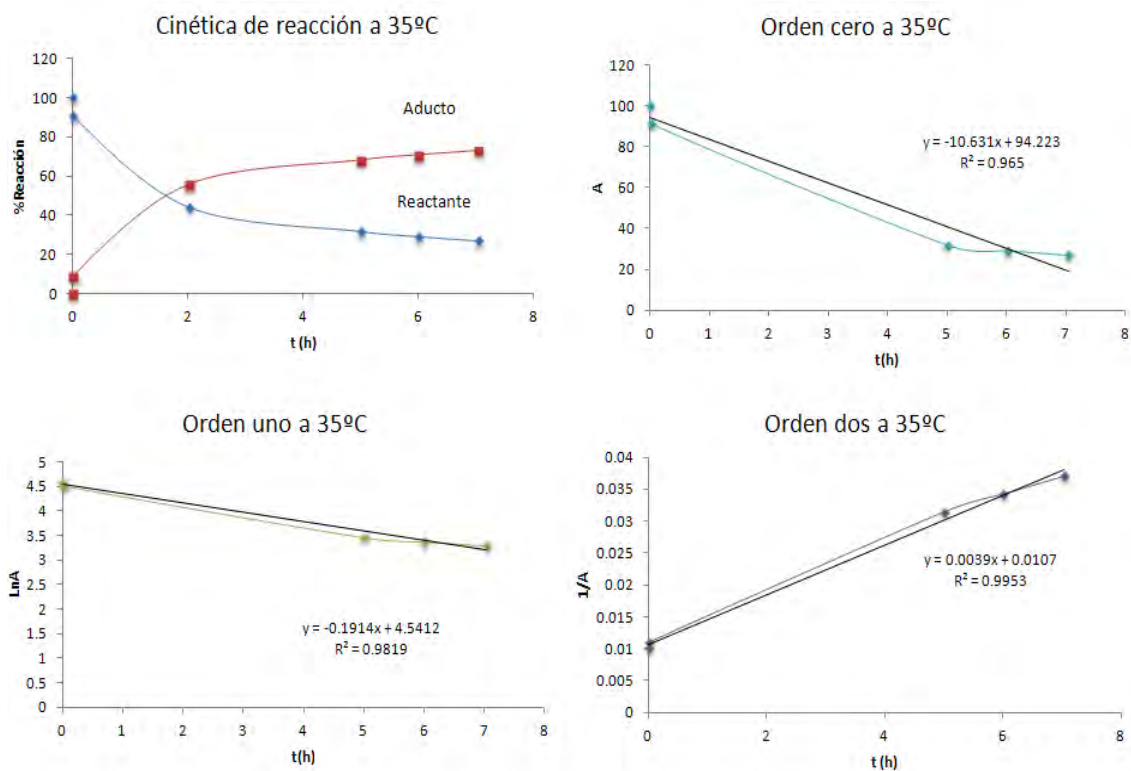
**Figura 4.13** Cinética y órdenes de reacción a 25°C. Se presenta como reactante *p*-benzoquinona.

La *Figura 4.14A* muestra el perfil que presenta la cinética de reacción a 30°C, se observa que a las 8 h la reacción llega al 50% y que es a las 11 h cuando se obtiene el máximo rendimiento de 70%. Buscando determinar el orden de reacción a esta temperatura, continuando con la metodología realizada para 25°C se trazaron los gráficos para los distintos ordenes Cero, (*a* vs *t*), orden uno (*Ln a* vs *t*) y orden dos (*1/A* vs *t*), al llevar a cabo una regresión lineal el factor  $r^2$  presenta los valores 0.9378, 0.9635 y 0.985 para cero uno y dos respectivamente (*Figuras 4.14 B, C y D*). Siendo así que para esta temperatura el orden que sigue la reacción es de dos.



**Figura 4.14** Cinética y órdenes de reacción a 30°C. Se presenta como reactante *p*-benzoquinona.

Lo que se muestra en la figura 4.15 A, es el perfil de la cinética de reacción para 35°C de temperatura, de la misma forma que se han tratado los datos para las anteriores temperaturas (25 °C y 30° C) se han tratado para esta temperatura. A través de las ecuaciones para orden cero, uno y dos citadas en los párrafos anteriores se determinó el orden de reacción a 35 °C, al ser sometidos los datos a una regresión lineal se obtuvo una  $r^2$  para orden cero, uno y dos es de 0.965, 0.9819 y 0.9953 respectivamente. Por lo que esta reacción presenta un orden de dos.

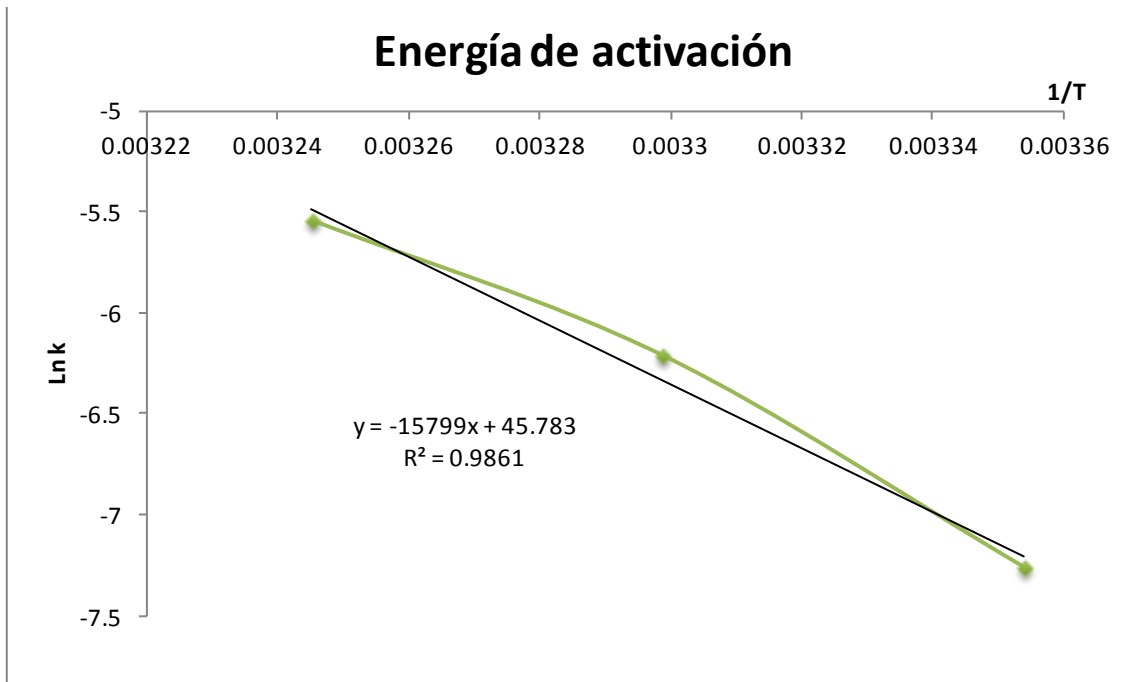


**Figura 4.15** Cinética y órdenes de reacción a 35°C. Se presenta como reactante *p*-benzoquinona.

La cinética obtenida para esta reacción sugiere un orden dos para cada reacción a las tres diferentes temperaturas en las que se evaluó, (Figuras 4.12, 4.13 y 4.14). Adicionalmente se llevó a cabo un estudio en ausencia del catalizador, a temperatura ambiente y sin agitación, observándose resultados similares a las condiciones de reacción anteriores, sin embargo el tiempo era demasiado prolongado (30 días de reacción), lo cual sugiere que la presencia del catalizador reduce el tiempo de conversión en un 90 %.

### 4.3.1. Parámetros de activación

La energía de activación ( $E_a$ ) determinada a partir de la ecuación de Arrhenius, utilizando los valores de  $k$  (la constante de rapidez) obtenidos de la determinación de orden de reacción para cada temperatura, mediante el gráfico de  $\ln k$  a 25, 30 y 35 °C en función del inverso de la temperatura, se presenta en el la *Figura 4.16*.



**Figura 4.16 Gráfica para la obtención del valor de energía de activación  $E_a$ .**

Después de aplicar la regresión lineal los resultados muestran una línea recta con un valor de  $r^2$  de 0.9861, una pendiente de -15799 y una ordenada al origen con valor de 45.73, datos que son característicos de este tipo de reacciones, como lo muestran D. Nematollahi y A. Ghorbani<sup>57</sup>, donde los valores son los siguientes:  $r^2$ 0.984, pendiente de -17319 y ordenada al origen 59.9.



Una vez obtenida la energía de activación, fueron utilizadas las ecuaciones (7), (9) y (10), con las que se obtienen los parámetros de entalpía, entropía y energía de Gibbs, los que se muestran a 25, 30 y 35 °C.

En la tabla 4.3 se muestran los parámetros de activación generados para la reacción estudiada en el presente trabajo.

**Tabla 4.3 Parámetros de activación a diferentes temperaturas.**

$E_a = 31392.613 \text{ cal/Kmol}$			
T( °C)	$\Delta H^\ddagger \text{ cal/mol}$	$\Delta S^\ddagger \text{ cal/mol/K}$	$\Delta G^\ddagger \text{ cal/mol/K}$
25	30207.7649	28.3497	21755.2795
30	30187.8949	30.6401	25606.2676
35	30168.0249	28.4653	25570.6426

Los resultados muestran que el proceso estudiado es endotérmico.

## Conclusiones

Se sintetizó un organocatalizador a partir de ácido alcanforsulfónico y nanotubos de halosita que fue denominado HR (-) CSA (*Figura 4.1*). El catalizador fue descrito a través de DRX, MET, MFA y MEB (*Figuras 4.2, 4.5, 4.7, 4.8 y 4.9*). La actividad catalítica de HR (-) CSA se evaluó en la reacción de Diels-Alder entre *p*-benzoquinona y 1,3-ciclohexadieno, en el transcurso de 72 h a temperatura ambiente y de 12 y 8 h a 30 y 35 °C respectivamente, de la cual se obtuvo al aducto triciclo [4.4.0.2<sup>2,5</sup>] dodeca-3,10-dien-9,12-diona (*Figura 4.10*) como producto de reacción, que fue caracterizado a través de RMN<sup>1</sup>H (*Figura 4.11*) del cual se consiguió un rendimiento máximo del 70 %. El estudio cinético de la reacción describe un orden de reacción dos para este proceso (*Figuras 4.13, 4.14 y 4.15*), característico de una reacción de Diels-Alder. Se obtuvieron los parámetros de activación que muestran un proceso endotérmico (Tabla 4.3). Los resultados anteriores comprueban la factibilidad de este material como catalizador.

El catalizador obtenido HR (-) CSA es recuperable por filtración, reutilizable y de fácil acceso y preparación, lo que reduce la cantidad de procesos y de residuos haciendo este proceso factible, económico y amigable al ambiente.

## Referencias.

1. Seyhan, Ege. Química orgánica. Estructura y reactividad. Reverté: Barcelona, 2000.
2. Thornton, Morrisson, Robert y Robert Neilson Boyd. Química orgánica. 5 ed. Addison Wesley de México: Estado de México, 1998.
3. Mc Murry, J. Química orgánica. Cengage learning: México, **2008**.
4. Streitwieser, A. H. Química orgánica. México: Interamericana **1990**.
5. Sauer J., Sustman R. Mechanistic aspects of Diels-Alder reactions: a critical survey. *Angewandte Chemie International*, **1980**, 779-805.
6. Houk, K. N. *Accounts of Chemical Research*, **1976**, 361-369.
7. Seltzer, S. *Advances in Alicyclic Chemistry*, **1968**, 2, 1.
8. Deewar, M.J.S.; Olivella, S.; Stewart, J. J. P. *Journal of the American Chemical Society*, **1986**, 108, 5771.
9. March, Jerry y Michael B. Smith. March's. Advanced Organic Chemistry. reactions, mechanisms and structure. 6 ed. John Wiley: New Jersey, **2007**.
10. Bartlett, P. D.; Mallet, J. J. *Journal of the American Chemical Society*, **1976**, 98, 143.
11. Gassman, P. G.; Gorman, D. B. *Journal of the American Chemical Society*, **1990**, 112, 8624.
12. Harano, Y.; Sato, H.; Hirata, F. *Journal of the American Chemical Society*, **2000**, 122, 289.
13. Vlaar, M. J. M.; Lor, M. H.; Ehlers, A. W.; Schakel, M.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Lammertsma, K. *Journal of Organic Chemistry*, **2002**, 67, 2485.
14. Wagner-Jauregg, T. *Synthesis*, **1980**, 165, 769.
15. Chordia, m. D.; Smith, P.L.; Meiere, S. H.; Sabat, M.; Harman, W. D. *Journal of the American Chemical Society*, **2001**, 123, 10756.

16. Stork, G.; Chan, T. Y.; Breault, G. A. *Journal of the American Chemical Society*, **1992**, 33, 6165.
17. Wittig, G.; Niethammer, K. *Chemische Berichte*, **1960**, 93, 944.
18. Fickes, G. N.; Metz, T.E. *Journal of Organic Chemistry*, **1978**, 43, 4057.
19. Van Sickle, D.E.; Rodin, J. O. *Journal of the American Chemical Society*, **1964**, 86, 3091.
20. Dewar, M. J. S.; Pyron, R. S. *Journal of the American Chemical Society*, **1970**, 92, 3098.
21. Coelho, Paulo J. y Luis Blanco, *Tetrahedron Letters*, 59, 2003, 2451.
22. Ishikawa, T.; Senzaki, M.; Kadoya, R.; Morimoto, T.; Miyake, N.; Izawa, M.; Saito, S.; Kobayashi, H. *Journal of the American Chemical Society*, **2001**, 123, 4607.
23. Hoffman, R.; Woodward, R. B. *Journal of the American Chemical Society*, **1965**, 87, 4388.
24. Ginsburg, D. *Tetrahedron Letters*, **1983**, 39, 2095.
25. Cookson, R. C.; Drake, B. V.; Hudec, J.; Morrison, *Chemical Communications*, **1966**, 15.
26. Fox, M. A.; Cardona, R.; Kiwiet, N. J. *Journal of Organical Chemistry*, **1987**, 52, 1469.
27. Hilt, G.; du Mesnil, F-X. *Tetrahedron Letters*, **2000**, 41, 6757.
28. Smith, M. B. *Organic Preparations and Procedures International*, **1990**, 22, 315.
29. Torres, J. Historica et philologica (in memoriam, José María Robles). Universidad de Cantabria: Cantabria, **2002**.
30. Besoain, E. Mineralogía de arcillas de suelos. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura: san José, Costa Rica **1985**.
31. Navarro, García Ginés y Simón Navarro García. Química Agrícola. Química del suelo y de los nutrientes esenciales para las plantas, 3 ed. Mundi Prensa: Madrid, **2013**.
32. Carretero, Isabel y Manuel Pozo. Mineralogía aplicada. Salud y medio ambiente. Thomson: Madrid, **2007**.
33. Melgarejo, Joan-Carles. Atlas de asociaciones minerales en lámina delgada. Publicacions de la Universitat de Barcelona: Barcelona, **2003**.
34. Association Internationale Pour L'Etude Des Argiles. <http://www.aipea.org/> Noviembre **2013**.

35. Kamble, R. G. *Journal of Advanced Scientific Research*, **2012**, 2, 25-29.
36. Kheira Bekassa, Fatiha Bessaha, Kehira Marouf-Khelita, Isabelle batoneau-Gener, Jean-dominique Comparot, Amine Khelita. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2013**, 421, 26-33.
37. Leandro Zatto, José Eduardo Ferreira da Costa Gardolinski, Fernando Wypych. *Applied Clay Scienc* **2011**, 51, 165-169.
38. Rawtani, D. A. Halloysite as support matrices: a review. *Institution of Civil Engineers*, **2012**, 1, 212-220.
39. Vargas, R. Y. Cálculo de parametros de reaccion en cinetica química y enzimática. Universidad Nacional Autónoma de México: México, **2005**.
40. Fuentes, S. G. Catalizadores: ¿La piedra filosofal del Siglo XX?. Fondo de Cultura Economica: México, **1988**.
41. Juaristi, E. Fisicoquímica Orgánica. Instituto Politécnico Nacional: D.F, **2008**.
42. Avery, H. E. Cinética química básica y mecanismos de reacción. Reverté: España, **2002**.
43. Hilpert, K. H. <file:///E:/Patente%20EP2350021B1%20-%20Bridged%20tetrahydronaphthalene%20derivatives%20-%20Google%20Patentes.htm>. Obtenido de <file:///E:/Patente%20EP2350021B1%20-%20Bridged%20tetrahydronaphthalene%20derivatives%20-%20Google%20Patentes.htm>: <file:///E:/Patente%20EP2350021B1%20-%20Bridged%20tetrahydronaphthalene%20derivatives%20-%20Google%20Patentes.htm>. Consultada en mayo de **2013**.
44. Otto, S. Catalysis of Diels-Alder in water. Universidad de Groningen: Groningen, **1998**.
45. Bortolini, O. D.; Garofalo, A.; Maiuolo, A.; Procopio, L.; Russo, A. B. *Applied Catalysis A: General*, **2010**, 124-129.
46. Carballo, L. M. Introducción a la catálisis heterogénea. Universidad Nacional de Bogotá: Bogotá, **2002**.
47. Onaka, M. H. *Applied Catalysis*, **2003**, 307-317.
48. Lei, Z., & Shojun, D. *Electroanalytical Chemistry*, **2004**, 189-194.
49. Reséndiz, G. M.-U. Microscopio de Fuerza Atómica. Universidad Autónoma del Estado de Morelos. Cuernavaca, México, **2005**.
50. Patología y rehabilitación en construcción. Obtenido de Patología y rehabilitación en construcción: <http://www.patologiasconstruccion.net/2012/12/la-microscopia-electronica-de-barrido-sem-i-concepto-y-usos/> .Consultada en noviembre **2013**.

51. S., M. G. Publicacions. Obtenido de publicacions: <http://publicacions.iec.cat/repository/pdf/00000121%5C00000072.pdf> **1991**. Consultada en noviembre de **2013**.
52. Elguero Josè, A. I. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN: aplicaciones en química orgánica. Universidad Complutense: Madrid, **2011**.
53. Facultad de Química. Química analítica instrumental II. Técnicas cromatográficas. Universidad Nacional Autónoma de México: México, **2007**.
54. D., Z. *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, *54*, 3204.
55. González, G. S., Ruiz, V. M., & Hernández, B. E. Guía de Microscopía Electrónica. Universidad Nacional Autónoma de México: D.F. **2003**.
56. Leofanti, G. P. *Catalysis Today*, **1998**, 207-219.
57. Nematollahi, D; Ghorbani, A. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2008**, *624*, 310-314.

# ANEXOS

## **Anexo 1. Hojas de seguridad.**



## Fichas Internacionales de Seguridad Química

**CICLOHEXA-1,3-DIENO**

**ICSC: 0762**

 <p style="text-align: center;"> <b>MINISTERIO DE TRABAJO Y ASUNTOS SOCIALES ESPAÑA</b>  <b>INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO</b> </p>			
<p>C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>  <b>CICLOHEXA-1,3-DIENO</b>                  Masa molecular: 80.1</p>			
<p>Nº CAS 592-57-4                  Nº ICSC 0762                  Nº NU 1993</p> <div style="text-align: right;"></div>			
TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
<b>INCENDIO</b>	Inflamable.	Evitar llama abierta, NO producir chispas y NO fumar.	Polvos, pulverización con agua, espuma, dióxido de carbono.
<b>EXPLOSION</b>	Por encima de 26°C pueden formarse mezclas explosivas vapor/aire.	Por encima de 26°C, sistema cerrado, ventilación y equipo eléctrico a prueba de explosiones.	En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones por pulverización con agua.
<b>EXPOSICION</b>			
<b>A INHALACION</b>	Tos, dolor de garganta.	Ventilación.	Aire limpio, reposo.
<b>A PIEL</b>	Enrojecimiento.	Guantes protectores.	Quitar las ropas contaminadas, aclarar y lavar la piel con agua y jabón.
<b>A OJOS</b>	Enrojecimiento.	Gafas de protección de seguridad.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después consultar a un médico.
<b>A INGESTION</b>		No comer, beber ni fumar durante el trabajo.	NO provocar el vómito, y someter a atención médica.
DERRAMAS Y FUGAS	ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO	
Recoger el líquido en la medida de lo posible que se derrama y ya derramado en recipientes herméticos, absorber el líquido residual en arena o absorbente inerte y trasladar a lugar seguro, eliminar el residuo con agua abundante.	A prueba de incendio. Separado de oxidantes fuertes. Mantener en lugar frío; mantener en la oscuridad. Almacenar solamente si está estabilizado.	Hermético. Clasificación de Peligros NU: 3 Grupo de Envasado NU: III	
<b>VEASE AL DORSO INFORMACION IMPORTANTE</b>			
<b>ICSC: 0762</b>		Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión de las Comunidades Europeas © CCE, IPCS, 1994	



## Fichas Internacionales de Seguridad Química

**CICLOHEXA-1,3-DIENO**

**ICSC: 0762**

<b>D A T O S I M P O R T A N T E S</b>	<p><b>ESTADO FISICO; ASPECTO</b> Líquido incoloro.</p> <p><b>PELIGROS FISICOS</b> El vapor es más denso que el aire .</p> <p><b>PELIGROS QUIMICOS</b> La sustancia puede formar peróxidos explosivos en contacto con el aire. Reacciona con oxidantes fuertes originando riesgo de incendio y explosión.</p> <p><b>LIMITES DE EXPOSICION</b> TLV no establecido.</p>	<p><b>VIAS DE EXPOSICION</b> La sustancia se puede absorber en el cuerpo por inhalación de su vapor y por ingestión.</p> <p><b>RIESGO DE INHALACION</b> No puede indicarse la velocidad a la que se alcanza una concentración nociva en el aire en la evaporación de esta sustancia a 20°C.</p> <p><b>EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION</b> La sustancia irrita los ojos, la piel y el tracto respiratorio.</p> <p><b>EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA</b></p>
<b>PROPIEDADES FISICAS</b>	<p>Punto de ebullición: 81°C Punto de fusión: -89°C Densidad relativa (agua = 1): 0.84 Solubilidad en agua: Ninguna</p>	<p>Densidad relativa de vapor (aire = 1): 2.8 (veáanse Notas) Punto de inflamación: 26°C (c.c.)°C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: (veáanse Notas)</p>
<b>DATOS AMBIENTALES</b>		
<b>NOTAS</b>		
<p>Densidad relativa del vapor : valor calculado. No aparecen en la bibliografía los límites de explosividad. Los datos disponibles sobre efectos de esta sustancia en la salud humana son insuficientes, por consiguiente debe procederse con sumo cuidado. Estabilizadores o inhibidores añadidos pueden influir sobre las propiedades toxicológicas de esta sustancia; consultar a un experto. Antes de la destilación comprobar si existen peróxidos; en caso positivo eliminarlos. Tarjeta de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-30G35.</p>		
<b>INFORMACION ADICIONAL</b>		
FISQ: 1-054 CICLOHEXA-1,3-DIENO		
<b>ICSC: 0762</b>	© CCE, IPCS, 1994	<b>CICLOHEXA-1,3-DIENO</b>
<b>NOTA LEGAL IMPORTANTE:</b>	<p>Ni la CCE ni la IPCS ni sus representantes son responsables del posible uso de esta información. Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. La versión española incluye el etiquetado asignado por la clasificación europea, actualizado a la vigésima adaptación de la Directiva 67/548/CEE traspuesta a la legislación española por el Real Decreto 363/95 (BOE 5.6.95).</p>	




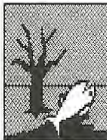
## Fichas Internacionales de Seguridad Química

**p-BENZOQUINONA**

ICSC: 0779

 <p style="text-align: center;"> <b>MINISTERIO DE TRABAJO Y ASUNTOS SOCIALES ESPAÑA</b>                  p-BENZOQUINONA                  2,5-Ciclohexadieno-1,4-diona                  Quinona                  1,4-Benzoquinona  <math>C_6H_4O_2</math>                  Masa molecular: 108.1             </p>	 <p style="font-size: small;">INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO</p>
<p>Nº CAS 106-51-4                  Nº RTECS DK2625000                  Nº ICSC 0779                  Nº NU 2587                  Nº CE 606-013-00-3</p>	

TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
<b>INCENDIO</b>	Combustible. Se pueden liberar gases tóxicos en un incendio (monóxido de carbono, humos de quinona).	Evitar llama abierta, NO producir chispas y NO fumar. NO poner en contacto con oxidantes fuertes.	Pulverización con agua, polvos, dióxido de carbono.
<b>EXPLOSION</b>	Por encima de 40°C pueden formarse mezclas explosivas vapor/aire. Las partículas finamente dispersas forman mezclas explosivas en el aire.	Evitar el depósito de polvo; sistema cerrado, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión de polvos.	En caso de incendio: mantener frios los bidones y demás instalaciones por pulverización con agua.
<b>EXPOSICION</b>		¡EVITAR LA DISPERSION DE POLVOS! ¡HIGIENE ESTRICTA!	¡CONSULTAR AL MEDICO EN TODOS LOS CASOS!
<b>• INHALACION</b>	Sensación de quemazón, tos, hemorragia nasal, dificultad respiratoria, jadeo, dolor de garganta.	Extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo y someter a atención médica.
<b>• PIEL</b>	¡PUEDE ABSORBERSE! Corrosivo. Enrojecimiento, dolor, manchas marrones, ampollas.	Guantes protectores, traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas, aclarar y lavar la piel con agua y jabón y solicitar atención médica.
<b>• OJOS</b>	Corrosivo. Enrojecimiento, dolor, pérdida de visión, manchas marrones.	Protección ocular en combinación con protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después consultar a un médico.
<b>• INGESTION</b>	Corrosivo. Dolor abdominal, sensación de quemazón, diarrea, vómitos, muerte.	No comer, beber ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca; NO provocar el vómito y someter a atención médica.
<b>DERRAMAS Y FUGAS</b>		<b>ALMACENAMIENTO</b>	<b>ENVASADO Y ETIQUETADO</b>

Barrer la sustancia derramada e introducirla en un recipiente, recoger cuidadosamente el residuo, trasladarlo a continuación a un lugar seguro. NO permitir que este producto químico penetre en el ambiente (protección personal adicional: equipo autónomo de respiración).	Separado de alimentos y piensos, oxidantes fuertes. Mantener en lugar frío, seco; mantener en una habitación bien ventilada.	No transportar con alimentos y piensos. Símbolo T Símbolo N R: 23/25-36/37/38-50 S: (1/2)-26-28-45-61 Clasificación de Peligros NU: 6.1 Grupo de Envasado NU: II CE:
 		

**VEASE AL DORSO INFORMACION IMPORTANTE**


<p><b>ICSC: 0779</b></p>	<p style="font-size: x-small;">Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión de las Comunidades Europeas © CCE, IPCS, 1994</p>
--------------------------	--



# Fichas Internacionales de Seguridad Química

**p-BENZOQUINONA**

ICSC: 0779

<b>D A T O S  I M P O R T A N T E S</b>	<p><b>ESTADO FISICO; ASPECTO</b> Cristales amarillos o sólido amarillo, con olor acre. Puede sublimar, aún a temperatura ambiente.</p> <p><b>PELIGROS FISICOS</b> Es posible la explosión de polvo si se encuentra mezclada con el aire en forma pulverulenta o granular. Si está seca, puede cargarse electrostáticamente por turbulencia, transporte neumático, vertido, etc.</p> <p><b>PELIGROS QUIMICOS</b> Reacciona con oxidantes fuertes originando riesgo de incendio y explosión. Reacciona violentamente con bases fuertes. Por encima de 60°C, cuando se humedece, se autocalienta y se descompone, desprendiendo gases tóxicos (monóxido de carbono).</p> <p><b>LIMITES DE EXPOSICION</b> TLV (como TWA): 0.1 ppm; 0.44 mg/m<sup>3</sup> (ACGIH 1990-1991).</p>	<p><b>VIAS DE EXPOSICION</b> La sustancia se puede absorber por inhalación, a través de la piel y por ingestión.</p> <p><b>RIESGO DE INHALACION</b> En la evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar muy rápidamente una contaminación nociva del aire.</p> <p><b>EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION</b> La sustancia es corrosiva para los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La exposición a altas concentraciones puede producir la muerte.</p> <p><b>EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA</b> El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis. Una exposición prolongada puede producir (severos) efectos en la piel y en los ojos.</p>
<b>PROPIEDADES FISICAS</b>	<p>Punto de fusión: 115.7°C Densidad relativa (agua = 1): 1.3 Solubilidad en agua: Escasa Presión de vapor, Pa a 20°C: 12</p>	<p>Densidad relativa de vapor (aire = 1): 3.7 Punto de inflamación: 38-93°C Temperatura de autoignición: 560°C Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 0.2 (calculado)</p>
<b>DATOS AMBIENTALES</b>	<p>Esta sustancia puede ser peligrosa para el ambiente; debería prestarse atención especial a los organismos acuáticos. Se aconseja firmemente impedir que el producto químico penetre en el ambiente.</p>	
<b>NOTAS</b>		
<p>Las propiedades físicas (p.e. punto de inflamación) dependen, en gran medida, de la humedad. Está indicado examen médico periódico dependiendo del grado de exposición. NO llevar a casa la ropa de trabajo. Tarjeta de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-61G12b</p>		
		<p>Código NFPA: H 1; F 2; R 1;</p>

## Fichas Internacionales de Seguridad Química

<b>DICLOROMETANO</b>			<b>ICSC: 0058</b> Abril 2000
CAS: RTECS: NU: CE Índice Anexo I: CE / EINECS:	75-09-2 PA8050000 1593 602-004-00-3 200-838-9	Cloruro de metileno DCM CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Masa molecular: 84.9	
TIPO DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS AGUDOS / SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS / LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Combustible en condiciones específicas. En caso de incendio se desprenden humos (o gases) tóxicos e irritantes.		En caso de incendio en el entorno: están permitidos todos los agentes extintores.
EXPLOSIÓN	Riesgo de incendio y explosión (véanse Peligros Químicos).	Evitar la generación de cargas electrostáticas (por ejemplo, mediante conexión a tierra).	En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua.
EXPOSICIÓN		¡EVITAR LA FORMACION DE NIEBLA DEL PRODUCTO! ¡HIGIENE ESTRICTA!	
Inhalación	Vértigo. Somnolencia. Dolor de cabeza. Náuseas. Debilidad. Pérdida del conocimiento. Muerte.	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo. Respiración artificial si estuviera indicada. Proporcionar asistencia médica.
Piel	Piel seca. Enrojecimiento. Sensación de quemazón.	Guantes de protección. Traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas. Aclarar y lavar la piel con agua y jabón.
Ojos	Enrojecimiento. Dolor. Quemaduras profundas graves.	Gafas ajustadas de seguridad, pantalla facial o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
Ingestión	Dolor abdominal. (para mayor información, véase Inhalación).	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo. Lavarse las manos antes de comer.	NO provocar el vómito. Enjuagar la boca. Reposo.
DERRAMES Y FUGAS		ENVASADO Y ETIQUETADO	
Protección personal: Filtro respiratorio para vapores orgánicos y gases adaptado a la concentración de la sustancia en el aire. NO permitir que este producto químico se incorpore al ambiente. Ventilar. Recoger, en la medida de lo posible, el líquido que se derrama y el ya derramado en recipientes herméticos. Absorber el líquido residual en arena o absorbente inerte y trasladarlo a un lugar seguro.		No transportar con alimentos y piensos. Clasificación UE Símbolo: Xn R: 40 S: (2-)23-24/25-36/37 Clasificación NU Clasificación de Peligros NU: 6.1 Grupo de Envasado NU: III	
RESPUESTA DE EMERGENCIA		ALMACENAMIENTO	
Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-61S1593 Código NFPA: H 2; F 1; R 0;		Separado de metales (Véanse Peligros Químicos), alimentos y piensos. Mantener en lugar fresco. Ventilación a ras del suelo. Almacenar en un área sin acceso a desagües o alcantarillas.	
Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © CE, IPCS, 2005			
			



## Fichas Internacionales de Seguridad Química

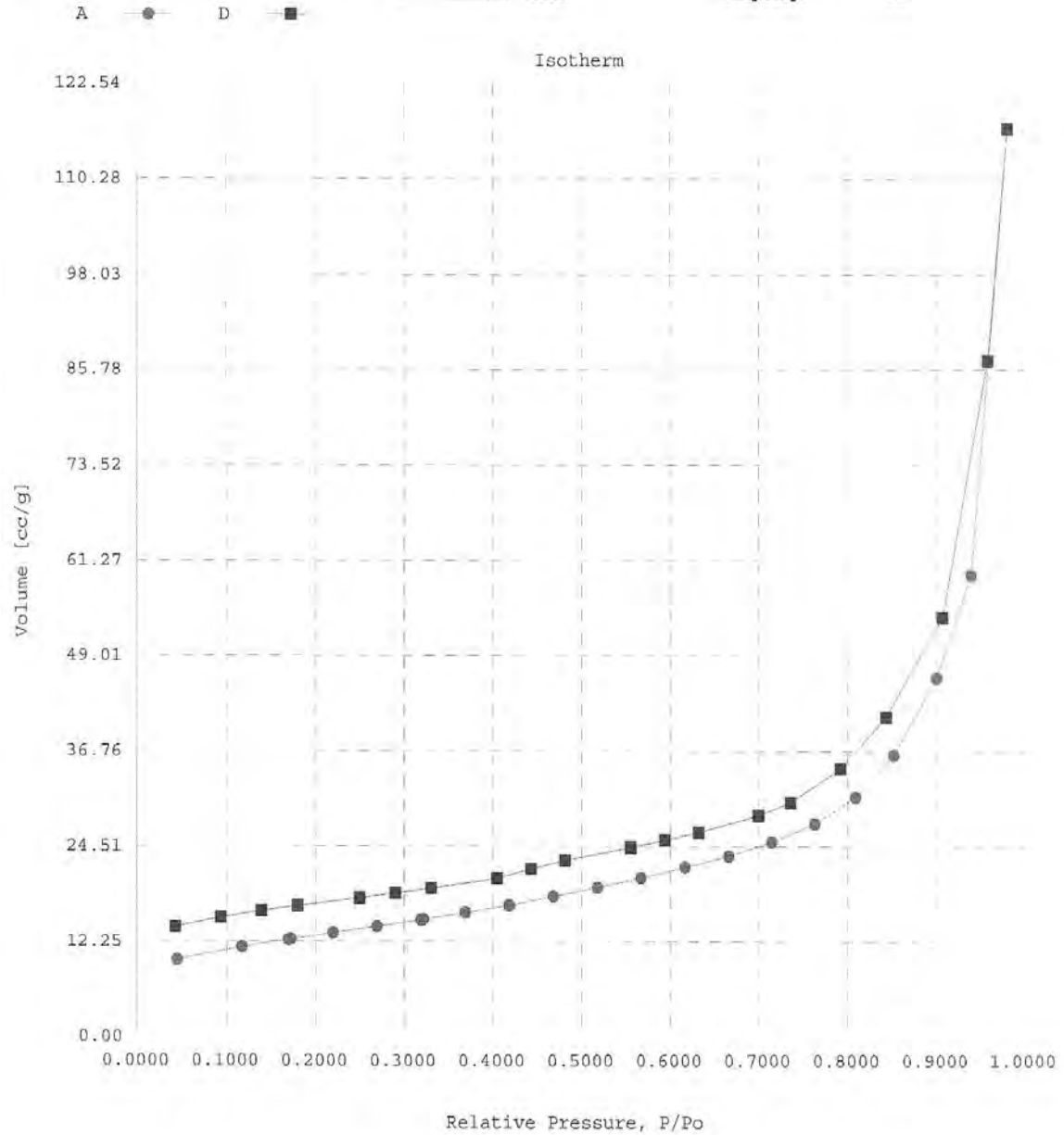
DICLOROMETANO		ICSC: 0058
<b>DATOS IMPORTANTES</b>		
<p><b>ESTADO FÍSICO; ASPECTO</b> Líquido incoloro, de olor característico.</p> <p><b>PELIGROS FÍSICOS</b> El vapor es más denso que el aire. Como resultado del flujo, agitación, etc., se pueden generar cargas electrostáticas.</p> <p><b>PELIGROS QUÍMICOS</b> En contacto con superficies calientes o con llamas esta sustancia se descompone formando humos tóxicos y corrosivos. Reacciona violentamente con metales como polvo de aluminio y de magnesio, bases fuertes y oxidantes fuertes, originando peligro de incendio y explosión. Ataca algunas formas de plásticos, caucho y revestimientos.</p> <p><b>LÍMITES DE EXPOSICIÓN</b> TLV: 50 ppm; (como TWA) A3, BEI establecido (ACGIH 2004). MAK: Cancerígeno: categoría 3A (DFG 2004).</p>	<p><b>VÍAS DE EXPOSICIÓN</b> La sustancia se puede absorber por inhalación y por ingestión.</p> <p><b>RIESGO DE INHALACIÓN</b> Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar muy rápidamente una concentración nociva en el aire.</p> <p><b>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN</b> La sustancia irrita los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La exposición podría causar disminución del estado de alerta. La exposición podría causar formación de carboxihemoglobina. En caso de ingestión la sustancia puede causar vómitos, lo que puede provocar neumonía por aspiración.</p> <p><b>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA</b> El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis. La sustancia puede afectar al sistema nervioso central e hígado. Esta sustancia es posiblemente carcinógena para los seres humanos.</p>	
<b>PROPIEDADES FÍSICAS</b>		
<p>Punto de ebullición: 40°C Punto de fusión: -95,1°C Densidad relativa (agua = 1): 1,3 Solubilidad en agua, g/100 ml a 20°C: 1,3 Presión de vapor, kPa a 20°C: 47,4 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 2,9</p>	<p>Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1): 1,9 Temperatura de autoignición: 556°C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 12-25 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 1,25</p>	
<b>DATOS AMBIENTALES</b>		
Esta sustancia puede ser peligrosa para el ambiente; debería prestarse atención especial a la contaminación de las aguas subterráneas.		
<b>NOTAS</b>		
La adición de pequeñas cantidades de una sustancia inflamable o el aumento del contenido de oxígeno en el aire mejora notablemente la combustibilidad. Está indicado examen médico periódico dependiendo del grado de exposición. La alerta por el olor es insuficiente. NO utilizar cerca de un fuego, una superficie caliente o mientras se trabaja en soldadura. R30 es un nombre comercial. Esta ficha ha sido parcialmente actualizada en abril de 2005: ver Límites de exposición, y en abril de 2010: ver Efectos de exposición de corta duración, Ingestión- Primeros Auxilios, Almacenamiento.		
<b>INFORMACIÓN ADICIONAL</b>		
<p>Límites de exposición profesional (INSHT 2011):</p> <p>VLA-ED: 50 ppm, 177 mg/m<sup>3</sup></p> <p>Notas: Esta sustancia tiene establecidas restricciones a la fabricación, comercialización o al uso especificadas en el Reglamento REACH.</p> <p>VLB: 0,3 mg/L en orina. Nota S.</p>		

## **Anexo 2. Análisis por adsorción y desorción de nitrógeno: método BJH.**

10/16/2012

Quantachrome Instruments  
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report  
Autosorb 1 for Windows 1.50

File name: C:\Users\Antonio\Documents\Caracterización\BET\Marina Vargas\GV003.raw  
Sample ID: GV003 Description: GV003  
Comments:  
Operator: AGC Sample weight: 0.106 g  
Analysis gas: Nitrogen X sect. area: 16.2 Å<sup>2</sup>/molec Non-ideality: 6.58e-05  
Adsorbate (DRP): Nitrogen Bath Temp.: 77.30  
Outgas Temp: 200.0 °C Outgas Time: 20.0 hrs Analysis Time: 214.0 min  
P/Po tolerance: 5 Equil. time: 1 End of run: 10/11/2012 12:11  
Station #: 1 PC sw. version: 1.50 TempComp: On

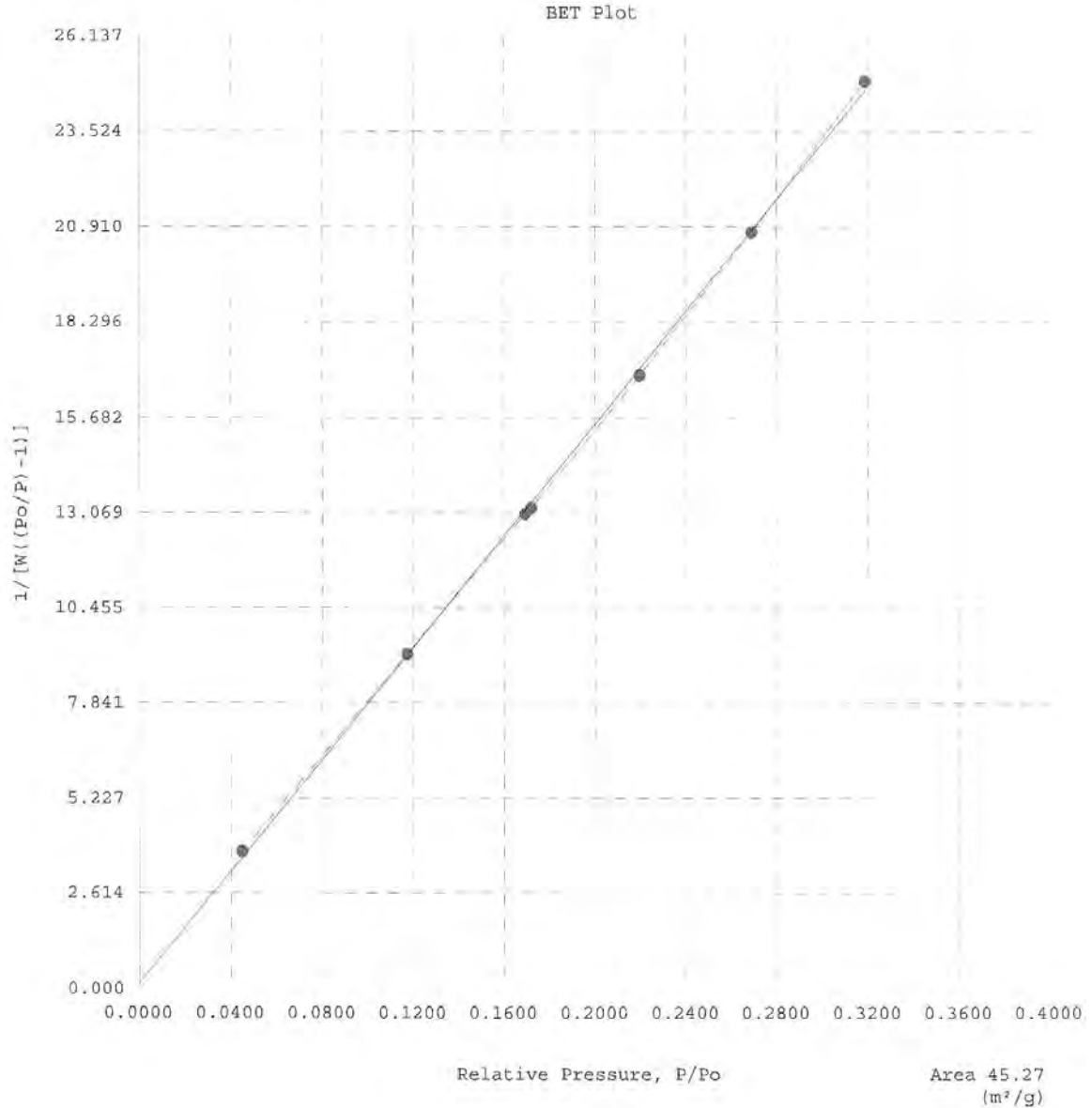




10/16/2012

Quantachrome Instruments  
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report  
Autosorb 1 for Windows 1.50

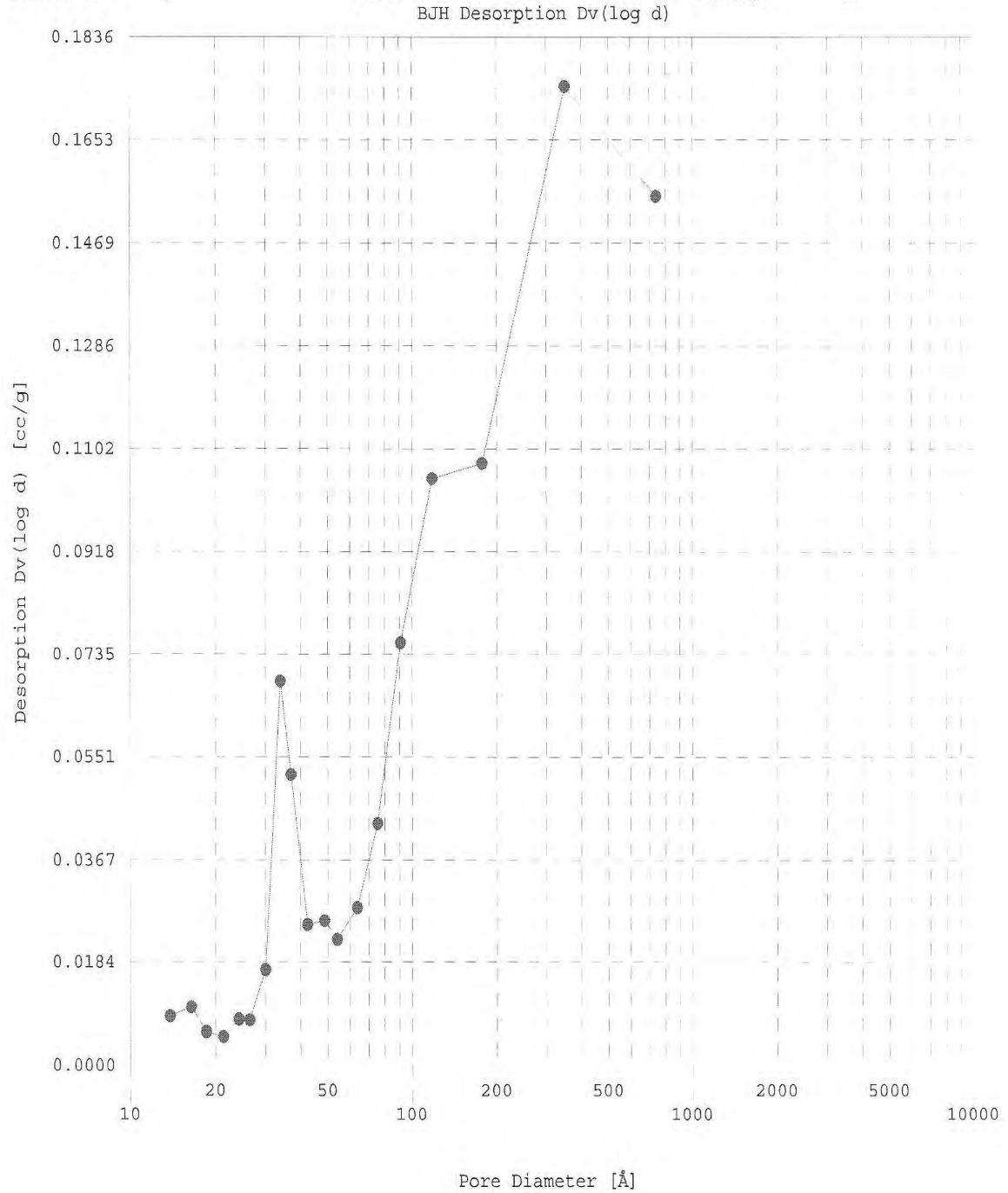
File name: C:\Users\Antonio\Documents\Caracterización\BET\Marina Vargas\GV003.raw  
Sample ID: GV003 Description: GV003  
Comments:  
Operator: AGC Sample weight: 0.106 g  
Analysis gas: Nitrogen X sect. area: 16.2 Å<sup>2</sup>/molec Non-ideality: 6.58e-05  
Adsorbate (DRP): Nitrogen Bath Temp.: 77.30  
Outgas Temp: 200.0 °C Outgas Time: 20.0 hrs Analysis Time: 214.0 min  
P/Po tolerance: 5 Equil. time: 1 End of run: 10/11/2012 12:11  
Station #: 1 PC sw. version: 1.50 TempComp: On



10/16/2012

Quantachrome Instruments  
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report  
Autosorb 1 for Windows 1.50

File name: C:\Users\Antonio\Documents\Caracterización\BET\Marina Vargas\GV003.raw  
Sample ID: GV003 Description: GV003  
Comments:  
Operator: AGC Sample weight: 0.106 g  
Analysis gas: Nitrogen X sect. area: 16.2 Å<sup>2</sup>/molec Non-ideality: 6.58e-05  
Adsbate (DRP): Nitrogen Bath Temp.: 77.30  
Outgas Temp: 200.0 °C Outgas Time: 20.0 hrs Analysis Time: 214.0 min  
P/Po tolerance: 5 Equil. time: 1 End of run: 10/11/2012 12:11  
Station #: 1 PC sw. version: 1.50 TempComp: On



Quantachrome Instruments  
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report  
Autosorb 1 for Windows 1.50

File name:	C:\Users\Antonio\Documents\Caracterización\BET\Marina Vargas\GV003.raw				
Sample ID:	GV003	Description:	GV003		
Comments:					
Operator:	AGC	Sample weight:	0.106 g	Non-ideality:	6.58e-05
Analysis gas:	Nitrogen	X sect. area:	16.2 Å <sup>2</sup> /molec		
Adsorbate (DRP):	Nitrogen	Bath Temp.:	77.30		
Outgas Temp:	200.0 °C	Outgas Time:	20.0 hrs	Analysis Time:	214.0 min
P/Po tolerance:	5	Equil. time:	1	End of run:	10/11/2012 12:11
Station #:	1	PC sw. version:	1.50	TempComp:	On
		TOTAL PORE VOLUME			

Total pore volume = 1.794E-01 cc/g for  
pores smaller than 1003.3 Å (Diameter),  
at P/Po = 0.98058

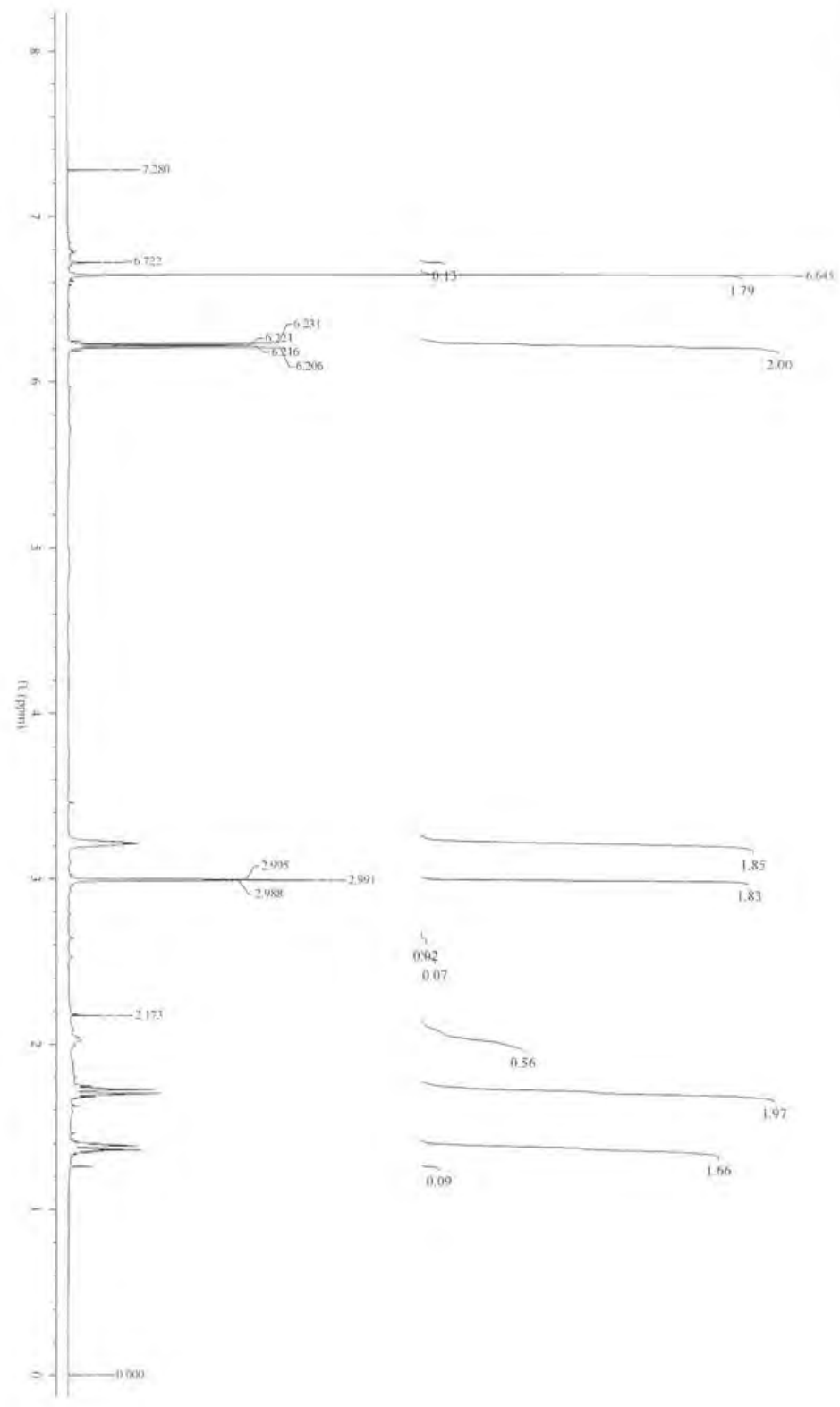
Quantachrome Instruments  
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report  
Autosorb 1 for Windows 1.50

File name:	C:\Users\Antonio\Documents\Caracterización\BET\Marina Vargas\GV003.raw				
Sample ID:	GV003	Description:	GV003		
Comments:					
Operator:	AGC	Sample weight:	0.106 g	Non-ideality:	6.58e-05
Analysis gas:	Nitrogen	X sect. area:	16.2 Å <sup>2</sup> /molec		
Adsorbate (DRP):	Nitrogen	Bath Temp.:	77.30		
Outgas Temp:	200.0 °C	Outgas Time:	20.0 hrs	Analysis Time:	214.0 min
P/Po tolerance:	5	Equil. time:	1	End of run:	10/11/2012 12:11
Station #:	1	PC sw. version:	1.50	TempComp:	On
		AVERAGE PORE SIZE			

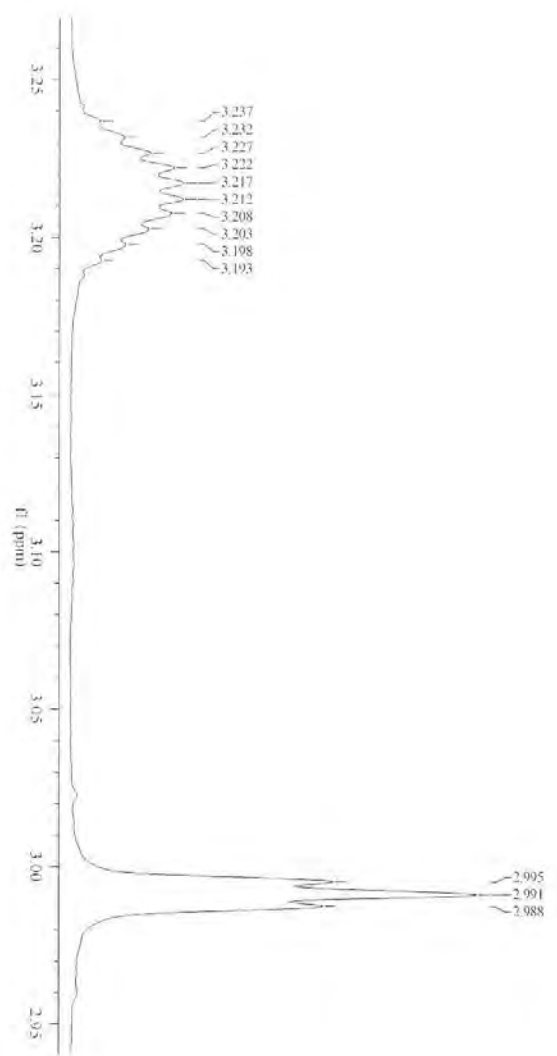
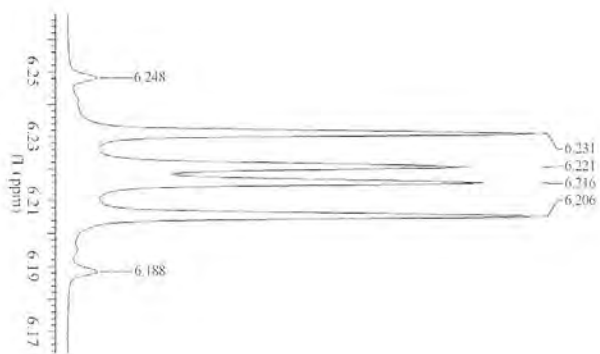
Average Pore Diameter = 1.585E+02 Å

## **Anexo 3. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de protón.**

INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM, E. Herrera  
 Dr. Manuel Salazar / Juana Delgado  
 Clave: 04PH1111  
 Disolvente: CDCl<sub>3</sub>  
 Hidrogeno-1  
 Volumen: 300 MHz (D)  
 11-10-12  
 No. de Registro: 2324



INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM/FE, Huerta  
Dr. Manuel Salmerón Jussán Delgado  
Clave: 06MH1111  
Disolvente: CDCl<sub>3</sub>  
Hidrogeno-1  
Versión: 1.006, 300 MHz (D)  
1-10-12  
No. de Registro: 2324



INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM/ E. Ijuent  
 Dr. Manuel Salazar Jilissa Delgado  
 Clave: 68MFI1111  
 Disolvente: CDCl3  
 Hidrogeno-1  
 Varian Unity 300 MHz (D)  
 11-10-12  
 No. de Registro: 2324

