



A 20 AÑOS DE LA AUTONOMÍA DE LA UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO (1994-2014)

Jorge A. Cervantes Jáuregui

Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas. Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato. Guanajuato, Gto., 36000. México. jauregi@ugto.mx

Resumen

Con motivo de la conmemoración del 20º Aniversario de la Autonomía en la Universidad de Guanajuato, se preparó este documento con el que se participó en el Foro “Autonomía Universitaria en México: Experiencias, Realidades y Alcances”, realizado el 6 de octubre de 2014 y organizado por los Cuerpo Académico de Estudios Organizacionales y Educación en la Cultura, la Historia y el Arte de la Universidad de Guanajuato. Se enmarca el contexto de los años previos a este suceso y se busca asimismo analizar y reflexionar sobre las consecuencias de la Autonomía en las modificaciones estructurales de la Universidad de Guanajuato tratando de realizar un balance crítico que permita vislumbrar la situación actual y varios de los retos que se presentan para consolidar y preservar este logro de los Universitarios de Guanajuato. Esta reflexión está dedicada a todas aquellas personas que desde diferentes ámbitos y trincheras, con sus opiniones, trabajos y porqué no sacrificios, hicieron posible el logro de la Autonomía Universitaria en México y en particular en la Universidad de Guanajuato.

Los antecedentes

Al realizar una rápida retrospectiva de la situación de la Universidad de Guanajuato en los años 70-80's, ésta se encontraba marcada por el estatismo, crecimiento limitado ofreciendo las pocas carreras tradicionales de la época ubicadas tanto en la ciudad de Guanajuato como en León, Salamanca, Irapuato y Celaya que posteriormente han dado origen a los Campus Universitarios. La oferta de posgrados se inició hasta los primeros años de la década de los 70's siendo el primero la Maestría en Ciencias, especialidad Química Inorgánica con lo que la entonces Escuela de Química pasó a ser la primera Facultad de la Universidad. Beneficiada en cierta medida por las políticas federales que desplegaron apoyos a las Universidades Públicas luego de los sucesos de 1968 y 1971, la Universidad de Guanajuato seguía siendo y siguió siendo por varios años más, el reflejo de una sociedad muy conservadora, estigma que le ha costado quitarse aún en la era moderna. Gran influencia en la vida

social y universitaria de las “Fuerzas Vivas” constituidas en la “Guarda Cuidadosa”. Al ser durante años prácticamente la única institución pública de nivel superior en el estado, y como Universidad pequeña, su cobertura muy limitada. A pesar de ello, se fue dando un crecimiento moderado que fue demandando más plazas de profesores con mayor dedicación al trabajo académico, principalmente enfocado a la docencia y donde el desarrollo de investigación se limitaba prácticamente a los centros de investigaciones tecnológicas y científicas ubicados en el edificio central de la Universidad. Al requerirse en ciertas áreas más profesores cuya carrera se dedicara exclusivamente a la Universidad, se fueron generando inquietudes relacionadas con los derechos laborales de los universitarios, que no se encontraban regulados por la Carta Magna. Se empezó a dar cierta confrontación entre los dedicados a la profesión universitaria y quienes “entregaban su tiempo a la universidad sin mayor



interés que el de servir”. Un parte aguas se dio en esta época, segunda mitad de los años 70’s al realizarse movimientos a nivel nacional y ante la sorpresa, también en nuestro medio local, que pugnaban por el reconocimiento a los derechos de los universitarios surgiendo la corriente de las organizaciones sindicales independientes. En la Universidad de Guanajuato, lo fue el Sindicato Independiente de Trabajadores, el SITUG. Para la UG, representó un duro golpe a su estructura pues si bien aparentemente todo viso de sindicalismo independiente fue arrasado, hubo de dar ese reconocimiento a los derechos universitarios, a través de una organización sindical en principio “a modo” (organizaciones que antecedieron a los actuales ASTAUG y ASPAUG) al ser modificada la Carta Magna ante la gran presión que se ejerció a nivel nacional. El movimiento dejó grandes enseñanzas y mostró graves deficiencias en la estructura Universitaria y de ahí que en muchas Facultades y Escuelas se fue gestando deseos de cambio que poco a poco debieron de ser entendidos y atendidos, dentro de los límites que imponía la falta de autonomía. Se fueron generando ciertos usos en unas pocas Unidades Académicas con la participación en la elección de sus directores mediante el envío de ternas a la rectoría buscando que se fueran cumpliendo los periodos dentro de los tiempos que se suponía marcaba la Ley Orgánica y que eran de tres años. A pesar de ello, hubo directores que permanecieron en el cargo hasta 20 años. Ciertos casos eran atendidos por la Rectoría, entendiendo que los nombramientos, aunque fuera un trámite, deberían de ser ratificados por el Gobernador del estado. Esos esfuerzos y deseos por la participación más autónoma, fue el resultado de la discusión y el trabajo colegiado que se daba en la estancia académica central en la organización académica de entonces: Las Academias de

Escuelas, Facultades e Institutos de Investigación, donde paritariamente, alumnos y profesores compartían la problemática cotidiana y en muchos casos la discutían codo a codo. La Academia, instancia fundamental que fue borrada en aras de la mejor organización académica que tenemos ahora o que muchas veces padecemos. Es en los primeros años de los 80’s cuando inicia también en nuestra Universidad otra etapa importante con los procesos de reconocimiento de méritos académicos y con ello los tabuladores académicos y las categorías del personal académico.

El Camino hacia la Autonomía

Los tiempos fueron requiriendo la imperiosa necesidad de que la Universidad contara con una autoridad ejecutiva estable sin que fuese trastocada por los vaivenes de la política estatal o federal. Viene el momento clave para el logro de la autonomía en el año de 1991, cuando al concluir el proceso electoral para renovar la Gubernatura, la presión social es tal bajo el argumento de un fraude electoral, que el candidato electo Ramón Aguirre, renuncia a ser formalmente electo. El Congreso del estado eligió como Gobernador interino al Ing. Carlos Medina Plasencia, que duraría en el cargo 4 años y quién en sus primeras designaciones en el gabinete, nombró al Lic. Juan Carlos Romero Hicks como rector. Con los antecedentes de haber sido secretario general de la Universidad durante la gestión del Dr. Santiago Hernández Ornelas en la que se fueron gestando los primeros planes de desarrollo, se inició una etapa de mayor comunicación con la comunidad a partir de la toma de opinión buscando eliminar o al menos hasta cierto punto hacerla copartícipe en toma de decisiones. Se formaron comisiones para dialogar sobre problemáticas universitarias, que luego pudieran llevarse al consejo universitario, y es en



esa coyuntura donde se gesta la demanda por la autonomía y con ello la búsqueda de nuevos derroteros para la Universidad.

La propuesta de una convocatoria de un proyecto de reforma que condujese a la autonomía fue aceptada en el seno del Consejo Universitario y entendida por la comunidad. La autoridad de entonces supo encauzar la inquietud para dar marco a una etapa de participación de la comunidad universitaria sin precedente y que aún en los tiempos recientes, no se ha vuelto a dar con tal carácter genuino e interés inusitado, de forma que la UG pudo ser puesta por fin en el centro de la discusión y de cara a la sociedad. El entusiasmo por presentar y escuchar las propuestas y manifestar inquietudes se dio ante auditorios llenos de estudiantes, profesores y trabajadores universitarios en prácticamente todas las unidades académicas derivando en el logro de un consenso mayoritario en el Consejo Universitario para la aprobación de la reforma y que este fuera llevado al Congreso del Estado que lo analizó y ratificó.

La Autonomía y la Reforma de 2007

La autonomía, fue una demanda a la que hubo de dar cauce pues la sociedad esperaba ya otra respuesta de su Universidad Pública, de igual manera, era inaplazable dar inicio a un proceso que fuera removiendo las estructuras, que si bien la autonomía lograda en 1994 dejó aún muchos pendientes que se consideró prudente no ir más allá, sentó las bases para cambios muy trascendentes. A diferencia de la reforma del 1994 que partiendo de una demanda bien entendida por las autoridades internas y del gobierno estatal, la de 2007 vino a responder más a políticas federales con el compromiso de inyectar recursos que necesariamente ha demandado tal proceso.

Considero que uno de los grandes retos actuales es realizar una revisión sobre el balance de operación del modelo que actualmente tenemos de organización académica y administrativa que debe redundar en modificaciones importantes y necesarias para su optimización. El modelo UAM, que hemos pretendido aplicar en Guanajuato con casi 40 años de que se fundó, es varios casos sigue haciendo ajustes, nosotros que no nacimos con dicho modelo, con mayor razón.

Al haber derivado el modelo de campus, divisiones y departamentos de un ejercicio de la autonomía, ello condujo sin duda a cambios importantes en la vida interna en la búsqueda de un mayor compromiso social, la vinculación con la problemática social del estado, la región y el país, tomando en cuenta la mayor competencia académica y el logro de la excelencia. Otros considero desfavorables en el sentido de que se ha propiciado una menor participación de la comunidad al dejarse de privilegiar la comunicación y hasta cierto punto propiciarse el individualismo. Al hablar de autonomía, se entiende que conlleva la compartición de la responsabilidad en la medida de que seamos copartícipes de que los planes trazados deben de rendir los frutos esperados. Por ello, el que el rector general y desde luego los rectores de campus rindan cuentas a la sociedad y a la comunidad, debería de extenderse el ejercicio hacia las direcciones de división. Al no estar eso estipulado, escuchamos solamente de planes de desarrollo, pero nunca de sus avances, retos y compromisos que de ser así, necesariamente comprometen más a la comunidad. Dentro de ese proceso que debe de ser dinámico, se encuentra reto por la autonomía de los campus. Entender la nueva estructura aun y cuando Universidades que ya probaron el modelo divisional y departamental y que ya vienen de regreso explorando otros. La



actual estructura, muchas veces confusa y causante de no pocos problemas en el ambiente laboral. Dentro del marco de la autonomía, mantener una revisión permanente de los mecanismos de elección de autoridades a todos niveles en los que prevalezcan criterios académicos y no se trate de mostrar como ya luego ocurre “el músculo político”.

Órganos Colegiados

La vida en la universidad de Guanajuato es sin duda más activa y dinámica. El apoyo de los medios actuales de comunicación permite visualizarlo y con ello resaltar los logros que cotidianamente se van obteniendo. Sin embargo, hay aspectos vitales en los que hay rezago y que deben revisarse. Hoy los alumnos y muchas veces los profesores, poco se enteran o son enterados de lo que ocurre en los órganos colegiados, y estos por mucho que trabajen, parece no reflejarlo en la comunidad. Con ello, el objetivo de contar entre los valores de nuestros estudiantes como participativos, críticos, sensibles a la realidad de su comunidad, queda en entredicho.

La importancia del trabajo en las academias era vital. Ahí se discutía de manera libre el ser y quehacer de las entonces unidades académicas con gran sentido democrático y alto sentido universitario. Las problemáticas del día a día que nutría su desarrollo. Al haber desaparecido, los consejos divisionales no han podido llenar ese hueco que es fundamental pues era además el punto de convergencia de profesores y alumnos en la búsqueda de los mismos fines. Pareciera que con la desaparición de las Academias se pugnó por fragmentar la cohesión de las comunidades y propiciar el desinterés hacia la participación interna.

A lo largo de estos años de vigencia del modelo de organización académico en Campus, Divisiones y

departamentos, se ha observado una pérdida del sentido de la vida colegiada por la falta de participación de profesores y estudiantes en el conocimiento y participación de la problemática cotidiana de la vida académica de las Divisiones. La representación estudiantil por ejemplo, ha quedado marginada a un número de representantes estudiantiles de la División sin importar el programa educativo al que estén adscritos, ni que sea de nivel superior o posgrado, lo que ha permeado de manera negativa en el poco conocimiento e información de lo que ocurre al interior de la División. Lo anterior ha originado, que más que una idea de integración, se ha generado una dispersión y una promoción de una vida universitaria individualista y alejada del espíritu colectivo y con ello de los genuinos fines de la Institución. Así mismo, los actuales Consejos Divisionales son poco representativos de los intereses académicos de alumnos y profesores de los distintos programas educativos por lo que es necesario propiciar una mayor participación de la comunidad en todo aquello que le aqueja y que repercute a final de cuentas en la formación, que se pretende integral de los estudiantes, fin último de nuestra Institución. ‘Se ha presentado, eso ya hace un par de años, una propuesta para su modificación, pretendiendo que se alcance nuevamente la paridad real entre representantes académicos y alumnos, que como una sana experiencia perdida del pasado modelo, debe recuperarse pues es ahora en el Consejo Divisional donde se dirime el día a día de la vida colegiada de la División. Así mismo, se da lugar, a que queden debidamente representados los programas académicos de nivel licenciatura y posgrado con las adecuaciones que cada caso amerite.



Una autonomía aún por consolidar

Esta aseveración surge del hecho de que al hacer un breve recuento de los rectores que han ejercido el cargo de 1994 al año de la siguiente reforma que ha tenido que ver con la nueva organización académica en campus, divisiones y departamentos, esto es de 1994 a 2007, hemos tenido 5 (1 rectora y 4 rectores considerados como generales). El promedio de duración en el cargo ha sido poco más de 2 años y medio tomando en cuenta que dos de estos rectores han sido interinos. Esto es, que aún con la reforma que condujo a la autonomía, en sus años posteriores no hubo un proyecto de largo trecho que pudiera consolidarse pues hubo factores personales y externos que motivaron esas situaciones. Con la reforma de 2007, se tuvo un rectorado que incluyendo el periodo anterior, llegó a los 8 años, el primero más largo seguramente en la vida moderna de nuestra Universidad. Esta reforma al menos, con todos sus agravantes, parece que ha permitido que existan planes institucionales de desarrollo que por la estabilidad de la autoridad ejecutiva, puedan llevarse a término y quien viene al relevo darles continuidad con su sello personal.

El pulso de los tiempos

Para una Universidad autónoma el tomar el pulso de su comunidad es fundamental evitar decisiones arbitrarias unilaterales que puedan trastocar su tranquilidad que por lo general ha caracterizado a nuestra comunidad, referido ello a cambios en los reglamentos, estatutos, etc... pues a final de cuentas la autonomía se fortalece, justifica y enaltece al dar preponderancia a los ejercicios democráticos de consulta alejando el autoritarismo y con ello ser menos frágiles a los embates externos que no dejan de surgir y de manifestarse. Y para muestra tenemos el caso del IPN, que si bien no es una Institución

Autónoma, un asunto por las evidencias mal conducido, ha llevado a desbordar los ánimos en fechas tan trascendentes para la vida de México como el 2 de octubre y asimismo coincidiendo con los lamentables hechos en Ayotzinapa. En el ejercicio pleno de la autonomía, las propuestas de reformas a leyes normas, deben de ser de cara a la comunidad. En estos tiempos, con la necesidad imperiosa de entregar cuentas, hay también asuntos delicados como la intervención del órgano superior de fiscalización en la Universidad y que su actuación y sus alcances, demandan la debida información a la comunidad a fin de que no se vean trastocada en un momento, la dignidad de los universitarios y establecer de manera correcta el equilibrio entre la autonomía y los requerimientos en este caso de la entrega de cuentas. La revisión permanente y necesaria del nuevo modelo generado por la autonomía, los límites de ésta en su relación con el estado ante los nuevos tiempos y sus demandas de transparencia, respetando y privilegiando los derechos académicos y humanos.

Un compromiso con la historia

En una muy reciente asistencia a un congreso del campo de investigación asociado con mi cuerpo académico realizado en la Universidad Técnica de Berlín, de gran prestigio académico y considerada de la llamada Clase Mundial, al revisar el contenido del folleto descriptivo de dicha institución, recibí un fuerte impacto al leer en una de sus secciones lo que denominaron “el capítulo más oscuro” de su vida institucional. Se refiere a que al inicio de 1933, las ideas del Nacional Socialismo empezaron a emerger en el seno de la Universidad. La discriminación y expulsión de profesores judíos y otros críticos a tales ideas, donde estuvieron incluidos personalidades tales como Gustav Hertz, premio nobel de física en 1927 y Georg Schlesinger,



considerado el padre de las técnicas modernas de manufactura y quienes junto con Albert Einstein fundaron el tecnológico de Haifa, reconocen que constituyó el capítulo más oscuro de su vida universitaria. Sus edificios también cayeron en ruinas al final de la guerra. Se cita que ha habido “varias iniciativas que se han iniciado con el propósito de poner especial atención y llevar a término este difícil legado. Lo más reciente involucró un proyecto de investigación en el renombrado centro universitario de estudios antisemitas. De ahí se conoció quienes fueron los profesores judíos, así como profesores y estudiantes que fueron considerados políticamente indeseables y que sufrieron discriminación y a final de cuentas fueron excluidos de sus actividades universitarias o expulsados. Se conoció también a quienes sus títulos doctorales les fueron activamente bloqueados o títulos académicos reincididos. Cuando los resultados de la investigación fueron presentados en 2013, el presidente de la Universidad ofreció disculpas públicas a nombre de la Universidad por la expulsión y discriminación contra miembros universitarios durante el periodo del Nacional Socialismo.

Considerando las debidas diferencias de situaciones ¿hasta qué punto y en el marco de la autonomía y pasados los años del episodio de 1977 en que 26 profesores y trabajadores universitarios fueron expulsados bajo los más terribles epítetos de indeseables, con cargos de asociación delictuosa, agitación, fomentar el partidismo, comunistas, etc...y 64 amonestados por el movimiento sindical pueden ser de alguna manera reivindicados y no solamente el suceso citado en la historia universitaria como un pasaje oscuro y que no tuvo mayor trascendencia? En 1994, recién se había

decretado la autonomía, autoridades de la UG y el ya entonces ASPAUG, acordaron convocar a un concurso literario con varias modalidades sobre el origen del sindicalismo universitario en Guanajuato con la idea tal vez de en ese marco autónomo, resarcir algo de lo ocurrido. Se realizó con la promesa de que los textos ganadores serían publicados a fin de dar cuenta de la historia, lamentablemente eso no ocurrió ni ha ocurrido a la fecha. A final de cuentas, fueron posturas distintas y confrontación de ideas en el marco de una libertad de crítica que entonces no existía.

Varios de los despedidos de ese entonces y cuando se convocó de manera abierta a la sociedad para recibir propuestas respecto a la reforma de 1994, sin mayores rencores y con los deseos genuinos por una mejor universidad como los que albergaron cuando se participó en el movimiento sindical de 1977, aportaron opiniones valiosas para nutrir la nueva ley orgánica. Una universidad de clase mundial como se pretende llegar a ser, es respetuosa de su historia, valora sus alcances pero también reconoce sus errores pues eso la engrandece ante la sociedad, a la que se debe y sirve.

Colofón

La sociedad observa y critica pues pide resultados. La UG de la era moderna debe ser capaz de tener autocrítica como parte de como dice el lema de estos 20 años, fortalecerse institucionalmente en el marco de su autonomía para propiciar su desarrollo permanente cada vez con mayor vocación social con una comunidad informada, comprometida y cohesionada, que tenga la gran capacidad de resistir los embates externos que pudieran alterar su misión y su visión.



ACTIVACIÓN CATALÍTICA DEL ENLACE C_{SP^3} -H BENCÍLICO POR COMPLEJOS CATIONICOS DE Au(I). LA INESPERADA REACCIÓN DE GLASSER-HAY

CATALYTIC ACTIVATION OF THE BENZYLIC C_{SP^3} -H BOND BY CATIONIC Au(I) COMPLEX. THE UNEXPECTED GLASSER-HAY REACTION

Claudia Barrón López,^a Eduardo Peña Cabrera,^a Miguel A. Vázquez Guevara,^a Juan M. Juárez Ruiz^a y César R. Solorio Alvarado^{*a}

e-mail: csolorio@ugto.mx

^a *Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato. División de Ciencias Naturales y Exactas, Departamento de Química. Norial Alta S/N, 36050 Guanajuato, Guanajuato.*

RESUMEN

Los 1,3-diinos son sustratos sumamente importantes pues se utilizan como materiales de partida en un sinnúmero de reacciones. Su relevancia se hace presente en al menos cuatro metodologías para su síntesis. Entre las que mencionamos los acoplamientos de Glaser, acoplamiento de Hay, el acoplamiento de Eglinton o la reacción de Cadiot-Chodkiewicz. De manera preliminar nuestro grupo de investigación ha encontrado que la formación de este enlace carbono-carbono es catalizada por reactivos de Au(I), lo cual establece una transformación sin precedente en la síntesis orgánica. Mecanísticamente la oxidación de Au(I) a Au(III) está involucrada. El presente trabajo describe este proceso utilizando sólo el oxígeno atmosférico.

PALABRAS CLAVE: Acoplamiento de Glasser-Hay, Activación C-H por A(I).

ABSTRACT

1,3-diynes are very important building blocks since they are used as starting materials in a lot of organic transformations. Its relevance is present in at least four synthetic methodologies. Among we can mention the Glasser, Hay, Eglinton and Cadiot-Chodkiewicz coupling reactions. Our group has preliminarily found that the formation of such bond is catalyzed by Au(I), which establishes an unprecedented transformation in organic synthesis. Mechanistically the oxidation from Au(I) to A(III) is involved. The present work describes this process using only the atmospheric oxygen.

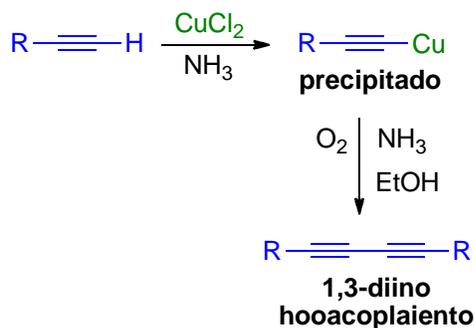
KEY WORDS: Glasser-Hay coupling, C-H activation by A(I).



INTRODUCCIÓN

Reacción de Glaser

La preparación de dienos y polienos conjugados simétricos (lineales o cíclicos) por el homoacoplamiento oxidativo de alquinos terminales en presencia de sales de cobre, se conoce como el acoplamiento Glaser. Esta reacción fue descrita por primera vez por el profesor Carl Andreas Glaser en 1869 (Esquema 1).¹



Esquema 1. Reacción de Glaser.

Existen numerosas versiones del procedimiento original desarrollado por Glaser, y éstas se diferencian principalmente por el tipo y la cantidad de oxidantes utilizados. Además del oxígeno, aire, CuCl_2 y $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ son los más utilizados como agentes oxidantes. Las características generales del acoplamiento Glaser son:

- 1) Funciona bien para alquinos terminales ácidos, pero el rendimiento tiende a disminuir cuando el alquino es menos ácido (por ejemplo, alquilo o con silicio sustituido en alquinos terminales).
- 2) Se aumenta a menudo la velocidad de reacción cuando una pequeña cantidad de DBU, que muy probablemente sirve como una base fuerte para desprotonar el alquino, se añade a la mezcla de reacción.
- 3) Las condiciones de reacción toleran una amplia gama de grupos funcionales ya que la oxidación se restringe sobre todo al triple enlace.

4) Si los reactivos o el producto es sensible al oxígeno, las reacciones secundarias pueden minimizarse ya sea llevando a cabo la reacción durante períodos más cortos de tiempo o la aplicación de una atmósfera inerte y el uso de grandes cantidades de sal de $\text{Cu}(\text{II})$.

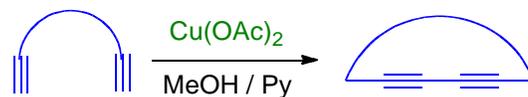
5) El rendimiento del acoplamiento de alquinos heterocíclicos depende en gran medida del disolvente utilizado. Se encontró que el DME era el mejor.

6) Para las reacciones de oligomerización, *o*-diclorobenceno es el mejor disolvente.

7) Además de utilizar disolventes comunes, modificaciones recientes emplean CO_2 y líquidos iónicos para los acoplamientos.

Acoplamiento de Eglinton

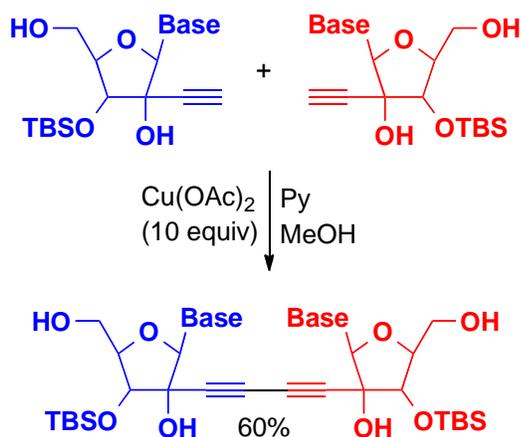
El procedimiento de Glaser se lleva a cabo en un sistema heterogéneo y suele ser lento. Sin embargo en 1963 G. Eglinton y A. R. Galbraith efectuaron una modificación al procedimiento de Glaser. Mostraron que el uso de $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ en solución de piridina metanólica, hacía el proceso más rápido y homogéneo.² Este método se aplicó con éxito a la síntesis de dienos macrocíclicos (Ecuación 1).



Ecuación 1. Homoacoplamiento de Eglinton.

Aplicación

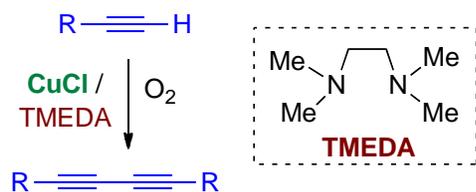
Fueron preparados dímeros de nucleósidos unidos por el grupo butadiino por el procedimiento de Eglinton a través de la dimerización de 3' -C- etinil nucleósidos (Esquema 2).



Esquema 2. Aplicación del homoacoplamiento de Eglinton.

Reacción de Hay

En 1962 Allan S. Hay utilizó aminas terciarias tales como piridina o el ligando bidentado TMEDA como agentes complejantes para solubilizar la sal de CuI. Encontró que se pueden acoplar acetilenos en cuestión de minutos. A temperatura ambiente con oxígeno o aire y una cantidad catalítica de una sal de Cu(I) acomplejada con una amina en un disolvente orgánico la reacción procede con excelentes rendimientos. La piridina puede servir como ligando y disolvente. Los carboxilatos de Cu(II) son las únicas sales que son catalizadores para la reacción pero su actividad catalítica es inferior a las sales de Cu(I).³⁻⁵

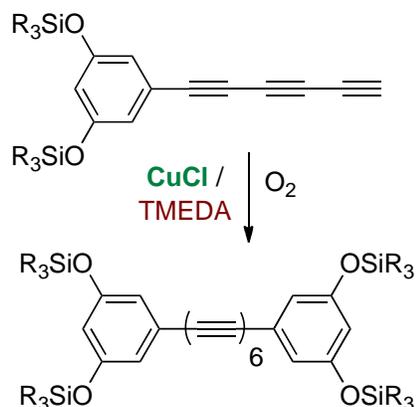


Esquema 3. Reacción de Hay

Aplicación

Esta reacción provee ciertas ventajas sintéticas. La más importante por mencionar es que el proceso se lleva a cabo en fase homogénea gracias al acomplejamiento del

Cu(I) por la TMEDA. Un ejemplo representativo de este homoacoplamiento se ilustra a continuación

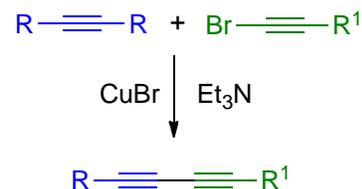


Esquema 4. Síntesis de bisarilhexinos via reacción de Hay.

Acoplamiento de Cadiot-Chodkiewicz

El acoplamiento Cadiot-Chodkiewicz es una reacción entre un alquino terminal y un haloalquino catalizada por una sal de cobre (I). El bromuro de cobre (I) es el catalizador más común en esta reacción y una amina como base.⁶

El mecanismo de reacción implica la coordinación del cobre al triple enlace, la remoción del protón acetilénico seguido por la formación del acetiluro cobre (I). Un ciclo de adición oxidativa y eliminación reductora en el centro de cobre después crea un nuevo enlace carbono-carbono (Esquema 5).

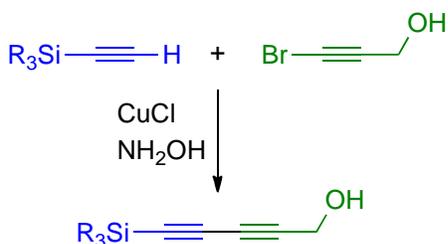


Esquema 5. Acoplamiento de Cadiot-Chodkiewicz



Aplicación

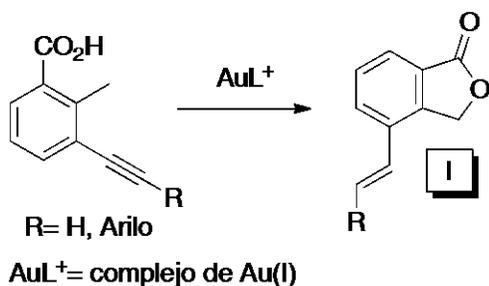
Se sometieron diferentes acetilenos a esta reacción de dimerización con diversos bromoalquinos. En estas condiciones se han preparado con buenos rendimientos varios diinos asimétricos con excelente utilidad sintética (Esquema 6).



Esquema 6. Acoplamiento de Cadiot-Chodkiewicz.

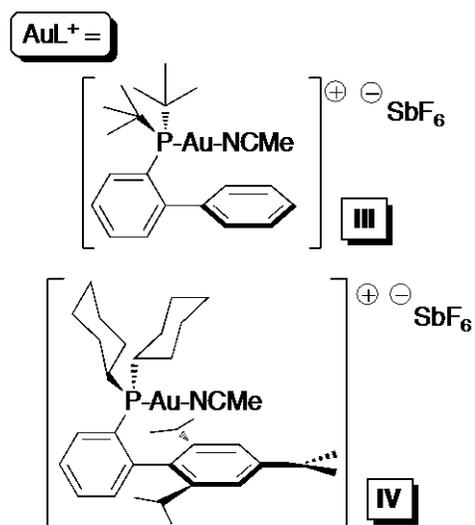
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Recientemente nuestro grupo de investigación inició el desarrollo de una metodología para sintetizar lactonas viniladas vía activación del enlace $C_{sp^3}-H$ bencílico. Para ello, se ha utilizado la catálisis con complejos catiónicos de Au(I). Tal proyecto se encuentra en desarrollo (Esquema 7).



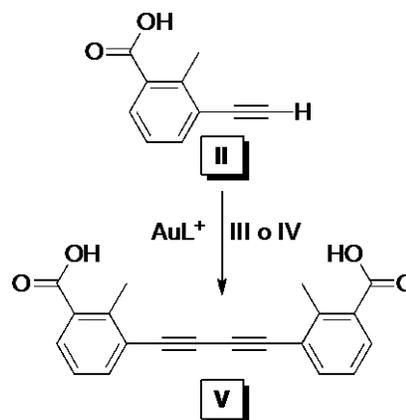
Esquema 7. Síntesis de lactonas viniladas vía activación C-H por Au(I).

A continuación se ilustran los complejos catiónicos de Au(I) (III y IV) que son utilizados en esta investigación (Esquema 8).



Esquema 8. Complejos catiónicos de Au(I) usados en el presente trabajo

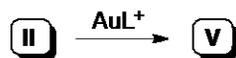
Durante el proceso de investigación se sintetizaron el ácido benzoico II que fue tratado con los complejos catiónicos III y IV en reacciones por separado. Se encontró la sorpresa de que la síntesis de lactonas del tipo I no tuvo lugar, sin embargo el compuesto que de manera inesperada fue encontrado es el dímero V del material de partida. Esto es el resultado de un homoacoplamiento oxidativo de alquinos terminales ($C_{sp}-C_{sp}$) no antes descrito utilizando complejos catiónicos de Au(I) como especie catalítica. La reacción general se describe a continuación (Esquema 9)



Esquema 9. Dimerización de alquinos terminales catalizada por Au(I).



El resultado antes mostrado es un proceso que involucra un cambio en el estado de oxidación, pasando de Au(I) a Au(III) con la concomitante regeneración del catalizador. Los procesos de oxidación de Au(I) a Au(III) son energéticamente costosos por lo que de manera general suelen utilizarse oxidantes fuertes como reactivos hipervalentes de I(III)⁷ (PIDA, PIFA, PhICl₂). En este estudio, ninguno de estos reactivos fue utilizado, únicamente el oxígeno molecular atmosférico como oxidante externo. Adicionalmente y tal como está descrito, se pensó que el compuesto obtenido podría estarse formando mediante un acoplamiento cruzado catalizado por *cantidades traza* de paladio adheridas a los agitadores magnéticos.⁸ Para descartar esta posibilidad se efectuó la reacción en ausencia de agitador magnético, utilizando matraces nuevos y espátulas perfectamente limpias. Los resultados fueron totalmente reproducibles y la obtención de **V** tuvo lugar, descartando con ello la posibilidad de un acoplamiento cruzado. Una vez con la certeza de que se había obtenido el producto de homoacoplamiento exclusivamente bajo la catálisis por oro, se decidió efectuar una optimización. Con ello se encontraron las condiciones que condujeran al consumo total del material de partida (Tabla 1).



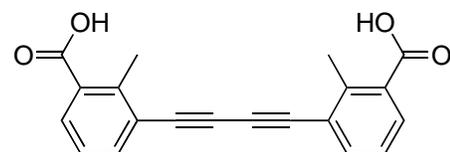
Ejem	AuL ⁺	(mol %)	T (°C)	t (h)	DIS	%V
1	IV	5	25	12	DCM	R.I.
2	III	5	25	12	DCE	R.I.
3	IV	5	50	24	DCE	R.I.
4	IV	10	50	24	DCE	R.I.
5	IV	10	70	24	DCE	R.I.
6	IV	20	70	48	DCE	R.I.
7	IV	20	90	48	DCE	R.I.
8	IV	90	70	48	DCE	73%

R.I.= Reacción incompleta

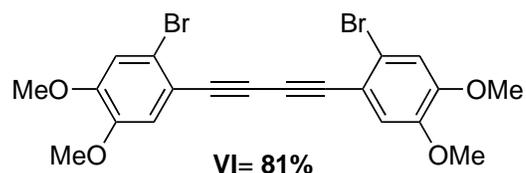
Tabla 1. Optimización del homoa-coplamiento oxidativo de alquinos (C_{sp}-C_{sp}) catalizado por Au(I).

Se encontró que el mejor catalizador para este proceso es el complejo catiónico de Au(I) **IV**, por lo que se decidió utilizarlo para sintetizar un ejemplo adicional (**VI**) de esta reacción.

A continuación se ilustran los ejemplos de homoacoplamientos catalizados por **IV** (Figura 1).



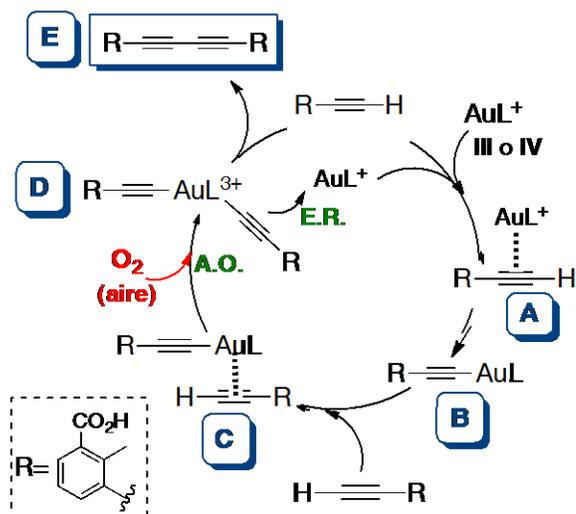
V = 73%
IV (90 mol %), 70 °C, 48 h



VI = 81%
IV (60 mol %), 70 °C, 48 h

Figura 1. Ejemplos de homoa-coplamiento C_{sp}-C_{sp} mediado por complejos catiónicos de Au(I).

Para este novedoso proceso se tiene la siguiente propuesta mecanística (Esquema 10).



Esquema 10. Propuesta mecanística para la reacción de Glaser-Hay catalizada por complejos catiónicos de Au(I).



El proceso inicia por la coordinación de AuL^+ con el alquino para generar el complejo **A**. Una desprotonación espontánea genera el intermediario **B**. La pérdida del H^+ da lugar a la formación de **C** tras una segunda coordinación del complejo **A** con otra unidad del alquino. El ciclo continua con una oxidación de AuL^+ pasando de Au(I) a Au(III) *con el oxígeno molecular del aire*, generando **D**. Finalmente la eliminación reductora del intermedio **D** da lugar al producto del homoacoplamiento **E** regenerado el complejo de Au(I).

CONCLUSIÓN

En el grupo de investigación se ha desarrollado un nuevo método para la formación de enlace $C_{sp}-C_{sp}$ vía dimerización catalítica por complejos de Au(I). Se presentan hasta el momento los avances que de esta vertiente del proyecto se generaron. Investigaciones mas profundas sobre el rol del oxígeno molecular del aire y la plausible oxidación de Au(I)→Au(III) en el proceso catalítico están actualmente en proceso.

REACTIVOS UTILIZADOS

Ácido 3-etinil-2-metilbenzoico, 1-bromo-2-etinil-4,5-dimethoxibenceno, diclorometano, dicloroetano, Hexafluoroantimonato de (acetonitrilo)-[(2-bifenil)di-*tert*-butilfosfino]oro(I), Hexafluoroantimonato de (acetonitrilo)-[(2-dicilohexilfosfino-2',4',6'-triiisopropilbifenil]oro(I).

MATERIALES UTILIZADOS

Matraz de 10 mL, agitadores magnéticos, parrillas de agitación y calentamiento.

ACRÓNIMOS DEL ARTÍCULO

DCM	Diclorometano
DIS	Disolvente
°C	Grados Celsius
h	Horas
%	Porcentaje de rendimiento para
MeOH	Metanol
Py	Piridina
TMEDA	Tetrametiletilendiamina
AuL^+	Complejo catiónico de oro(I)
AuL^{3+}	Complejo catiónico de oro(III)
AuL	Complejo de oro neutro



Bibliografía

1. **Glaser, C.** "Contribution to the chemistry of phenylacetylenes" (1869). 2:422
2. **Eglinton, G., McCrae, W.** (1963) "Method and Results" en *Advances in Organic Chemistry*. Eds. Raphael, R. A., Taylor, C., Wynberg, H. 4:225.
3. **Hay, A. S.** (1962). Oxidative coupling of acetylenes II. *J. Org. Chem.* 27:3321.
4. **Reichert, J. S., Bailey, J. H., Niewland, J.** (1923). The catalytic synthesis of the acetals and their halogenation. *J. Am. Chem. Soc.* 45:1553.
5. **Wiber, E., Wiber, N., Holleman, A. F.** (2001) *Inorganic Chemistry* 101 ed, Academic Press, 1286-1287.
6. **Cadiot, P., Chodkiewicz, W.** Couplings of Acetylenes. Ed. Viehe, H. G. Dekker, New York, 1969. 597-647.
7. **Wolf, W. J., Winston, M. S., Toste, F. D.** (2013). *Nature Chem.* Exceptionally fast carbon-carbon bond reductive elimination from gold (III). 6:159.
8. **Lauterbach, T., Livendahl, M., Rosellón, A., Espinet, P., Echavarren, A. M.** (2010). Unlikelihood of Pd-Free Gold(I)-Catalyzed Sonogashira Coupling Reactions. *Org. Lett.* 12:13:2006.



Remoción de cromo hexavalente de soluciones acuosas sintéticas empleando membranas poliuretano-nanotubos de carbono oxidados.

Removal of hexavalent chromium from synthetic aqueous solutions using polyurethane-oxidized carbon nanotubes membranes.

Francisco Javier Galván Cabrera¹, Carlos Velasco Santos^{2,3}, Ana Laura Martínez Hernández^{2,3}, Zeferino Gamiño Arroyo¹ y Rosalba Fuentes Ramírez^{1*}.

¹Departamento de Ingeniería Química, DCNE, Universidad de Guanajuato. Noria Alta s/n, Guanajuato, Gto. 36050. México. ²Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM, Campus Juriquilla, Querétaro, Qro., México, 76230, ³División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Querétaro, Avenida Tecnológico s/n, Querétaro, Qro., México, 76000. *email: rosalba@ugto.mx.

Resumen

En este trabajo se presenta un proceso para remover cromo hexavalente de soluciones acuosas sintéticas. Se implementó un sistema de filtración utilizando membranas de poliuretano-nanotubos de carbono oxidados (PU-NTCox.) para probar su potencial de remoción, lográndose una remoción máxima del 87.7% con la membrana de PU-0.30%NTCox.

Palabras clave: Remoción, cromo hexavalente, membrana, nanotubos de carbono.

Abstract

This paper presents a process to remove hexavalent chromium from synthetic aqueous solutions. A filtration system that used polyurethane-oxidized carbon nanotubes (PU-NTCox.) was implemented to test their potential for removal. A maximum removal of 87.7% with PU-0.30% NTCox. membrane was achieved.

Keywords: Removal, hexavalent chromium, membrane, carbon nanotubes.

Introducción

La contaminación de los sistemas acuíferos suele presentar metales pesados (Cr, Pb, As, Hg), esto representa un grave

problema para la salud humana, debido a su elevada toxicidad. Su presencia puede ser debida a fuentes naturales o a



procesos industriales que generan aguas residuales con trazas de metales pesados, siendo uno de ellos el cromo, el cual, no se encuentra en la naturaleza en estado libre sino como constituyente de minerales, principalmente en dos estados de oxidación: trivalente Cr (III) y hexavalente Cr(VI). El cromo trivalente se encuentra en los alimentos y es esencial para mantener el metabolismo normal de la glucosa [12]. El cromo hexavalente resulta ser perjudicial para la salud, ya que puede estar implicado en la patogénesis de algunas enfermedades del hígado, riñón, pulmón y cánceres gastrointestinales [13]. Las especies de cromo son contaminantes del agua, generalmente como resultado de alguna contaminación industrial incluyendo fábricas de curtido, acereras, galvanoplastia industrial, conservación de madera [2, 11, 14, 15]. Debido a la grave toxicidad del Cr (VI), la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha establecido la concentración máxima de contaminantes de cromo hexavalente, como 0.5 mg/L en aguas para uso doméstico [5,8]. La eliminación más común de cromo hexavalente de soluciones acuosas ha sido la técnica de precipitación en condiciones alcalinas [9]. Otras tecnologías también usadas son: la precipitación química, la filtración con membranas, resinas de intercambio iónico, extracción líquido-líquido, adsorción. El caso de la adsorción tiene ventajas respecto a los otros métodos con alto costo y baja viabilidad, cuando los

sistemas a limpiar son de una concentración baja del contaminante.

Los nanotubos de carbono (NTCs) han sido objeto de estudio multidisciplinario intenso desde su descubrimiento [10]. Algunas investigaciones los han considerado como materiales absorbentes para eliminar contaminantes orgánicos e inorgánicos como por ejemplo: colorantes, benceno, Ni (II), Am (II), etc. [3, 6, 16, 17,18]. Así, los NTCs de pared múltiple podrían resultar material adecuado para la preconcentración y solidificación de contaminantes procedentes de aguas residuales. La adsorción de iones metálicos empleando nanotubos de carbono múltipared ha sido estudiada en sistemas por lotes para conocer la cinética en función del contenido de sólidos, del tiempo de contacto, del pH y la concentración inicial [7].

En este trabajo se presenta un proceso en continuo que emplea un sistema de filtración con membrana de poliuretano-nanotubos de carbono oxidados para remover Cr (VI) de soluciones acuosas sintéticas. El sistema permite aprovechar la capacidad de los nanotubos de carbono como adsorbente de iones metálicos, soportándolos en el polímero. El proceso presenta ventajas tanto en el manejo como en el tiempo de operación.

Materiales y Métodos.

Nanotubos de carbono oxidados (NTCox.) fueron mezclados con



poliuretano para obtener membranas de poliuretano-nanotubos de carbono (PU-NTCox.), las que fueron expuestas por filtración a soluciones sintéticas de Cr (VI) para conocer su capacidad de remoción del ión de cromo.

El tratamiento oxidativo del material grafitico consistió en colocar 1.0 g de nanotubos de carbono multipared, marca Sunnano, en un matraz de tres bocas junto con una mezcla de H_2SO_4 - HNO_3 (98%-70%) 1:3 v/v, que actuó como agente oxidante, el sistema fue sometido a reflujo durante 3 h a 80 °C. Posteriormente, se filtró y se lavó con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro, se secó y disgregó para pasar la malla 325 (menor 74micras).

Se utilizó la espectroscopia de infrarrojo con Transformada de Fourier para determinar los grupos funcionales presentes en los nanotubos de carbono oxidados. Además, se determinó la concentración relativa de grupos carboxílicos presentes en la estructura del nanomaterial a través de una titulación ácido-base (HCl-NaOH), siguiendo la técnica de Datsyulk [4]. Se determinó el área superficial y distribución de poro de los nanotubos de carbono antes y después de la oxidación por el método Brunauer-Emmentt-Telle (BET), en un equipo de fisisorción de N_2 (ASAP 2010 V5.03).

Para la síntesis de las membranas se utilizó el polioxipropilenglicol (*componente A para asientos*) y toluendiisocianato (*componente B para*

vaciado), marca: *Poliformas Plásticas*, empleando una relación en peso de 8A:3B. La membrana se obtuvo colocando en un recipiente de polietileno el *componente A*, junto con la carga de nanotubos de carbono oxidados correspondiente (0.0, 0.15, 0.30, y 0.45% en peso), se mezclaron los componentes y se agregó el *componente B* volviendo a mezclarse.

La espuma obtenida se dejó secar por 10 minutos y se recortó para obtener la membrana con diámetro y espesor promedio de 4.8 y 0.5 cm respectivamente.

La concentración de Cr (VI) en solución acuosa se determinó con el método colorimétrico indirecto. Este método se basa en la reacción entre Cr (VI) y la difenilcarbazida, que produce un complejo color violeta [1]. La determinación cuantitativa de Cr (VI) de las muestras se realizó midiendo la absorbancia de la muestra en un espectrofotómetro de UV-Visible (VELAB 722-2000) a una longitud de onda de 540 nm. La concentración de la muestra se calculó por medio de una curva de calibración (Concentración vs. Absorbancia). Para el estudio de remoción de cromo hexavalente, se expusieron membranas de PU y PU-NTCox. a soluciones sintéticas de concentración inicial de 1 mg/L de Cr (VI), las cuales se obtuvieron a partir de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$ 99.9%, marca Baker) y ajustando el pH a 2 con la adición de HCl y NaOH 1M. La solución



se alimentó al sistema de filtración con ayuda de una bomba, permitiendo el contacto con la membrana durante un período operación de 4.5 h y a presiones de 1 a 3 kg/cm². Para las mediciones, las muestras fueron recolectadas cada 30 min para su posterior

análisis por espectroscopia UV-Visible. El diagrama esquemático del sistema se muestra en la Figura 1.

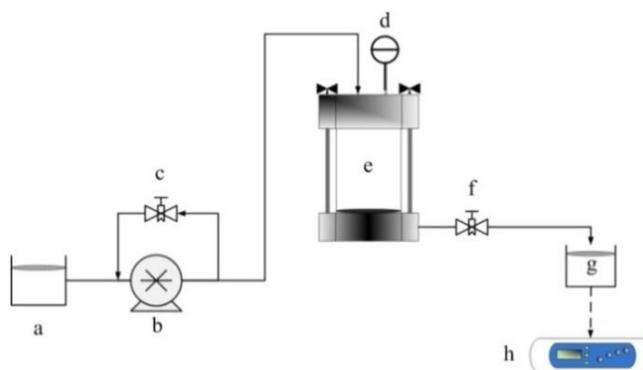


Figura 1. Representación esquemática del sistema de filtración utilizado para la obtención de los perfiles de remoción de Cr (VI). a) Tanque de almacenamiento, b) Bomba, c) Bypass, d) Manómetro, e) Celda de filtración, f) Válvula de paso, g) Tanque de recolección, y h) Equipo UV-Visible VELAB 722-2000.

Resultados

En la Figura 2, se muestra el espectro IR de los NTCox. Es posible identificar grupos hidroxilos –OH en las frecuencias 1322 cm⁻¹ y 1264 cm⁻¹ correspondientes a –OH primarios o secundarios en el plano, también es posible observar grupos

carboxílicos, a 1726 cm⁻¹. La concentración relativa de grupos carboxílicos presentes en los NTCox., fue determinada por titulación, midiéndose una concentración de 4.5 mmol/g de –COOH.

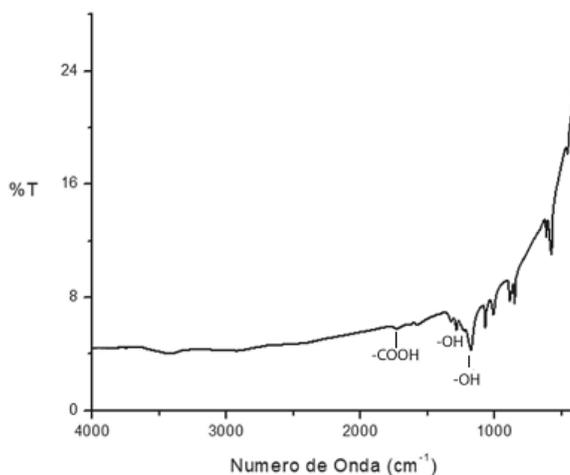


Figura 2. Espectro IR de NTCox., con H₂SO₄/HNO₃ (1:3) a 80°C durante 3 h.

La Figura 3 muestra la gráfica de distribución de poro para nanotubos de carbón puros y oxidados, y se puede apreciar que la mayor parte de poros en los nanomateriales se encuentra en un

rango de 30 a 40 Å y en una segunda zona de 200 a 400 Å, lo que indica que se presentan principalmente mesoporos en sus estructuras.

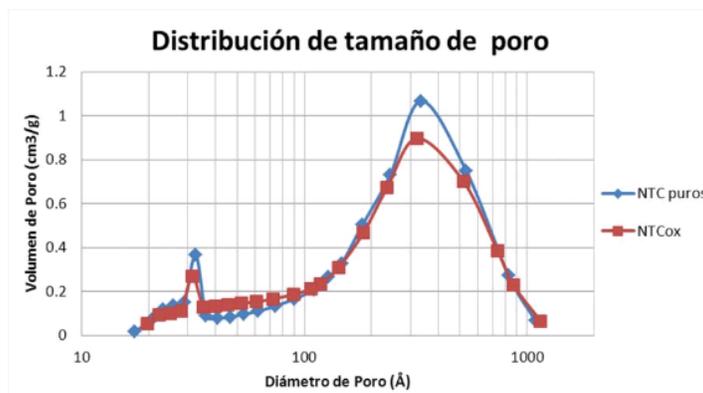


Figura 3. Distribución de tamaño de poro para NTC y NTCox.

El área superficial de los nanomateriales fue de 149 m²/g para los nanotubos de carbono puros y 132 m²/g para los nanotubos de carbono oxidados, esta disminución del área superficial se atribuye al tratamiento químico empleado para la oxidación del material.

La Figura 4 muestra las membranas de poliuretano (PU) y PU-0.30%NTCox., sintetizadas para los estudios de remoción de Cr (VI) de soluciones acuosas, cuyas características de flexibles y resistencia les permitieron colocarse en el sistema bajo condiciones ácidas.

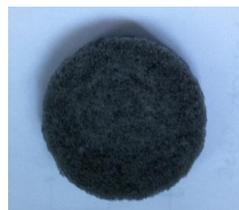


Figura 4. Membrana de Poliuretano (PU) y Membrana de PU-0.30%NTCox.

Fue probado el potencial de remoción de las membranas, exponiéndoles a soluciones sintéticas de Cr (VI) con una concentración de 1 mg/L. Las

cargas de nanotubos de carbono oxidados y la presión de operación utilizadas se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Membranas de PU-NTCox., y presión de operación utilizadas en el estudio.

	1 kg/cm ²	2 kg/cm ²	3 kg/cm ²
PU	x	x	x
PU-0.15%NTCox.	x	x	x
PU-0.30%NTCox.	x	x	x
PU-0.45%NTCox.	x	x	x

Las Figuras 5 a 7 muestran los perfiles de remoción de Cr (VI) obtenidos para las membranas de PU y PU-NTCox., utilizando una concentración inicial de cromo hexavalente de 1.0 mg/L y un pH de 2. La figura 5 muestra los resultados al operar el sistema a

una presión de 1 kg/cm², puede observarse en ella, que el mejor desempeño lo presentó la membrana de PU-0.15%NTCox. con un remoción máxima del 58.1%.

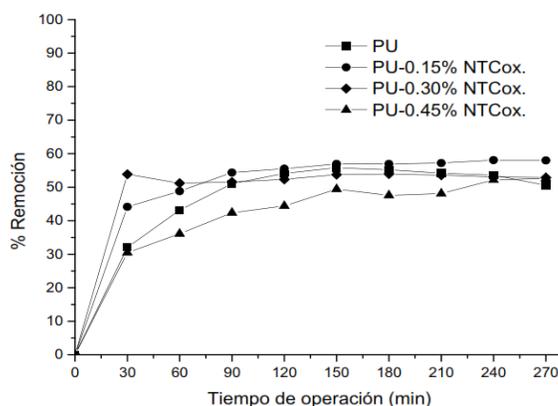


Figura 5. Perfiles de remoción de Cr (VI) asociados a membranas de PU y PU-NTCox., P=1 kg/cm², pH 2.0±0.02, [Cr (VI)]_{inicial}=1.0 mg/L



Con el incremento de presión a 2 kg/cm^2 en el sistema de filtración, la remoción de cromo por las membranas aumentó respecto a la membrana que no contiene nanotubos de carbono. Bajo esta presión de operación

la membrana de PU-0.30%NTCox. presentó la mayor remoción, alcanzando un 86.6% como puede observarse en la figura 6.

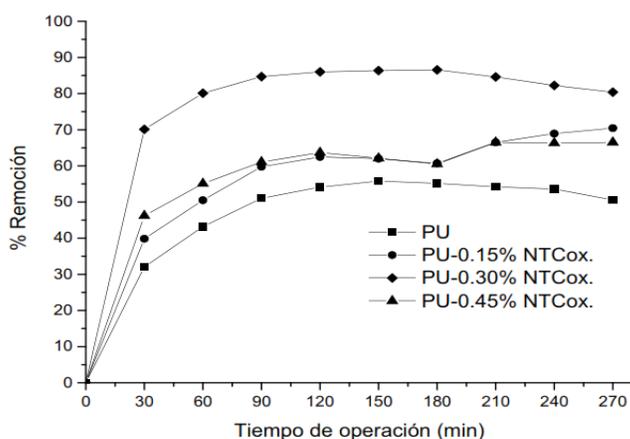


Figura 6. Perfiles de remoción de Cr (VI) asociados a membranas de PU y PU-NTCox., $P=2 \text{ kg/cm}^2$, $\text{pH } 2.0 \pm 0.02$, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}=1.0 \text{ mg/L}$.

Para los estudios de remoción realizados a una presión de 3 kg/cm^2 , se observó también un aumento de remoción de cromo en el desempeño de las membranas reforzadas con nanotubos de

carbono, lográndose con PU-0.30%NTCox una remoción máxima de 87.7%, como lo indica la figura 7.

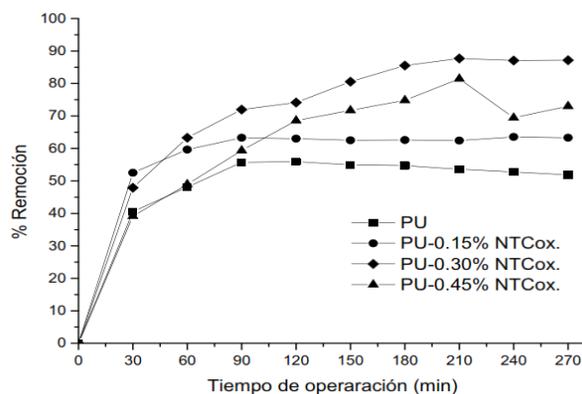


Figura 7. Perfiles de remoción de Cr (VI) asociados a membranas de PU y PU-NTCox., $P=3 \text{ kg/cm}^2$, $\text{pH } 2.0 \pm 0.02$, $[\text{Cr (VI)}]_{\text{inicial}}=1.0 \text{ mg/L}$.



En la figura 8, se muestra los máximos valores de remoción de Cr (VI) alcanzados por las membranas expuestas a las soluciones sintéticas. Se observa que el proceso de remoción

propuesto en este trabajo aumenta con la carga de nanomaterial, alcanzándose un valor óptimo, así como con la presión de operación existiendo presencia de nanomaterial.

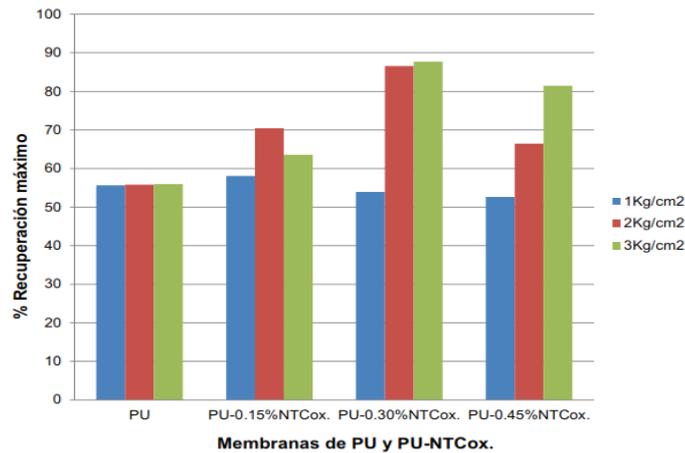


Figura 8. Remoción máxima de Cr(VI), pH 2.0±0.02, [Cr(VI)]_{inicial} = 1.0 mg/L.

Las membranas de mejor desempeño (PU-0.30%NTCox.) fueron expuestas a pruebas de remoción de cromo hexavalente a 3kg/cm² para concentraciones iniciales mayores, con el fin de conocer la respuesta de las

membranas. Los resultados en la tabla 2 indican que existe potencial de las membranas para remover cromo cuando se presentan concentraciones iniciales altas en las soluciones sintéticas.

Tabla 2. % de remoción en el sistema con PU-0.30% NTCox., presión de operación 3 kg/cm² y [Cr(VI)]_{inicial}=25.0 mg/L, [Cr(VI)]_{inicial} = 50.0 mg/L y [Cr(VI)]_{inicial}=100.0mg/L.

Concentración Inicial (ppm)	Máxima Remoción (%)
25	45.03
50	44.26
100	23.81



Discusión:

Reportes de remoción de cromo hexavalente de soluciones acuosas en un sistema batch empleando nanotubos de carbono oxidados (Hu, et al., 2008), indican tiempo de contacto de 25 h para concentración inicial de 1.0 mg/L y pH 2.85. Este trabajo mostró que empleando un sistema de filtración en continuo usando membrana de PU-0.30%NTCox, se disminuye el tiempo de operación a 4.5 h, logrando el 87.7% de remoción al exponer la membrana a una solución con concentración inicial

de 1 mg/L, con pH 2.0, presión de 3kg/cm² y temperatura ambiente. De acuerdo con los resultados la remoción de Cr (VI) se ve favorecida por el aumento en la presión de operación, favoreciéndose el proceso de adsorción y lográndose preconcentrar el contaminante a un bajo costo.

Agradecimientos: A la Universidad de Guanajuato por el apoyo otorgado con el proyecto 337/2013 y a Conacyt por la beca otorgada.

Referencias:

1. APHA, (1992). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th edition. American Public Health Association, Washington, D.C.
2. Bruhn, C.H., Villabanca, L., Campos, V.H., Basualto, S., Tapia, J., (1997). Determination of Cr (III) and Cr (VI) in water by flow injection on-line preconcentration flame atomic absorption spectrometry, Bol. Soc. Chil. Quim. 42, pp.83-99.
3. Chen, C.L., Wang, X.K., (2006). Adsorption of Ni (II) from aqueous solution using oxidized multi-walled carbon nanotubes, Ind. Eng. Chem. Res. 45, pp.9144-9149.
4. Datsyuk, V., Kalyva, M., Papagelális, K., (2008). Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, Carbon. 46, pp.833-840.
5. Di Natale, F., Lancia, A., Molino, A., Musmarra, D., (2007). Removal of chromium ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon and char, J. Hazard. Mater. 145, pp.381-390.
6. Fugetsu, B., Satoh, S., Shiba, T., Mizutani, T., Lin, Y.B., Terui, N., Nosadaka, Y., Sasa, K., (2004). Caged multiwalled carbon nanotubes as the adsorbents for affinity-based elimination of ionic dyes, Environ. Sci. Technol. 38, pp.6890-6896.
7. Hu, J., Chen, C., Zhu, X., Wang, X., (2009). Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes, J. Hazard. Mater. 162, pp.1542-1550.



8. Khezami, L., Capart, R., (2005). Removal of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbons: kinetic and equilibrium studies, *J. Hazard. Mater.* 123, pp.223-231.
9. Kratochvil, D., Pimentel, P., Volesky, B., (1998). Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent, *Environ. Sci. Technol.* 32, pp.2693-2698.
10. Lijima, S., (1991). Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354, pp.56-58.
11. Narin, I., Surme, Y., Soylak, M., Dogan, M., (2006). Speciation of Cr (III) and Cr (VI) in environmental samples by solid phase extraction on Amborsorb 563 resin, *J. Hazard. Mater.* 136, pp.579-584.
12. Sola, C., Navarro, I., (2006). Chromium content in different kinds of Spanish infant formulae and estimation of dietary intake by infants fed on reconstituted powder formulae, *Food Addit. Contam.* 23, pp.1157-1168.
13. Todorovska, N., Karadjova, I., Arpadjan, S., Stafilov, T., (2006). On chromium direct ETAAS determination in serum and urine, *Cent. Eur. J. Chem.*, in press.
14. Tüzen, M., Soylak, M., (2006). Chromium speciation in environmental samples by solid phase extraction on Chromosorb 108, *J. Hazard. Mater.* 129, pp.266-273.
15. Wang, J., Xue, B., (2006). Sequential detection analysis for Cr (VI) and Cr (III) with renewable surface reflection spectroscopy, *Anal. Sci.* 22, pp.1233-1236.
16. Wang, X.K., Chen, C.L., Hu, W.P., Ding, A.P., Xu D., Zhou, X., (2005). Sorption of ^{243}Am (III) to multi-wall carbon nanotubes, *Environ. Sci. Technol.* 39, pp.2856-2860.
17. Xuemei Ren, Changlun Chen, Masaaki Nagatsu, Xiangke Wang, (2011), Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review, *Chemical Engineering Journal* 170 (2-3), pp.395-410.
18. Mubarrak N.M., J.N. Sahu, E.C. Abdullah and N.S. Jayakumar; (2014), Removal of heavy metals from wastewater using carbon nanotubes; *Separation & Purification Reviews* 43 pp.311-338.



UNA SÍNTESIS PRACTICA DE SALES DE PIRIDINIO UTILIZANDO EL REACTIVO λ^3 -HIPERVALENTE DE YODO (PIFA).

A PRÁCTICAL SYNTHESIS OF PYRIDINIUM SALTS USING THE HIPERVALENT λ^3 -IODINE REAGENT (PIFA)

Pradip Nahide,^a Victor Chavero Lozano,^a Ernesto García Medina,^a Velayudam Ramadoss,^a Eduardo Peña Cabrera,^a Miguel A. Vázquez Guevara,^a Juan M. Juárez Ruiz^a y César R. Solorio Alvarado^{*a}

e-mail: csolorio@ugto.mx

^aUniversidad de Guanajuato, Campus Guanajuato. División de Ciencias Naturales y Exactas, Departamento de Química. Norial Alta S/N, 36050 Guanajuato, Guanajuato.

RESUMEN:

En este estudio se describe una síntesis eficiente de sales de piridinio utilizando yodo hipervalente. Se realizaron una serie de reacciones entre piridinas 3-halosustituidas así como 3,5-dihalosustituidas y [Bis(trifluoroacetoxi)yodo]benceno (PIFA) a fin de preparar sales de piridinio N-H sustituidas. La versatilidad del método provee muchas ventajas tales como realizar una sola etapa de síntesis logrando rendimientos de moderados a excelentes. Todos los productos fueron caracterizados por ¹H RMN.

PALABRAS CLAVE: Sales de piridinio, reactivo λ^3 -hipervalente de yodo, PIFA.

ABSTRACT:

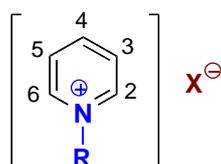
An efficient synthesis of pyridinium salts by hypervalent iodine reagent is reported. A series of reactions of 3-halosubstituted and 3,5-dihalosubstituted pyridines with [Bis(trifluoroacetoxy)iodo]benzene (PIFA) was carried out to prepare N-H substituted pyridinium salts. This versatile method provides several advantages such as using a simple workup procedure, and affording moderate to excellent yields. All products were characterized by ¹H RMN.

KEY WORDS: Pyridinium salts, hypervalent λ^3 -iodine reagent, PIFA.



INTRODUCCIÓN

Las sales de piridinio son anillos heterocíclicos de seis átomos derivados de la piridina. Son sistemas planos totalmente conjugados, con seis electrones π . Al cumplir con la regla de Hückel y poseer todas las características anteriores son sistemas aromáticos. En las sales de piridinio el nitrógeno presente está sustituido impartiendo un carácter iónico a la molécula (Figura 1).



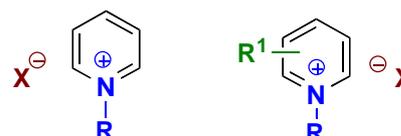
$R =$ H, alquilo, arilo, bencilo, etc.

$X^- =$ Cl⁻, Br⁻, I⁻, AcO⁻, TFA⁻, etc.

Figura 1. Estructura general de una sal de piridinio.

Esta clase de compuestos heterocíclicos insaturados pueden tener diferentes grupos funcionales en el anillo de piridina o en el átomo de nitrógeno. Las sales de piridinio se usan como agentes acilantes,¹ catalizadores de transferencia de fase,² biosidas con un amplio rango de actividad antimicrobiana,³ colorantes,⁴ y tensoactivos catiónicos. Las sales de 1-alquilpiridinio, que son líquidas a temperatura ambiente, son conocidas como líquidos iónicos. Estos se consideran potencialmente como los nuevos disolventes en síntesis y

catálisis. La diversidad estructural en las sales de piridinio es grande, así podemos encontrar anillos con y sin sustituyentes pero también N-sustituidos, tal como se ilustra a continuación (Figura 2).



$R =$ Ester, Alcoxi, Bencilo

$R^1 =$ NH₂, CH₃, SR

Figura 2. Variedad estructural en las sales de piridinio.

Adicionalmente las sales de piridinio son compuestos utilizados como sustratos o reactivos en una gran variedad de reacciones en síntesis orgánica. De manera importante podemos mencionar algunas aplicaciones de sales de piridinio en la síntesis total de la (+)-Mannostatina A⁵ y la (±)-Geissoschizina⁶ (Figura 3).

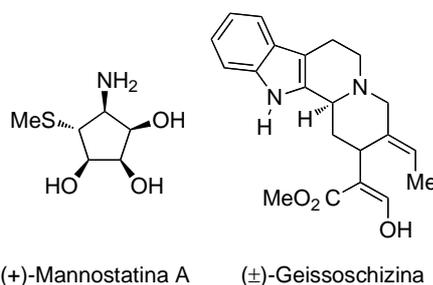


Figura 3. Productos naturales sintetizados utilizando sales de piridinio

Cabe citar que la (+)-Cannabisativina⁷ es un derivado



tetrahidropiridina en cuya síntesis total se utilizó también una sal de piridinio como material de partida (Figura 4).

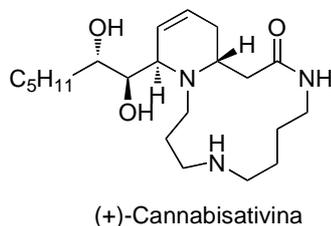
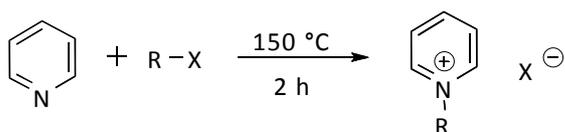


Figura 4. Producto natural tetrahidropiridínico en cuya síntesis se utilizó sales de piridinio.

MÉTODOS DE SÍNTESIS PARA SALES DE PIRIDINIO

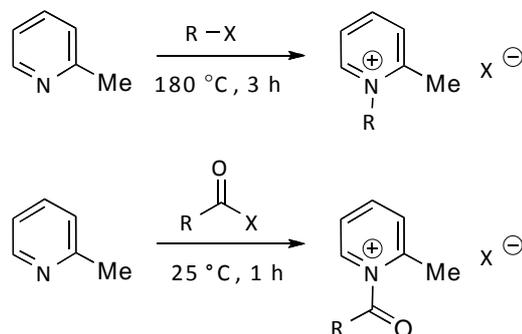
Se conocen distintas rutas de síntesis para obtener sales de piridinio. El método comúnmente usado es la reacción de Menshutkin.⁸ Este método general consiste en la reacción SN2 de un derivado de la piridina con un haluro orgánico (Ecuación 1).



Ecuación 1. Método general para la síntesis de sales de piridinio.

Estas sales pueden ser preparadas por la reacción de piridina con haluros de alquilo o sulfatos de alquilo a 150 °C por dos horas en ausencia de disolvente. La reacción sigue un mecanismo de sustitución

nucleofílica bimolecular como el que se ilustra en la ecuación 1 (Esquema 1).



Esquema 1. Ejemplos de síntesis de sales de piridinio

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Considerando los antecedentes, se establece la hipótesis que la síntesis de sales de piridinio, específicamente trifluoroacetoxipiridinio podría tener lugar utilizando agentes oxidantes fuertes. Se visualizó que derivados de reactivos λ^3 -hipervalentes de yodo, podrían generar sales de piridinio tras su hidrólisis controlada. Específicamente el [Bis(trifluoroacetoxi)yodo]benceno (PIFA) fue considerado (Figura 5).

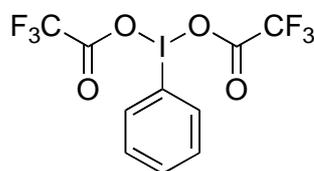
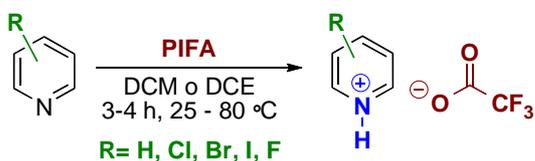


Figura 5. Estructura del reactivo [Bis(trifluoroacetoxi)yodo]benceno (PIFA).

A continuación se reporta una estrategia eficiente y sencilla para la síntesis de sales de piridinio. Para ello se consideró la reacción entre piridinas



3-halosustituidas así como 2,5-dihalosustituidas con [Bis(trifluoroacetoxi)yodo]benceno (PIFA) (Ecuación 2).



Ecuación 2. Nuevo método de síntesis para sales de piridinio utilizando PIFA.

Los experimentos iniciales se llevaron a cabo utilizando 3-nitropiridina como sistema modelo a fin de optimizar las condiciones de reacción (Esquema 2).



3-NO ₂ -Py (equiv)	PIFA (equiv)	T (°C)	t (h)	DIS	Resultado (% R)
1	1	25	3	DCM	N.R.
1	1	25	24	DCM	N.R.
1	1	40	3	DCM	N.R.
1	1	40	24	DCM	N.R.
1	2	40	24	DCM	N.R.
1	2	40	24	DCM	N.R.
1	1	80	3	DCE	N.R.
1	1	80	24	DCE	N.R.
1	2	100	24	DCE	N.R.
1	3	100	24	DCE	N.R.

Esquema 2. Síntesis fallida de sales de piridinio utilizando PIFA y 3-NO₂-Py.

Se probaron varias condiciones de reacción entre ellas la variación de disolvente o variación de temperatura así como distintos tiempos de reacción. Se utilizaron distintas cantidades estequiométricas de PIFA iniciando con 1 equivalente hasta incluso 200 mol% en exceso. Sin embargo después de

varios intentos por hacer reaccionar este sustrato el único resultado observado fue la nula reactividad.

No obstante al intentar la formación de sales de piridinio utilizando otras piridinas, encontramos los resultados deseados (Esquema 3).



EJEM	R	DIS	T (°C)	t (h)	%R
1	H	DCE	80	4	60
2	3-F	DCM	25	3	24
3	3-Cl	DCM	25	3.5	81
4	3-Br	DCM	25	3	94
5	3-I	DCM	25	3	72
6	3,5-F	DCM	25	4	52
7	3,5-Cl	DCM	25	4	40

Esquema 3. Sales de trifluoroacetoxipiridinio sintetizadas utilizando halopiridinas y PIFA.

Bajo estas condiciones la formación de sales de piridinio tuvo lugar obteniendo los correspondientes trifluoroacetoxipiridinos. Para ello se siguieron protocolos exhaustivos de optimización. Se determinó que las condiciones óptimas son **1.1 equivalentes de PIFA en DCM a 25 °C, sin atmósfera inerte**. A excepción de la piridina que tuvo que ser calentada a 80 °C el resto de sustratos procede a la formación de las correspondientes sales bajo condiciones suaves de reacción.

A fin de ilustra mejor los ejemplos de las piridinas obtenidas, se



esquemática cada una de las moléculas sintetizadas (Figura 6).

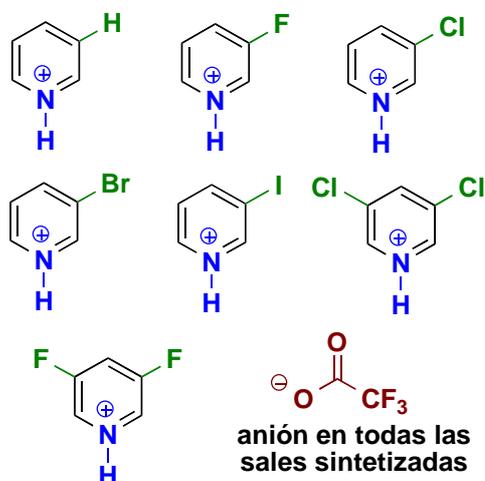
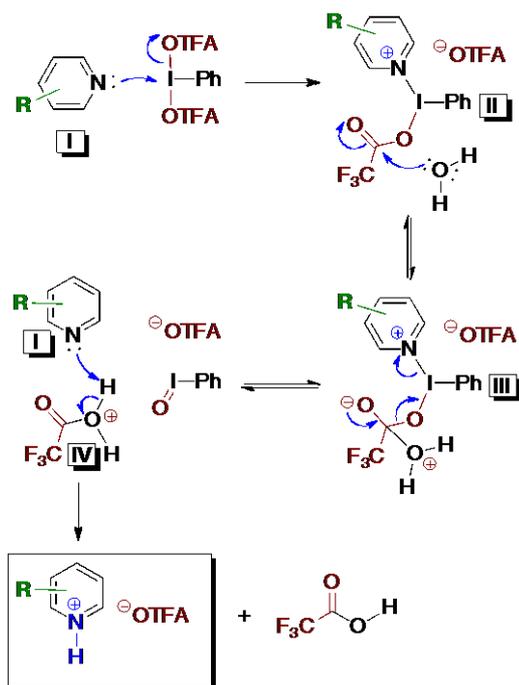


Figura 6. Ejemplos de sales de trifluoroacetoxipiridinio sintetizadas utilizando 3-halo y 3,5-dihalopiridinas + PIFA.

Estos son los primeros ejemplos de sales de piridinio sintetizadas utilizando PIFA. Todos los compuestos así obtenidos fueron adecuadamente caracterizados por ^1H RMN a fin de confirmar su identidad estructural. En esta publicación se describen únicamente los resultados obtenidos hasta el momento. Cabe mencionar que experimentos adicionales para demostrar el alcance de este nuevo método están siendo investigados.

Para explicar la formación de estas sales de piridinio se propone el siguiente mecanismo de reacción (Esquema 4):



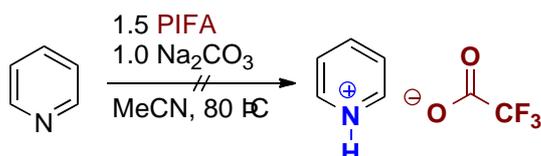
Esquema 4. Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis de sales de piridinio utilizando PIFA.

La propuesta mecanística inicia con el ataque de la piridina **I** al yodo de PIFA formando **II**. El carbonilo del grupo trifluoroacetoxilo en **II**, es atacado por una molécula de agua generando el aducto **III**. Este último descompone en la piridina **I**, yodosobenceno y ácido trifluoroacético protonado **IV**. Finalmente el ataque de la piridina **I** sobre **IV** da lugar a las sales de piridinio sintetizadas mas la formación de ácido trifluoroacético (TFA).

A fin de aportar evidencias que sustenten la propuesta mecanística, se razonó en el hecho de que durante el proceso planteado se forman dos equivalentes de TFA. Por lo que la presencia de una base en cantidades estequiométricas suprimiría por completo la reacción al neutralizar la fuente de ácido. Por lo tanto se decidió



llevar a cabo un experimento bajo las condiciones previamente optimizadas en presencia de un equivalente de carbonato sódico en acetonitrilo. Satisfactoriamente se encontró que la reacción no tuvo lugar lo que aportó así soporte mecanístico (Ecuación 3).



Ecuación 3. Prueba mecanística utilizando Na_2CO_3 como supresor de medio ácido.

El experimento anterior evidencia que PIFA es fuente de TFA.

CONCLUSIONES

El presente trabajo muestra los estudios iniciales en la síntesis de sales de piridinio utilizando PIFA. Como se ilustró, el procedimiento es operacionalmente sencillo, no necesita atmósfera inerte, es eficiente de manera general y procede bajo condiciones muy suaves de reacción en disolventes clorados **no anhidros**. Este versátil método provee varias ventajas tales como menores tiempos de reacción y temperatura al compararlos con los previamente descritos.

PROCEDIMIENTO GENERAL PARA LA SÍNTESIS DE SALES DE PIRIDINIO UTILIZANDO PIFA.

La piridina sustituida (1 equivalente) y PIFA (1.2 equivalentes) fueron disueltos en DCE o DCM (5 mL) **no anhidro**. La mezcla de reacción se agita a 25 °C (con excepción de la piridina,

80 °C) por 3-4 horas. El progreso de la reacción fue monitoreado por CCF. Tras consumirse el material de partida el crudo de la reacción se extrae con acetato de etilo. Se destila a vacío el disolvente y se obtiene así el compuesto puro. Las estructuras de todos los productos fueron confirmadas por sus espectros de ^1H RMN.

REACTIVOS UTILIZADOS:

Piridina, 3-Fluoropiridina, 3-Cloropiridina, 3-Bromopiridina, 3-Yodopiridina, 3-Nitropiridina, 3,5-dicloropiridina, 3,5-difluoropiridina, diclorometano, dicloroetano, [Bis(trifluoroacetoxi)yodo]benceno (PIFA), Carbonato de sodio.

MATERIALES UTILIZADOS:

Matraz de 10 mL, agitadores magnéticos, parrillas de agitación y calentamiento.

ACRÓNIMOS DEL ARTÍCULO

PIFA	[Bis(trifluoroacetoxi)yodo]-benceno
DCM	Diclorometano
DCE	Dicloroetano
MeCN	Acetonitrilo
TFA	Ácido trifluoroacético
TFAA	Anhídrido trifluoroacético
OTF	Trifluoroacetoxilo



CCF	Cromatografía en capa fina
DIS	Disolvente
°C	Grados Celsius
h	Horas
%R	Porcentaje de rendimiento
¹ H NMR	Resonancia magnética de hidrógeno
Na ₂ CO ₃	Carbonato de sodio
3-NO ₂ -Py	3-nitropiridina
equiv	Equivalente

BIBLIOGRAFÍA

1. **Scriven, E. F. V.** (1983). 4-Dialkylaminopiridines: super acylation and alkylation catalysts. *Chem. Soc. Rev.* 12:129.
2. **Dehmlow, E. V. and Dehmlow, S. S.** (1993). Phase Transfer Catalysis. 3rd Ed., VCH, Weinheim. New York, Basel, Cambridge, Tokyo.
3. **Maeda, T., Manabe, Y., Yamamoto, M., Yoshida, M., Okazaki, K., Nagamune, H. and Kourai, H.** (1999). Synthesis and antimicrobial characteristics of novel biocides, 4-(1,6-hexamethylenedioxy carbonyl)bis(1-alkylpyridiniumiodides). *Chem. Pharm. Bull.* 47: 1020.
4. **Śliwa W.** (1996). N-Substituted Salts of Pyridine and Related Compounds, Synthesis, Properties, Applications. Academic Press. Częstochowa, Poland.
5. **Ling, R. and Mariano, P. S.** (1998). A demonstration of Synthetic Potential of Pyridinium Salt Photochemistry by its application to a stereocontrolled synthesis of (+)-Mannostatin A. *J. Org. Chem.*, 63:17:6073.
6. **Bennasar, M. L., Jimenez, J. M., Vidal, B., Sufi, B. A. and Bosch, J.** (1999). Nucleophilic addition of 1-acetylindole enolates to pyridinium salts. Stereoselective formal synthesis of (±)-akagerin via 1,4-dihidropiridines. *J. Org. Chem.* 64:9605.
7. **Comins, D. and Kuethe, J. T.** (2004). Asymmetric total synthesis of (+)-cannabisativine. *J. Org. Chem.* 69:5219.
8. **Madaan, P. and Tyagi, V.** (2008). *J. Oleo Sci.* 57:4:197.



Reseña del Dr. Adolfo Melitón Espíndola González (q.e.p.d)

1977 – 2014

Carlos Velasco Santos, División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Querétaro,
Avenida Tecnológico s/n, Querétaro, Qro., México, 76000.

El Dr. Adolfo Melitón Espíndola González fue originario de Ciudad Mendoza Veracruz, nació el 7 de Abril de 1977, hijo de la Sra. Alicia González Rojas y el Sr. Melitón Espíndola Mora, cursó sus estudios de educación básica, media y media superior en su ciudad natal, en los colegios y periodos que a continuación se mencionan: Primaria, Josefa Ortiz de Domínguez de 1983 a 1989, Secundaria Ignacio Manuel Altamirano de 1989 a 1992, Bachillerato Escuela de Bachilleres América de 1992 a 1995. Quedo huérfano de padre cuando cursaba su educación secundaria, por lo que tuvo que trabajar desde joven para poder estudiar el bachillerato y posteriormente sus estudios profesionales. Debido a su excelente desempeño como estudiante estuvo becado desde el bachillerato y en cuando ingreso al Instituto Tecnológico de Orizaba también obtuvo una beca, lo cual le permitió ayudarse para poder cursar la licenciatura en Ingeniería Química durante el periodo: 1995 – 1999. Una vez terminada su formación como ingeniero químico, donde obtuvo su título por promedio, ingreso a sus estudios de Maestría en la misma institución, donde estuvo becado por COSNET, obteniendo el título de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química durante el año 2004, con el tema “*Estudio de los perfiles de enfriamiento y agitación en un cristalizador batch por enfriamiento*”. Trabajo como profesor del Instituto Tecnológico Superior de Zongolica de 2004 a 2007 fungiendo como jefe de proyectos de investigación y docente en la carrera de Recursos Forestales. Posteriormente y debido a su experiencia en el área de vermicompostaje ingreso al Doctorado en Ingeniería área Química línea Polímeros y Nanotecnología en la Universidad Nacional Autónoma de México, donde realizo un trabajo novedoso combinando las áreas ya mencionadas, extrayendo nanopartículas de óxido de silicio de desechos de residuos tales como bagazo de caña, cascarilla de café y cascarilla de arroz mediante el proceso de vermicompostaje. Además incursionó en el campo de los polímeros híbridos sintéticos –naturales, donde logro unir polímeros de diferente naturaleza mediante la técnica de electrohilado y modificarlos con las nanopartículas obtenidas del proceso de vermicompostaje. De su trabajo doctoral publicó varios artículos en revistas indexadas internacionales y extendió su trabajo doctoral en el campo de los polímeros y la obtención de nanomateriales de desechos una vez que obtuvo el grado de Doctor en el año 2012, en el año de 2011 ingreso al Instituto Tecnológico de Estudios Superiores de Tierra Blanca como docente e investigador del área de posgrado en la Maestría en Ciencia de los Alimentos y Biotecnología, de su investigación en esta institución publico también artículos internacionales y desarrollo un protocolo de investigación donde su objetivo era utilizar los nanomateriales obtenidos de procesos más verdes en el desarrollo de celdas solares, mismo trabajo, lo llevo a ganar una plaza de profesor-investigador en la Universidad de Guanajuato en el año de 2012, donde era docente en la licenciatura en Ingeniería Química. Debido a su trabajo científico ingreso al Sistema Nacional de Investigadores en el año de 2014.



El Dr. Espindola realizo una estancia de investigación en la Universidad del Norte de Texas durante el año 2010 como becario CONACYT y durante su doctorado realizo su investigación dentro del grupo de Materiales Avanzados y Nanotecnología en la ciudad de Querétaro, en las instalaciones del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la Universidad Nacional Autónoma de México y el Instituto Tecnológico de Querétaro. Fue pionero en este grupo en poner en marcha la técnica de electrohilado misma que funciona hoy en día en estas instituciones gracias a su trabajo. Obtuvo el grado con el tema “Síntesis y caracterización de polímeros híbridos sintético-naturales reforzados con nanopartículas de SiO₂ obtenidas mediante bioprocesos”.

El Dr. Adolfo Espíndola falleció el día 5 de Junio de 2014, a causa de una enfermedad de vías respiratorias, que le dificultaba respirar cada día más, cuando su carrera como investigador iba en constante crecimiento y su trabajo en la Universidad de Guanajuato como jefe del laboratorio de Ingeniería Química estaba en pleno desarrollo.

Las personas que lo conocimos estudiantes, académicos y amigos lamentamos este suceso y quisimos dejar esta pequeña reseña en memoria de su trabajo, compañerismo, amistad y excelente desempeño como académico e investigador que realizo en todos los lugares que estuvo presente, pero sobre todo para hacer constar la lamentable pérdida que aconteció a la Universidad de Guanajuato por su fallecimiento y sobre todo, a todos sus compañeros y amigos por la excelente persona que siempre fue.

Los siguientes trabajos y ensayos fueron tutorados por el Dr. Espíndola en uno de los cursos impartidos en la división de ciencias naturales y exactas de la Universidad de Guanajuato, con objeto de que los estudiantes mostraran su capacidad de innovación de derivados químicos y presentados para publicación en esta revista en el área de ensayos.

Obtención de un aromatizante por medio de la esterificación de Fischer.

César Eduardo Elizondo Camacho, César Ramírez Márquez, Marco Antonio Lizardi Granados, Hugo Alberto Sillas D., Josué Albano Soto Fuentes, José Refugio Castillo Romero

Diseño de línea de productos para el cabello en base a extracto de cáscaras de naranja Línea: “Cítricos”

Araceli Guadalupe Romero Izquierdo, Edith del Rosario Pérez Ibarra, Nancy Gabriela García Morales, Karina Herrera Aguilar, Ana Laura Medina Adame, Ana Karen Contreras Rosas

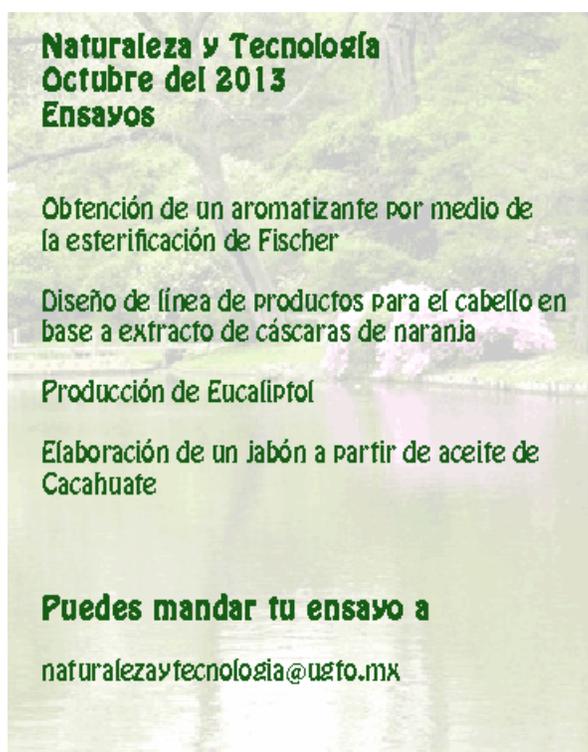


Producción de Eucaliptol

Leobardo Arroyo Álvarez, Enrique Andrade Galván, Allan Gabriel Ledesma Heredia, Eric Alejandro Nava Flores, Emmanuel González Vite, Miguel Vargas Ornelas y Sergio Soria Rodríguez

Elaboración de un jabón a partir de aceite de Cacahuate

Donato Moreno Julio, Mares Cabrera Diego, Márquez Nava David, Márquez Villegas Guzmán Reyes Edwin y Villalobos Lara Daniel



Esperamos contar con nuevas generaciones de jóvenes investigadores talentosos como el Dr. Adolfo Espíndola q.e.p.d.



Películas nanocristalinas de PbS impurificadas con Co^{2+} mediante la técnica por Baño Químico

M. Hernández Hernández, M. Lazcano Hernández, K. Barrios Hernández, M. Zamora Tototzintle, H. Lima Lima, L. A. Chaltel Lima, O. Portillo-Moreno*

Laboratorio de Ciencias de Materiales de la Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. P.O. Box 1067, C.P. 72001, Puebla, Pue., México.

Resumen:

Películas nanocristalinas de PbS impurificadas sistemáticamente con iones Co^{2+} , son crecidas utilizando la técnica de Deposito por Baño Químico. Las propiedades ópticas y estructurales de las nano-estructuras son reportadas en este trabajo. En los espectros de IR-vis se aprecian un modos intensos de vibraciones localizados en $\sim 1384 \text{ cm}^{-1}$, asociados con el ion CO_2^{2-} . En los difractogramas de rayos-X, es identificados en todas las películas la fase cubica. Con los difractogramas de Rayos-X es cuantificado el tamaño de grano. Para la muestra sin impurificante es $\sim 28 \text{ nm}$, mientras que para las impurificadas con iones Co^{2+} muestran disminución gradual en el intervalo de $\sim 26\text{-}13 \text{ nm}$. La morfología superficial es investigada utilizando Microscopia de Fuerza Atómica, en estas imágenes se observa disminución del tamaño de grano, confirmando lo observado por difracción de rayos-X.

Palabras clave: Películas delgadas, películas nanocristalinas, potencial de celda, efecto de confinamiento cuántico, complejo de coordinación.

*Correspondiente al autor. osporti@yahoo.com.mx

1. Introducción

Actualmente se ha investigado la posibilidad de modificar las propiedades ópticas y estructurales en los semiconductores. Esto se consigue mediante la impurificación sistemática con metales de transición, tierras raras y moléculas orgánicas (M. Chavez, 2011 R. Lozada Morales 2013, S. A. Tomas, 2003). Por lo tanto; es posible controlar entre otras propiedades las dimensiones del tamaño de grano en intervalos de 30 nm a 15 nm mediante la mencionada impurificación. En esta línea de investigación se ha investigado y reportado la disminución del tamaño de grano del cristal, asociado con el corrimiento a mayor energía del ancho de banda de energía prohibida (E_g), el

efecto es denominado confinamiento cuántico. Los semiconductores que presentan tal efecto, pertenecen a una nueva generación de materiales debido a sus propiedades estructurales, morfológicas y ópticas para su aplicación en la nanotecnología (K. C. Preetha, 2012, R. Yu Zhao, 2004). Las películas crecidas por combinaciones químicas y físicas con los correspondientes grupos IV-VI de la tabla periódica de los elementos son impurificadas sistemáticamente utilizando diferentes técnicas de depósito. Se ha reportado que estos materiales presentan efectos inusuales porque poseen niveles atómicos disponibles para la captura de electrones y hoyos en la red



cristalina del semiconductor anfotérico. Se ha reportado diversos métodos para la preparación de estos materiales (Yu Zhao, 2004, S. B. Pawar, 2012), sin embargo, la mayoría de estos se han dirigido en la obtención de ternarios de composición: $Pb_{1-x}Co_xS$ (Nidhi Mathur, 2004), $Pb_{1-x}Bi_xS$ (G. Hernandez, 2013), $Pb_{1-x}Cd_xS$ (H. M. Upadhyaya, 1994), donde x es la fracción molar ($0 \leq x \leq 1$). En estos materiales la importancia radica esencialmente en el control del tamaño de cristal en el intervalo de 5-30 nm para su aplicación en optoelectrónica avanzada, originado por efecto de confinamiento cuántico y se explica por el tamaño del cristal menor o que coincide con el del radio del exciton de Bohr (J. B. Biswal, 2010). Este trabajo, tiene como objetivo impurificar sistemáticamente el PbS utilizando la técnica de Depósito por Baño Químico (BQ), con la solución que contiene el ion impurificante Co^{2+} , y comparar

las propiedades estructurales y ópticas de estas películas sin impurificante y con impurificante para investigar la disminución gradual del tamaño de grano (TG).

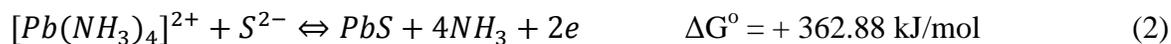
2. Reacciones químicas y procedimiento experimental

Las reacciones químicas para la obtención sistemática de películas PbS mediante la técnica BQ, sin impurificar e impurificado con la solución que contiene el ion Co^{2+} , son mostradas a continuación. El cambio de la energía libre de Gibbs es cuantificada mediante el uso del correspondiente potencial estándar de celda reportado (A. J. Bethune, 1999, R. Gutiérrez, 2013). A continuación se describen etapas generales de las reacciones: La hidrólisis de la Tiourea genera los siguientes iones en medio alcalino (M. Chavez, 2011, O. Portillo, 2012)



El ion complejo de coordinación $[Pb(NH_3)_4]^{2+}$, se genera indirectamente en nuestras condiciones de trabajo, con la adición de NH_4NO_3 a la mezcla de $Pb(CH_3COO)_2$ y KOH, el ion complejo de

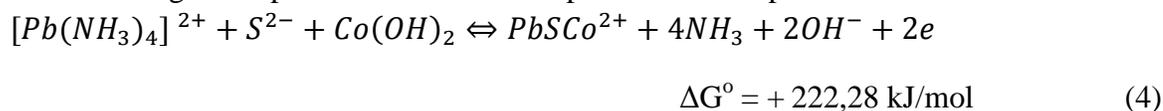
coordinación libera los iones Pb^{2+} y se combina lentamente con los iones S^{2-} en medio alcalino con pH = 11.0 de acuerdo a



El impurificante se adiciona sistemáticamente, liberando los iones Co^{2+}



La reacción general para la obtención de la película PbS impurificada con iones Co^{2+} es:



En las reacciones mencionadas, el proceso es lento y se realiza en la superficie del sustrato, esto es posible predominantemente por la hidrólisis de la tiourea (M. Chavez, 2011, O. Portillo, 2012). De acuerdo a los resultados del cambio de energía libre

de Gibbs, correspondiente a la ecuación (4), el ion Co^{2+} probablemente se incorpora en el volumen del PbS como impurificante en nuestras condiciones de trabajo y no se genera algún compuesto diferente al PbS. La preparación de las películas policristalinas de



PbS son crecidas mediante la técnica BQ sobre sustratos de vidrio, sin impurificar e impurificadas con el correspondiente volumen de solución que contiene el ion Co^{2+} y etiquetado en este trabajo de la siguiente manera: $V_{[\text{Co}^{2+}]}$. Las películas PbS son impurificadas sistemáticamente con cuatro diferentes niveles de impurificante, adicionado en la mezcla utilizado para depositar la película PbS con el volumen de: 10, 15, 20, 30 mLs, respectivamente. Los sustratos son tratados químicamente, previos al depósito y sumergidos durante 24 h en solución preparada previamente de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ disuelto en HCl concentrado y diluido con agua desionizada, luego lavados y enjuagados, finalmente secados con flujo de aire caliente (M. Chavez, 2011, O. Portillo, 2012). Las soluciones son preparadas con las respectivas concentraciones de los reactivos precursores: $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0,01 M), KOH (0,1 M), NH_4NO_3 (1,2 M), $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (0,1 M). Las soluciones se mezclan en este orden y la solución final se mantiene constante a temperatura de $40 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 0,5 h, con el sustrato dentro de la mezcla. Finalmente es agregado el correspondiente volumen de impurificante. La solución del volumen de impurificante se añade sistemáticamente a la mezcla total de reacción del

3. Resultados y discusión

Los espectros IR-vis de las películas PbS0-PbSCo se muestran en la Fig. 1. En estos espectros se aprecia una banda de absorción ancha en la región localizada en $\sim 3304 \text{ cm}^{-1}$, esta banda se puede atribuir al estiramiento del grupo funcional $-\text{OH}$ y a regiones defectuosas así como a moléculas de agua adsorbidas físicamente en la superficie de las películas. Las características espectrales de estas películas son similares entre si, excepto en la intensidad de la banda aguda de absorción localizada en $\sim 1448 \text{ cm}^{-1}$, asignada al modo de vibración del ion CO_3^{2-} (Chungunguan Li, 2010). La fuerte absorción centrada

depósito para el crecimiento de la película PbS. La concentración óptima de $V_{[\text{Co}^{2+}]}$ es preparada a la concentración 0,125 M, determinada después de varios ensayos. La concentración óptima se establece al obtener películas con buena adherencia al sustrato y homogeneidad superficial. Las muestras sin impurificante son similares a un espejo y las impurificadas, muestran cambio en color con el impurificante. Las películas son etiquetadas de la siguiente manera: PbS0 para la muestra sin impurificar y PbSCo10,...,PbSCo30, para las impurificadas. Los espectros de IR-Vis son registrados utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer en el intervalo de $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$. La investigación de la estructura cristalina, se realiza por difracción de rayos-X (DRX) registrados con un espectrómetro Bruker D8 Discover Diffractometer, utilizando la línea de $\text{Cu K}\alpha$. El Tamaño de grano (TG) es cuantificado con la fórmula de Scherer's mediante el ancho medio del pico más intenso correspondiente al plano cristalino (111) obtenido por DRX. Las imágenes de Microscopia de Fuerza Atómica son obtenidas utilizando un equipo JPK Nanowizard II AFM, JPK Instruments, Berlin Germany con un contacto de 0.8 Hz.

en $\sim 1448 \text{ cm}^{-1}$ se asocia a vibraciones de estiramiento asimétrico y una banda de absorción fuerte en las películas PbSCo10, PbSCo15 y PbSCo20 localizadas en $\sim 1552 \text{ cm}^{-1}$ asignada a las vibraciones de flexión fuera de plano del ion CO_3^{2-} . Los picos localizados en $\sim 1455, 1586$ y 1415 cm^{-1} se pueden atribuir a las bandas características de los grupos carboxilo de etilo ($-\text{COO}-$), correspondiente al modo de vibración $-\text{CH}_2$ asimétrico y simétrico, así como modos de estiramiento de grupos funcionales $>\text{CO}$ y $>\text{COO}$ respectivamente [12] (véanse las ecuaciones (1) y (2) en los procesos de las reacciones implicadas con el



ion CO_3^{2-}). Por otro lado, el enlace Pb-S es principalmente unión electrovalente; por lo tanto, el espectro IR-vis del PbS no muestra bandas fuertes asociados con Pb-S estiramiento y vibración de flexión. En nuestra opinión, cuando se añade el $V_{[Co^{2+}]}$, en el PbS se generan cristales impurificados

en que las interacciones se reducen para formar nanopartículas (M. Chavez, 2013). Una comparación de estos espectros muestra claramente que muchos grupos carboxilo permanecen en la superficie de nanocristales incluso después del lavado excesivo.

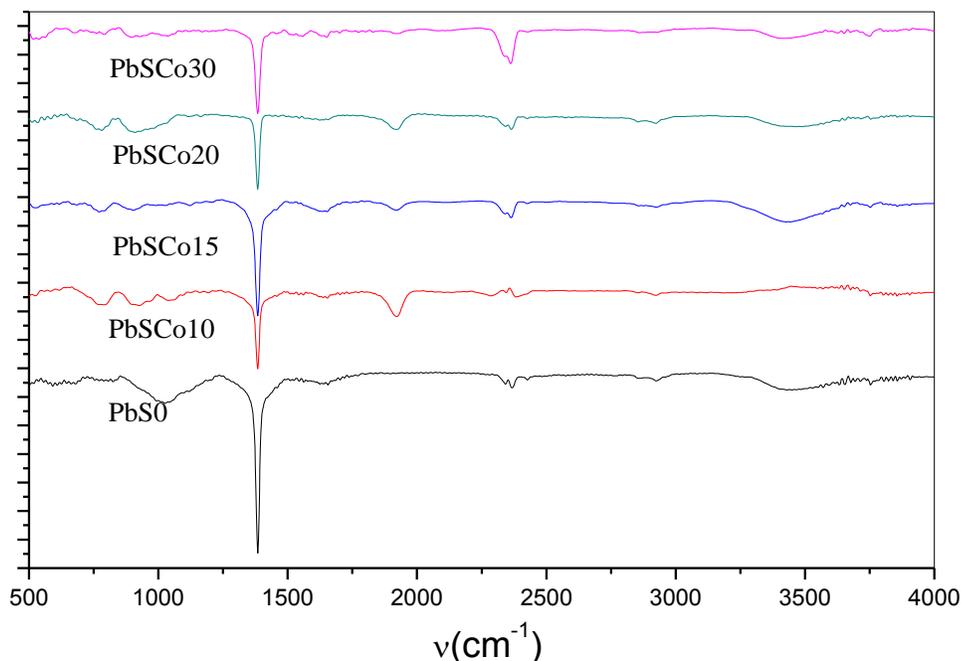


Figura 1. Espectros de IR-Vis de las películas PbS0 y PbSCo.

La Fig. 2 muestra los Difractogramas de Rayos-X de películas PbS0-PbSCo. Los espectros muestran picos de difracción localizados en las posiciones angulares: $2\theta = 26,00^\circ, 30,07^\circ, 43,10^\circ, 51,00^\circ, 53,48^\circ$. Estos picos corresponden a la fase de cristalina blenda de zinc (ZB), de acuerdo con los estándares de referencia (JCPDS 05-0592). Los picos en las películas impurificadas PbSCo, presentan menor intensidad comparados entre sí e indican que las películas son nanocristalinas (o cristales finos de dimensiones nanométricas). Este fenómeno puede atribuirse al efecto del impurificante. El ensanchamiento de los planos cristalinos se explica por

la existencia de cristales con TG de dimensiones nanométricas. Hay dos razones posibles del ensanchamiento de los picos en los planos cristalinos: (i) el incremento de la no heterogeneidad de las películas, debido a la ocupación caótica de los iones Co^{2+} en las vacancias de la red huésped y (ii) la disminución del tamaño de los cristales. Estos efectos están asociados con la impurificación de las películas PbSCo con el correspondiente $V_{[Co^{2+}]}$ en el régimen en el que el mecanismo de crecimiento es explicado con el modelo de clúster, contrariamente a películas crecidas aplicando el modelo a través de mecanismo ion-ion, donde el tamaño de cristal es más grande,



constituido por nanocristales de PbSCo incorporados en una aparente matriz de PbS.

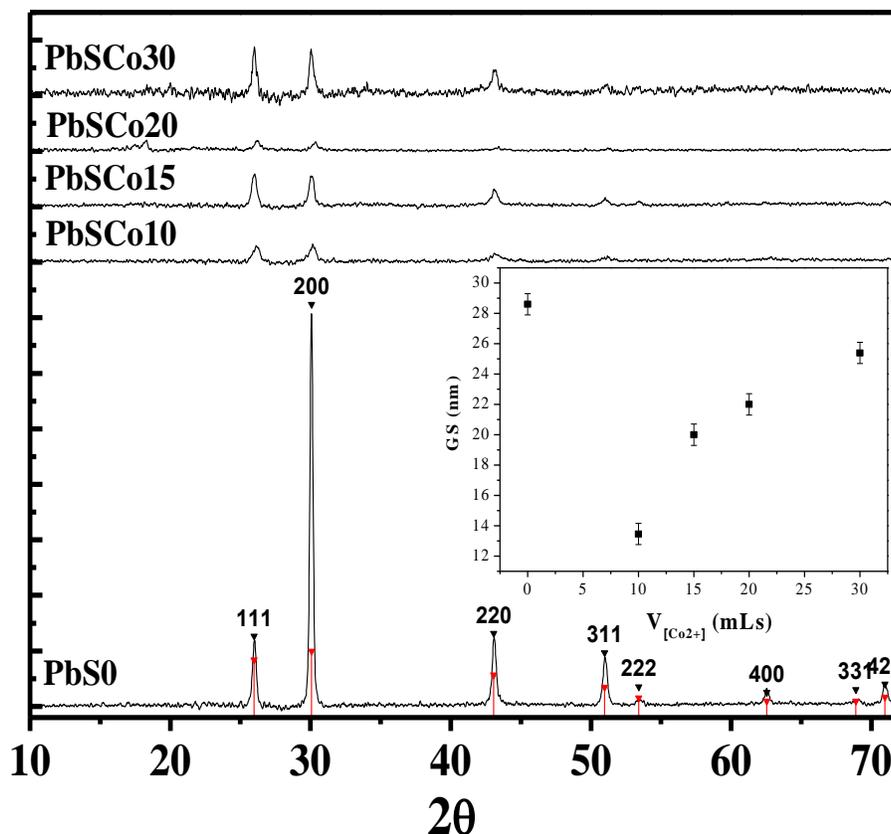


Figura 2. Difractogramas de Rayos-X de las películas PbS0-PbSCo obtenidas mediante la técnica BQ.

La incorporación gradual del ion Co^{2+} en la red cristalina del PbS, tiene una posible explicación: considerando los valores reportados de radios iónicos para: $\text{Pb}^{+2} = 1,20 \text{ \AA}$, $\text{S}^{2-} = 1,84 \text{ \AA}$ y $\text{Co}^{2+} = 0,83 \text{ \AA}$, por lo tanto, para una baja concentración relativa de iones Co^{2+} una mayoría de iones Co^{2+} son incorporados en: (a) las vacancias del ion Pb^{2+} , que de otro modo se encontrarían vacías (b) en los intersticios de la red cristalina. Se puede mencionar que la estructura cristalina estable del PbS, cuando el ion Co^{2+} ocupa más y más sitios vacantes de Pb^{2+} en la red huésped, produce incremento de la tensión interna en la estructura cristalina de las películas PbSCo y como

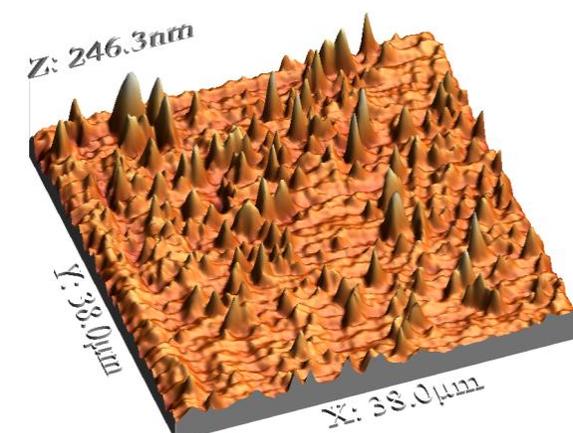
resultado se torna inestable. Con el fin de estabilizar la estructura cristalina, el (TG) se reduce para liberar la tensión iónica de la red cristalina. A medida que aumenta la concentración de Co^{2+} , los picos de difracción se ensanchan debido a la reducción en el TG. El TG es cuantificado utilizando la formula de Scherer's: $TG = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$, Donde k es una constante igual a 0.94, λ es la longitud de onda del haz de rayos-X, y β en ancho medio del pico correspondiente al plano cristalino (111). En el recuadro de la Fig. 2 se muestra la dependencia del TG vs. $V_{[\text{Co}^{2+}]}$ para las películas PbS0-PbSCo correspondiente al plano cristalino (111). En este grafico se observa TG de ~28



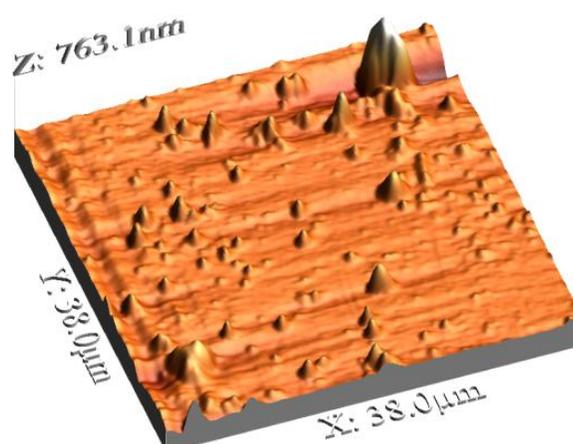
nm para el PbS0 y para las películas PbSCo disminuye gradualmente a ~13 nm. El efecto de la disminución del TG por efecto del impurificante se ha reportado en películas de PbS de impurificadas (R. Palomino, 2013, H. Lima, 2013).

La Fig. 3 muestra las imágenes obtenidas mediante Microscopia de Fuerza Atómica (MFA) en 3D de las películas: (a) PbS0, (b) PbSCo10. No se muestran las imágenes de las películas impurificadas con los volúmenes de: 10, 15 y 20 mLs por presentar

cambios poco significativos al compararlas con la película PbSCo30. En estas imágenes se confirma los resultados de la disminución del TG cuantificado mediante esta técnica, se encuentra en el intervalo ~30-18 nm, con el incremento de $V_{[Co2+]}$ confirmando con los observados mediante DRX. En las mencionadas imágenes se aprecia cambio significativo para la película PbS0 y para PbSCo30. Se aprecia claramente el cambio y disminución de la rugosidad por efecto del impurificante.



(a)



(b)

Figura 3. Imágenes de Microscopia de Fuerza Atómica de las películas (a) PbS0, (b) PbSCo obtenidas mediante la técnica BQ.



4. Conclusiones

En resumen, encontramos un método eficiente para introducir gradualmente iones Co^{2+} en la red cristalina del PbS, prácticamente sin producir daño significativo en la red cristalina y controlar la reducción gradual del TG con el $V_{[\text{Co}^{2+}]}$. Utilizando IR-vis son identificadas bandas características de los iones OH^- y CO_3^{2-} generados por la descomposición de la Tiourea y del $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, que permanecen como contaminantes o subproductos en la red cristalina de las películas. De los difractogramas de rayos-X, se identifican picos localizados en las posiciones angulares: $2\theta = 26.00^\circ, 30.07^\circ, 43.10^\circ, 51.00^\circ, 53.48^\circ$, correspondientes a la fase cubica tipo sal de roca del NaCl. El TG se ha calculado con la formula de Scherer's, se encuentra que disminuye gradualmente con el $V_{[\text{Co}^{2+}]}$ en el intervalo $\sim 28\text{-}13$ nm. La morfología superficial observada mediante MFA y el TG observado mediante esta técnica es mayor que el calculada con el ancho medio utilizando los resultados de DRX.

Referencias

- M. Chavez Portillo**, J. Martinez Juarez, G. Abarca Avila, M. Zamora Tototzintle, M. Martinez barragan, J. R. Cerna, M. Lazcano Hernandez, S. Rosas Castilla, B. Crespo Sanchez, A. C. Palacios Celeste, O. Portillo Moreno (2011), Growth of $\text{PbS}:\text{Ni}^{2+}$ Nanocrystals Thin Films by Chemical Bath, *J. of Mat. Sci. and Engin. A* **2** (5): 410-422.
- R. Lozada Morales**, O. Portillo Moreno, S. A. Tomas, O. Zelaya Angel (2013), Influence of internal stress on optical properties of $\text{CdS}:\text{Cu}$ nanaoparticles, *Optical Materials*, **35**: 1023-1028.
- S. A. Tomas**, S. Stolik, V. Altuzar, O. Zelaya Angel, R. Lozada, J. J. Carmona, O. Portillo Moreno, and J. A. Dávila Pintle(2003), Characterization of chemical-bath-deposited CdS thin films with methylene blue, *Review of Scientific Instruments* **74**: 569-571.
- K. C. Preetha**, T. L. Remadevi (2012), Effect of Al incorporation on the structural, morphological, optoelectronic and transport properties of PbS thin films, *Physica B* **407**: 4173-4178.
- Yu Zhao**, Xue-Hong Liao, Jian-Min Hong, Jun-Jie Zhu (2004), Synthesis of lead sulfide nanocrystals via microwave and sonochemical method, *Mat. Chem. And Phys.* **87**:149-153.
- S. B. Pawar**, J. S. Shaikh, R. S. Devan, Y. R. Ma, P. N. Bhosale, P. S. Patil, (2011), Facile and low cost chemosynthesis of nanostructured PbS with tunable optical properties, *Appl. Surf. Sci.* **258**:1869-1874.
- Nidhi Mathur**, Rakesh K. Joshi, G. V. Subbaraju, H. K. Sehgal (2004), Solution growth $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ semiconductor nanoparticle films, *Physica E* **23**: 56-59.
- G. Hernandez Tellez**, K. Baxin Sanchez, S. Cruz Cruz, U. Peña, R. Gutierrez Pérez, R. Palomino Merino, J. I. Contreras Rascon, and O. Portillo Moreno (2013), Studies of $\text{PbS}:\text{Bi}^{3+}$ nanocystals synthetized by chemical bath, *Scholars Research*, **5**: 138-144.
- H. M. Upadhyaya**, S. Chandra (1994), Chemical bath deposition of band-gap-tailored $\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{S}$, *J. Mater. Sci.*, **29**: 2734-2738.



J. B. Biswal, N. V. Sawant, S. S. Garje (2010), Deposition of rod-shaped antimony sulfide thin films from single source thiosemicarbazone precursors, *Thin Solid Films* **518**: 3164-3168.

A. J. Bethune, N.A.S Loud (1969). In *Standard Aqueous Potential and Temperature Coefficients at 25 °C*, C. C. Hampel, Skokie, IL.

R. Gutiérrez Pérez, G. Hernández Téllez, U. Peña Rosas, J. Hernández Tecorralco, L. Chaltel Lima, O. Portillo Moreno (2013), Growth of PbS Nanocrystals Thin Films by Chemical Bath, *J. Mat. Sci. Engin. A* **1**: 1-13.

Chungunguan Li, Ying Zaho, Feifei Li, Zhan Shi, Shouhua Feng (2010), Near-Infrared Absorption of Monodisperse Water-Soluble PbS Colloidal Nanocrystals Clusters, *Chem. Mat.* **22**: 1901.

M. Chavez Portillo, R. Gutierrez perez, M. Araiza Garcia, M. Zamora tototzintle, A. Camacho Yañez, A. Moreno Rodriguez, G. Carmona Gutierrez, O. Portillo Moreno (2013) Structural and Electrical Characterization of PbS:Ni Nanocrystalline Synthesized by Chemical Bath Deposition, *Journal of J. of Mat. Sci. and Engin. A* **3 (2)**: 93-104.

R. Palomino Merino, O. Portillo Moreno, L. A. Chaltel Lima, R. Gutierrez Pérez, M. De Icaza Herrera, V. Castaño (2013), Chemical Deposition of PbS:Hg²⁺ Nanocrystalline Thin Films, *Journal of Nanomaterials*, **1**: 1-6.

H. Lima Lima, C. Aguilar Galicia, A. Camacho Yañez, M. Hernandez Hernandez, S. Zamora Zamora, K. Barrios Hernandez, L. A. Chaltel Lima, R. Lozada Morales, O. Zelaya Angel, O. Portillo Moreno (2013), Ni influence, on growth of chemically deposited PbS films, *Revista Naturaleza y Tecnologia* **1**: 40-48.