

38 2ei



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN**

**" SISTEMA BROMO / BENTONITA EN LA BROMACION  
DE o,m y p- METOXITOLUENO "**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO**

**P R E S E N T A**

**JORGE LEOBARDO PACHECO GAYOSSO**

**Director de Tesis: M. en C. RENE MIRANDA RUVALCABA**



**V N A M**

**CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEXICO**

**1990**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## INDICE

	Página
I.- INTRODUCCION	1
II.- GENERALIDADES:	
a) Composición de la bentonita	3
b) Usos de la bentonita como catalizador	13
III.- PARTE EXPERIMENTAL	21
IV.- DISCUSION	29
V.- CONCLUSIONES	37
VI.- REFERENCIAS	38
VII.- APENDICE	49

## INTRODUCCION

Desde hace ya algunos años se han venido usando con buenos resultados arcillas naturales como catalizadores químicos en una gran cantidad de reacciones orgánicas, tal es el caso de la bentonita. De esta manera, los avances y logros obtenidos con el empleo de la bentonita, son un buen indicativo de que estas reacciones proceden con muy buenos rendimientos.

Con estos antecedentes, se ha venido trabajando en el Laboratorio de Investigación de Química Orgánica, de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, en el extenso campo que provee la bentonita, muy particularmente como catalizador y/o como soporte de reactivos inorgánicos.

Por otro lado, la forma tradicional de preparación de productos arilhalogenados por medio de la reacción de "Friedel-Crafts", requieren del uso de ácidos de Lewis que además de ser muy caros generalmente suelen ser de importación, requiriendo también condiciones muy drásticas para su síntesis.

Es así, que el objetivo principal de el presente trabajo de tesis, es el de someter a diferentes condiciones de temperatura (0 C, temperatura ambiente y temperatura de reflujo) y concentración de bromo a los o,m y p-Metoxitoluenos en presencia de bentonita como catalizador, obteniéndose principalmente: Derivados monobromados en el anillo con un solo equivalente de bromo e independiente de la temperatura, derivados monobromados en

el sistema aromático a 0 C independientemente de la concentración de bromo; y derivados dibromados (anillo aromático y posición bencílica) para cuando se utilizan 2 equivalentes de bromo a T.A. & de reflujo.

De los resultados obtenidos se pone de manifiesto que el método aquí utilizado presenta ventajas en la formación de los compuestos arilhalogenados, ya que la bentonita utilizada es de origen nacional, más barata y accesible que los ácidos de Lewis tradicionales.

## GENERALIDADES

### COMPOSICION DE LA BENTONITA

El término bentonita (Taylorita, tierra de Fuller, Tonsil, etc.) fue primeramente aplicado por Knight (203,213) para una arcilla plástica altamente coloidal, encontrada cerca del fuerte Benton, en Wyoming (E.U.A); la cual posee la característica de expanderse en presencia de agua, formándose geles tixotrópicos, aún cuando la cantidad de bentonita sea pequeña. Su descubrimiento data de Abril de 1905 en la proximidad de Moosburg, Alta Baviera (Alemania). Los análisis químicos demostraron que estas arcillas son iguales a la tierra de Fuller en Estados Unidos.

En general, el término arcilla se aplica para un material natural, terroso de grano fino que desarrolla plasticidad cuando se mezcla con agua. Los análisis químicos demuestran que las arcillas están compuestas por sílice, alúmina y agua, frecuentemente con cantidades apreciables de hierro, alcalis y tierras alcalinas que al cocerlas se endurecen, cambiando de color si contienen óxidos de hierro (182).

Later, Ross y Shannon (229) estudiaron un amplio número de arcillas que fueron formadas por alteración volcánica, redefiniendo el término bentonita para delimitar arcillas producidas por alteración de cenizas volcánicas in situ de acuerdo con el concepto de Hewett (198).

La bentonita varía en color (187) que va desde blanco a gris, amarillo, verde, azul y negro; siendo más abundante la de color

amarillo ó amarillo-verdoso, teniendo además una característica muy frecuente de tener apariencia encerada.

Se sabe que para que se forme (187,241) la bentonita, es necesario que la ceniza volcánica entre en contacto con agua y a presión de las capas terrestres. Este tratamiento determina la composición de la bentonita (230). La composición de la ceniza volcánica es también un factor importante para la formación de la bentonita, en donde se menciona que debe de tener un moderado contenido de óxido de magnesio.

La definición más aceptada en la actualidad para la bentonita es la proporcionada por Wright (247), que aplica para todos aquellos suelos que contienen más del 50% de minerales del grupo de las montmorillonitas, estando presentes otros minerales como la illita y caolinita. Algunas bentonitas son sustancialmente montmorillonita, y otras en que predomina altamente la caolinita conocidas como pseudobentonitas (183). La cristobalita (arcilla no mineral) (182) está frecuentemente presente en cantidades que varían en más de el 30% del total de la roca (192).

La composición y cantidad de montmorillonita varía notablemente en las diferentes bentonitas, lo cual fué demostrado por Ross y col. (227). Esta variación puede ser dentro de la estructura de la montmorillonita o en el tipo de cationes intercambiables que posea dentro de su estructura. De esta manera se ha descrito que existen bentonitas que poseen calcio en gran abundancia, solo en pocos casos se conoce que posean sodio como

ión predominante, tal es el caso de la bentonita de Wyoming, de forma similar se han descrito pocos casos de bentonitas que posean hidrógeno ó potasio como ión predominante (187). El magnesio está presente en pocos casos como ión intercambiable.

El exceso de Alcalis y tierras alcalinas son probablemente llevadas en solución por el agua que entra en contacto con la ceniza volcánica. La población de cationes intercambiables es una consecuencia de la composición del agua original, y los alcalis y tierras alcalinas de la ceniza que se disuelve en ella (187).

La bentonita posee importantes y únicas propiedades que le dan gran valor comercial para la decoloración de aceites, manufactura de catalizadores, moldeo de arenas y muchos otros usos. Las propiedades individuales de las bentonitas varían de manera significativa y no todas tienen todos los usos comerciales, de manera que algunas de ellas suelen tener usos muy específicos, así las bentonitas con montmorillonita baja en hierro, son requeridas para la manufactura de catalizadores; las bentonitas que son usadas como decolorantes son aquellas que usualmente contienen calcio y/o magnesio como cationes intercambiables (187).

#### **MONTMORILLONITA.**

El término montmorillonita es usado para definir minerales arcillosos con estructura expansiva, además de ser el nombre de un mineral específico (187).

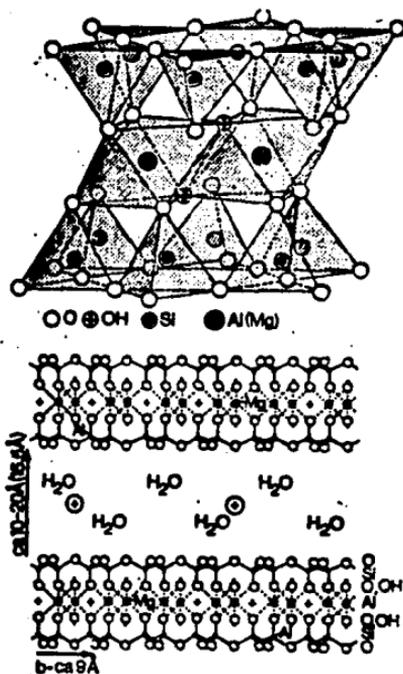


FIG. No.1 Estructura de la Montmorillonita

La montmorillonita es un hidroxialuminosilicato  $(Al_2Si_4(OH)_2)$  (206,217,223) de varias capas tetrahedricas de silicio rodeadas de oxigeno y una capa de aluminio octahedrica también rodeada de oxigeno y entre cada capa de aluminosilicato suelen quedar intercaladas moléculas de agua (fig. 1).

Tomando en consideración el reemplazamiento de algunos iones  $3+$   $4+$   $2+$   $2+$  de Al ó Si por iones Ca y Fe debe esperarse que la capa de aluminio tenga mayor carga negativa, la cual se encuentra neutralizada por cationes que generalmente suelen ser de metales alcalinos y/o alcalinoterreos, los cuales están entre las cargas negativas de las diferentes capas dando por consecuencia la conexión entre estas últimas. Un cristal normalmente contiene 9 capas de hidroxialuminosilicato.

Para evitar confusiones en el nombramiento de este grupo de minerales y el mineral específico, MacEwan (208) sugiere el término "montmorillonide" para nombrar al grupo de minerales y de igual manera, Correns (180) sugiere el término "montmorin" para nombrar a este mismo grupo.

En la tabla 1 se muestra el análisis químico de algunas montmorillonitas encontradas en diferentes países.

TABLA No.1 Análisis químico de algunas Montmorillonitas

	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub>	52.09	50.30	50.20	51.14	55.44	57.55	49.91	45.12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.98	15.96	16.19	19.76	20.14	19.93	17.20	28.24
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	0.86	4.13	0.83	3.67	6.35	2.17	4.12
FeO	.....	.....	.....	.....	0.30	0.95	0.26	.....
Ni <sub>2</sub> O	3.80	6.53	4.12	3.22	2.49	3.92	3.45	2.32
CaO	3.28	1.24	2.18	1.62	0.50	1.94	2.31	0.88
K <sub>2</sub> O	.....	0.45	0.16	0.11	0.60	0.59	0.28	.....
Na <sub>2</sub> O	.....	1.19	0.17	0.04	2.75	0.33	0.14	.....
TiO <sub>2</sub>	.....	.....	0.20	.....	0.10	0.32	0.24	.....
H <sub>2</sub> O--	14.75	23.61	15.55	14.51	14.70	.....	15.77	18.72
H <sub>2</sub> O+	7.46	.....	7.57	7.99	.....	8.53	7.70	.....
Total	100.42	100.14	100.50	99.52	100.69	100.41	99.43	99.40

1. Tatavilla, Mexico
2. Otay, California
3. Polkville, Mississippi
4. Montmorillon, France

5. Upton, Wyoming
6. Pontotoc, Mississippi
7. Chambers, Arizona
8. Nashville, Arkansas

## CAOLINITA

Por caolín (228) es entendido una masa rocosa compuesta esencialmente de un material arcilloso, la cual contiene una pequeña cantidad de hierro, su coloración normal es blanca ó muy cercana a él. El caolín está formado por aluminosilicatos hidratados cuya composición aproximada es  $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (185). La caolinita es el mineral que caracteriza a los caolínes.

La estructura de la caolinita fué inicialmente sugerida por Pauling (222), y por Gruner posteriormente (193) (fig. 2). Su estructura esta compuesta por una capa tetrahédrica de sílice y una capa octahédrica de alumina, combinadas de manera que uno de los vértices del tetrahedro se combinan con la capa del octahedro, formando así una capa común.

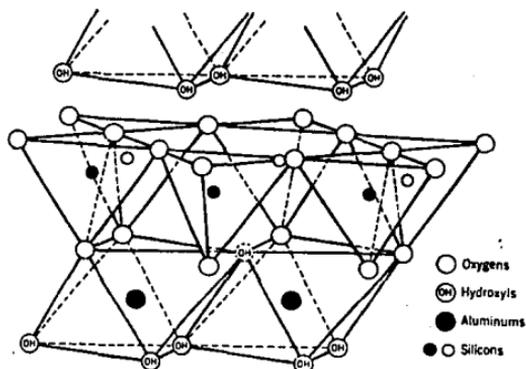


FIG. No.2 Estructura de la Caolinita

Todos los puntos de los tetrahedros se dirigen en la misma dirección, que es hacia el centro de la "lamina" formada por el tetrahedro y el octahedro. En la capa común 2/3 partes de los átomos presentes son el silicio y el aluminio, constituyendo el resto el oxígeno en lugar de -OH. Los átomos de aluminio están colocados de manera, que 2 átomos de este se encuentran separados por -OH tanto por la parte superior como inferior de él, en muy pocos casos, las evidencias sugieren que una muy pequeña cantidad de aluminio es sustituida por hierro y/o titanio.

El análisis químico de esta arcilla mineral se presenta en la Tabla 2.

TABLA No.2 Análisis químico de algunas Caolinitas

	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub>	46.90	44.81	45.20	46.77	44.59
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37.40	37.52	37.02	37.79	36.83
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.65	0.92	0.27	0.45	1.14
FeO	.....	.....	0.06	0.11	
MgO	0.27	0.35	0.47	0.24	0.39
CaO	0.29	0.43	0.52	0.13	1.02
K <sub>2</sub> O	0.84	.....	0.49	1.49	0.32
Na <sub>2</sub> O	0.44	.....	0.36	0.05	0.13
TiO <sub>2</sub>	0.18	0.37	1.26	.....	2.17
H <sub>2</sub> O-	.....	1.10	1.55	0.61	.....
H <sub>2</sub> O+	12.95	14.27	13.27	12.18	13.63
Total	99.02	100.07	100.47	99.82	100.22

1. Zetlita, Czechoeslovakia

2. Mexis, Texas

3. Macon, Georgia

4. St. Austell, England

5. Anna, Illinois

## ILLITA

La palabra illita fue propuesta por Grim, Bray y Bradley (189) en 1937 como un término general, el nombre fue derivado de

la abreviación de el estado de Illinois (E.U.A.), Su estructura (fig. 3) ha sido estudiada por varios investigadores entre los que se encuentra a Pauling (221), Mauguin (211,212), Hendricks y Jefferson (196), Smith y Yoder (235), Jackson y West (199,200), Radoslovich (221), Winchell (246).

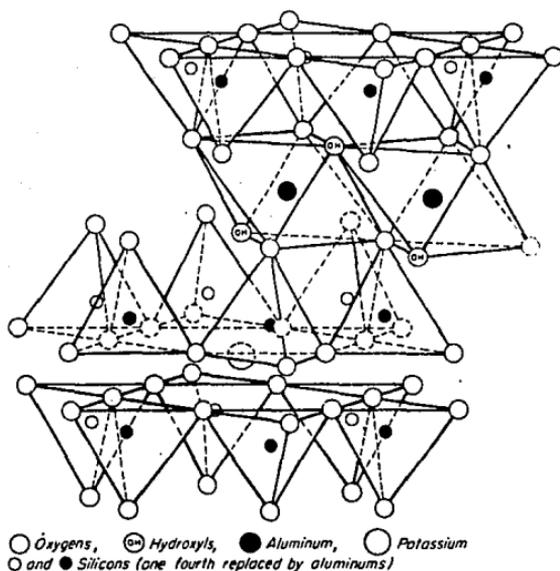


FIG. No.3 Estructura de la illita

La unidad básica estructural esta compuesta de 2 láminas de silice tetrahédrica con una lámina central octahédrica de aluminio. Las puntas de los tetrahedros en cada lámina de silice apuntan hacia el centro y estan combinadas con una lámina

octaédrica en donde se encuentra reemplazado convenientemente el oxígeno por -OH. Su unidad es la misma que la de la montmorillonita, excepto que algunos silicios están reemplazados por aluminios, y la deficiencia de carga resultante esta balanceada por iones potasio, los que se encuentran en el espacio intermolecular.

El análisis químico correspondiente se encuentra en la Tabla 3.

TABLA No.3 Análisis químico de algunas Illitas

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO <sub>2</sub>	52.23	51.22	40.87	38.18	40.26	52.87	51.65	54.09	48.66	49.4	51.95
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.85	25.01	20.45	15.85	28.97	24.00	21.67	26.30	8.46	10.2	17.81
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.04	4.59	12.81	18.58	2.27	0.78	6.20	1.60	18.80	18.0	6.17
FeO	.....	1.70	.....	2.99	0.57	1.19	1.24	1.49	3.98	3.1	3.87
MgO	2.69	2.84	6.86	4.92	1.32	3.60	4.48	2.00	3.58	3.5	4.76
CaO	0.60	0.16	0.89	1.22	0.67	0.69	0.00	0.49	0.62	0.6	0.53
K <sub>2</sub> O	6.58	6.09	3.25	3.60	7.47	7.98	6.08	6.87	8.31	5.1	4.04
Na <sub>2</sub> O	0.33	0.17	0.70	0.49	0.13	0.22	0.31	0.22	0.00	1.4	1.06
TiO <sub>2</sub>	0.37	0.53	2.13	4.79	0.05	1.02	.....	0.68	.....	.....	.....
H <sub>2</sub> O-	.....	.....	.....	2.38	3.22	.....	.....	.....	.....	.....	.....
H <sub>2</sub> O+	7.88	7.14	11.84	6.70	6.03	6.36	6.44	5.70	6.56	8.3	10.06
Total	100.55	100.35	99.80	100.00	99.96	99.61	98.07	99.43	98.95	99.6	100.25

1. Alexander County, Illinois

2. Fithian, Illinois

3. Northeast Scotland, calculated composition of trioctahedral mica, minus impurities

4. Scotland, weathered biotite

5. Ballater, Scotland

6. Fond du Lac, Wisconsin, illite

7. Geoschwitz, Germany

8. Rock Island, Illinois, illite

9. St. Joseph Lead Co. mines, glauconite

10. Norwalk, Wisconsin, glauconite

11. South Tyrol, Germany, glauconite

## CRISTOBALITA

Mineral isotropo, extremadamente raro en la naturaleza. Es la forma que toma la sílice cuando el mineral se forma por debajo de 1710 C (Temperatura de fusión de la sílice) y por encima de 1410 C (182).

En el caso concreto de este trabajo, la bentonita que fue usada es Tonsil Optimun Extra, cuyas características, así como las de otras bentonitas comerciales se encuentran en la tabla 4 (241).

TABLA No.4 Tipos de tonsil (bentonita mexicana) y algunas propiedades

ESPECIFICACIONES	T O N S I L			
	"A"	L-80	Optimum	Op. Extra
Densidad aparente (g/ml)	0.495	0.495	0.49	0.50
Contenido de humedad %	7.5	7.5	8.5	8.5
Acidez %	0.0	0.007	0.018	0.225
Velocidad de filtrado (min)	1'15"	1'10"	1'00"	0'45"
Retención de aceite %	37.5	37.5	38.5	38.5
pH	6.8	6.0	3.5	3.0
Retiene la malla 100 %	1.6	1.5	1.5	1.4
Retiene la malla 150 %	7.8	8.0	7.9	8.0
Retiene la malla 200 %	17.7	17.6	17.8	17.5
Retiene la malla 230 %	24.1	24.1	24.1	24.2
Retiene la malla 325 %	38.5	38.3	38.1	38.2
Silicio %	73.5	69.4	71.5	72.5
Alúmina %	11.1	15.2	13.5	13.0
Hierro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) %	4.8	5.1	4.5	5.0
Oxido de magnesio %	-	-	1.2	1.5
Oxido de calcio %	2.5	4.0	2.3	0.8
Productos de calcinación %	7.3	8.7	7.0	7.2

## USOS DE LA BENTONITA COMO CATALIZADOR

En el año de 1943 Bowles y col. (4) reportan que ciertas arcillas son usadas como catalizadores en el "Cracking" del petróleo, entre las que se encuentra a la bentonita. Posteriormente se publica (214,237) que existe relación entre el grado y forma de activación de la bentonita y su actividad catalítica en reacciones orgánicas de oxidación del tolueno, encontrando que una activación ácida débil da como producto principal el fenol y una activación ácida fuerte incrementa el rendimiento de ácido maleico, bióxido de carbono y agua.

Esta misma observación fue hecha por Gregory y col. y Teocharis y col. (186,238) en donde informan que el tratamiento de arcillas naturales con ácidos (ác. sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico, ácido fosfórico, ácido p-PTS, ácido acético glacial) promueve la actividad catalítica de estas arcillas dando buenos resultados en reacciones de esterificación, eterificación e hidratación. De igual forma Ogasawara (220) reporta los buenos resultados que proporciona en reacciones de alquilación.

Por otra parte, Nobuto (218) estudió la reacción de cloración del benceno observando que dicha reacción procede de manera consecutiva y competitivamente entre la monocloración y dicloración, mencionándose que la bentonita es un catalizador adecuado para esta reacción. Igualmente, Levedeva (207) observa la elevada actividad catalítica de la bentonita en reacciones de alquilación del benceno con olefinas. En este caso propone

Levedeva que la actividad catalítica de la bentonita se debe a una activación ácida.

Tomando como base algunos de los experimentos antes descritos Tokuyama y col., (239) mencionan que es posible purificar acetato de etilo usando arcillas ácidas como la bentonita, asimismo es posible purificar benceno y aceite crudo (194). Kohashi y col., (204) a su vez describieron la adición de compuestos aromáticos a dobles enlaces de ácido oléico y finalmente se describe un método de preparación de derivados fenólicos (236) útiles en la preparación de cosméticos, poliuretanos, antioxidantes, resinas epóxicas, agroquímicos, etc.

En el año de 1967 se describió un método (245) de preparación de compuestos hidroxiaromáticos alquílicos sustituidos en donde se utilizó bentonita como catalizador. En 1976 (216) se realizó un estudio en relación con la activación y no activación de la bentonita, observándose de esta manera, que en reacciones de deshidratación de alcoholes la activación de la bentonita proporciona mayores rendimientos.

Entre lo más recientemente reportado en la literatura respecto a el uso de la bentonita se tiene: Miranda y col. (215). Aprovechando las propiedades antes descritas y las observaciones realizadas por Salmón (231) acerca del uso de la bentonita en la apertura de anillos de oxirano, además de las realizadas por el mismo Salmón (232) y Cano (5) acerca de la transformación de oximas en cetonas, reporta la gran utilidad de la bentonita en

reacciones de condensación entre etanditioles y compuestos carbonílicos. De manera muy relacionada Labiad y col. (205) reportan que la montmorillonita KSF un tipo de los componentes principales de la bentonita que posee propiedades de ácido de Lewis, la consideran como un catalizador muy adecuado en la síntesis de reactivos tio-orgánicos; asimismo Ortega (221) mediante el uso de la bentonita presenta el rearrreglo de epóxidos de germacranolidas que permitió obtener un producto natural previamente aislado de Stevia tephrophylla.

Debido a la vasta cantidad de literatura alusiva a la bentonita, en la tabla 5 se presentan algunos de los múltiples trabajos con relación al uso de la bentonita que ponen de manifiesto su calidad catalítica.

TABLA No.5 Algunas aplicaciones catalíticas de la Bentonita

Uso catalítico en:	Referencias
Nitración selectiva de nitrobenzono con óxido nítrico.	226
Alquilación de compuestos aromáticos.	7, 20, 22, 24, 51, 52, 62, 72, 77, 170, 179, 219
"Cracking" de petróleo.	8, 9, 19, 25, 43, 68, 70, 71, 78, 83, 97, 102, 148, 165, 166, 169
Cloración de tricloropiridina.	10
Cloración de picolínas.	11
Isomerización de anhídridos dicarboxílicos.	12
Désoximación de oximas de acetofenona y benzaldehído.	13

Continuación Tabla 1.

<b>Use catalítico en:</b>	<b>Referencias</b>
Esterificación de ácidos carboxílicos.	14,90,91
Deshidrogenación de alcoholes.	15,82
Ruptura y síntesis del metanol.	44,234
Refinación del petróleo.	16
Como reductor de óxidos de nitrógeno.	17,85,88,94
Añición de alquenilani-linas con aminas aromáticas.	18,33,39
Acilación de compuestos aromáticos con ácidos carboxílicos.	21
Hidrogenación de ácidos grasos.	23,75,79,114,144,155,160
Hidroxi-etilación de alcoholes con óxido de etileno.	201
Preparación de ácido húmico.	26
Condensación de amoníaco o etilendiamino con monoetanolamina.	27
Cloración y arilación de adamantano.	28
Conversión de etanol a hidrocarburos aromáticos.	29
Hidrogenación de fracciones del petróleo.	30,40,42,46,54,109
En la síntesis de amoníaco.	31
Homologación del metanol.	32
Para la des y transalquilación de cumeno.	34
En la conversión de monóxido de carbono.	35,174
Reducción de dióxido de azufre.	36,50,63

Continuación Tabla 1.

<b>Uso catalítico en:</b>	<b>Referencias</b>
Deshidratación de alcoholes.	3,37,55,120,130,178
Polimerización de metacrilato de metilo.	38,145
Añición de ácidos carboxílicos a alquenos.	41
Transalquilación o desalquilación de compuestos aromáticos.	45
Preparación de ésteres, acetales y aminas secundarias.	224
Cloración de glutaratos de metilo.	47,53
Unión oxidativa de anisoles.	240
"Cracking" de gasolina.	48
Polimerización de THF.	49,73,150
Hidrogenación de compuestos aromáticos.	56,116,123,131,136,138,139,151,158,167
Manufactura de acetato de vinilo.	57
Esterificación de metanol con isobuteno.	1,58
Dimerización de ácidos grasos.	59
Isomerización de oleto de metilo ó de ácido oléico.	60
Reformación de hidrocarburos.	61
Preparación de acetato de polibutilenglicol.	64
Isomerización de norbornadieno.	65
Hidrogenación asimétrica de precursores de aminoácidos.	66
Preparación de siloxanos.	67
Conversión de dimetilciclopenteno.	69

Continuación Tabla 1.

Uso catalítico en:	Referencias
Preparación de diésteres de politetrametilenglicol.	216
Deshidrogenación de hidrocarburos	74, 81, 100, 121
Descomposición de hidrazina e hidroxilamina.	80
Polimerización de estireno.	84, 98, 126, 140.
Aromatización de hidrocarburos.	2, 86
Dimerización de metilestireno.	87, 89
"Cracking" de dicitclohexilbenceno.	92
Isomerización de xileno.	93, 164
Oxidación con óxido de azufre.	95, 134
Conversión de etileno a etanol.	191
Descarboxilación de pirazinedin-carboxilato.	96
Reducción de palmitona con naftenos.	99
Aoxidación de alquilarenos.	101
Amonólisis de acetileno.	103
Hidratación de olefinas.	76, 104, 117, 137, 143, 152
Aminación de alcoholes.	105, 118, 125, 147
"Cracking" de cumeno.	106, 107, 154
Isomerización de dimetil-naftalenos.	108
Manufactura de catalizadores soportados.	110
La descomposición térmica de isopropenil-isopropilideno y metilenciclobutanos.	111
Hidrogenación de glucosa.	112, 127

Continuación Tabla 1.

Uso catalítico en:	Referencias
Cloración de bifenilo.	113
Pirólisis de derivados del ciclobutano.	115
Sec-butilación y rearrreglo del bifenilol.	119
Reacciones del ácido nafténico.	122
Cloración del etileno mezclado con acetileno.	124
Ciclización del butanediol.	128
Acetoxilación del tolueno.	129
Reacción de aminas aromáticas con olefinas.	132
Condensación del acetileno con aldehidos y cetonas.	133
Reacción del benceno con el bencidrol.	135
Conversión del ácido acético a cetona.	141
Deshidrogenación de alquilbencenos.	142,146
Preparación de metilciclopentano.	149
Condensación de Me CO con etileno.	153
2 Isomerización del pentano.	156
Polimerización de 5-trioxano con lactonas y olefinas.	157
Aromatización e isomerización de parafinas.	159
Isomerización del butilenbenceno.	161
Reacción de anhídridos de ácido con aldehidos insaturados.	162

Continuación Tabla 1.

Uso catalítico en:	Referencias
Reacción de $Ac_2O$ con aldehidos olefinicos.	163
Rearreglo del ciclohexano.	168
Deshidrogenación de la querosina.	171
Oxidación del etanol.	172
Conversión de la fracción de hexeno-penteno.	173
Pirólisis del ácido cítrico.	175
Pirólisis de ácidos grasos.	176
"Cracking" de gas-aceite.	177

## PARTE EXPERIMENTAL

La pureza de los productos y el desarrollo de las reacciones se determinaron por cromatografía en capa fina utilizando cromatoplaques de sílica gel F-254, empleando como revelador una disolución de sulfato cérico al 1% en ácido sulfúrico, luz ultravioleta o vapores de iodo.

Las cromatografías en columna se realizaron con gel de sílice gránulo de 0.2-0.5 mm (35-70 mallas), utilizando como eluyente diferentes proporciones del sistema Hexano:AcOEt. Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Jones. Todos los productos fueron caracterizados por sus correspondientes espectros de resonancia magnética nuclear protónica, y espectrometría de masas. Utilizándose respectivamente: un espectrometro Varian EM-390, el disolvente usado en todos los casos fue deuterocloroformo y tetrametilsilano como referencia interna y un espectrómetro de masas Hewlett Packard 5985-B, mediante la técnica de impacto electrónico a 70eV.

### <sup>o</sup> o-Metoxitolueno/Bromo/Bentonita: 0 C.

A una disolución de 2 grs. de o-metoxitolueno en 50 ml de disulfuro de carbono destilado y 1gr de bentonita se le agrega a temperatura de 0 C uno o dos equivalentes de bromo. Se somete la mezcla de reacción a agitación continua siguiéndola por cromatografía en capa fina. Terminada la reacción, la mezcla se filtra sobre celita realizando lavados con hexano (2/15ml.). Posteriormente se evapora el disolvente separándose los

componentes de la mezcla por cromatografía en columna. Sólido, p.f. 50 C, RMN H (CDCl<sub>3</sub> /TMS, 90 MHz) ppm: 2.1 (s, 3H, Me), 3.7 (s, 3H, OMe), 6.6 (d, 1H, J<sub>o</sub>=9Hz, H-3), 7.2 (dd, 1H, J<sub>o</sub>=9Hz, J<sub>m</sub>=3Hz, H-4), 7.3 (d, 1H, J<sub>m</sub>=3Hz, H-6); EMIE 70 eV, m/z (int. rel.): 200 M (94.7), 202 M+2 (100), Derivado monobromado (75%).

**o-Metoxitolueno/Bromo(1eq)/Bentonita: T.A.**

A una disolución de 2 grs. de o-metoxitolueno en 50 ml. de disulfuro de carbono destilado y 1gr de bentonita se le agrega a temperatura ambiente un equivalente de bromo. Se somete la mezcla a agitación continua, siguiéndola, por cromatografía en capa fina. Terminada la reacción, la mezcla se somete al tratamiento antes descrito. Sólido, p.f. 50 C, RMN H (CDCl<sub>3</sub> /TMS, 90MHz) ppm: 2.1 (s, 3H, Me), 3.7 (s, 3H, OMe), 6.6 (d, 1H, J<sub>o</sub>=9Hz, H-3), 7.2 (dd, 1H, J<sub>o</sub>=9Hz, J<sub>m</sub>=3Hz, H-4), 7.3 (d, 1H, J<sub>m</sub>=3Hz, H-6); EMIE 70 eV, m/z (rel.int.): 200 M (94.7), 202 M+2 (100), Derivado monobromado (80%).

**o-Metoxitolueno/Bromo(2eq)/Bentonita: T.A.**

A una disolución de 2 grs. de o-metoxitolueno en 50 ml. de disulfuro de carbono destilado y 1gr de bentonita se le agrega a temperatura ambiente con dos equivalentes de bromo. Se somete la mezcla de reacción a agitación continua siguiendo su desarrollo por cromatografía en capa fina. Terminada la reacción, la mezcla se somete a tratamiento común. Sólido, p.f. 59 C, RMN H (CDCl<sub>3</sub> /TMS, 80MHz) ppm: 3.8 (s, 3H, OMe), 4.5 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-Br), 6.6 (d, 1H, J<sub>o</sub>=9Hz, H-3), 7.3 (dd, 1H, J<sub>o</sub>=9Hz, J<sub>m</sub>=3Hz, H-4), 7.4 (d, 1H, J<sub>m</sub>=3Hz, H-6); EMIE 70 eV, m/z (int.rel.): 278 M (12), 280 M+2

(18), 282 M+4 (9.4), 201 M+4-81 (93.7), 199 M -79 (100), derivado dibromado (90%).

*o*-Metoxitolueno/Bromo(1eq)/Bentonita:Reflujo.

A una disolución de 2 grs. de *o*-metoxitolueno en 50 ml. de disulfuro de carbono destilado y 1gr de bentonita se le agrega a temperatura ambiente un equivalente de bromo. Se somete la mezcla de reacción a reflujo, siguiéndola por cromatografía en capa fina. Terminada la reacción, la mezcla se somete a tratamiento común. Sólido, p.f. 50 C, RMN H (CDCl<sub>3</sub> /TMS, 90MHz) ppm: 2.1 (s, 3H, Me), 3.7 (s, 3H, OMe), 6.6 (d, 1H, J<sub>o</sub>=9Hz, H-3), 7.2 (dd, 1H, J<sub>o</sub>=9Hz, J<sub>m</sub>=3Hz, H-4), 7.3 (d, 1H, J<sub>m</sub>=3Hz, H-6); EMIE 70 eV, m/z (rel.int.): 200 M (94.7), 202 M+2 (100), Derivado monobromado (80%).

*o*-Metoxitolueno/Bromo(2eq)/Bentonita: Reflujo.

A una disolución de 2 grs. de *o*-metoxitolueno en 50 ml. de disulfuro de carbono destilado y 1gr de bentonita se le agrega a temperatura ambiente dos equivalentes de bromo. Se somete la mezcla de reacción a reflujo siguiendo su desarrollo por cromatografía en capa fina. Terminada la reacción, la mezcla se somete a tratamiento común. Sólido, p.f. 59 C, RMN H (CDCl<sub>3</sub> /TMS, 80MHz) ppm: 3.8 (s, 3H, OMe), 4.5 (s, 2H, CH -Br), 6.6 (d, 1H, J<sub>o</sub>=9Hz, H-3), 7.3 (dd, 1H, J<sub>o</sub>=9Hz, J<sub>m</sub>=3Hz, H-4), 7.4 (d, 1H, J<sub>m</sub>=3Hz, H-6); EMIE 70 eV, m/z (int.rel.): 278 M (12), 280 M+2 (18), 282 M+4 (9.4), 201 M+4-81 (93.7), 199 M -79 (100), derivado dibromado (90%).

m-Metoxitolueno/Bromo/Bentonita: 0 C

A una disolución de 2 grs. de m-metoxitolueno en 50 ml. de disulfuro de carbono destilado y 1gr de bentonita se le agrega a temperatura de 0 C uno ó dos equivalentes de bromo. Se somete la mezcla de reacción a agitación continua siguiendo el desarrollo de la misma por cromatografía en capa fina. Terminada la reacción, la mezcla se somete a tratamiento común. Líquido, p.eb.185 C (685 mm Hg), RMN H<sup>1</sup> (CDCl<sub>3</sub> /TMS, 90MHz) ppm: 2.4 (s, 3H, Me), 3.7 (s, 3H, OMe), 6.5 (dd, 1H, J<sub>o</sub>=9Hz, J<sub>m</sub>=3Hz, H-4), 6.7 (d, 1H, J<sub>m</sub>=3Hz, H-6), 7.4 (d, 1H, J<sub>o</sub>=9Hz, H-3); EMIE 70 eV, m/z (int.rel.): 200 M (100), 202 M+2 (97.8), derivado monobromado (78%).

m-Metoxitolueno/Bromo(1eq)/Bentonita: T.A.

A una disolución de 2 grs de m-metoxitolueno en 50 ml. de disulfuro de carbono destilado y 1gr de bentonita se le agrega a temperatura ambiente un equivalente de bromo. Se somete la mezcla de reacción a agitación continua en donde el desarrollo de esta se realizó por cromatografía en capa fina. Terminada la reacción, la mezcla se somete a tratamiento común. Líquido, p.eb.188 C (685 mm Hg), RMN H<sup>1</sup> (CDCl<sub>3</sub> /TMS, 90MHz) ppm: 2.4 (s, 3H, Me), 3.7 (s, 3H, OMe), 6.5 (dd, 1H, J<sub>o</sub>=9Hz, J<sub>m</sub>=3Hz, H-4), 6.7 (d, 1H, J<sub>m</sub>=3Hz, H-6), 7.4 (d, 1H, J<sub>o</sub>=9Hz, H-3); EMIE 70 eV, m/z (int.rel.): 200 M (100), 202 M+2 (97.8), derivado monobromado (85%).

m-Metoxitolueno/Bromo(2eq)/Bentonita: T.A.

A una disolución de 2 grs. de m-metoxitolueno en 50 ml. de disulfuro de carbono destilado y 1gr de bentonita se le agrega a temperatura ambiente dos equivalentes de bromo. Se somete la mezcla de reacción a agitación continua siguiendo su desarrollo

por cromatografía en capa fina. Terminada la reacción, la mezcla se somete a tratamiento común. Sólido, p.f. 62 °C, EMIE 70 eV, m/z (int.rel.): 278 M (67.7), 280 M+2 (100), 282 M+4 (50), 201 M+4-81 (4.0), 199 M -79 (6.0), derivado dibromado (75%).

m-Metoxitolueno/Bromo(1eq)/Bentonita: Reflujo.

A una disolución de 2 grs. de m-metoxitolueno en 50 ml. de disulfuro de carbono destilado y 1gr de bentonita se le agrega a temperatura ambiente un equivalente de bromo. Se somete la mezcla de reacción a temperatura de reflujo siguiendo su desarrollo por cromatografía en capa fina. Terminada la reacción la mezcla se somete a tratamiento común. Líquido, p.eb. 187 °C (685 mm Hg), RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub> /TMS, 80MHz) ppm: 2.4 (s, 3H, Me), 3.7 (s, 3H, OMe), 6.5 (dd, 1H, J<sub>o</sub>=9Hz, J<sub>m</sub>=3Hz, H-4), 6.75 (d, 1H, J<sub>m</sub>=3Hz, H-6), 7.4 (d, 1H, J<sub>o</sub>=9Hz, H-3); EMIE 70 eV, m/z (int.rel.): 200 M (68.4), 202 M+2 (64), derivado monobromado (90%).

m-Metoxitolueno/Bromo(2eq)/Bentonita: Reflujo.

A una disolución de 2 grs. de m-metoxitolueno en 50 ml. de disulfuro de carbono destilado y 1gr de bentonita se le agrega a temperatura ambiente dos equivalentes de bromo. Se somete la mezcla de reacción a reflujo siguiendo su desarrollo por cromatografía en capa fina. Terminada la reacción, la mezcla se somete a tratamiento común. Sólido, p.f. 57 °C, EMIE 70 eV, m/z (int.rel.): 278 M (67.7), 280 M+2 (100), 282 M+4 (50), 201 M+4-81 (4.0), 199 M -79 (6.0), derivado dibromado (88%).

p-Metoxitolueno/Bromo/Bentonita: 0 C.

A una disolución de 2 grs. de p-metoxitolueno en 50 ml. de disulfuro de carbono destilado y 1gr de bentonita se le agrega a temperatura de 0 C uno o dos equivalentes de bromo. Se somete la mezcla de reacción a agitación continua siguiendo el desarrollo de la misma por cromatografía en capa fina. Terminada la reacción la mezcla se somete a tratamiento común. Líquido, p.eb. 187 C (685 mm Hg), RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>/TMS, 80MHz) ppm: 2.3 (s, 3H, Me), 4.0 (s, 3H, OMe), 6.8 (d, 1H, J<sub>o</sub>=9Hz, H-5), 7.2 (dd, 1H, J<sub>o</sub>=9Hz, J<sub>m</sub>=3Hz, H-6), 7.4 (d, 1H, J<sub>o</sub>=9Hz, H-2); EMIE 70 eV, m/z (int. rel.): 200 M (52), 202 M+2 (54.5), derivado monobromado (82%).

p-Metoxitolueno/Bromo(1eq)/Bentonita: T.A.

A una disolución de 2 grs. de p-metoxitolueno en 50 ml. de disulfuro de carbono destilado y 1gr de bentonita se le agrega a temperatura ambiente un equivalente de bromo. Se somete la mezcla de reacción a agitación continua el desarrollo de esta se siguió por cromatografía en capa fina. Terminada la reacción, la mezcla se somete a tratamiento común. Líquido, p.eb. 189 C (685 mmHg), RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>/TMS, 80MHz) ppm: 2.3 (s, 3H, Me), 4.0 (s, 3H, OMe), 6.8 (d, 1H, J<sub>o</sub>=9Hz, H-5), 7.2 (dd, 1H, J<sub>o</sub>=9Hz, J<sub>m</sub>=3Hz, H-6), 7.4 (d, 1H, J<sub>o</sub>=9Hz, H-2); EMIE 70 eV, m/z (rel. int.): 200 M (52), 202 M+2 (54.5), derivado monobromado (75%).

p-Metoxitolueno/Bromo(2eq)/Bentonita: T.A.

A una disolución de 2 grs de p-metoxitolueno en 50 ml. de disulfuro de carbono destilado y 1gr de bentonita se le agrega a temperatura ambiente dos equivalentes de bromo. Se somete la

mezcla de reacción a agitación continua siguiendo su desarrollo por cromatografía en capa fina. Terminada la reacción, la mezcla se somete a tratamiento común. Líquido, p.e.b 205 °C (685 mmHg).  
RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub> /TMS/90MHz) ppm: 3.8 (s,3H,OMe), 4.4 (s,2H,CH - Br), 5.8 (d,1H,J<sub>o</sub>=9Hz,H-5), 7.2 (dd,1H,J<sub>o</sub>=9Hz,J<sub>m</sub>=3Hz,H-6), 7.4 (d,1H,J<sub>m</sub>=3Hz,H-2); EMIE 70 eV, m/z (int.rel.): 278 M (2.3), 280 M+2 (4.2), 282 M+4 (2.1), 291 M+4-81 (52.2), 199 M-79 (67), derivado dibromado (85%).

p-Metoxitolueno/Bromo(1eq)/Bentonita: Reflujo.

A una disolución de 2 grs. de p-metoxitolueno en 50 ml. de disulfuro de carbono destilado y 1gr de bentonita se le agrega a temperatura ambiente un equivalente de bromo. Se somete la mezcla de reacción a temperatura de reflujo, el desarrollo de esta fué por cromatografía en capa fina. Terminada la reacción, la mezcla se somete a tratamiento común. Líquido, p.e.b.191 °C (685 mmHg), RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub> /TMS,80MHz) ppm: 2.3 (s,3H,Me), 4.0 (s,3H,OMe), 6.8 (d,1H,J<sub>o</sub>=9Hz,H-5), 7.2 (dd,1H,J<sub>o</sub>=9Hz,J<sub>m</sub>=3Hz,H-6), 7.4 (d,1H,J<sub>o</sub>=9Hz,H-2); EMIE 70 eV, m/z (rel.int.): 200 M (52), 202 M+2 (54.5), derivado monobromado (75%).

p-Metoxitolueno/Bromo(2eq)/Bentonita: Reflujo.

A una disolución de 2 grs de p-metoxitolueno en 50 ml. de disulfuro de carbono destilado y 1gr de bentonita se le agrega a temperatura ambiente dos equivalentes de bromo. Se somete la mezcla de reacción a reflujo siguiendo su desarrollo por cromatografía en capa fina. Terminada la reacción, la mezcla se somete a tratamiento común. Líquido, p.e.b 207 °C (685 mmHg). RMN

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub> /TMS/90MHz) ppm: 3.8 (s, 3H, OMe), 4.4 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-Br),  
6.8 (d, 1H, J<sub>o</sub>=9Hz, H-5), 7.2 (dd, 1H, J<sub>o</sub>=9Hz, J<sub>m</sub>=3Hz, H-6), 7.5 (d, 1H, J<sub>m</sub>=3Hz, H-2);  
EMIE 70 eV, m/z (int.rel.): 278 M (2.3), 280 M+2 (4.2), 282 M+4 (2.1), 201 M+4-81 (52.2), 199 M-79 (67),  
derivado dibromado (85%).

## DISCUSION

Al someter al o-metoxitolueno a las diferentes temperaturas de reacción y con un sólo equivalente de bromo, se obtiene un único producto de reacción que en su espectro de RMN  $H^1$  muestra en 2.1 ppm una señal simple que integra para 3 protones que corresponde al grupo metilo bencílico; en 3.7 ppm una señal simple que integra para 3 protones asignada al grupo metilo del metoxilo; en 6.6 ppm una señal doble que integra para un protón y con una constante de acoplamiento  $J_o=9\text{Hz}$  que se asigna para H-3; en 7.2 ppm se observa una señal doble de doble que integra para un protón y cuyas constantes de acoplamiento son  $J_o=9\text{Hz}$  y  $J_m=3\text{Hz}$  respectivamente, correspondiendo al protón de la posición 4; en 7.3 ppm se presenta una señal doble que integra para un protón, con una constante de acoplamiento  $J_m=3\text{Hz}$  siendo asignada al protón en 6. La espectrometría de masas presenta un pico de  $m/z$  200 con abundancia relativa de 94.7 y otro más de  $m/z$  202 (100) asignados a  $M^+$  y  $M+2$  respectivamente y que de acuerdo a la contribución isotópica resalta la presencia de un átomo de bromo en la molécula. De acuerdo a los resultados descritos anteriormente se propone que el producto obtenido es el 5-bromo-2-Metoxitolueno.

De manera análoga, cuando el m-metoxitolueno se somete bajo las mismas condiciones de reacción (1eq Bromo,  $0^\circ\text{C}$ , T.A. a reflujo) la espectroscopia correspondiente al único producto de reacción muestra por RMN  $H^1$  en 2.4 ppm una señal simple que integra para 3 protones, la cual se asigna al grupo metilo unido al sistema aromático; en 3.7 ppm una señal simple que integra para 3 protones

que corresponde al grupo metilo del metoxilo; en 6.5 una señal doble de doble que integra para un protón y con constantes de acoplamiento  $J_o=9\text{Hz}$  y  $J_m=3\text{Hz}$  asignada al protón de la posición 4; en 6.7 una señal simple que integra para un protón y con constante de acoplamiento de  $J_m=3\text{Hz}$  asignada a H-6, en 7.4 una señal doble con constante de acoplamiento  $J_o=9\text{Hz}$  que integra para un solo protón H-3. La espectrometría de masas muestra un pico de  $m/z$  200  $M^+$  con abundancia relativa de 100, otro pico de  $m/z$  en 202  $M^+$  (97.8) con lo que se comprueba que solo hay un bromo en la molécula. De esta forma, el producto propuesto es el 2-bromo-5-metoxitolueno.

Al tratar a el p-metoxitolueno bajo el mismo tipo de condiciones de trabajo (descritas para los isómeros anteriores), la espectroscopia y la cromatografía en capa fina nos indican la formación de un solo producto de reacción el cual por RMN <sup>1</sup>H muestra en 2.3 ppm una señal simple que integra para 3 protones, asignada a un grupo metilo; en 4.0 ppm una señal simple que integra para 3 protones que corresponde al metilo del metoxilo; en 6.8 ppm una señal doble cuya constante de acoplamiento es  $J_o=9\text{Hz}$  correspondiente al protón de la posición 5; en 7.2 ppm se observan señales doble de doble cuyas constantes de acoplamiento son  $J_o=9\text{Hz}$  y  $J_m=3\text{Hz}$  respectivamente integrando para un solo protón el cual se asigna a H-6; en 7.4 ppm se observa una señal doble que integra para un protón y cuya constante de acoplamiento es  $J_m=3\text{Hz}$  asignada al protón de la posición 2. La espectrometría de masas muestra un pico de  $m/z$  200 con abundancia relativa de 52 y otro pico con  $m/z$

202 (54.5) correspondiendo a M+ y M+2 respectivamente, con lo que se corrobora la presencia de un solo átomo de bromo en la molécula y el peso molecular de la misma. De esta forma, la estructura propuesta es la del 3-bromo-4-metoxitolueno.

Cuando el o-metoxitolueno se sometió a condiciones de temperatura de reflujo ó de temperatura ambiente pero con 2 equivalentes de bromo, se forma un solo producto de reacción en el que su espectro de RMN H<sup>1</sup> muestra en 3.8 ppm una señal simple que integra para 3 protones siendo asignada al metilo del grupo metoxilo; en 4.5 ppm una señal simple que integra para 2 protones que corresponde a un metileno bencílico; en 5.6 una señal doble que integra para un protón cuya constante de acoplamiento es  $J_o=9\text{Hz}$  siendo asignada a H-3; en 7.2 se ve una señal doble de doble que integra para un protón con  $J_o=9\text{Hz}$  y  $J_m=3\text{Hz}$  asignada a H-4; en 7.3 ppm una señal doble que integra para un protón con  $J_m=3\text{Hz}$  asignada al protón de la posición 6. Su espectrometría de masas presenta picos m/z 278 M+ (12), m/z 280 M+2 (18), m/z 282 M+4 (9.4), m/z 201 M+4-81 (93.7), m/z 199 M-79 (100), en donde de acuerdo a la contribución isotópica se concluye la presencia de 2 átomos de bromo en la molécula y por ende se determina el peso molecular de el compuesto que se propone que es el bromuro de 5-bromo-2-metoxibencilo.

Asimismo, cuando el m-metoxitolueno se sometió a condiciones de temperatura de reflujo ó de temperatura ambiente pero con 2 equivalentes de bromo, se forma un solo producto de reacción en el que su espectrometría de masas presenta picos m/z 278 M+ (67.7),

m/z 280 M+2 (100), m/z 282 M+4 (50), m/z 201 M+4-81 (4.0), m/z 199 M-79 (6.0), en donde de acuerdo a la contribución isotópica se concluye la presencia de 2 átomos de bromo en la molécula y por ende se determina el peso molecular de el compuesto que se propone que es el bromuro de 2-bromo-5-metoxibencilo.

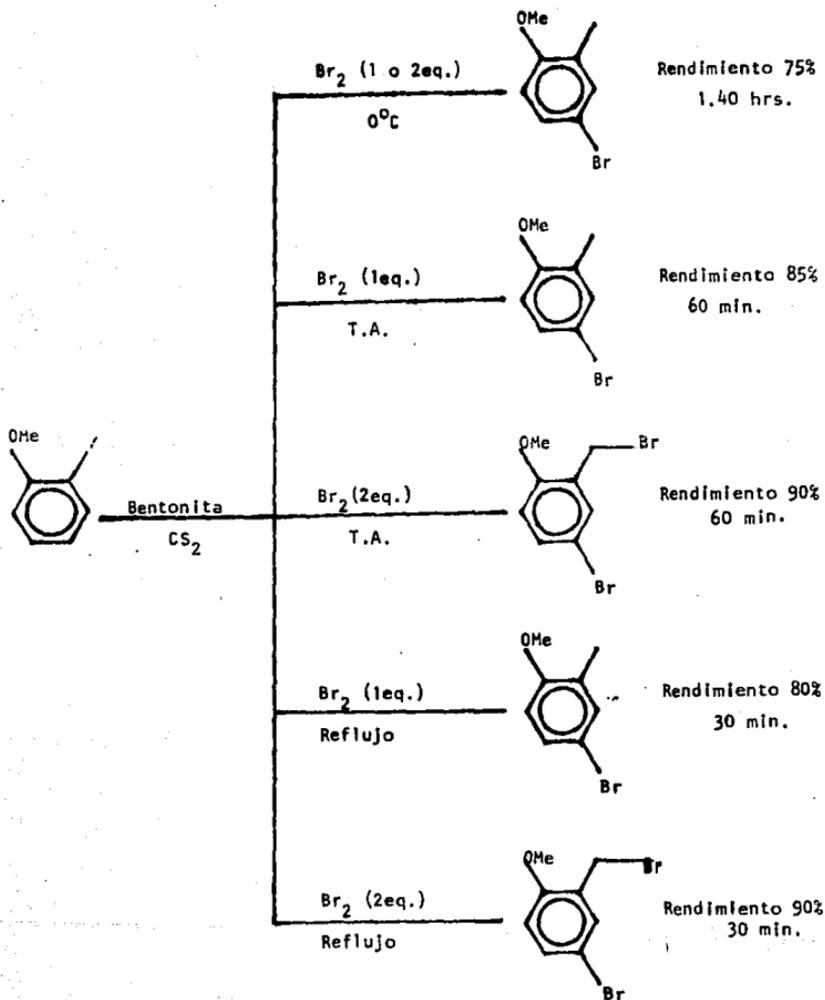
La espectroscopia correspondiente cuando el p-metoxitolueno se sometió a las condiciones de reacción anteriormente mencionadas (T.A. ó de reflujo y 2 eq. de bromo) se observa: en 3.8 ppm una señal simple que integra para 3 protones asignada al grupo metilo del metoxilo. en 4.4 ppm señal simple que integra para 2 protones que corresponde al metilo bencílico, en 5.8 ppm una señal doble que integra para un protón con  $J_o=9\text{Hz}$  asignado a H-5. en 7.2 ppm señal doble de doble que integra para un protón con  $J_o=9\text{Hz}$  y  $J_m=3\text{Hz}$  asignada a H-6, en 7.4 ppm señal doble que integra para un protón y  $J_m=3\text{Hz}$  correspondiendo a H-2; la espectrometría de masas presenta picos m/z 278 M+ (2.3), m/z 280 M+2 (4.2), m/z 282 M+4 (2.1), m/z 201 M+4-81 (52.5), m/z 199 M-79 (67) que de acuerdo con la contribución isotópica implica la presencia de un derivado dibromado, cuya estructura propuesta es la del bromuro de-3-bromo-4-metoxibencilo.

Con todos los resultados obtenidos al someter bajo diferentes condiciones de temperatura y concentración de bromo se puede establecer en primera instancia que cuando la reacción implica un solo equivalente de bromo el carácter que predomina de la bentonita es el de un clásico ácido de Lewis, en donde, los productos de reacción formados están de acuerdo con lo esperado por efectos

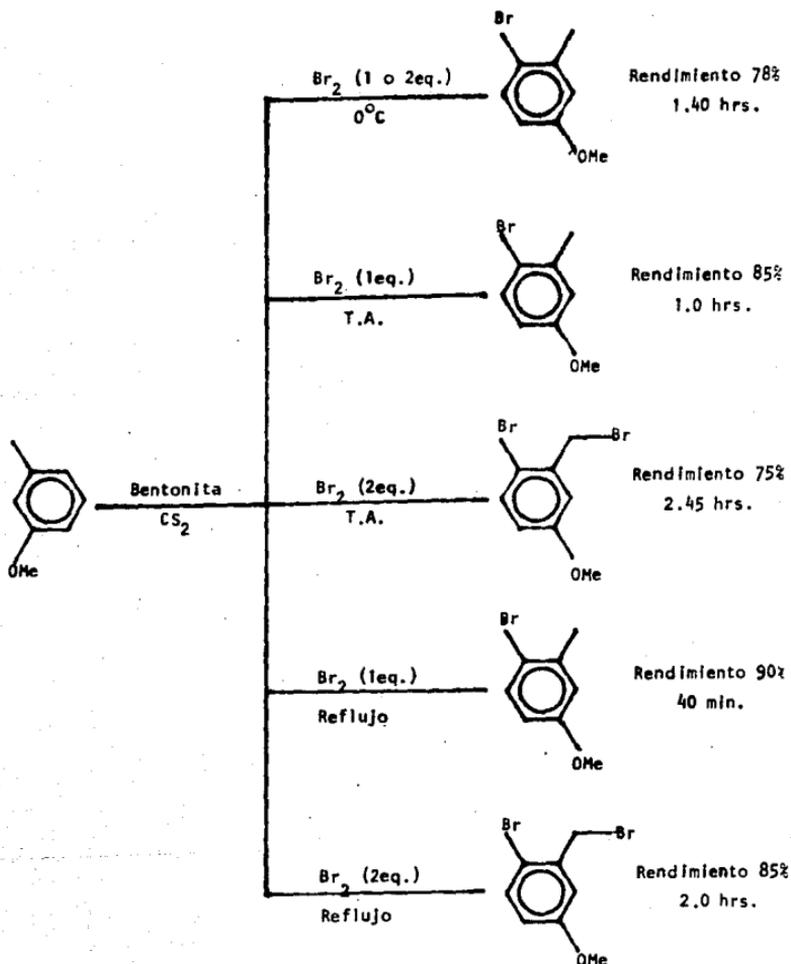
situalectrónicos de los sustituyentes del anillo aromático. Asimismo, cabe resaltar que cuando se trabaja con 2 equivalentes de bromo en condiciones de temperatura ambiente ó de reflujo, no se manifiesta una segunda bromación en el anillo aromático lo cual es muy factible ya que el bromo presente necesariamente debe de desactivar el anillo para un proceso de S.E.A.. Sin embargo, la espectrócopia de los productos correspondientes es indicativa de la presencia de un segundo átomo de bromo, el cual de acuerdo con los datos de la literatura (233) podemos decir que esta segunda bromación que se realiza en todos los casos es sobre el metilo bencilico, y que necesariamente tiene que realizarse mediante un mecanismo vía radicales libres, con la consecuente formación de un radical libre bencilico favorecido termodinámicamente.

Finalmente, es necesario resaltar que cuando los tres sustratos utilizados fueron sometidos a condiciones de reacción de  $0^{\circ}\text{C}$ , pero con dos equivalentes de bromo, el único producto de reacción encontrado fué el derivado monobromado correspondiente, lo cual infiere que bajo estas condiciones de temperatura la bentonita no promueve la formación de radicales libres.

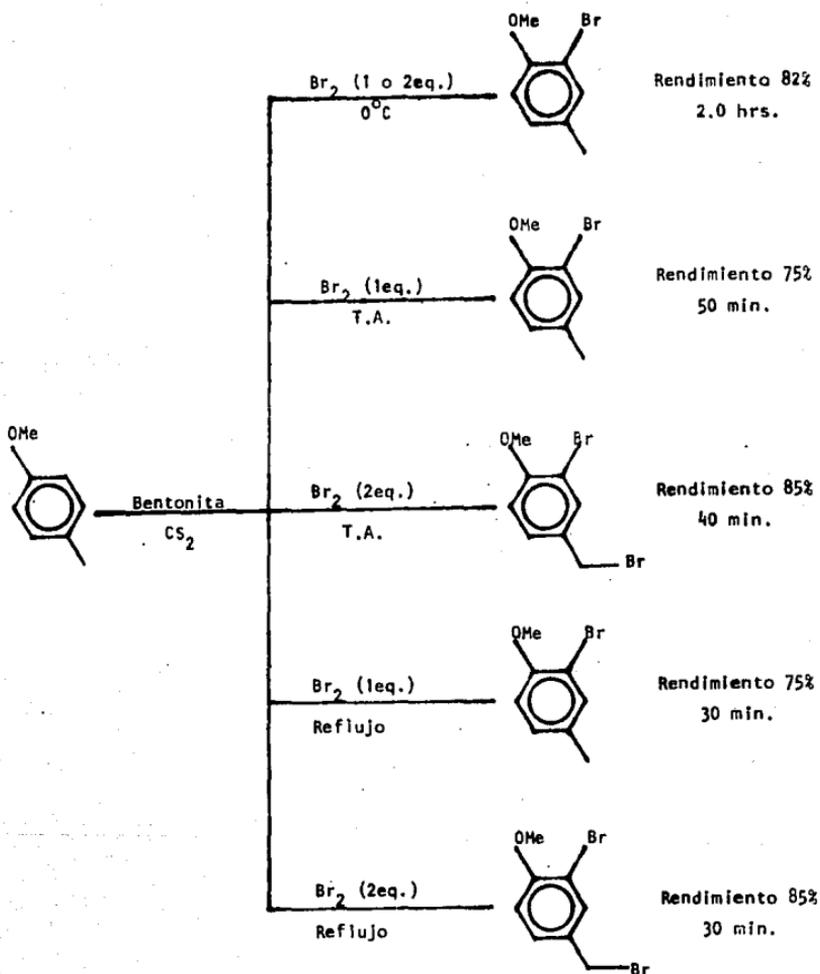
REACCIONES REALIZADAS CON EL o-METOXITOLUENO



REACCIONES REALIZADAS CON EL m- METOXITOLUENO



REACCIONES REALIZADAS CON EL p-METOXITOLUENO



## CONCLUSIONES

- 1.- Se presenta al "Tonsil Optimun Extra" (un tipo de bentonita mexicana) como un excelente ácido de Lewis para procesos de bromación del tipo de la S.E.A.
- 2.- Con los resultados aquí presentados se corrobora que la bentonita puede fungir como un promotor de radicales libres.
- 3.- Es digno mencionar que hasta el momento solo este caso y el reportado por Salmen y colaboradores (233) son los únicos en la literatura en donde una arcilla promueve la generación de radicales libres.
- 4.- Se recomiendan algunos de los ejemplos presentes en este trabajo de tesis para su posible adaptación a experimentos de cátedra dentro del capítulo de la S.E.A. debido a que los métodos de laboratorio aquí presentados implican condiciones de trabajo y material demasiado simples, además de que la materia prima utilizada es muy accesible y altamente económica.

## REFERENCIAS

- 1.- Adams J.M., Clement D.E., Graham S.H., Clays Clay Miner., 31(2), (1983), 129-36.
- 2.- Balogh M., Hermeiz I., Meszaros Z., Laszlo P., Helv. Chim. Acta, 67(8), (1984), 2270-2.
- 3.- Botirov S.A., Akhmedov K.S., Nauruzov Kh., Kuchkarov A.B., Uzb. Khim. Zh., (2), (1976), 27-8.
- 4.- Bowles D., Mining and Met., 24, (1943), 85-91.
- 5.- Cano A.C., Delgado F., Cordova A.A., Marquez C., Alvarez C., Synth. Commun., 18, (1988), 2051.
- 6.- Chatterjee B., M. Paul, Indian J. Agr. Sci., 12, (1942), 113-20.
- 7.- Chem. Abst., P112426U, 109, (1988).
- 8.- Chem. Abst., P25115y, 109, (1988).
- 9.- Chem. Abst., 134523c, 109, (1988).
- 10.- Chem. Abst., P96626f, 109, (1988).
- 11.- Chem. Abst., P23706x, 109, (1988).
- 12.- Chem. Abst., P132851m, 109, (1988).
- 13.- Chem. Abst., 37324h, 109, (1988).
- 14.- Chem. Abst., P6522w, 107, (1987).
- 15.- Chem. Abst., 6725q, 107, (1987).
- 16.- Chem. Abst., 61652p, 107, (1987).
- 17.- Chem. Abst., P101919q, 107, (1987).
- 18.- Chem. Abst., P24814x, 107, (1987).
- 19.- Chem. Abst., 201609g, 107, (1987).
- 20.- Chem. Abst., 175868y, 106, (1987).
- 21.- Chem. Abst., P18104d, 106, (1987).
- 22.- Chem. Abst., 32432r, 106, (1987).

- 23.- Chem. Abst., P108647n, 106. (1987).  
24.- Chem. Abst., 66831k, 106. (1987).  
25.- Chem. Abst., 198861e, 106. (1987).  
26.- Chem. Abst., 171313v, 106. (1986).  
27.- Chem. Abst., P42324a, 105. (1986).  
28.- Chem. Abst., 225844q, 105. (1986).  
29.- Chem. Abst., P210791w, 105. (1986).  
30.- Chem. Abst., P46093x, 105. (1986).  
31.- Chem. Abst., P26644z, 105. (1986).  
32.- Chem. Abst., P62712d, 105. (1986).  
33.- Chem. Abst., P109203k, 104. (1986).  
34.- Chem. Abst., P168088z, 104. (1986).  
35.- Chem. Abst., 110602a, 103. (1985).  
36.- Chem. Abst., 76797f, 103. (1985).  
37.- Chem. Abst., 70903r, 103. (1985).  
38.- Chem. Abst., 142447v, 103. (1985).  
39.- Chem. Abst., 141128e, 103. (1985).  
40.- Chem. Abst., P198392r, 103. (1985).  
41.- Chem. Abst., 61771y, 102. (1985).  
42.- Chem. Abst., P9506b, 102. (1985).  
43.- Chem. Abst., 151711h, 102. (1985).  
44.- Chem. Abst., P64799z, 102. (1985).  
45.- Chem. Abst., P78536y, 103. (1985).  
46.- Chem. Abst., P9507c, 102. (1985).  
47.- Chem. Abst., 54535a, 101. (1984).  
48.- Chem. Abst., 57410s, 101. (1984).  
49.- Chem. Abst., P111561g, 101. (1984).

- 50.- Chem. Abst., 105779x, 100, (1984).  
51.- Chem. Abst., 102858m, 100, (1984).  
52.- Chem. Abst., 121893w, 99, (1983).  
53.- Chem. Abst., 87622v, 99, (1983).  
54.- Chem. Abst., P107978u, 99, (1983).  
55.- Chem. Abst., 181525x, 99, (1983).  
56.- Chem. Abst., 197876x, 97, (1982).  
57.- Chem. Abst., P56376x, 97, (1982).  
58.- Chem. Abst., 199016v, 96, (1982).  
59.- Chem. Abst., P123960c, 96, (1982).  
60.- Chem. Abst., 199112y, 96, (1982).  
61.- Chem. Abst., 145605t, 96, (1982).  
62.- Chem. Abst., 222522x, 95, (1981).  
63.- Chem. Abst., P193086a, 95, (1981).  
64.- Chem. Abst., P62959q, 95, (1981).  
65.- Chem. Abst., P30260t, 94, (1981).  
66.- Chem. Abst., 139084q, 94, (1981).  
67.- Chem. Abst., P221478j, 93, (1980).  
68.- Chem. Abst., 222805a, 93, (1980).  
69.- Chem. Abst., 131842u, 93, (1980).  
70.- Chem. Abst., 222812a, 93, (1980).  
71.- Chem. Abst., 75205z, 93, (1980).  
72.- Chem. Abst., 58334c, 92, (1980).  
73.- Chem. Abst., P23164v, 92, (1980).  
74.- Chem. Abst., P75525n, 91, (1979).  
75.- Chem. Abst., P74198w, 91, (1979).  
76.- Chem. Abst., 157168n, 91, (1979).

- 77.- Chem. Abst., P74326a, 81, (1979).  
78.- Chem. Abst., 76525z, 81, (1979).  
79.- Chem. Abst., P56329k, 81, (1979).  
80.- Chem. Abst., P12909z, 80, (1979).  
81.- Chem. Abst., 54529f, 80, (1979).  
82.- Chem. Abst., 21998e, 80, (1979).  
83.- Chem. Abst., P77488k, 80, (1978).  
84.- Chem. Abst., 60103h, 80, (1978).  
85.- Chem. Abst., P220267v, 80, (1978).  
86.- Chem. Abst., 182065t, 80, (1978).  
87.- Chem. Abst., P42731g, 80, (1978).  
88.- Chem. Abst., P168276f, 80, (1978).  
89.- Chem. Abst., P89332x, 80, (1978).  
90.- Chem. Abst., P118719r, 87, (1977).  
91.- Chem. Abst., P201190g, 87, (1977).  
92.- Chem. Abst., P164005, 86, (1977).  
93.- Chem. Abst., P20800u, 85, (1976).  
94.- Chem. Abst., P197503a, 85, (1976).  
95.- Chem. Abst., P162679k, 85, (1976).  
96.- Chem. Abst., P59563y, 84, (1976).  
97.- Chem. Abst., 40902h, 84, (1976).  
98.- Chem. Abst., 17852m, 84, (1976).  
99.- Chem. Abst., 78466q, 83, (1975).  
100.- Chem. Abst., P198377h, 83, (1975).  
101.- Chem. Abst., 100513b, 83, (1975).  
102.- Chem. Abst., 100970c, 82, (1975).  
103.- Chem. Abst., P30212k, 81, (1974).

- 104.- Chem. Abst., P96793g, 81, (1974).  
105.- Chem. Abst., 4887y, 70, (1973).  
106.- Chem. Abst., 33317t, 70, (1973).  
107.- Chem. Abst., 83881t, 70, (1973).  
108.- Chem. Abst., P53091t, 70, (1973).  
109.- Chem. Abst., 33324t, 70, (1973).  
110.- Chem. Abst., P129709y, 70, (1973).  
111.- Chem. Abst., 15304m, 70, (1973).  
112.- Chem. Abst., 158776m, 70, (1972).  
113.- Chem. Abst., P35379f, 75, (1971).  
114.- Chem. Abst., 97359h, 75, (1971).  
115.- Chem. Abst., 98019j, 75, (1971).  
116.- Chem. Abst., 151112n, 75, (1971).  
117.- Chem. Abst., P6956r, 74, (1971).  
118.- Chem. Abst., 124932c, 74, (1971).  
119.- Chem. Abst., P66260y, 73, (1970).  
120.- Chem. Abst., 14593q, 73, (1970).  
121.- Chem. Abst., 68198h, 73, (1970).  
122.- Chem. Abst., 111572q, 73, (1970).  
123.- Chem. Abst., 34646n, 73, (1970).  
124.- Chem. Abst., P2999t, 72, (1970).  
125.- Chem. Abst., 67493b, 70, (1969).  
126.- Chem. Abst., 20373x, 70, (1969).  
127.- Chem. Abst., 100057n, 70, (1969).  
128.- Chem. Abst., P106366j, 70, (1969).  
129.- Chem. Abst., P35774g, 69, (1968).  
130.- Chem. Abst., 18516g, 69, (1968).

- 131.- Chem. Abst., 26832x, 69, (1968).
- 132.- Chem. Abst., P26985z, 69, (1968).
- 133.- Chem. Abst., 66820y, 69, (1968).
- 134.- Chem. Abst., 70179p, 69, (1968).
- 135.- Chem. Abst., 86964f, 68, (1968).
- 136.- Chem. Abst., 77444j, 68, (1968).
- 137.- Chem. Abst., P12450p, 68, (1968).
- 138.- Chem. Abst., 77815f, 68, (1968).
- 139.- Chem. Abst., 87032n, 68, (1968).
- 140.- Chem. Abst., 105565u, 68, (1968).
- 141.- Chem. Abst., 32295z, 67, (1967).
- 142.- Chem. Abst., 21519z, 67, (1967).
- 143.- Chem. Abst., P63740v, 67, (1967).
- 144.- Chem. Abst., P65744y, 67, (1967).
- 145.- Chem. Abst., 65884y, 66, (1967).
- 146.- Chem. Abst., P8817b, 65, (1966).
- 147.- Chem. Abst., 19389e, 64, (1966).
- 148.- Chem. Abst., 18469f, 64, (1966).
- 149.- Chem. Abst., 9606f, 64, (1966).
- 150.- Chem. Abst., 17723c, 64, (1966).
- 151.- Chem. Abst., P9870a, 63, (1965).
- 152.- Chem. Abst., P8199c, 63, (1965).
- 153.- Chem. Abst., 9798d, 63, (1965).
- 154.- Chem. Abst., 1243g, 63, (1965).
- 155.- Chem. Abst., 8985d, 62, (1965).
- 156.- Chem. Abst., 2648b, 62, (1965).
- 157.- Chem. Abst., P14802b, 61, (1964).

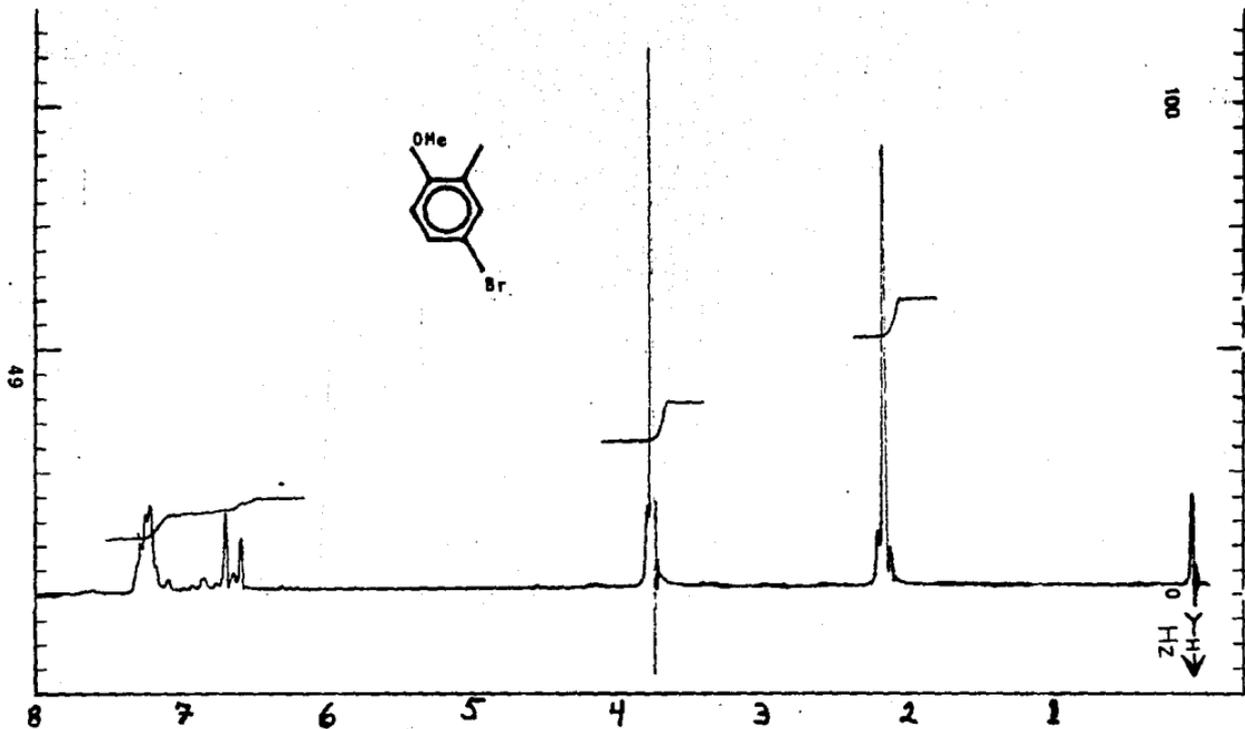
- 158.- Chem. Abst., 8201a, 81, (1964).
- 159.- Chem. Abst., 11813a, 80, (1964).
- 160.- Chem. Abst., 16421g, 80, (1964).
- 161.- Chem. Abst., 7934h, 80, (1964).
- 162.- Chem. Abst., P5024e, 80, (1963).
- 163.- Chem. Abst., P11269c, 80, (1963).
- 164.- Chem. Abst., 2383c, 80, (1963).
- 165.- Chem. Abst., 1606h, 87, (1962).
- 166.- Chem. Abst., 10105c, 87, (1962).
- 167.- Chem. Abst., 8059a, 80, (1962).
- 168.- Chem. Abst., 2342f, 80, (1962).
- 169.- Chem. Abst., 20770h, 83, (1959).
- 170.- Chem. Abst., 20774b, 82, (1958).
- 171.- Chem. Abst., 9726g, 80, (1956).
- 172.- Chem. Abst., 6748e, 47, (1953).
- 173.- Chem. Abst., 4206h, 48, (1952).
- 174.- Chem. Abst., 9136a, 44, (1950).
- 175.- Chem. Abst., 8329c, 44, (1950).
- 176.- Chem. Abst., P3002b, 44, (1950).
- 177.- Chem. Abst., P61031, 42, (1948).
- 178.- Chem. Abst., 4437b, 41, (1947).
- 179.- Chivadze G.O., Khakhnelidze U.V., Heterog. Catal., 6th.pt.2, (1987), 454-8.
- 180.- Correns C.W., Clay Minerals Bull., 1(6), (1950), 194-5.
- 181.- Edelman, C.H., Favejee J.C.L., Z. Krist., 102, (1940), 417-31.
- 182.- Enciclopedia Tematica, Editorial Argos-Vergara (Geologia-Biologia), Barcelona, España (1970), Pags. 33, 177-78.

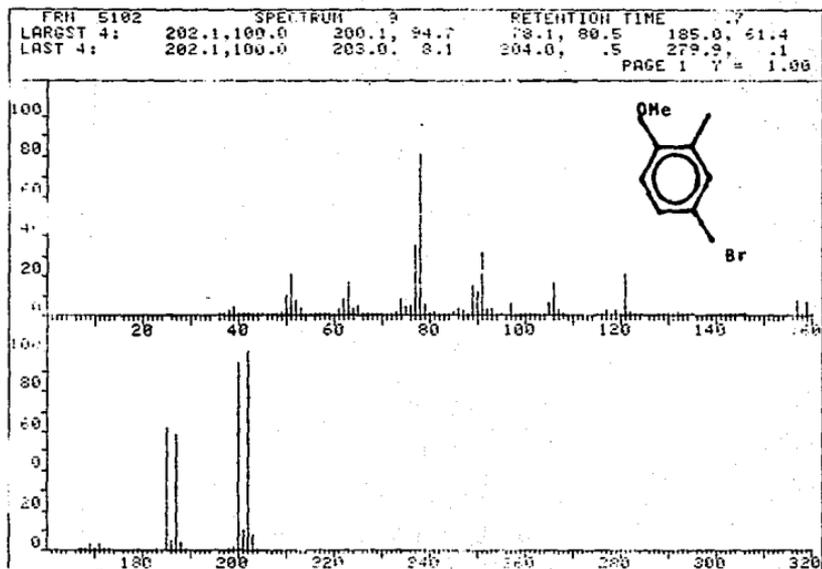
- 183.- Esme A., Ann. Chim. Anal., **25**(31), (1946).
- 184.- Gaudette H.E., Eades J.L., Grim R.E., Proceedings of the 13th National Clay Conference, (1966), 33-48.
- 185.- Goldman M.I., Tracey J.I., Econ. Geol., **41**, (1946), 567-76.
- 186.- Gregory R., Westlake D.J., Eur. Pat. Appl. EP 45,618, 10 Feb(1982), G.B. Appl. 80/25,259, 01 Aug(1980), 17.
- 187.- Grim R.E., Clay Mineralogy, 2nd.Ed., McGraw-Hill Book Company U.S.A., (1968).
- 188.- Grim R.E., Rowland R.A., Am. Mineralogist, **27**, (1941), 746-61.
- 189.- Grim R.E., Bray R.H., Bradley W.F., Am. Mineralogist, **22**, (1937), 813-29.
- 190.- Grim R.E., Econ.Geol., **29**, (1934), 659-70.
- 191.- Gross S.E., U.S.4,253,990, 03Mar(1981), Appl.72,284, 11 Sep(1979), 4.
- 192.- Gruner J.W., Econ. Geol., **35**, (1940), 867-75.
- 193.- Gruner J.W., Z. Krist., **83**, (1932), 75-88.
- 194.- Guangzhong L., Hui C., Zhuito W., Huaxue Shijie, **29**(4), (1988), 154-7.
- 195.- Hagerty R.M. A dissertation by, Clay Mineralogy of the Southwestern Gulf of Mexico and Adjacent river outlets, (1969).
- 196.- Hendricks S.B., Jefferson M., Am. Mineralogist, **24**, (1939), 729-71.
- 197.- Hendricks S.B., Ross C.S., Am. Mineralogist, **26**, (1941), 683-708.
- 198.- Hewett D.F., J. Wash. Acad. Sci., **7**, (1917), 196-8.
- 199.- Jackson W.W., West J., Z. Krist., **85**, (1933), 160-4.
- 200.- Jackson W.W., West J., Z. Krist., **76**, (1930), 211-27.
- 201.- Kapustin A.E., Shuets V.F., Makarov M.G., Simenido A.V., Zeiberlikh F.N., Neftekhimiya, **28**(2), (1986), 267-71.
- 202.- Kerr P.F., Cameron E.N., Am. Mineralogist, **21**, (1936), 230-7.

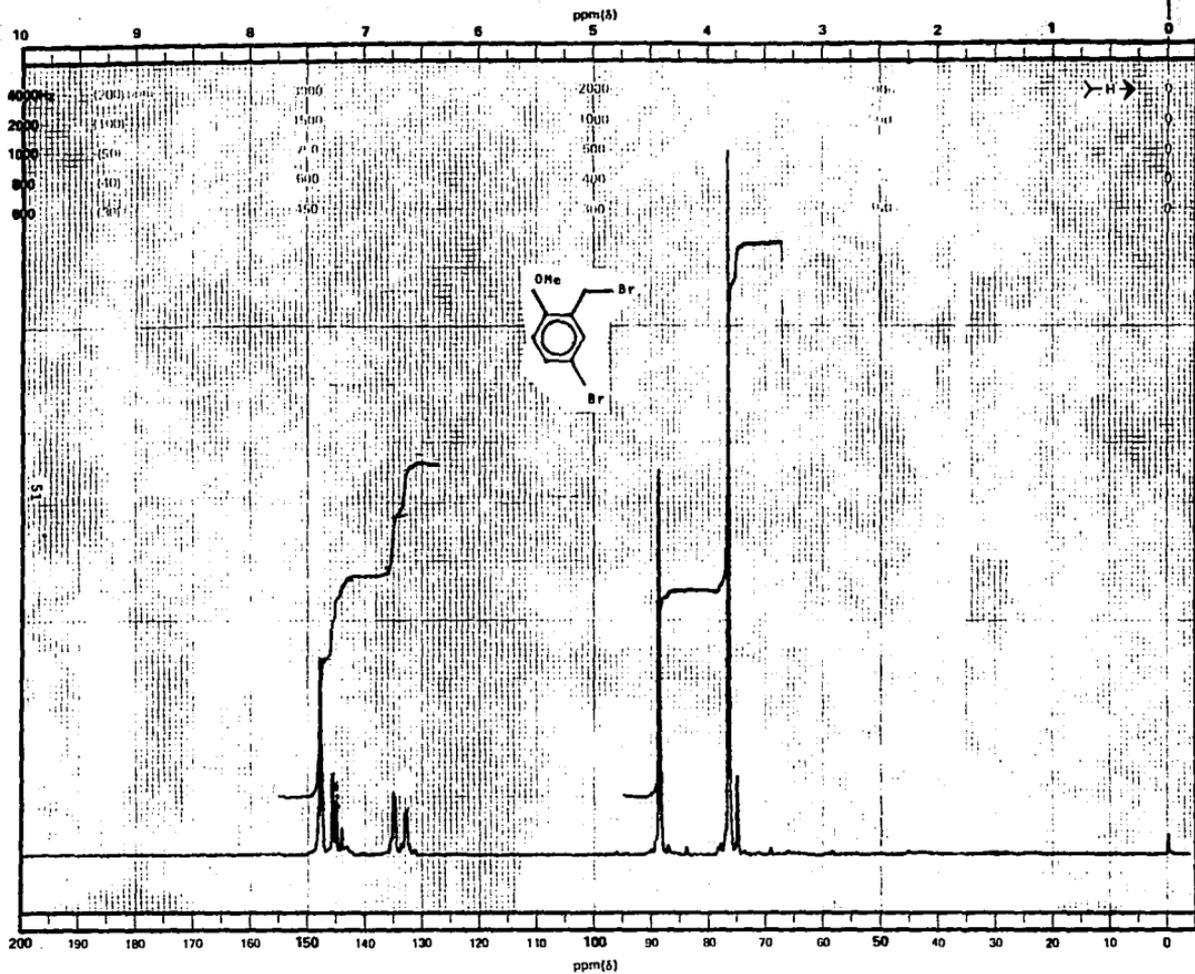
203. - Knight W.C., Eng. Mining J., **66**, (1898), 491.
204. - Kohashi H., Foglia T.A., J. Am. Oil Chem. Soc., **61**(6), (1984), 1048-51.
205. - Labiad B., Villemin D., Synth. Commun., **19**(1-2), (1989), 31-8.
206. - L.G. Berry, B. Mason, Mineralogy Concepts, Descriptions, Determinations, Ed. W.H. Freeman and Company, San Francisco (Cal.), (1959).
207. - Lebedeva N.M., Zaleznyak F.N., Khaliullin Ya.F., Khaziakhmrtov F.G., Belyaev S.N., Tr. Kazan. Khim-Tekhnol. Inst., **36**, (1967), 543-8.
208. - MacEwan D.M.C. Mineralogical Society of Great Britain Monograph, (1951), 86-187.
209. - Mackenzie R.C., Mineral. Mag., **26**, (1949), 704-13.
210. - Maegdefrau E., Hofmann U., Z. Krist., **90**, (1937), 31-59.
211. - Mauguin C.H., Bull. Soc. Franc. Mineral., **51**, (1928), 285-332.
212. - Mauguin C.H., Compt. Rend., **105**, (1927), 288-91.
213. - McGraw-Hill, Encyclopedia of Geological Sciences, McGraw-Hill, U.S.A. (1978).
214. - Meyer H., Gonzales F.G., Anales Real. Soc. Espan. Fis. y Quim. Ser. B, **53**, (1957), 785-800.
215. - Miranda R., Cervantes H., Joseph-Nathan P., Synth. Commun. En Prensa, (1989).
216. - Mueller H., Huchler O.H., Ger. Offen. **2,916,653**, 06Nov(1980), Appl. 25 Apr(1979), 13.
217. - Mukherjee J.N., Chatterjee B., Goswami P.C., J. Indian Chem. Soc., **19**, (1942), 40-407.
218. - Nobuto O., Tokyo Kogyo Shikensho Hokoko, **52**, (1957), 247-54.
219. - Ocellini M.L., Innes R.A., Hwu F.S.S., Hightower J.W., Appl. Catal., **14**(1-3), (1985), 69-82.
220. - Ogasawara M., Suzuki K., Urasaki T., Fujimoto H., Japan Kokai **75.160,223**, 25Dec(1975), Appl. 74 68,661, 18Jun(1974), 6.
221. - Ortega A., Maldonado E., Heterocycles, **29**(4), (1989), 635-8.

- 222.- Pauling L., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S., **18**, (1930), 578-82.
- 223.- Paver H., Marshall C.E., J. Soc. Chem. Ind. (London), **59**, (1934), 750-60.
- 224.- Purnell J.H., Ballantine J.A., J. Mol. Catal., **27**(1-2), (1984), 169-78.
- 225.- Radoslovich E.W., Acta Cryst., **13**, (1960), 919-30.
- 226.- Reith R.A., Hoff G.R., U.S. US4,754,083, 28Jun(1988), Appl.855,348, 24Apr(1986), 7.
- 227.- Ross C.S., Hendricks S.B., U.S.Geol. Surv. Profess. Paper 205-B, (1945), 23-7.
- 228.- Ross C.S., Kerr P.F., U.S.Geol. Surv., Profess. Paper 165E (1931).
- 229.- Ross C.S., Shannon E.V., J. Am. Ceram. Soc., **9**, (1926), 77-96.
- 230.- Roth R.S., Ph.D. Thesis, University of Illinois, (1951).
- 231.- Salmón M., Penieres G., Miranda R., Alvarez C., J. Heterocycl. Chem., **10**, (1981), 1475.
- 232.- Salmón M., Miranda R., Angeles E., Synth. Commun., **16**, (1986), 1827.
- 233.- Salmón M., Angeles E., Miranda R., Velazco L., J.Chem.Soc. Chem.Comm., En revision, (1989).
- 234.- Skoularikis N.D., Coughlin R.W., Kustapapas A., Carrado K., Suib S.L., Appl. Catal., **30**(1-2), (1988), 61-76.
- 235.- Smith J.V., Yoder H.S., Mineral. Mag., **31**, (1956), 209-35.
- 236.- Taniguchi K., Shigejo Y., Kurano Y., Japan Kokai Tokkyo Koho JP 62,114,942 [87,114,942], 28May(1987), Appl. 85/256,015, 15Nov(1985), 6.
- 237.- Tennakoon D.T.B., Shloegl R., Rayment T., Klinowski J., Jones W., Thomas J.M., Clay Miner., **18**(4), (1983), 357-71.
- 238.- Theocharis C.R., S'Jacob K.J., Gray A.C., J. Chem. Soc. Faraday Trans.1, **84**(5), (1988), 1509-16.
- 239.- Tokuyama S., Kagaku K.K., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 8281,436, 21May(1982), Appl. 80/156,948, 10Nov(1980), 5.

- 240.- Toma S., Cizmarikova K., Elecko P., Chem. Pap., **40**(6), (1986), 755-61.
- 241.- Tonsil Mexicana (Quimica Sumex), S.A. de C.V., Tierras Decolorantes Superactivas, Apartado Postal 19-201, México, D.F., México, Telex01771020, Mex.
- 242.- Tsereteli B.S., Areshidze Kh.I., Chkeidze S.S., Izv. Akad. Nauk Gruz SSR, Ser Khim, **7**(3), (1981), 248-52.
- 243.- Walker G.F., Mineral. Mag., **20**, (1950), 72-84.
- 244.- Walker G.F., Mineral. Mag., **20**, (1949), 693-703.
- 245.- Walts J.M., Schenk L.M., U.S. 3,360,573, 26Dic(1967), Appl. 10Aug(1964), 3.
- 246.- Winchell A.N., Am. J. Sci., Ser. 5, **0**, (1925), 309-27, 415-30.
- 247.- Wright P.C., J. Geol. Soc. Aust., **15**(2), (1968), 347-50.

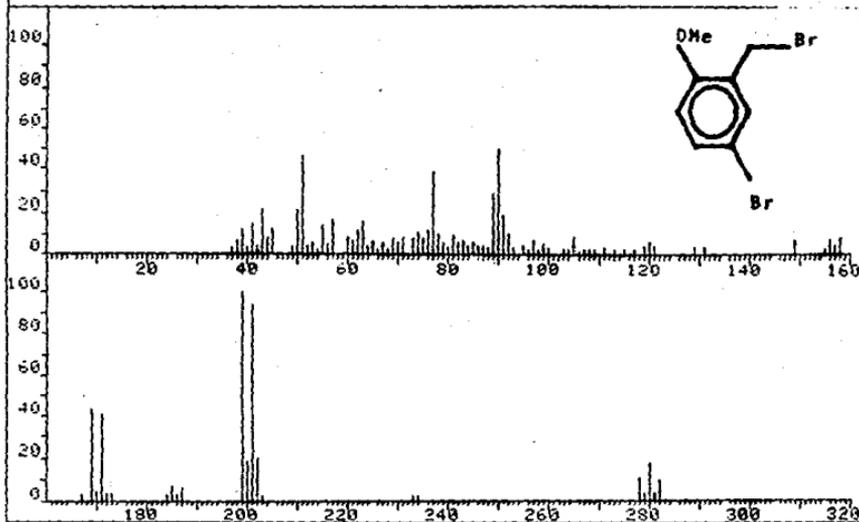


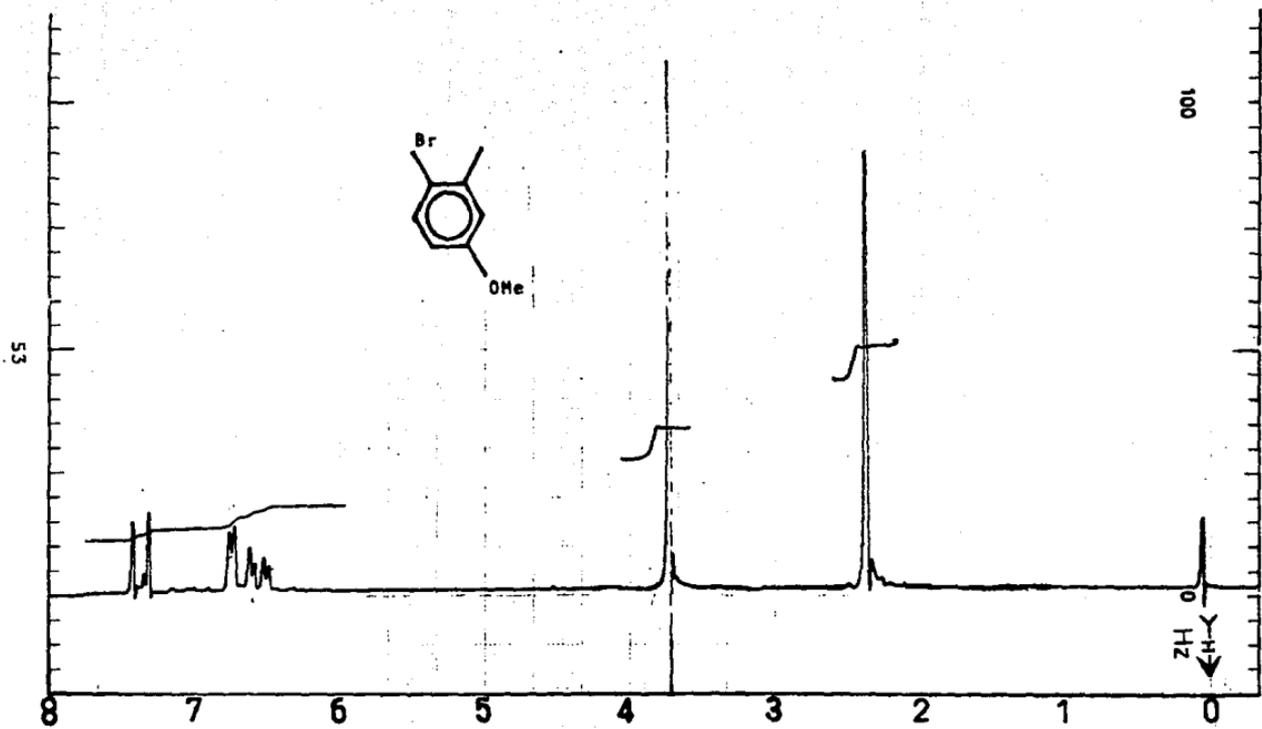




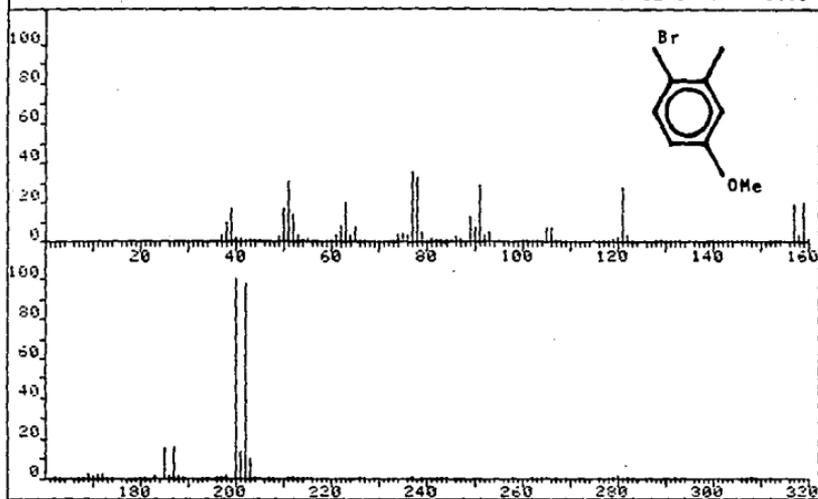
FRN 5301	SPECTRUM 6	RETENTION TIME
LARGST 4: 199.0, 100.0	201.1, 93.7	90.1, 49.5
LAST 4: 279.0, 3.3	279.5, 18.0	281.0, 2.7

51.1,  
281.0,  
PAGE 1 Y =

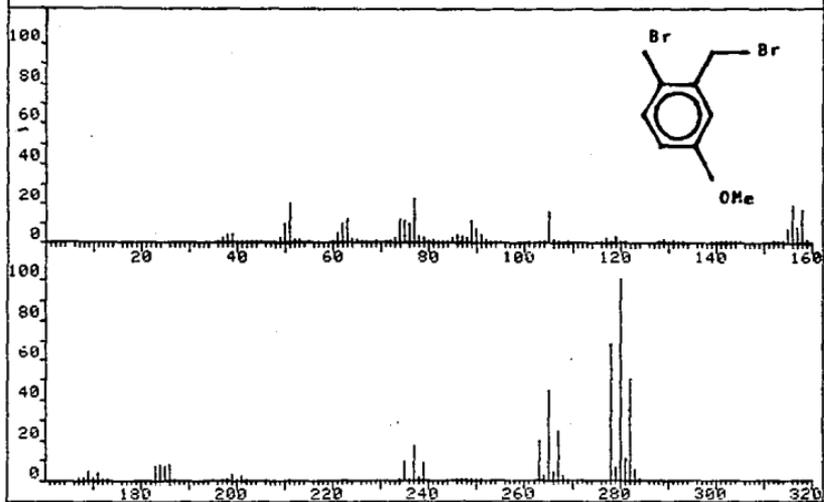


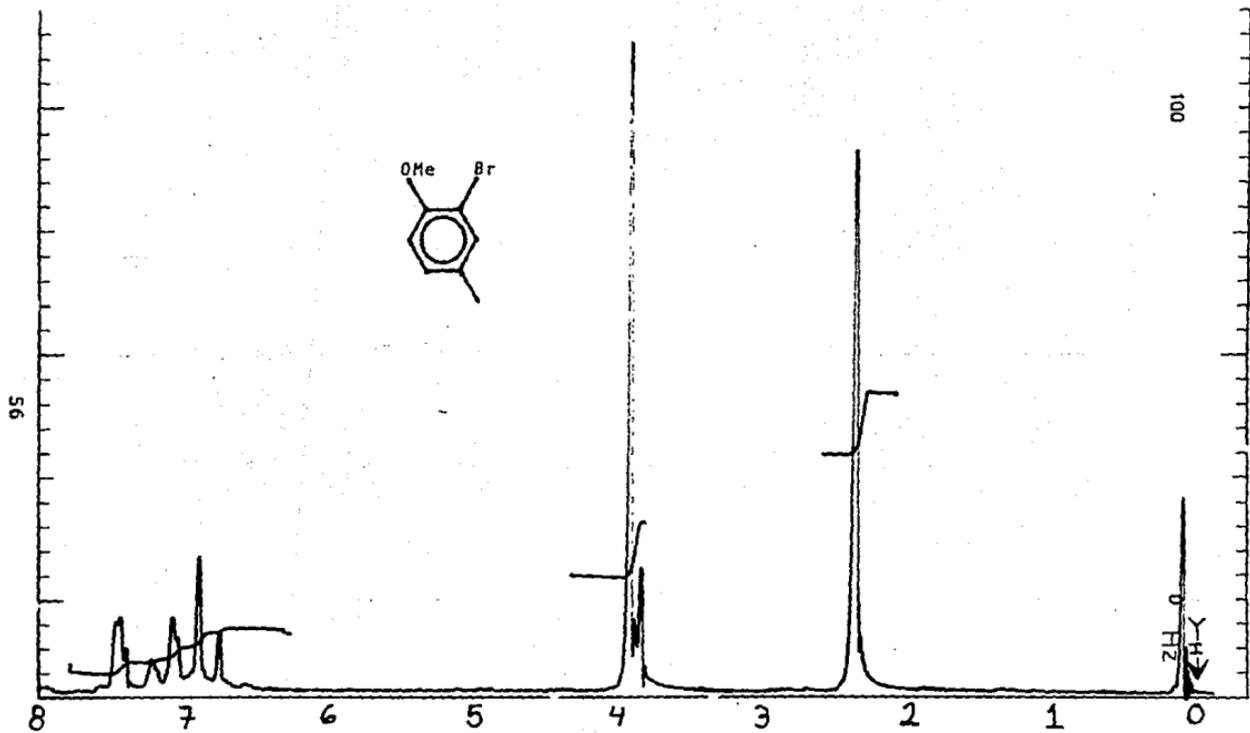


FRN 5035	SPECTRUM 23	RETENTION TIME 1.6
LARGST 4: 200.1, 100.0	282.0, 97.8	77.1, 36.5
LAST 4: 306.1, .8	307.0, .1	309.1, .1
		PAGE 1 Y = 1.00

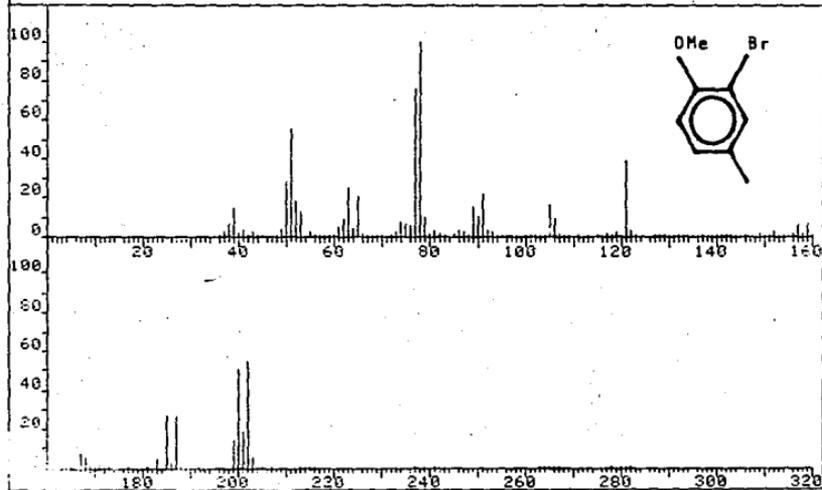


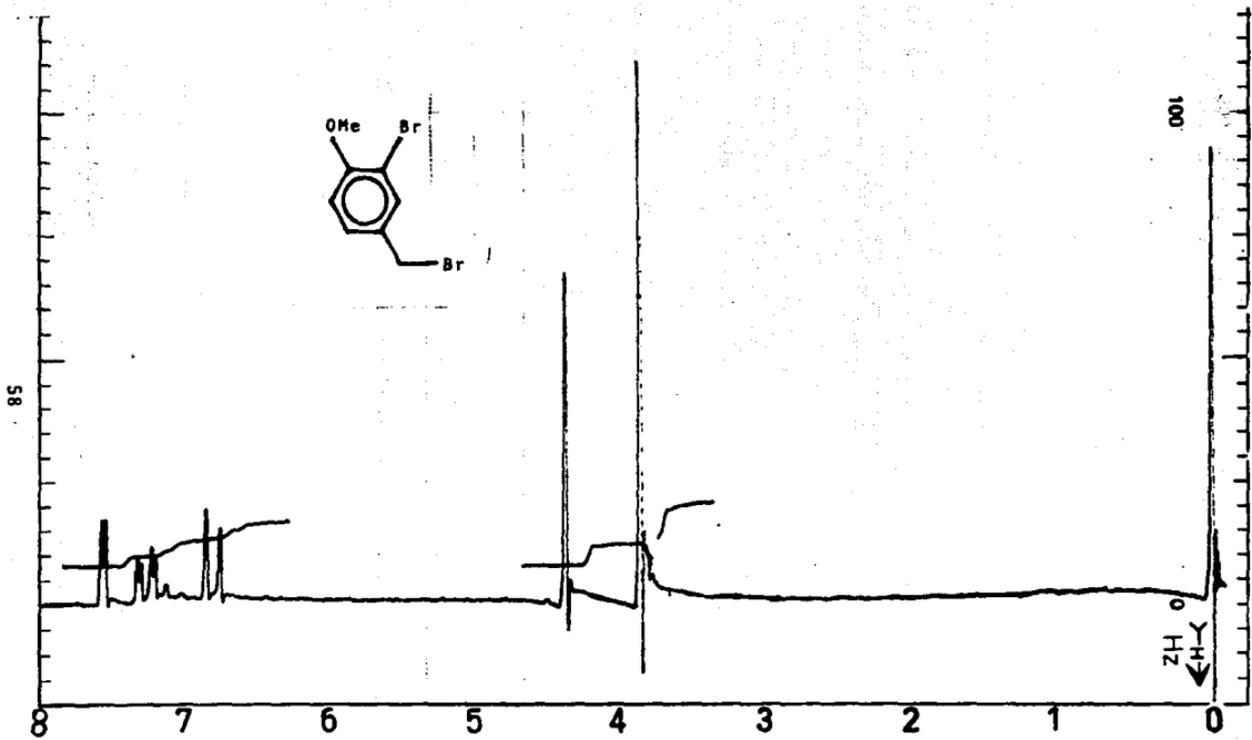
FRN 6548	SPECTRUM 317	RETENTION TIME 12.4
LARGST 4: 279.9, 100.0	277.9, 67.7	281.9, 50.0    264.9, 44.9
LAST 4: 280.9, 10.6	281.9, 50.0	282.9, 5.1    283.9, .3
		PAGE 1 Y = 1.00

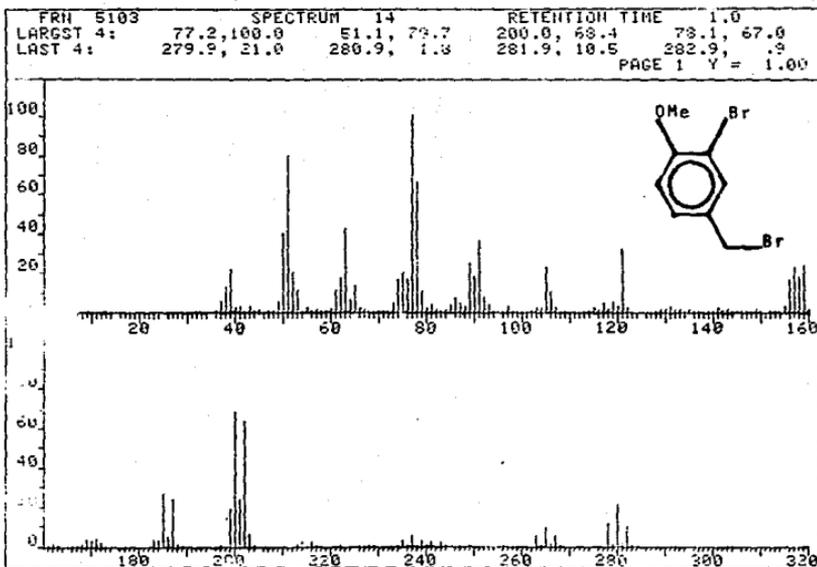




FRN 5105	SPECTRUM 20	RETENTION TIME 1.4
LARGST 4: 73.1, 100.0	77.2, 75.5	51.1, 55.1 202.1, 54.5
LAST 4: 278.9, .1	279.9, .8	280.9, .1 281.9, .4
		PAGE 1 Y = 1.00







ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA