

32
2ej.



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN**



**OXIDACION DE ALCOHOLES EN ESTADO
SOLIDO, MEDIANTE LOS METODOS DE
MICROONDAS Y ULTRASONIDO, UTILIZANDO
MnO₂/ BENTONITA**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

P R E S E N T A :

LUIS ANTONIO MARTINEZ ARELLANO

Directores de Tesis:

M. en C. J. Francisco Delgado Reyes

Q. F. B. Olivia García Mellado

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx.

1992



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

	pagina
I INTRODUCCION.....	1
II. GENERALIDADES.....	2
II.1. Oxidación y Reducción.....	2
II.2. Oxidación de alcoholes.....	5
2.1. Derivados del Cromo (VI).....	5
2.2. Permanganato de Potasio.....	10
2.3. Dióxido de Manganeso.....	13
II.3. Bentonita.....	19
II.4. Reactivos Soportados.....	21
4.1. Reactivos en Celulosa.....	22
4.2. Reactivos en Sílice.....	25
4.3. Reactivos en Alúmina.....	28
4.4. Reactivos en Grafito.....	30
4.5. Reactivos en Carbón.....	31
4.6. Reactivos en Arcillas.....	32
II.5. Microondas.....	37
II.6. Ultrasonido.....	45
III. PARTE EXPERIMENTAL.....	54
IV. DISCUSION.....	59
V. CONCLUSIONES.....	64
VI. BIBLIOGRAFIA.....	65
VII. APENDICE.....	68

I.- INTRODUCCIÓN.

Durante los últimos años se ha visto un considerable desarrollo de la técnica de reactivos soportados, donde muchas reacciones orgánicas se han realizado con reactivos adsortos en varios soportes inorgánicos, por ejemplo: el carbonato de plata/celita, dióxido de manganeso/carbón activado, trióxido de cromo/bentonita, etc.

Los avances y logros obtenidos con el empleo de estos reactivos soportados nos indican ventajas sobre las técnicas convencionales, tales como facilidad en su manejo en el laboratorio, condiciones suaves de experimentación y aumento en rendimientos y/o selectividad.

Así, el empleo de una arcilla bentonítica como soporte, toma un gran interés además de ser un producto nacional de fácil adquisición.

Actualmente existe una gran variedad de fuentes energéticas como son: la energía térmica, la luz ultravioleta, los rayos laser, la radioactividad, etc., los cuales tienen diferentes usos y aplicaciones.

Recientemente se encuentran reportadas varias reacciones químicas las cuales se han realizado, empleando la irradiación de ultrasonido y microondas.

El presente trabajo consiste en comparar los resultados de dos fuentes energéticas novedosas en química como son: el ultrasonido y las microondas, en la reacción de oxidación de alcoholes bencílicos y alílicos, además de probar el poder oxidante del dióxido de manganeso soportado en una arcilla bentonítica, en ausencia de disolvente.

II. GENERALIDADES.

El químico dedicado a la síntesis orgánica, ha tratado siempre de buscar nuevas alternativas para mejorar una ruta sintética, ya sea preparando nuevos reactivos, mejorando condiciones de reacción o proponiendo nuevas reacciones con el fin de obtener mejores resultados de selectividad y rendimientos en cada etapa de reacción.

En química orgánica, las reacciones de oxidación ocupan un lugar importante, de hecho existe una gran variedad de agentes oxidantes que se utilizan para la transformación de diferentes grupos funcionales¹, por ejemplo: $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, CrO_3 , MnO_2 , etc.

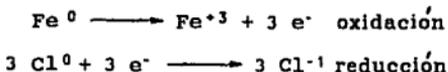
Entre los grupos funcionales que pueden ser oxidados encontramos a los alcoholes primarios y secundarios. Los alcoholes primarios pueden transformarse a aldehídos o a ácidos carboxílicos, mientras que los alcoholes de tipo secundario son oxidados a cetonas; en ambos casos empleando agentes oxidantes suaves y/o fuertes, respectivamente.

II.1 OXIDACION Y REDUCCION.

Cuando hablamos de una reacción de oxidación y reducción, primeramente debemos de entender su significado. La química inorgánica define una oxidación de la siguiente manera: pérdida de electrones y aumento en el estado de oxidación de un elemento y reducción como el proceso inverso.

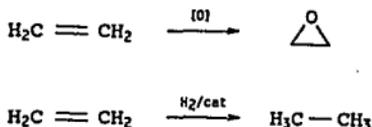


Cada reacción de oxidación necesita una reacción simultánea de reducción, por ejemplo:



En química orgánica esta definición, no es fácilmente entendible^{2,3}. Los procesos de óxido-reducción son cambios que pueden acompañar a diferentes clases de reacciones orgánicas, por ejemplo de adición, sustitución, eliminación, etc. aunque todos los mecanismos en estas reacciones no involucran una transferencia directa de electrones, es claro que, no existe una oxidación si no ocurre al mismo tiempo una reducción.

Un concepto general de oxidación es la ganancia de oxígeno o la pérdida de hidrógeno y una reducción es una ganancia de hidrógeno o pérdida de oxígeno, por ejemplo:



Sin embargo, lo anterior no es aplicable a todas las oxidaciones en compuestos orgánicos, por lo que también se aplica el concepto de electronegatividad, ya que, cuando hay rompimiento y formación de enlaces entre carbono y un átomo de mayor o menor electronegatividad, el estado de oxidación del carbono tomará un valor más positivo o se verá disminuido, según el caso. (fig. 1.1).

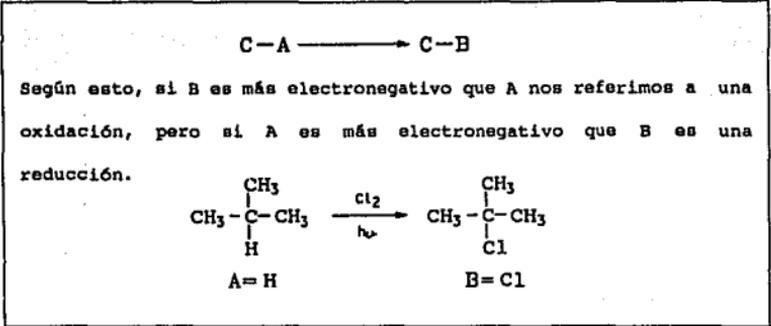


Fig. 1.1

El balanceo de estas reacciones suele ser importante, ya que permite tener idea sobre los estados de oxidación de los reactivos así como de su eficiencia en la reacción; pero generalmente suelen ser difícil de balancear por simple observación, debido a que con frecuencia se obtienen varios productos. La oxidación del alcohol bencílico a benzaldehído es una reacción donde la estequiometría resulta evidente. (ver fig. 1.2).



Figura. 1.2. El compuesto orgánico es oxidado y por lo tanto el Mn es reducido.

A veces el balanceo de las reacciones puede no ser tan obvio, por lo que se escriben las semirreacciones para la oxidación y reducción a partir de la ecuación general.

II.2 OXIDACION DE ALCOHOLES.

La oxidación de alcoholes a su correspondiente compuesto carbonílico es, sin duda, uno de los más importantes procedimientos sintéticos en Química Orgánica. Los alcoholes primarios se pueden oxidar, a aldehídos y posteriormente hasta ácidos carboxílicos, en tanto que los alcoholes secundarios se pueden oxidar a cetonas. En estas oxidaciones a compuestos carbonílicos ocurre la ruptura del enlace carbono-hidrógeno y oxígeno-hidrógeno³. (fig. 2.1).

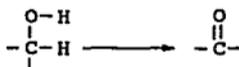


Fig. 2.1

Los alcoholes terciarios son estables a la oxidación, excepto bajo condiciones vigorosas.

Entre los agentes oxidantes más frecuentemente utilizados se encuentran: los derivados del Cr (VI), Mn (VII), Mn (IV), Pb (II), Ag (I), etc.⁵⁻⁸.

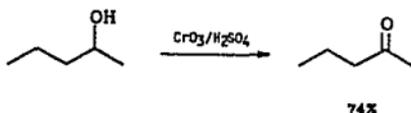
2.1. DERIVADOS DEL CROMO (VI).

Una gran variedad de condiciones experimentales se han empleado con compuestos de cromo. Estos, son excelentes reactivos para la oxidación de alcoholes, entre los que destacan el trióxido de cromo (CrO_3), el ion dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) y el ion cromato ácido (HCrO_4^-)³.

La utilización de estos compuestos se debe a su versatilidad como

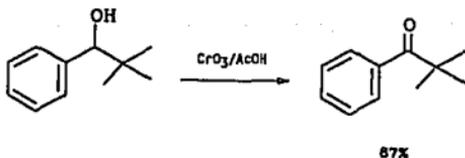
oxidantes dentro de una gran variedad de disolventes (agua, ácido acético, benceno, acetona, etc.).

En soluciones ácidas diluidas de trióxido de cromo, los alcoholes secundarios, generalmente solubles en agua, son fácilmente oxidados a su correspondiente cetona. (ec. 2.1).



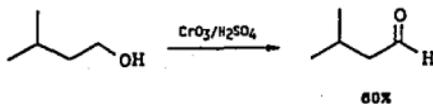
ec. 2.1

Al agregar un cosolvente, como lo es el ácido acético (reactivo de Fieser) se incrementa la solubilidad y propiedades de los sustratos en agua, favoreciendo la reacción. (ec. 2.2).

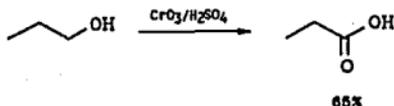


ec. 2.2

En la conversión de alcoholes primarios a aldehídos, se complica la reacción debido a una posterior oxidación del producto deseado a un ácido carboxílico; con frecuencia se ha encontrado que es posible obtener rendimientos aceptables del aldehído al ser destilado conforme se va produciendo. (ec. 2.3 y 2.4).

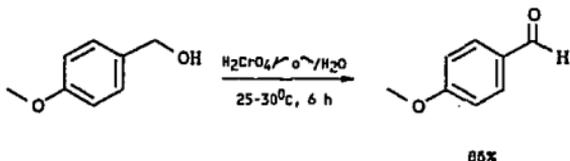


ec. 2.3



ec. 2.4

Brown y Gard⁹ obtienen cetonas por la oxidación de alcoholes secundarios con ácido crómico en sistemas de dos fases dietil-éter y agua. Recientemente Lou¹⁰ muestra que este procedimiento puede ser usado para la preparación de aldehídos a partir de alcoholes primarios obteniendo buenos rendimientos. (ec. 2.5).



ec. 2.5

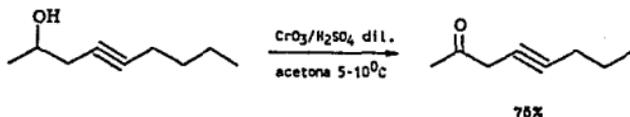
Soluciones ácidas de ácido crómico no pueden ser usadas en reacciones con alcoholes que contengan dobles o triples enlaces

carbono-carbono, ya que son susceptibles de sufrir también oxidación. En estos casos, se hace uso de una variación al método, la cual involucra la adición de una solución de H_2SO_4 diluido que contiene ácido crómico (conocido como reactivo de Jones) a una solución fría del alcohol en acetona. (ec 2.6).



ec. 2.6

La reacción de esta manera es selectiva y no hay oxidación del grupo sensible al ácido. (ec. 2.7).



ec. 2.7

El complejo CrO_3 -piridina es muy utilizado en situaciones, donde otros grupos funcionales en la molécula, especialmente dobles enlaces carbono-carbono, pueden ser susceptibles a oxidación por Cr (VI) o cuando la molécula es sensible a medios ácidos. El complejo se prepara adicionando el CrO_3 a la piridina¹¹. Algunos resultados del uso de este sistema se muestran en la tabla 2.1.

Tabla.2.1. Oxidación de alcoholes con el complejo $\text{CrO}_3/\text{piridina}$.

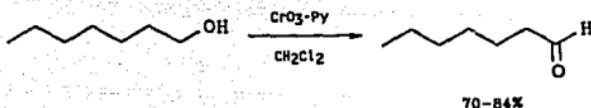
ALCOHOL	PRODUCTO	% RENDIMIENTO
GERANIOL	GERANIAL	60
NEROL	NERAL	83
CINAMICO	CINAMALDENIDO	81
BENCILICO	BENZALDENIDO	63
o-METOXIBENCILICO	o-METOXIBENZALDENIDO	89
m-METOXIBENCILICO	m-METOXIBENZALDENIDO	60
p-METOXIBENCILICO	p-METOXIBENZALDENIDO	76
m-NITROBENCILICO	m-NITROBENZALDENIDO	50

Los alcoholes bencílicos y alílicos, como se muestra en la tabla 2.1, dan buenos rendimientos, requiriendo tiempos de reacción entre 15 a 22 horas.

Los rendimientos son determinados según el caso :

- Pesando directamente el producto,
- Por el método de Smith y Mitchel, titulando el ácido clorhídrico liberado cuando el clorhidrato de hidroxilamina reacciona con el aldehído o la cetona, y
- Por la vía de semicarbazonas.

Una modificación del método anterior es el reportado por Collins¹², la oxidación de alcoholes primarios y secundarios es simple, dando los aldehídos y cetonas respectivamente en altos rendimientos (ec. 2.8), donde el complejo $\text{CrO}_3\text{-Py}$ obtenido es aislado y disuelto en diclorometano (CH_2Cl_2).

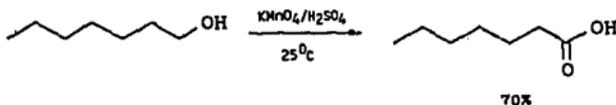


ec. 2.8

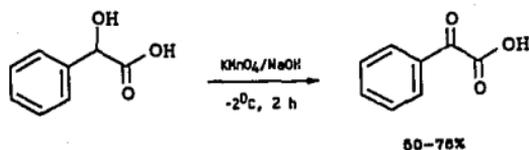
Otro útil reactivo del cromo (VI), reportado por Corey y Suggs¹³ es el clorocromato de piridinio (PCC), el cual es preparado disolviendo CrO_3 en HCl y añadiendo piridina hasta obtener un sólido. Los rendimientos de reacción obtenidos son buenos, dando 78% de heptanal y 82% de citral, por ejemplo.

2.2. PERMANGANATO DE POTASIO (KMnO_4).

El KMnO_4 es un agente oxidante fuerte y casi siempre se obtienen los ácidos carboxílicos como productos de la oxidación de alcoholes primarios y las cetonas a partir de alcoholes secundarios. Su reactividad depende de la selección de las condiciones experimentales en las que se lleve a cabo la reacción; por lo general se utilizan soluciones ácidas o alcalinas¹⁴⁻¹⁶ (ec. 2.9 y 2.10).

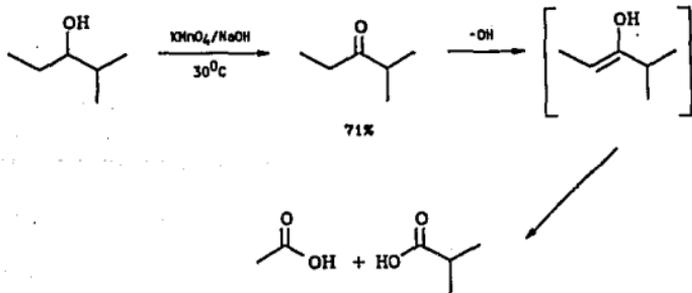


ec. 2.9



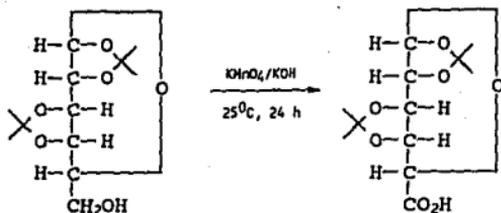
ec. 2.10

Los rendimientos de reacción obtenidos con KMnO_4 en condiciones alcalinas son buenos, excepto cuando se obtienen productos enol de aldehído o cetona, los cuales al oxidarse generan productos de cadena más corta, como en el siguiente ejemplo. (ec. 2.11).



ec. 2.11

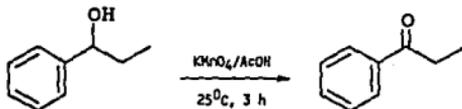
Además, el KMnO_4 /alcalino ha sido utilizado en la oxidación de carbohidratos a derivados del ácido monocarboxílico correspondiente¹⁷. (ec. 2.12).



ec. 2.12

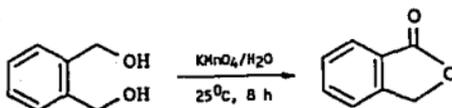
Dentro de las limitantes que presenta el KMnO_4 , es la de ser un oxidante fuerte, no selectivo y además no es fácil su uso con disolventes orgánicos y, por lo tanto, muchos compuestos orgánicos insolubles en agua no pueden ser oxidados.

No obstante, oxidaciones con KMnO_4 en medio ácido pueden realizarse en ácido acético glacial; por ejemplo, Neidig y colaboradores¹⁸ obtienen buenos rendimientos de alquil-fenil-cetonas (71-96%) por la oxidación de alquil-fenil-carbinoles. (ec. 2.13).



ec. 2.13

Bajo condiciones neutras los 1,4 - dioles sufren una oxidación de ciclización dando γ -lactonas cuando son tratados con KMnO_4 ¹⁹ (ec. 2.14)



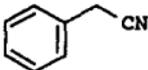
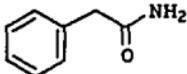
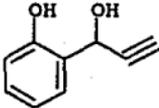
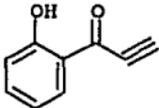
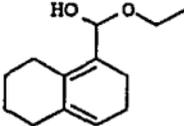
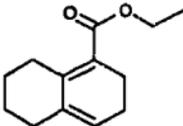
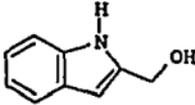
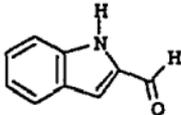
ec. 2.14

2.3. DIOXIDO DE MANGANESO (MnO_2).

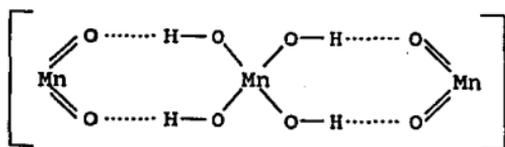
El dióxido de manganeso ocupa un lugar importante en la química orgánica, debido a que muestra una considerable selectividad y bajo condiciones suaves es un oxidante específico para alcoholes α , β -insaturados. Estudios adicionales han mostrado que además de alcoholes, otros grupos funcionales son oxidados por este reactivo, incluyendo aminas, fenoles, hidrazinas, hidrocarburos, heterociclos y productos naturales^{20,21}.

El MnO_2 puede usarse en una gran variedad de disolventes (agua, acetato de etilo, hexano, diclorometano, éter, benceno, etc.) para llevar acabo diferentes reacciones orgánicas, como se muestra en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Ejemplos de reacciones con MnO_2 con diferentes disolventes.

SUSTRATO	PRODUCTO	COND. DE REACCION	% RENDIMIENTO
		MnO_2/CH_2Cl_2 70 h	22
		MnO_2/CCl_4 1 h	60
		$MnO_2/CHCl_3$ 6 h	20
		$MnO_2/eter$ 24 h	65

Varios estudios de difracción de Rayos X e Infrarrojo²² muestran al MnO_2 en su forma activa como un cristal amorfo oscuro, donde se propone una estructura tal como se muestra en la figura 2.2.



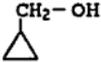
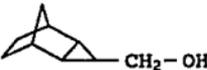
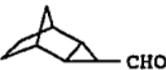
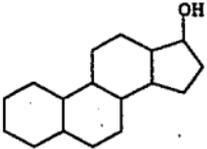
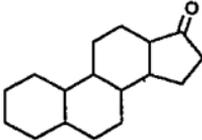
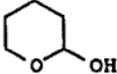
Esta estructura provee importantes sitios activos de baja densidad electrónica en la superficie del oxidante y grupos hidróxilo potencialmente lábiles.

El MnO_2 ha sido preparado por diversos métodos^{23,24}. El procedimiento general para la preparación de su forma activa involucra la precipitación del reactivo en una mezcla caliente de soluciones acuosas de sulfato de manganeso (MnSO_4) y permanganato de potasio (KMnO_4) a diferentes valores de pH (medio ácido, neutro y alcalino).

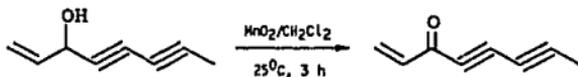
El método donde se utilizan condiciones alcalinas, reportado por Attemburrows y colaboradores²³, ha mostrado la mayor actividad y el mayor uso de este agente oxidante.

La oxidación de alcoholes alifáticos con MnO_2 en medio neutro se lleva a cabo si se considera un disolvente adecuado, tiempo suficiente y la cantidad del oxidante. Se han reportado oxidaciones de varios alcoholes de este tipo, como por ejemplo, la conversión del alcohol butílico a butiraldehído con rendimientos del 70 %. La velocidad de oxidación de alcoholes alifáticos es, sin embargo, lenta comparada con la de los alcoholes bencílicos y alílicos. En la tabla 2.3. se muestran algunos ejemplos de alcoholes alifáticos susceptibles a oxidación con MnO_2 .

Tabla 2.3 Oxidación de alcoholes alifáticos con MnO_2

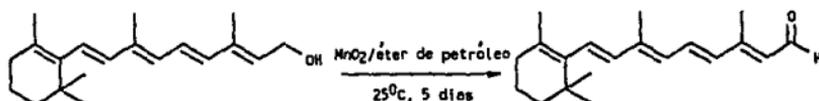
SUSTRATO	PRODUCTO	COND. DE REACCION	% RENDIMIENTO
		MnO_2/C_5H_{12} 20 h	51
		MnO_2/CH_2Cl_2 2 h	58
		MnO_2/C_6H_{14} 20 h	90
		$MnO_2/CHCl_3$ 24 h	50

La oxidación de alcoholes acetalínicos y olefínicos a su correspondiente aldehído o cetona puede llevarse a cabo como se muestra en la ecuación 2.15.



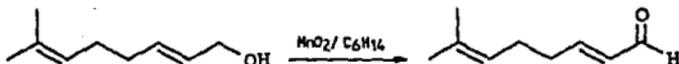
ec. 2.15

El MnO_2 no afecta los dobles y triples enlaces, por el contrario, la presencia de los mismos favorece la oxidación del grupo hidroxilo; es por ello que éste reactivo es utilizado para la oxidación de alcoholes poliinsaturados en las series de carotenos y vitamina A.²⁰ (ec. 2.16).



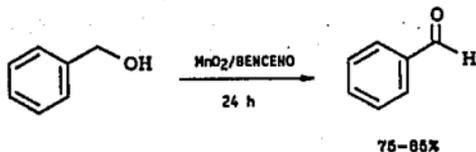
ec. 2.16

Debido a esta especificidad, el MnO_2 es particularmente útil para la oxidación de alcoholes alílicos. (ec. 2.17).



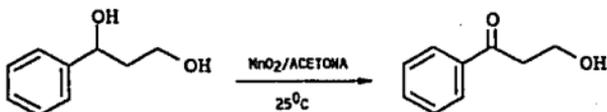
ec. 2.17

Aunque en un principio el MnO_2 era considerado como inefectivo para convertir alcoholes bencílicos al correspondiente benzaldehído, estudios posteriores muestran que la forma más activa del oxidante sí lleva a cabo la reacción con altos rendimientos. Así, el MnO_2 se ha usado ampliamente en la síntesis de cetonas y aldehídos aromáticos o heterocíclicos a partir de alcoholes bencílicos sustituidos (ec. 2.18).



ec. 2.18

Bajo estas condiciones de reacción, los alcoholes alifáticos no son oxidados, demostrando y permitiendo una selectividad en la oxidación en casos específicos como se muestra en la ecuación 2.19.



ec. 2.19

II.3. BENTONITA.

La Bentonita es una arcilla formada por la descomposición de la ceniza volcánica teniendo la siguiente clasificación ²⁵:

Reino: Mineral
 Familia: Silicatos
 Subclase: Filosilicatos
 Grupo: Montmorillonita
 Especie: Montmorillonita y Beidelita

En abril de 1905 se descubren considerables capas de arcilla en la proximidad de Moosburg/Alta Baviera, Alemania. Las determinaciones químicas confirmaron que las propiedades de estas arcillas bentoníticas son iguales a las tierras Fuller americanas. En México existen yacimientos localizados en zonas áridas de los estados de Tlaxcala, Puebla y Durango, explotados por la compañía Tonsil Mexicana donde se obtienen, después de una preparación y activación, diferentes tipos de Bentonita con una estructura porosa del silicato y una superficie de contacto elevada ²⁶.

En términos del componente principal, la bentonita presenta una disposición estructural como la que se muestra en la figura 3.1, en la cual se observa que el mineral se encuentra formado por capas laminares (filosilicato), existiendo un espacio entre cada una de ellas, llamado espacio intercapas. Cada capa está formada por tres unidades estructurales: dos tetraédricas externas conteniendo como átomo central al silicio enlazado a átomos de oxígeno; y una interna octaédrica con aluminio como átomo central, unido también a átomos de oxígeno. En una unidad estructural, formada por 20 átomos de oxígeno y 4 grupos hidroxilo, existen 8 sitios tetraédricos y 6 octaédricos.

Debido a las propiedades que presenta la Bentonita es empleada en la industria de los aceites, grasas y otros productos orgánicos para el proceso de decoloración y purificación.²⁷ Por otro lado, la Bentonita se ha venido utilizando como fase estacionaria para la cromatografía en columna, y en síntesis orgánica como soporte o catalizador. Algunos ejemplos son:

- a) La formación de dioles en productos naturales²⁸;
- b) Reacciones de Oximas²⁹;
- c) Formación de azocompuestos a partir de anilinas utilizando MnO_2 /Bentonita³⁰;
- d) Desalquilación oxidativa de dihidropiridinas con Ag_2CO_3 /Bentonita³¹; etc.

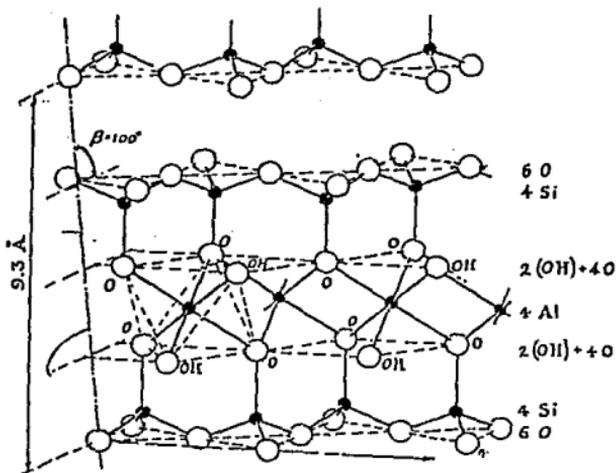


Fig. 3.1 Estructura de la Montmorillonita.

II.4. REACTIVOS SOPORTADOS.

Uno de los avances más importantes en el campo de síntesis orgánica, es el desarrollo de la técnica de reactivos adsorbidos o intercalados en un soporte inorgánico.^{32,33}

Entre las ventajas que se tienen al depositar los reactivos en un sólido poroso tenemos las siguientes:³⁴

1. Tienen mayor selectividad que las reacciones homogéneas correspondientes y, por lo tanto, algunas transformaciones poco probables en fase homogénea son posibles;

2. Las condiciones de reacción son más suaves, permitiendo así que algunas moléculas muy sensibles sean usadas como reactantes; y

3. La manipulación para la obtención del producto de reacción es más sencilla, ya que todo se reduce a una simple decantación o filtración para eliminar el reactivo soportado, seguido de una evaporación del disolvente usado como medio de reacción.

Parece ser que la efectividad de los reactivos soportados es debido a la combinación de varios factores:³²

- A) Un incremento en el área de la superficie efectiva para la reacción;
- B) La presencia de poros que restringen el movimiento tanto al sustrato como al reactivo, disminuyendo la entropía de activación de la reacción; y
- C) Un sinérgismo dando como resultado una mejor interacción entre el nucleófilo y el electrófilo, empleado.

Uno de los aspectos importantes es que en muchos casos el reactivo y el producto inorgánico, que se produce durante la reacción, son fuertemente adsorbidos en la superficie del soporte inorgánico o permanecen intercalados; por lo cual hay poca o ninguna contaminación de los productos orgánicos o disolventes por material inorgánico.

Las reacciones son llevadas a cabo normalmente en disolventes comunes tales como: tolueno, etanol, diclorometano, etc.; además, se cuenta con diferentes tipos de soportes y una gran variedad de reactivos que pueden ser utilizados.

4.1. REACTIVOS EN CELITA.

Fetizon y colaboradores, en 1968, notaron que el Ag_2CO_3 obtenido de la reacción de nitrato de plata con carbonato de sodio, se manifestó como un efectivo agente oxidante, pero presentaba dificultades para su filtración, lavado y manipulación; por lo que la reproducibilidad de las oxidaciones eran poco satisfactorias. La eliminación de estos problemas se logró por la precipitación del Ag_2CO_3 en celita.

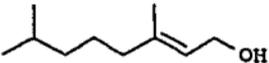
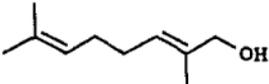
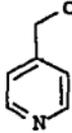
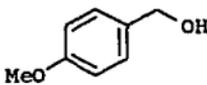
Las oxidaciones con el sistema Ag_2CO_3 /celita se realizan en fase heterogénea, en condiciones neutras, un disolvente orgánico y generalmente, se usa un exceso del reactivo. Los disolventes más comunmente empleados son el benceno, tolueno y diclorometano; los tiempos de reacción varían desde minutos a días.

A) Oxidación de Alcoholes:

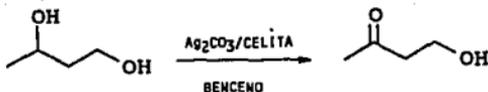
El reactivo de Fetizon es de gran utilidad para la oxidación de alcoholes al correspondiente aldehído o cetona y en particular para alcoholes que contienen grupos funcionales sensibles a medios ácidos o

básicos; los rendimientos de reacción son buenos y la sobreoxidación (especialmente de aldehídos) rara vez se presenta. Estas características se deben a que el Ag_2CO_3 en celita es un oxidante suave y selectivo, además de que la reacción ocurre en condiciones heterogéneas y neutras.³⁵ En la tabla 4.1 se muestran algunos ejemplos de la oxidación de alcoholes con $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Celita}$.

Tabla 4.1 Oxidación de alcoholes a aldehídos utilizando $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{celita}$.

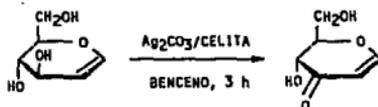
ALCOHOL	% RENDIMIENTO	TIEMPO DE REACCION (h)
	90	1
	91	1
	74	20
	87	1

Una característica importante del sistema $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Celita}$ es que oxida alcoholes selectivamente a diferentes velocidades. Así, los alcoholes secundarios son oxidados más rápidamente que los primarios³⁶ (ec.4.1).



ec. 4.1

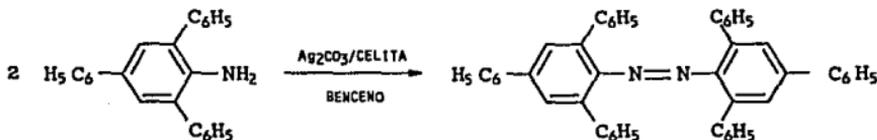
También los alcoholes activados, por ejemplo los bencílicos y alílicos, son oxidados más rápidamente que los no activados³⁷. (ec. 4.2)



ec. 4.2

B) Oxidación de Aminas:

Las aminas aromáticas primarias sufren una oxidación cuando son tratadas con $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{celita}$ dando el correspondiente azocompuesto³⁸ (ec. 4.3).



ec. 4.3

C) Otro de los reactivos soportados es el sistema trióxido de cromo/piridina (reactivo de Collins) depositado en celita, el cual ha sido utilizado para la oxidación de alcoholes alílicos. (ec. 4.4).



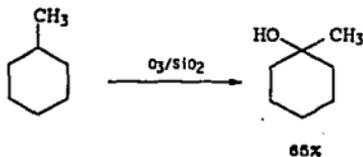
ec. 4.4

Por otro lado, este sistema soportado no demuestra que con su uso conduzca a un aumento de la eficiencia o selectividad en la oxidación comparado con el reactivo clásico sin soporte, pero si se mejora el proceso de aislamiento del producto y por lo tanto sustratos ácidos-sensibles pueden ser manejados con mejor facilidad.

4.2. REACTIVOS EN SILICE.

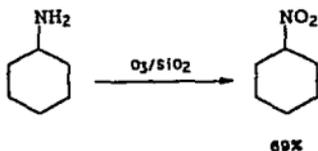
Existe una gran cantidad de reactivos que pueden ser adsortos en sílice³³ y es uno de los soportes más utilizados, por ejemplo:

A) El ozono adsorto en sílice es un sistema ideal para la hidroxilación de hidrocarburos saturados. (ec. 4.5).



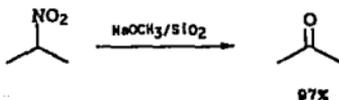
ec. 4.5

La oxidación de aminas alifáticas con el sistema O_3/SiO_2 produce rendimientos moderados del correspondiente nitrocompuesto (ec. 4.6).



ec. 4.6

B) El metóxido de sodio es otro de los reactivos intercalados en sílice obteniéndose un sistema ideal para la transformación de grupos nitro a grupos carbonilos. (ec. 4.7).



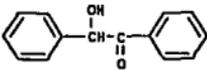
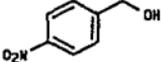
ec. 4.7

C) Reactivos derivados del cromo (VI). Entre estos se pueden citar a: el ácido crómico, la solución de CrO_3 en agua y ácido sulfúrico y otras especies tales como cromatos y dicromatos; todos ellos adsortos en sílice resultan ser buenos agentes oxidantes para alcoholes.

El cloruro de cromilo soportado en sílice y alúmina³⁹ ha mostrado ser un reactivo más selectivo para la oxidación de alcoholes que el

utilizado en fase homogénea. Las reacciones se llevan a cabo a temperatura ambiente con agitación del sistema oxidante en una solución de alcohol y diclorometano. En la tabla 4.2 se muestran algunos resultados donde se observan, dependiendo del sustrato, tiempos de reacción entre 5 a 24 horas, con buenos rendimientos. Parece no haber reacción con otros grupos funcionales, pero los dobles y triples enlaces sufren rompimiento oxidativo, lo cual es una gran desventaja.

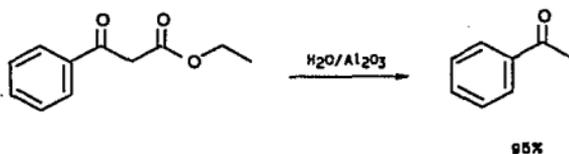
Tabla 4.2 $\text{CrO}_2\text{Cl}_2/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ para la oxidación de alcoholes.

ALCOHOL	% RENDIMIENTO	TIEMPO DE REACCION (h)
	94	5
	89	24
	87	6
	95	24

4.3. REACTIVOS EN ALUMINA.

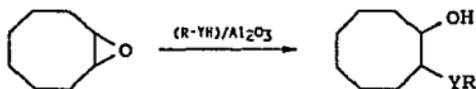
La alúmina es uno de los soportes más empleados, siendo utilizada como catalizador y reactivo en síntesis orgánica; por ejemplo:

A) H_2O/Al_2O_3 . Este reactivo es muy simple y ofrece un efectivo procedimiento para la descarboxialquilación de β -cetoésteres, obteniendo buenos rendimientos. (ec. 4.8).



ec. 4.8

B) Alcoholes, amins o ácido acético (R-YH) soportados en alúmina se han utilizado para la apertura de oxiranos. Desde el punto de vista sintético, los resultados reportados por Posner y colaboradores⁴⁰ son los más significativos. (ec. 4.9).



YR = $-CH=CH-CH_2-OH$ 98%

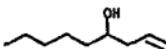
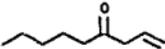
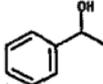
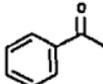
YR = $-CH_2COOH$ 82%

ec. 4.9

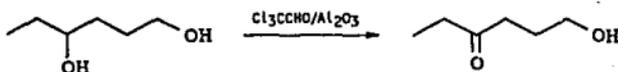
C) El tricloro acetaldehído (Cl_3CCHO) soportado en alúmina, es útil para la oxidación de alcoholes secundarios a las correspondientes

cetonas⁴¹, a temperatura ambiente y en un disolvente inerte (por lo general CCl_4), con agitación durante un tiempo de 24 horas. En la tabla 4.3 se muestran algunos resultados.

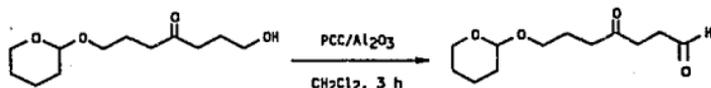
Tabla 4.3. Oxidación de alcoholes secundarios a cetonas utilizando cloral/ Al_2O_3

ALCOHOL	CETONA	% RENDIMIENTO
		65
		99
		90

Se ha observado que otros grupos funcionales comunes no son afectados por este reactivo; además, es posible obtener una selectividad en la oxidación de dioles. (ec. 4.10).



D) El clorocromato de piridinio (PCC) soportado en alúmina puede ser utilizado para la oxidación de alcoholes obteniendo una selectividad aún en presencia de grupos funcionales sensibles a medios ácidos, como por ejemplo acetales del tetrahidropirranilo (ec. 4.11), donde la alúmina neutraliza el carácter ácido del PCC.



ec. 4.11

4.4. REACTIVOS EN GRAFITO.

En grafito también se han soportado diversos reactivos, como el trióxido de cromo. Lalancette y colaboradores⁴² reportan a este sistema como un agente específico para la oxidación de alcoholes primarios. La reacción se lleva a cabo con una solución del alcohol en tolueno y el sistema CrO_3 /Grafito a reflujo. La tabla 4.4 muestra algunos resultados.

Tabla 4.4. Oxidación de alcoholes con CrO_3 /Grafito.

ALCOHOL	% RENDIMIENTO	TIEMPO DE REACCION (h)
BENCILICO	98	24
CINAMICO	100	96
CICLOHEXANOL	24	2
1-HEXADECANOL	95	24
CICLOHEXILMETANOL	52	48

Como se puede observar en la tabla 4.4 los rendimientos son comparables a los obtenidos con el complejo CrO_3 /Piridina (ver tabla 2.1). La preparación de este reactivo no es tan sencilla.

4.5. REACTIVOS EN CARBON.

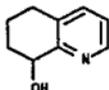
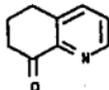
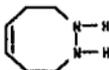
En 1970 Carpino⁴³ reporta la preparación de dióxido de manganeso soportado en carbón activado. Este reactivo demuestra ser altamente efectivo para la oxidación del alcohol cinámico a cinamaldehído, obteniendo rendimientos del 82-91%. La reacción se lleva a cabo con agitación de una solución del alcohol en benceno y el sistema MnO_2 /Carbón, durante 30 minutos.

La preparación del reactivo soportado requiere de una solución de KMnO_4 en agua y calentamiento a punto de ebullición, agregando porciones de carbón activado hasta que la desaparición del color púrpura sea completa. El precipitado se filtra lavando con agua y se seca con aire o por horno a $105-110^\circ\text{C}$ durante 8-24 horas.

Este sistema resulta ser muy efectivo en la oxidación de alcoholes alílicos y bencílicos, obteniéndose resultados comparables por los descritos por Attemburrows y colaboradores.²³

El sistema MnO_2 /Carbón subsecuentemente se ha empleado para la oxidación de varios grupos funcionales. En la tabla 4.5 se muestran algunos ejemplos de oxidaciones con este reactivo.

Tabla 4.5 Oxidaciones empleando MnO_2 /Carbón activado.

SUSTRATO	PRODUCTO	% RENDIMIENTO
		81
		98
		68

4.6. REACTIVOS EN ARCILLAS.

La adsorción de los agentes oxidantes en arcillas, no sólo puede cambiar la reactividad y selectividad de los mismos, si no que también simplifica los problemas asociados con su manejo en el trabajo de laboratorio y separación.

Entre las principales arcillas minerales usadas para este propósito se encuentran las Montmorrillonitas, las cuales han sido utilizadas como catalizadores ácidos en gran número de reacciones.

Como se mencionó anteriormente, el $KMnO_4$ es un fuerte agente oxidante y su utilidad en síntesis orgánica ha sido muy limitada por problemas de solubilidad, sin embargo, se ha utilizado como reactivo soportado en alúmina, sílice y algunas arcillas⁴⁴⁻⁴⁷ para la oxidación de alcoholes secundarios a cetonas, empleando disolventes orgánicos.

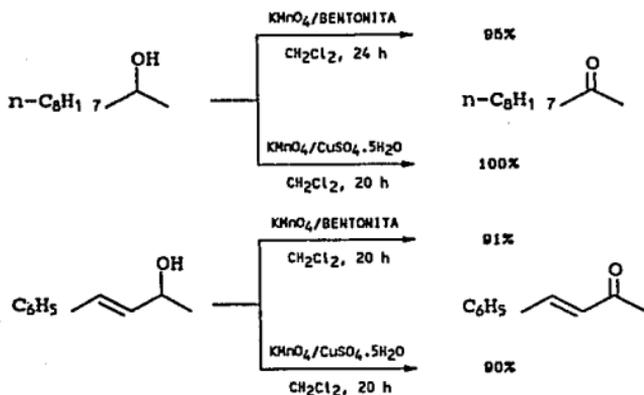
El $KMnO_4$ puede ser activado para ciertas oxidaciones en benceno

por un proceso sencillo de impregnación en un soporte inorgánico como es la zeolita⁴⁴.

Tabla 4.6 Oxidación de alcoholes con zeolita cubierta por KMnO_4 .

ALCOHOL	PRODUCTO	TIEMPO (h)	X RENDIMIENTO
BENZHIDROL	BENZOFENONA	7	100
1-DECANOL	DECANAL	9	26
BENCILICO	BENZALDEHIDO	2	80
CINANICO	CINAMALDEHIDO	2	93
CICLODODECANOL	CICLODODECANONA	7	95

Un estudio comparativo realizado por Lee y Noureldin⁴⁷ en que utilizan KMnO_4 adsorto en una arcilla bentonítica y KMnO_4 con sulfato de cobre pentahidratado, observaron que ambos reactivos oxidan alcoholes secundarios alifáticos y que muestran una gran selectividad en la oxidación de alcoholes alílicos secundarios a su correspondiente cetona. (ec. 4.12).

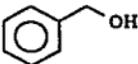
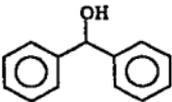
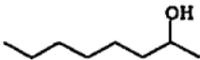
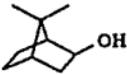


Otros reactivos soportados en una arcilla, como la montmorillonita K-10, son el Nitrato de Cobre (II) y Nitrato de Hierro (III) (Claycop y Clayfen, respectivamente). Estos han sido utilizados en diferentes reacciones⁴⁸ como: la aromatización de 1,4-dihidropiridinas, nitración de fenoles, síntesis de azidas e iminofosforados, etc.

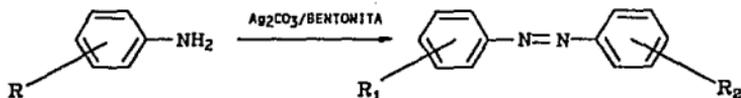
En el área específica de transformaciones oxidativas, estos reactivos han sido aplicados en la oxidación de alcoholes a aldehídos o cetonas^{49,50}, benzoinas a bencilos y acoplamiento oxidativo de tioles a disulfuros⁴⁸.

Para la preparación de cetonas, el Clayfen es un eficiente agente oxidante para una gran variedad de alcoholes alifáticos, alicíclicos y bencílicos. En la tabla 4.7 se muestran algunos ejemplos de la oxidación de alcoholes con Clayfen.

Tabla 4.7 Oxidación de alcoholes con Clayfen

ALCOHOL	CONDICIONES DE REACCION	% RENDIMIENTO
	Clayfen/pentano 3 h	76
	Clayfen/hexano 1.5 h	88
	Clayfen/hexano 1 h	83
	Clayfen/hexano 2 h	80

Recientemente se ha empleado una arcilla bentonítica mexicana como soporte del Ag_2CO_3 , obteniendo un buen reactivo para la oxidación de anilinas a los azocompuestos respectivos³⁰ (ec. 4.13).



ec. 4.13

Otro de los reactivos soportados es el ácido crómico, el cual demuestra ser un buen agente oxidante de alcoholes⁵¹. Algunas ventajas con respecto a otros reactivos semejantes, son:

- Efectua la reacción en tiempos menores y con rendimientos comparables;
- Utiliza como soporte una arcilla nacional de bajo costo;
- Alcoholes primarios dan exclusivamente los aldehídos.

En la tabla 4.8 se pueden ver algunos de estos resultados.

Tabla 4.8 Oxidación de alcoholes con CrO_3 /Bentonita.

ALCOHOL	PRODUCTO	CONDICIONES DE REACCION	X RENDIMIENTO
BENCILICO	BENZALDEHIDO	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/1 \text{ h}$	95
CINAMICO	CINAMALDEHIDO	THF/1 h	68
BENZOINA	BENCILO	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/1 \text{ h}$	58
CICLOHEXANOL	CICLOHEXANONA	ETER/1 h	43
MENTOL	MENTONA	ETER/1 h	83

Entre los estudios realizados en sistemas heterogéneos, con el fin de acelerar reacciones mediante el uso de reactivos soportados en una arcilla bentonítica, se encuentra el sistema MnO_2 /Bentonita, el cual ha sido un reactivo útil para la transformación de aminas a los correspondientes azocompuestos. Además, se reporta como un excelente reactivo para la oxidación de ésteres de Hantzsch⁵² en ausencia de disolvente y empleando como fuente energética irradiación de microondas, obteniendo buenos rendimientos (45-100%) en solo diez minutos de reacción.

Así, las reacciones que involucran reactivos depositados en soportes inorgánicos, como se ha podido observar, son usualmente realizadas en presencia de un disolvente orgánico; es decir son procesos heterogéneos sólido-líquido; sin embargo, se han realizado investigaciones donde se muestra que algunas reacciones orgánicas pueden ser llevadas a cabo eficientemente con reactivos soportados en ausencia de disolvente, conocidas como condiciones en estado sólido o en medio seco⁵³.

II.5. MICROONDAS.

Las Microondas son energía electromagnética⁵⁴. La radiación electromagnética es energía transmitida a través del espacio en forma de ondas y se caracterizan por su longitud de onda (λ) (la distancia entre la cresta de una onda con respecto a ondas próximas) y por su frecuencia (ν) (número de ciclos por segundo; 1 ciclo/seg = 1 Hz). La energía de microondas es una radiación no ionizante que causa movimiento molecular por migración de iones y rotación de dipolos, pero no causa cambios en la estructura molecular. La energía de microondas tiene un rango de frecuencia de 300 a 300,000 MHz y una longitud de onda de 10^{-2} a 1 metros. (ver fig. 5.1).

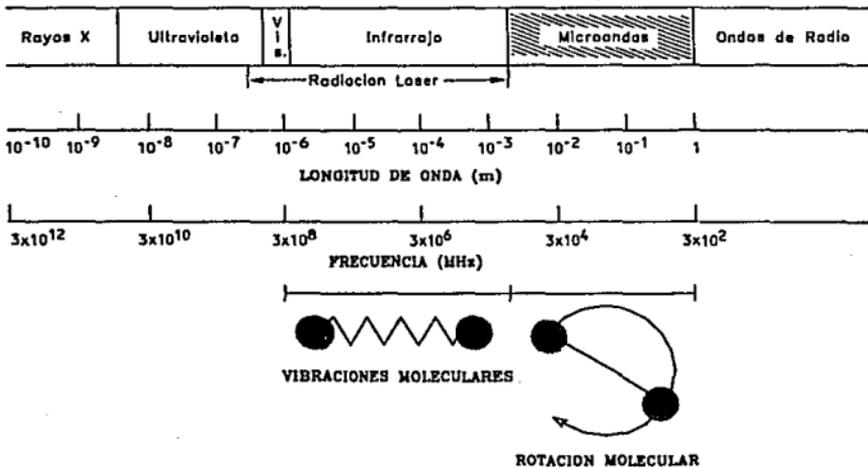


Fig. 5.1. Espectro electromagnético.

El desarrollo del radar durante la segunda guerra mundial, estimuló el rápido crecimiento de la tecnología de microondas en las telecomunicaciones empleándose en la radiodifusión, radiotelegrafía y televisión, así como para la transmisión de fotografías y material

impreso. Entre las primeras aplicaciones se incluye el calentamiento de alimentos con microondas, desarrollándose a gran escala el uso del horno de microondas doméstico.

Además, a partir de los años cuarenta, se llevaron a cabo investigaciones en la industria como: el tratamiento del carbón con microondas para la eliminación de contaminantes, vulcanización de la goma, secado de productos de pasta, pasteurización de la leche, entre otros procesos.

A nivel científico la energía de microondas ha sido utilizada en diferentes campos de la investigación como en el biológico, mineral y medicinal; por ejemplo en la preparación de radiofármacos de corta vida, disolución de muestras geológicas, tratamientos de cáncer de piel, etc.

Existen cuatro frecuencias en MHz de microondas que están establecidas para uso industrial y científico: 915 \pm 25, 2450 \pm 13, 5800 \pm 75, y 22125 \pm 125. De estas frecuencias, 2450 MHz es la más comunmente utilizada.

La energía producida en un sistema de microondas es de hasta 600-700 W. Así, por ejemplo, para calentar durante 5 minutos se suministran aproximadamente 43,000 calorías a la cavidad del horno de microondas. También, se ha empleado recientemente en procesos químicos.

El instrumento de microondas utilizado para llevar a cabo las reacciones, es un horno doméstico que consta de seis principales componentes:

1. Generador de microondas (llamado magnetrón).
2. La guía de onda.
3. La cavidad del horno de microondas.

4. Agitador.
5. Circulador.
6. Base giratoria.

La energía de microondas es producida por el magnetrón, que es un diodo cilíndrico (tubo termoelectrónico) con un ánodo y un cátodo que oscila rápidamente produciendo cierta frecuencia que es transmitida a través del espacio en forma de onda, la cual es propagada por la guía de onda, e introducida directamente dentro de la cavidad del horno. (fig. 5.2).

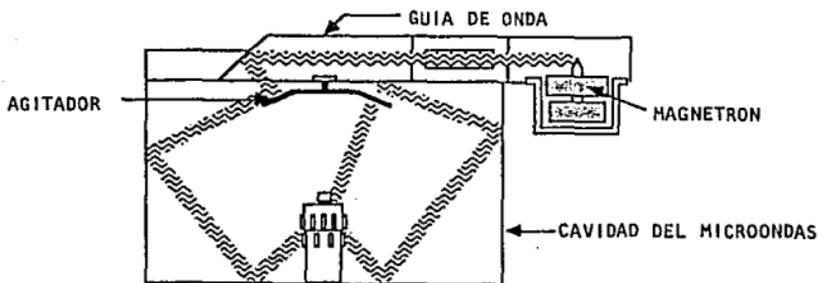


Fig.5.2. Esquema del horno de microondas.

Entre los materiales que interaccionan con las microondas, se muestran en la fig. 5.3 tres clases: Reflectivo (metales), Transparente y Absortivo.

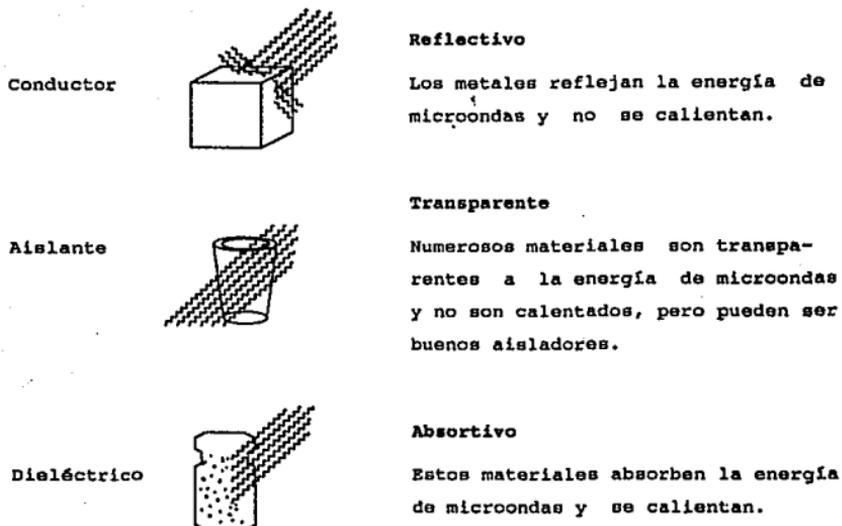


Fig. 5.3 Interacción de materiales con microondas.

Desde el punto de vista de transparencia de microondas, el politetrafluoroetileno (Teflón) y el poliestireno son excelentes materiales para su empleo como accesorio en el horno de microondas, otros que se emplean son el cuarzo y el vidrio (Borosilicato).

En 1974 se empleó la irradiación de microondas por primera vez en un laboratorio para la determinación de humedad y cenizas del control de algunos procesos de tipo Bach de productos inorgánicos, observándose una disminución en el tiempo de análisis. Posteriormente en 1981 se utilizó en la determinación rápida de funciones termodinámicas de reacciones químicas. En 1984 se aplicaron las microondas en la disolución de metales en medio ácido para su análisis⁵⁵.

En 1986 Gedye y colaboradores⁵⁶ emplean la energía de microondas para la síntesis orgánica, observando la generación de altas temperaturas y presiones, además de un considerable ahorro en los

tiempos de reacción y mejores rendimientos, en comparación con los métodos clásicos. (ec. 5.1).

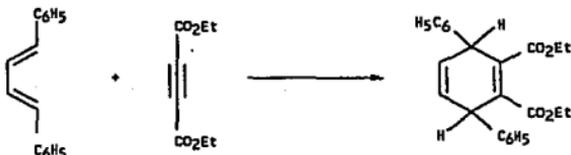


CLASICO 1 h, 90% n-BUTANOL

MICROONDAS 10 min. 99% n-BUTANOL

ec. 5.1

En ese mismo año Giguere y colaboradores⁵⁷ emplearon el horno de microondas para llevar a cabo reacciones de Diels-Alder, Claisen y otras. (ec.5.2).



CLASICO 5 h, 67% 150°C

MICROONDAS 12 min. 55% 325-361°C

ec. 5.2

Además, reportan un estudio sobre el comportamiento de varios disolventes bajo condiciones de microondas, así como las principales consideraciones aplicables a este equipo para su uso en el laboratorio, como son:

1. Elección adecuada del recipiente de reacción.
2. Precauciones para su seguridad.
3. Evaluación de la temperatura y presión generadas en la reacción.

En 1988 Smith y Westaway⁵⁸ realizan transformaciones orgánicas comparando los métodos tradicionales de reflujo con el método de microondas. Todas estas aplicaciones son concernientes a reacciones en solución.

Las reacciones que se llevan a cabo por el método de microondas son debidas al sobrecalentamiento que sufren las sustancias en tiempos cortos generando altas presiones en el sistema de reacción. Este efecto se debe a que las microondas involucran directamente la absorción de energía en moléculas que presentan un dipolo bien definido.

La tabla 5.1 muestra algunos datos obtenidos al irradiar diferentes disolventes durante 1 minuto, indicando la temperatura alcanzada al final de la irradiación.

Tabla 5.1. Temperatura alcanzada de 50 ml de disolvente durante 1 minuto de irradiación en un horno de microondas.

DISOLVENTE	TEMPERATURA (°C) DESPUES DE 1 min.	PUNTO DE EBULLICION	CONSTANTE DIELECTRICA
AGUA	81	100	78.54
METANOL	65	65	32.63
ETANOL	78	78	24.30
CLOROFORMO	49	61	4.80
ACETONA	56	56	20.70
HEXANO	25	68	1.89
HEPTANO	26	98	1.00

No obstante de ser un método eficiente, la utilización del horno de microondas se encontraba limitado debido al uso de disolventes, ya que estos generan elevadas temperaturas y consecuentemente altas presiones dentro del sistema, lo que puede conducir a violentas explosiones, además de que generalmente se trabaja en escalas micro.

En 1989, Villemin y colaboradores⁵⁹ aplicaron la técnica de microondas para reacciones orgánicas en medio seco (en ausencia de disolventes), utilizando reactivos soportados en un sólido inorgánico, evitando con ello las limitantes antes descritas.

Los sólidos inorgánicos (sílice, alúmina, arcillas, etc.) no absorben microondas a 2450 MHz⁶⁰ y así, no son un obstáculo para la transmisión de microondas, permitiendo que en reacciones en medio seco, grupos hidroxilo, agua y compuestos orgánicos presentes en los soportes inorgánicos absorban fuertemente la irradiación de microondas favoreciendo su activación.

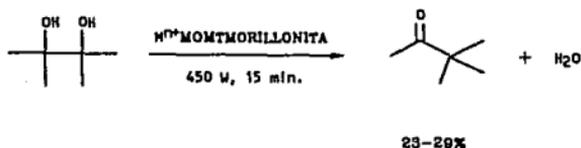
Por ejemplo, el alcohol acetilénico (A) adsorto en una arcilla montmorillonita K-10 ó KSF a temperatura ambiente no reacciona. En cambio, cuando es irradiado por microondas (270 W, 5 min.) en un recipiente de teflón cerrado se obtiene el producto (B) en un 92% de rendimiento.



También en ese mismo año Gutierrez, Loupy y colaboradores⁶¹ desarrollan y describen un camino para inducir reacciones orgánicas por irradiación de microondas acoplando el uso de reactivos soportados en sólidos inorgánicos en ausencia de disolventes, con el fin de

evitar dificultades experimentales en el caso donde se utilizan soluciones homogéneas.

Las reacciones que llevaron a cabo fueron: conversión de pinacol a pinacolona desarrollado en un filosilicato (M^{n+} -Montmorillonita) como soporte con diferentes iones (Na^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , etc.) y en la reacción de alquilación aniónica llevada a cabo en sílice o alúmina (ec. 5.3 y 5.4).



ec. 5.3



ec. 5.4

En 1990 las microondas se utilizan para realizar reacciones en síntesis orgánica en soportes inorgánicos y en ausencia de disolventes^{52,62-66}.

II.6. ULTRASONIDO.

Ultrasonido^{67,68}, es el nombre que se da a las ondas de sonido con frecuencias elevadas, imperceptibles para el oído humano (por ejemplo >16 kHz) Fig. 6.1. El ultrasonido es transmitido a través de cualquier sustancia ya sea un sólido, líquido o gas, la cual debe de presentar propiedades elásticas. El movimiento de la vibración de un cuerpo (por ejemplo una fuente de sonido) es transmitido a las moléculas del medio, cada una de las cuales comunican esta vibración a una molécula cercana antes de que vuelva a su estado normal.

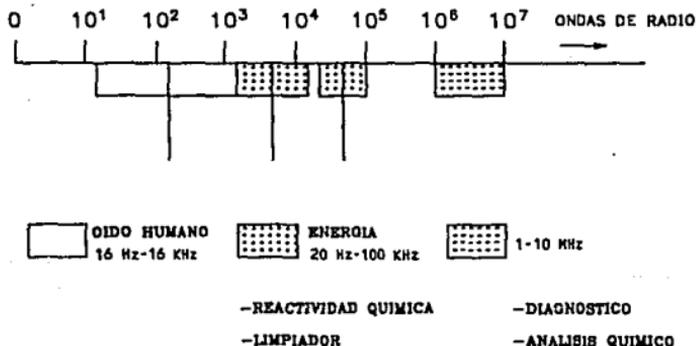


Fig. 6.1. Frecuencias de sonido (cps/Hz).

Para los líquidos y los gases, la oscilación de la molécula toma lugar en la dirección de la onda produciendo ondas longitudinales (fig. 6.2 a). Los sólidos, sin embargo, presentan una elasticidad cortante dando lugar a ondas transversales, en las cuales el movimiento de la

molécula toma un lugar perpendicular a la dirección de las ondas (fig. 6.2 b).

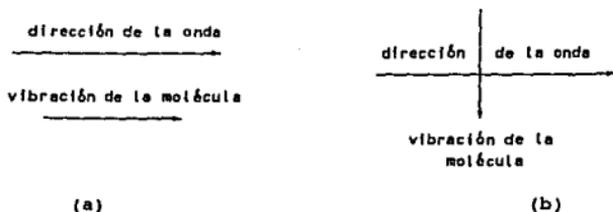


Fig. 6.2. La onda y el movimiento de la molécula, (a) ondas longitudinales, (b) ondas transversales.

Si bien el campo del ultrasonido se establece en 1880 con el descubrimiento del efecto piezoeléctrico por Curie y el silbido ultrasónico por Galton en 1893, la primera aplicación comercial de ultrasónicos no es hasta 1917 con la técnica eco-sonora de Langavín's^{67,68}. Posteriormente se usó por primera vez en 1926 como sistema de radar de los submarinos y en 1927 Richards y Loomis⁶⁹ produjeron ondas de ultrasonido, observando efectos como la sensibilidad de algunos sistemas al ser irradiados con ultrasonido, por ejemplo:

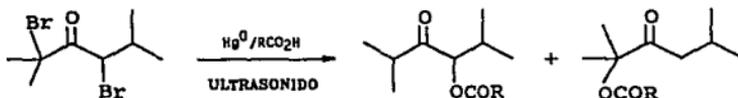
- a) La conversión del ioduro de mercurio de amarillo a rojo a temperaturas menores de 120°C;
- b) El sobrecalentamiento de tetracloruro de carbono;
- c) La emulsificación de mercurio metálico en agua, con la subsecuente decoloración de permanganato de potasio, permaneciendo la emulsión de mercurio por varios días;
- d) La aceleración de algunas reacciones como la reducción del yodato de potasio con ácido sulfuroso y la hidrólisis del sulfato de dimetilo en solución básica.

A pesar de estos primeros reportes, la investigación de la sonoquímica permaneció inactiva hasta antes de los años cincuenta, donde vuelve a surgir debido a una mejor disponibilidad del equipo de ultrasonido, apareciendo algunos reportes sobre su uso^{57,68}.

Cronológicamente, en los años de los sesentas el uso del ultrasonido en química permaneció inactivo de nuevo. En esta misma década el baño de ultrasonido para limpieza comienza a fabricarse, apareciendo en los laboratorios de metalurgia y química, tomando gran importancia en otras aplicaciones⁷⁰ como: limpiador, atomización de líquidos, soldadura de plásticos y metales, la homogenización y formación de emulsiones, disociación de la hemicelulosa durante el pulpado de madera y en la desalinización del agua de mar.

En laboratorios de biología y bioquímicos es utilizado en la ruptura de células biológicas.

En los años setentas se muestra un mayor interés por la sonoquímica donde Fry⁶⁸ en 1978 involucra el uso del ultrasonido dispersando mercurio en ácido acético para la reducción de α, α' -dibromocetonas a una mezcla de α -acetoxicetonas. (ec. 6.1)



ec. 6.1

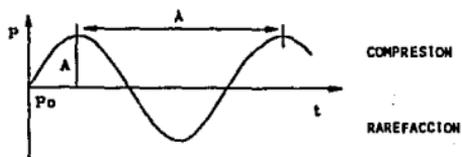
A partir de esta década se empieza a usar el ultrasonido en tratamientos terapéuticos y diagnósticos médicos. En los últimos años se han realizado varias aplicaciones del ultrasonido en síntesis orgánica, organometálica, inorgánica, y química de polímeros.

Los tipos de ultrasonido utilizados en química se dividen de acuerdo a su poder del ultrasonido:

- 1) alta energía (baja frecuencia), entre 20-100 kHz, es usado para limpiar, para efectos de reactividad química, emulsificación, etc.; y
- 2) baja energía (alta frecuencia), en el rango de 2-10 MHz, el cual es usado en exámenes médicos, análisis químico, etc.

El poder del ultrasonido provee una forma de energía diferente a las normalmente empleadas en reacciones químicas, por ejemplo el calor, la luz y la presión. El ultrasonido produce estos efectos vía burbujas de cavitación.

Cuando las ondas ultrasónicas pasan a través de un medio, las moléculas experimentan oscilaciones las cuales generan regiones de compresión y rarefacción^{71,72}. (fig. 6.3)



$$P_m = P_0 + A \sin \frac{2\pi c}{\lambda} t$$

c = VELOCIDAD DEL SONIDO

lambda = LONGITUD DE ONDA

Fig. 6.3

La presión negativa en la región de rarefacción da lugar a la formación de burbujas, las cuales pueden estar ocupadas con un gas, vapor de un líquido, o totalmente vacías dependiendo de la presión.

En líquidos las fuerzas intermoleculares juegan un papel importante favoreciendo la cohesión, representadas macroscópicamente

por la volatilidad, viscosidad, tensión superficial, etc. Esta cohesión puede ser desorganizada por la presencia de impurezas heterogéneas, burbujas de gas, partículas sólidas, las cuales constituyen puntos débiles en la estructura de la molécula. Si la amplitud de la onda de ultrasonido es grande, durante el período de rarefacción, se genera energía capaz de romper los enlaces intermoleculares dando lugar a la formación de una burbuja cavitacional.

Las burbujas ocupadas por gas o vapor son inestables y durante el período de compresión ocurre un violento colapso. Una cavidad de pocos micrones desaparece en un tiempo menor de 10^{-6} segundos. Estas condiciones adiabáticas generan altas presiones y temperaturas, las cuales generalmente son consideradas junto con el choque de la onda que se producen al mismo tiempo, como responsable de las consecuencias químicas del colapso. La reacción sonoquímica ocurre, en la cavidad o en el contorno inmediato. (fig. 6.4)

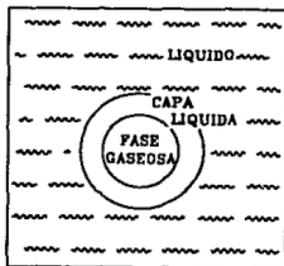


Fig. 6.4. Zonas de la cavitación en donde se efectúa la sonoquímica

La sonoquímica tiene una mayor aplicación en sistemas homogéneos líquido-líquido debido a que el modelo de burbujas cavitacionales es mejor entendido. En el caso de sistemas heterogéneos líquidos-sólido,

la regla de burbujas cavitacionales es bastante diferente.

Durante el colapso de la burbuja, la forma del sólido es modificada (ver figura 6.5), donde el líquido golpea violentamente la superficie. El resultado, al final del colapso es una erosión de la superficie, fenómeno que se observa al paso del tiempo.

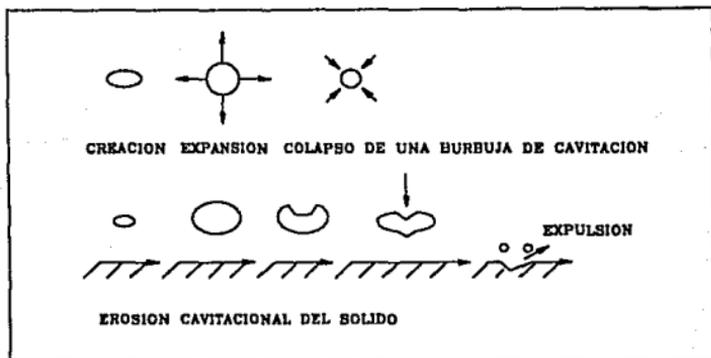


Fig. 6.5. Representación simplificada del fenómeno de cavitación.

Entre los equipos para la sonoquímica⁶⁸, existen hornos, reactores y el baño limpiador ultrasónico, los cuales consisten de un generador que produce una determinada frecuencia alrededor de 20,000 Hz el cual alimenta a un transductor (normalmente piezoeléctrico) que convierte la energía eléctrica a energía mecánica.

El baño de ultrasonido es relativamente sencillo (fig. 6.6).

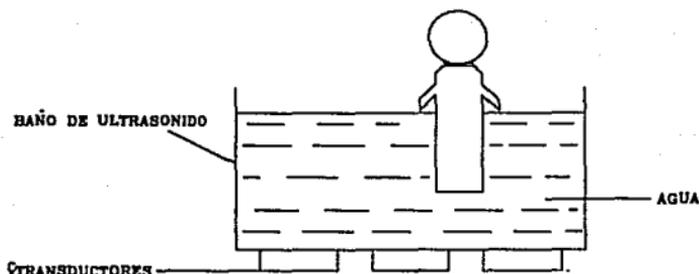


Fig. 6.6 Esquema de un baño de ultrasonido.

A pesar de ello, se deben de considerar tres factores para emplear este método:

1. *La intensidad de poder.* Hay que determinar el sitio en el cual el baño presenta un máximo de poder, debido a que las ondas de ultrasonido no son lineales y se debe de considerar el viaje de las ondas a través del agua del baño, por lo que se debe encontrar la distancia adecuada a la cual las ondas tengan un máximo de amplitud, que puede ser calculado usando la ecuación: $c = lf$ donde c = velocidad del sonido a través del agua (1500 m/seg); f = frecuencia del baño de ultrasonido (50/60 kHz) y l = longitud de onda. Esta determinación, también se puede realizar utilizando papel aluminio e irradiándolo durante treinta segundos, en el sitio donde se observe un máximo de perforaciones será el lugar donde existirá un máximo de intensidad, el cual tiene una gran influencia sobre el tiempo de reacción ya que cuando no se tiene el valor máximo de intensidad, éste no es capaz de inducir la creación o formación de cavitaciones.

2. *Temperatura del baño.* Su control no es fácil en este sistema la mayoría de los baños se calientan durante su operación, especialmente durante periodos largos de uso. Al incrementarse la temperatura, el tiempo de la sonoquímica es mayor. Esto es debido a que la presión de vapor del disolvente aumenta y ocasiona que el colapso de la burbuja de cavitación sea menos efectivo. Además la longitud de onda del ultrasonido aumenta por lo que disminuye también la energía.

En equilibrios térmicamente estables no es ningún problema, pero en otros tipos de reacción puede perjudicar o simplemente no llevarse a cabo la reacción.

3. *La frecuencia del ultrasonido.* No todos los baños funcionan a la misma frecuencia y esto puede conducir a dificultades, particularmente al intentar reproducir resultados reportados. Esto es debido a que alteran el tamaño resonante de los eventos cavitacionales y en consecuencia la reacción irradiada es influenciada.

De acuerdo a esta serie de antecedentes, algunos autores como Luche y Damiano⁷³, han demostrado que con la aplicación de la sonoquímica en química orgánica se pueden lograr mejores rendimientos en productos de reacción, así como la simplificación de técnicas experimentales sobre algunas metodologías convencionales⁷⁴⁻⁷⁸.

Así mismo, en las reacciones de oxidación, donde generalmente se utilizan reactivos inorgánicos como el MnO_2 ⁷⁹, $KMnO_4$ ⁸⁰, PCC ⁸¹, etc., con problemas de solubilidad, pueden ser beneficiadas con el uso de la sonoquímica, por ejemplo, Kimura y colaboradores⁷⁹ reportan la oxidación de alcoholes con MnO_2 en fase heterogénea utilizando irradiación de ultrasonido obteniendo rendimientos aceptables de los correspondientes compuestos carbonílicos. (ver tabla 6.1).

Tabla 6.1

ALCOHOL	IRRADIACION CON ULTRASONIDO 17 °C, 8 h, % RENDIMIENTO
BENCILICO	61
CINAMICO	99
GERANIOL	86
1-OCTANOL	1
2-OCTANOL	11

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. METODOS Y APARATOS.

Los diferentes alcoholes que se utilizaron son de la marca Aldrich de los cuales no se verificó su pureza, al igual que el KMnO_4 y la Bentonita empleada es la Tonsil Optimun Extra.

Las reacciones de oxidación se llevaron a cabo en un tubo de vidrio pyrex cerrado utilizando un horno de microondas doméstico marca Kenmore con un consumo de 980 watts y una frecuencia de microondas de 2450 MHz y un baño de ultrasonido Branson 2200 de 50/60 kHz. Los porcentajes de conversión fueron determinados por cromatografía de gases en un aparato Hewlett Packard 58301 con detector de ionización de flama (FID) utilizando como fase móvil hidrógeno y una columna de 25 m. x 0.33 mm. al 5% de PhMe silicón.

Los productos fueron purificados por cromatografía en columna utilizando sílica gel Merck (70-230 mallas).

Todos los productos fueron caracterizados por métodos espectroscópicos (I.R. y RMN^1H) y comparados con los reportados en el Sadtler⁸². Los espectros de I.R. se registraron en un aparato Perkin Elmer 283B y Nicolet FT 55X, los espectros de RMN^1H se realizaron en un aparato Varian FT-80A tomando como referencia interna tetrametilsilano y como disolvente deutero cloroformo.

III.2. PREPARACION DEL SOPORTE MnO_2 /BENTONITA.

A una solución de 50 g de permanganato de potasio en 1000 ml de acetona se le adicionaron 100 g de bentonita, esta mezcla fue agitada magnéticamente a temperatura ambiente hasta desaparición del color púrpura. Posteriormente esta disolución fue filtrada a vacío, obteniéndose un sólido de color café oscuro el cual fue lavado con

acetona, secado y activado en una estufa a temperatura de 120°C durante 24 horas; obteniendo 120 g del sistema MnO_2 /bentonita.

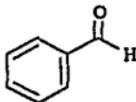
III.3 OXIDACION DE ALCOHOLES POR EL METODO DE MICROONDAS.

En un experimento típico fueron colocados en un tubo de vidrio cerrado 4.63×10^{-3} moles del alcohol correspondiente y 5 g del sistema MnO_2 /bentonita e irradiados en un horno de microondas (2450 MHz, 500 W) durante 1 minuto.

III.4. OXIDACION DE ALCOHOLES POR EL METODO DE ULTRASONIDO.

En un experimento típico fueron colocados en un tubo de vidrio cerrado 4.63×10^{-3} moles del alcohol correspondiente y 5 g del sistema MnO_2 /bentonita e irradiados en un baño de ultrasonido (50/60 kHz) a diferentes tiempos (5, 10 y 15 min.).

Al término de la irradiación, el procedimiento a seguir en los dos métodos, Microondas y Ultrasonido, es general: cada mezcla de reacción fue extraída con acetato de etilo y filtrada sobre celita. Los porcentajes de conversión para cada caso se determinaron mediante la técnica de cromatografía de gases (ver tablas IV.1 y IV.2). La solución resultante fue concentrada y los productos purificados por cromatografía en columna. Los datos espectroscópicos que muestran cada producto son los siguientes:

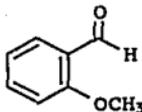


BENZALDEHIDO (1)

- I.R. (película; cm^{-1}): 1720 (C=O); 2818 y 2737 (O=C-H)

- RMN¹H (CDCl_3 ; δ ppm): 7.5-7.75 (m, 5H, H arom.)

9.95 (s, 1H, R-C-H)

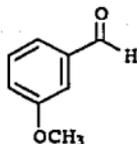
O-METOXIBENZALDEHIDO (2)

- I.R. (película; cm^{-1}): 1690 (C=O), 2920 y 2820 (O=C-H)

- RMN¹H (CDCl_3 ; δ ppm): 3.85 (s, 3H, O-CH₃)

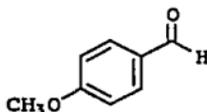
6.80-7.80 (m, 4H, H arom.)

10.4 (s, 1H, O=C-H)



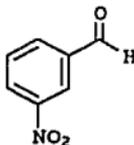
m-METOXIBENZALDEHIDO (3)

- I.R. (película; cm^{-1}): 1700 (C=O), 2940 y 2840 (O=C-H)
- RMN¹H (CDCl₃; δ ppm): 3.85 (s, 3H, O-CH₃)
7.0-7.5 (m, 4H, H arom.)
9.9 (s, 1H, O=C-H)



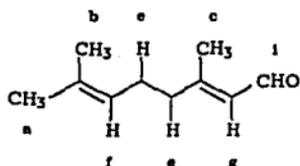
p-METOXIBENZALDEHIDO (4)

- I.R. (película; cm^{-1}): 1694 (C=O), 3014 y 2839 (O=C-H)
- RMN¹H (CDCl₃; δ ppm): 3.85 (s, 3H, O-CH₃)
6.9-7.8 (m, 4H, H arom.)
9.85 (s, 1H, O=C-H)

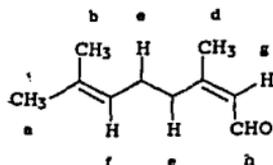


m-NITROBENZALDEHIDO (5)

- I.R. (KBr; cm^{-1}): 1700 (C=O), 2860 (O=C-H)
- RMN¹H (CDCl₃; δ ppm): 7.65-8.7 (m, 4H, H arom.)
10.2 (s, 1H, O=C-H)

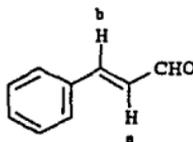


NERAL (6)



GERANIAL (7)

- I.R. (película; cm^{-1}): 1674 (C=O), 2922 y 2856 (O=C-H)
- RMN¹H (CDCl_3 ; δ ppm): 1.25 (s, 3H, $-\text{CH}_3$ (a)), 1.3 (s, 3H, $-\text{CH}_3$ (b)),
 1.55 (s, 3H, $-\text{CH}_3$ (c)), 1.65 (s, 3H, CH_3 (d)),
 1.8-2.85 (m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (e)),
 5.5 (m, 1H, =CH (f)), 5.75 (m, 1H, =CH (g)),
 9.85 (d, 1H, O=C-H (h)),
 9.95 (d, 1H, O=C-H (i)).



CINAMALDEHIDO (8)

- I.R. (película; cm^{-1}): 1677 (C=O), 2814 y 2742 (O=C-H)
- RMN¹H (CDCl_3 ; δ ppm): 9.65 (d, 1H, O=C-H),
 6.4 (m, 1H, $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ (a)),
 6.8 (m, 1H, $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ (b)),
 7.1-8.1 (m, 5H, H arom)

IV. DISCUSION.

Debido a que en los últimos años se han desarrollado nuevas técnicas de síntesis con el objeto de mejorar la selectividad y rendimientos en reacciones químicas, como los reactivos soportados, las irradiaciones de microondas y ultrasonido, se decidió realizar en el presente trabajo una comparación entre los resultados obtenidos por los dos métodos energéticos aplicados a la oxidación de alcoholes bencílicos y alílicos, con el sistema MnO_2 /bentonita y empleando las mismas cantidades, tanto de materia prima como del agente oxidante.

De los diferentes alcoholes utilizados se obtuvieron los correspondientes espectros de I.R. (espectros I-IV), y son iguales a los reportados⁸².

En cada uno de los espectros de I.R. de los sustratos se puede observar una banda amplia, intensa y característica entre 3330-3350 cm^{-1} atribuida al enlace O-H; así como algunas otras en 3010 cm^{-1} (C-H), 1350-1260 cm^{-1} (C-O) y 1000-1100 cm^{-1} (O-H).

Método de Microondas: Cuando los alcoholes correspondientes fueron mezclados en el sistema MnO_2 /bentonita e irradiados en el horno de microondas durante 1 min. en ausencia de disolvente se determinaron los porcentajes de conversión de cada uno por cromatografía de gases (ver tabla IV.1). Una vez purificados los productos por cromatografía en columna se realizó su análisis espectroscópico utilizando las técnicas de I.R. y RMN^1H .

Los espectros de I.R. muestran: la desaparición de la banda 3330-3350 cm^{-1} asignada al enlace O-H, observando ahora la presencia de una banda en 1705-1680 cm^{-1} atribuida a un grupo carbonilo de aldehído α,β -insaturado, además de otras señales características a

este tipo de compuestos como: dos bandas en $2820-2900\text{ cm}^{-1}$ y $2700-2775\text{ cm}^{-1}$ atribuidas a la absorción del enlace C-H del grupo carbonilo. (espectros V-VIII).

De acuerdo a estos datos, se puede deducir que los alcoholes bencílicos y alílicos han sido oxidados selectivamente por el sistema MnO_2 /bentonita a sus correspondientes compuestos carbonílicos con la técnica de microondas.

Por otro lado, las señales observadas en los diferentes espectros de RMN^1H corroboran, que efectivamente la oxidación se llevo a cabo.

En los espectros (IX-XII) se observan: una señal simple (espectros IX y X) o una señal doble (espectros XI y XII) en aproximadamente $9.5-10.5\text{ ppm}$ que integra para un protón y que es asignada al hidrógeno unido al grupo carbonilo ($\text{O}=\text{C}-\text{H}$), señales múltiples entre $6.8-8.7\text{ ppm}$, que integran para cinco (compuesto 1) y para cuatro (compuesto 2, 3, 4, y 5) hidrógenos de tipo aromático, además se observa una señal simple en 3.85 ppm , que integra para tres hidrógenos correspondiente a los compuestos 2, 3 y 4 que contiene el grupo metoxilo en posición *orto*, *meta* y *para*, respectivamente.

Así mismo, en los compuestos 6, 7 y 8, se observa la señal del hidrógeno enlazado al grupo carbonilo entre $9.5-10\text{ ppm}$, también señales típicas para hidrógenos vinílicos: en $5.5, 5.75\text{ ppm}$ para 6 y 7 mientras que en el compuesto 8 aparecen a 6.4 y 6.8 ppm .

Método de Ultrasonido: Cuando los alcoholes correspondientes, fueron mezclados con el sistema MnO_2 /bentonita e irradiados en un baño de ultrasonido durante 5, 10 y 15 min., en ausencia de disolvente, se determinaron los porcentajes de conversión para cada uno a los diferentes tiempos por cromatografía de gases (ver tabla IV.2) y una vez purificados los productos por cromatografía en columna se realizó

su análisis espectroscópico utilizando las técnicas de I.R. y RMN^1H .

Los espectros de I.R. y RMN^1H resultan ser iguales a los obtenidos por el método de microondas, con lo cual se deduce que los alcoholes bencílicos y alílicos fueron oxidados selectivamente por el sistema MnO_2 /bentonita a sus correspondientes aldehídos con la técnica de ultrasonido.

De acuerdo a los resultados experimentales mostrados en las tablas IV.1 y IV.2, donde se puede observar que cuando se realizó la reacción de oxidación por el método de microondas, el tiempo de reacción es mucho menor comparado con el método de ultrasonido y los rendimientos que se obtuvieron son mucho más elevados con microondas (33-100%) que los obtenidos con ultrasonido (12-66%).

Tabla IV.1. Oxidación de alcoholes Bencílicos y Alílicos con MnO_2 /Bentonita utilizando irradiación de Microondas.

No.	ALCOHOL	PRODUCTO	% RENDIMIENTO TIEMPO DE IRRADIACION 1 mín.
1	BENCILICO	BENZALDEHIDO	40
2	o-METOXIBENCILICO	o-METOXIBENZALDEHIDO	60
3	m-METOXIBENCILICO	m-METOXIBENZALDEHIDO	45
4	p-METOXIBENCILICO	p-METOXIBENZALDEHIDO	98
5	m-NITROBENCILICO	m-NITROBENZALDEHIDO	99
6	GERANIOL	GERANTIAL	32
7	NEROL	NERAL	53
8	CINAMICO	CINAMALDEHIDO	100

Tabla IV.2. Oxidación de alcoholes Bencílicos y Alifílicos con MnO_2 /Bentonita utilizando irradiación de Ultrasonido.

No.	ALCOHOL	PRODUCTO	TIEMPO DE IRRADIACION (min)	% RENDIMIENTO
1	BENCILICO	BENZALDEHIDO	5	12
			10	14
			15	15
2	o-METOXIBENCILICO	o-METOXIBENZALDEHIDO	5	37
			10	42
			15	45
3	m-METOXIBENCILICO	m-METOXIBENZALDEHIDO	5	33
			10	34
			15	38
4	p-METOXIBENCILICO	p-METOXIBENZALDEHIDO	5	60
			10	61
			15	66
5	m-NITROBENCILICO	m-NITROBENZALDEHIDO	5	13
			10	13
			15	14
6	GERANIOL	GERANIAL	5	46
			10	46
			15	47
7	NEROL	NERAL	5	28
			10	29
			15	29
8	CINAMICO	CINAMALDEHIDO	5	36
			10	38
			15	39

Los resultados obtenidos por el método de ultrasonido, se pueden discutir y comparar con algunos de los trabajos antes mencionados, por ejemplo:

Otros trabajos donde se utiliza MnO_2 ^{20-24,43} reportan buenos rendimientos de reacción, en algunos de ellos son bastantes similares a los aquí reportados.

Por otro lado, lo más cercano o similar al presente trabajo es el

reportado por Kimura y colaboradores⁷⁹ (ver tabla 6.1) donde llevan a cabo la oxidación de alcoholes con MnO_2 utilizando irradiación ultrasónica y disolvente, reportando rendimientos del producto de 1 a 99 por ciento en 8 horas de reacción.

Sin embargo, en la mayoría de estos reportes utilizan grandes tiempos de reacción, disolventes y gran exceso de MnO_2 . A diferencia de éste trabajo, en donde el tiempo de reacción se reduce exclusivamente a tiempos menores de 15 minutos y en ausencia de disolvente.

Como se mencionó anteriormente, el modelo de cavitación es entendible para el caso de sistemas homogéneos líquido-líquido, en sistemas heterogéneos líquido-sólido difiere un poco. A la fecha, según nuestro conocimiento, es la primera vez en que se realiza una reacción homogénea sólido-sólido utilizando irradiación de ultrasonido, con resultados experimentales equiparables a los ya reportados.

Asimismo, podemos indicar que mediante el método de microondas el dióxido de manganeso soportado en una arcilla bentonítica resulta ser un excelente y selectivo agente oxidante en ausencia de disolvente, ya que al comparar estos resultados con los reportados en donde se utiliza el mismo agente oxidante MnO_2 ^{20,21,43,77} y otros oxidantes como los derivados del Cr (VI)⁹⁻¹³, KMnO_4 ^{18,78}, Clayfen⁴⁸, etc. en reacciones que se llevan a cabo en soluciones homogéneas o utilizando soportes inorgánicos en la presencia de disolventes, en el presente reporte se obtienen mejores rendimientos en un tiempo de reacción más corto y ofreciendo una simplificación en el trabajo de laboratorio.

V. CONCLUSIONES.

1. En el presente estudio se comprueban las características oxidantes y de selectividad del sistema MnO_2 /Bentonita⁵², al obtener excelentes resultados en la conversión de alcoholes alílicos y bencílicos a sus correspondientes aldehídos.

2. A diferencia de otros estudios^{21,22}, en donde se utiliza un gran exceso de MnO_2 para realizar oxidaciones, en este caso no es necesario.

3. La oxidación selectiva de alcoholes bencílicos y alílicos con MnO_2 /Bentonita, en ausencia de disolventes e inducida por irradiación de microondas o ultrasonido son alternativas simples y eficientes para la preparación de benzaldehídos y aldehídos α , β -insaturados.

4. De acuerdo a los resultados de éste trabajo, el uso de la Bentonita y de fuentes energéticas novedosas como la irradiación de microondas y ultrasonido en reacciones orgánicas, pueden realizarse con grandes ventajas al lograr una disminución en los tiempos de reacción, facilitar el trabajo experimental y, en el caso específico del uso de microondas, rendimientos superiores a otros métodos y técnicas reportadas.

5. El bajo costo de las reacciones al emplear una arcilla de producción nacional y en la ausencia de disolventes, así como los resultados obtenidos al utilizar las técnicas de microondas y ultrasonido, puede tener gran impacto tanto a nivel de investigación como industrial.

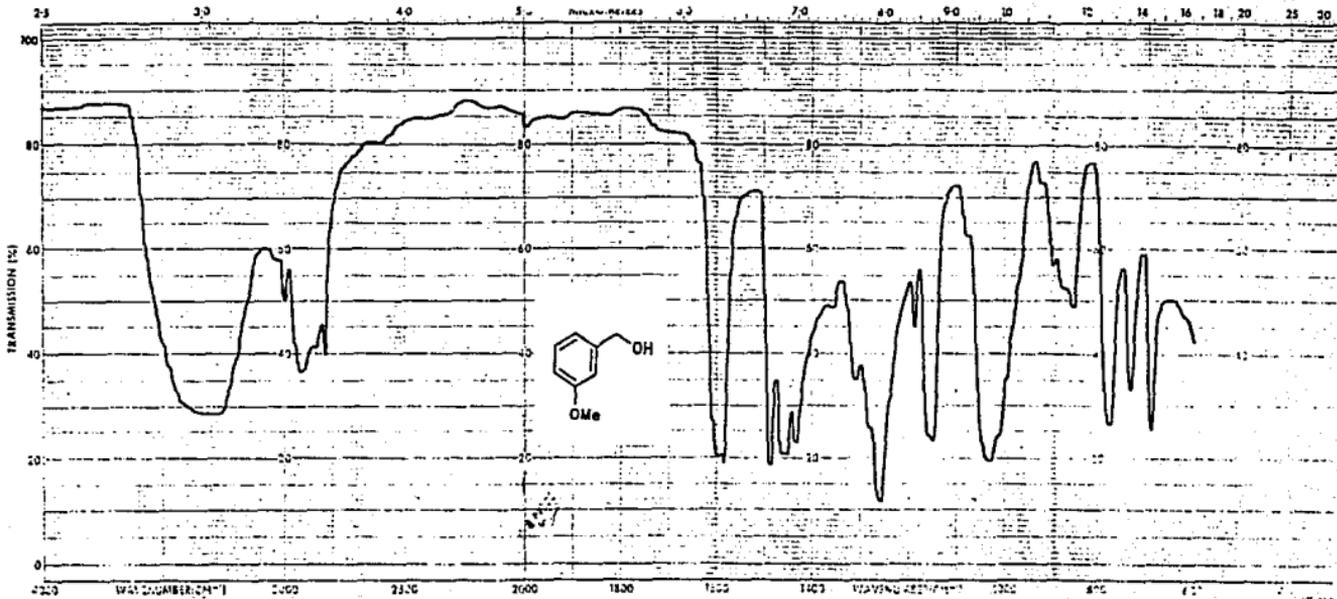
6. Se propone utilizar las técnicas de microondas y ultrasonido, así como el sistema MnO_2 /Bentonita en otros estudios.

1. Augustine, R.L., *Oxidation.*, Vol.I, Dekker, N.Y. 1969.
2. March, J., *Advanced Organic Chemistry.*, 3rd. ed., Ed. Jonh Wiley and Sons, N.Y. 1985.
3. Carruthers, W., *Some Modern Methods of Organic.*, 2nd. Edition, Cambridge University Press, 1978.
4. Rakoff, H., y Rose, N. C., *Química Orgánica Fundamental.* Limusa-Wiley S.A. México D.F., 1971.
5. Mancuso, A.J., y Swern, D., *Synthesis.*, 1981, 165.
6. Bowden, K., Heilbron, I. M., Jones, E. R. H., y Weedon, B., *J. Chem. Soc.*, 1946, 39.
7. Poo, G. I., Beyler, R. E., y Sarett, L. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 75, 425.
8. Harfenist, M., Bavley, R. E., y Lazier, W. A., *J. Org. Chem.*, 1959, 19, 1608.
9. Brown, H. C., y Gard, C. P., *J. Org. Chem.*, 1971, 36, 387.
10. Ji-Dong, L., *Chem. and Ind. (London).*, 1989, 10, 312.
11. Holm, J. R., *J. Org. Chem.*, 1961, 26, 4814.
12. Collins, J. C., Hess, W.W., y Frank, F.J., *Tetrahedron Lett.*, 1968, 3363.
13. Corey, E. J., y William, S. J., *Tetrahedron Lett.*, 1975, 31, 2647.
14. Crombie, L., y Harper, S. H., *J. Chem. Soc.*, 1950, 2685.
15. Kenyon, J., y Platt, B. C., *J. Chem. Soc.*, 1939, 633.
16. Benkeser, R., y Bennett, E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 5414.
17. Dayton, P.G., *J. Org. Chem.*, 1956, 21, 1535.
18. Neldig, H. A., Funk, D., y Unrich, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 74, 4617.
19. Stenberg, V. I., y Perkins, R. J., *J. Org. Chem.*, 1963, 28, 323.
20. Fatiadi, J. A., *Synthesis.*, 1976, 65.
21. Fatiadi, J. A., *Synthesis.*, 1976, 133.
22. Fatiadi, J. A., *J. Chem. Soc.*, 1971, 889.
23. Attemburrow, J., Cameron, A.F., y Chapman, J.H., *J. Chem. Soc.*, 1952, 1094.
24. Golman, I. M., *J. Org. Chem.*, 1969, 34, 1979.
25. Mc Graw-Hill, *Encyclopedia of Geological Sciences.*, McGraw-Hill, U.S.A. 1978.
26. Química Sumex, S.A. de C.V., *Especificaciones Productos Tonsil*, México D.F., 1979.

27. Tonsil Mexicana, S.A. de C.V., *Tierras Decolorantes Superactivas*, Apartado Postal 19-201 México D.F.
28. Domínguez, M.A., *Apertura de Epóxidos con Tierra Bentonítica*, Tesis de Lic., Universidad Autónoma del Estado de México, 1982.
29. Alvarez, C., Cano, C., Rivera, V., y Márquez, C., *Synth. Commun.*, 1987, 279.
30. Galindo, C.A., *Formación de Azocompuestos a Partir de Anilinas vía Oxidación con MnO_2 /bentonita*, Tesis de Lic., F.E.S.-C. UNAM, 1990.
31. Chiapa, N. S., *Desalquilación Oxidativa de 1,4-Dihidropiridinas con Carbonato de Plata soportado en una Arcilla Bentonítica*, Tesis de Lic. F.E.S.-C. UNAM, 1991.
32. McKillop, A., y Young, D. W., *Synthesis*, 1979, 401.
33. McKillop, A., y Young, D. W., *Synthesis*, 1979, 481.
34. Cano, A. C., *Aplicación de Carbonilos de Hierro en Química Orgánica*, Tesis Maestría en Ciencias F.C.Q.I. Universidad Autónoma del Estado de Morelos, 1987.
35. Kakis, F. J., y Fetizon, M., *J. Org. Chem.*, 1974, 39, 523.
36. Fetizon, M., Golfier, M., y Louis, J. M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1969, 1102.
37. Tronchet, J., y Birkhäuser, A., *Helv. Chem. Acta*, 1970, 53, 1489.
38. Hedayatollah, M. H., Dechatre, J. P., y Denivelle, L., *Tetrahedron Lett.*, 1975, 2039.
39. Filippo, J.S., y Chern, C.I., *J. Org. Chem.*, 1977, 42, 2182.
40. Posner, G. H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1978, 17, 487.
41. Posner, G. H., Perffetti, R. B., y Runquist, A., *Tetrahedron Lett.*, 1976, 3499.
42. Lalancette, J. M., Rollin, G., y Dumas, P., *Can. J. Chem.*, 1972, 50 3058.
43. Carpino, L. A., *J. Org. Chem.*, 1970, 35, 3971.
44. Regen, S. L., y Kotteel, C., *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 3837.
45. Quici, S., y Regen, C., *J. Org. Chem.*, 1979, 44, 3437.
46. Menger, F. M., y Lee, C., *J. Org. Chem.*, 1979, 44, 3446.
47. Noureldin, N. A., y Lee, D. G., *Tetrahedron Lett.*, 1981, 22, 4889.
48. Cornelis, A., y Laszlo, P., *Synthesis*, 1985, 909.
49. Cornelis, A., y Laszlo, P., *Synthesis*, 1980, 849.
50. Cornelis, A., Herze, P.Y., y Laszlo, P., *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 5035.
51. Flores, G. A., *Uso del Acido Crómico soportado en Tonsil en la Oxidación de Alcoholes*, Tesis de Lic. F.E.S.-C. UNAM, 1989.

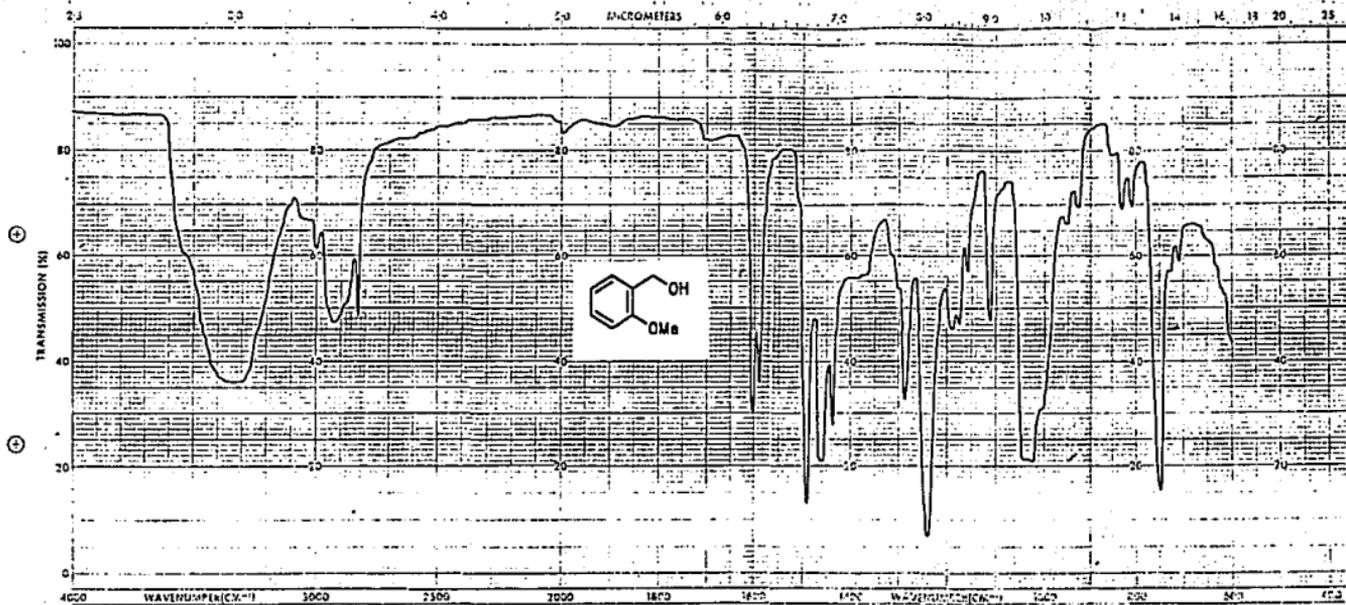
52. Alvarez, C., Delgado, F., García, O., Medina, S., y Márquez, C., *Synthetic Commun.*, 1991, 21, 619.
53. Laszlo, P., *Preparative Chemistry Using Supported Reagents*, Academic Press., U.S.A., 1987.
54. Kingston, H.M., Jessie, L.B., *Introduction to Microwave Sample Preparation*, Professional Reference Book. Washington D.C. 1988.
55. Herrera, R. H., *Comparación de Fuentes Energéticas en Síntesis Orgánica*, Tesis de Lic. F.C.Q. Universidad Veracruzana, 1990.
56. Geyde, R., Smith, F., y Westaway, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 279.
57. Ciguere, R. J., Bray, T. L., y Duncan, S.M., *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 4945.
58. Smith, F. E., y Westaway, K., *Educ. Chem.*, 1988, march, 55.
59. Villemin, D., Alloum, B., y Labiad, B., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 386.
60. Villemin, D., *J. Chem. Soc.*, 1983, 1093.
61. Gutierrez, E., Loupy, A., Bran, G., y Ruiz, H.E., *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 945.
62. Bran, G., Loupy, A., y Hajdoub, M., *Synthetic Commun.*, 1990, 20, 125.
63. Villemin, D., y Alloum, B., *Synthetic Commun.*, 1990, 20, 925.
64. Villemin, D., y Labiad, B., *Synthetic Commun.*, 1990, 20, 3207.
65. Villemin, D., y Labiad, B., *Synthetic Commun.*, 1990, 20, 3213.
66. Baghurst, D. R., y Mingos, D., *J. Organomet. Chem.*, 1990, 384, C57
67. Lorimer, J. P., y Mason, T., *Chem. Soc. Rev.*, 1987, 16, 239.
68. Lindley, J., y Mason, T. J., *Chem. Soc. Rev.*, 1987, 16, 275.
69. Richards, W., y Loomis, A. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, 49, 3086.
70. Moon, S., *Chemtech.*, 1987, july, 434.
71. Boudjouk, P., *J. Chem. E.*, 1986, 63, 427.
72. Luche, J. L., Einhorn, J., y Einhorn, C., *Synthesis*, 1989, 787.
73. Luche, J. L., y Damanio, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 7926.
74. Prakash, D., y Pandey, J. D., *Tetrahedron*, 1965, 21, 903.
75. Fry, A. J., y Herr, D., *Tetrahedron Lett.*, 1980, 1721.
76. Lorimer, J. P., y Mason, T. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1980, 1136.
77. Ando, T., Kawate, T., J., y Hanafusa, T., *Synthesis*, 1983, 637.
78. Luche, J.L., Einhorn, C., y Ledes., *Jansen Chemica Acta*, 1990, 8.
79. Kimura, T., Fujita, H., y Ando, T., *Chemistry Lett.*, 1988, 137.
80. Yamawaki, J., Sumi, S., y Ando, T., *Chemistry Lett.*, 1983, 379.
81. Adams, L. L., y Luzzio, F. A., *J. Org. Chem.*, 1989, 54, 5387.
82. *The Sadtler Standard Spectra*, I.R. Standard Grating, NMR Spectra.

VII. APENDICE



ESPECTRO I

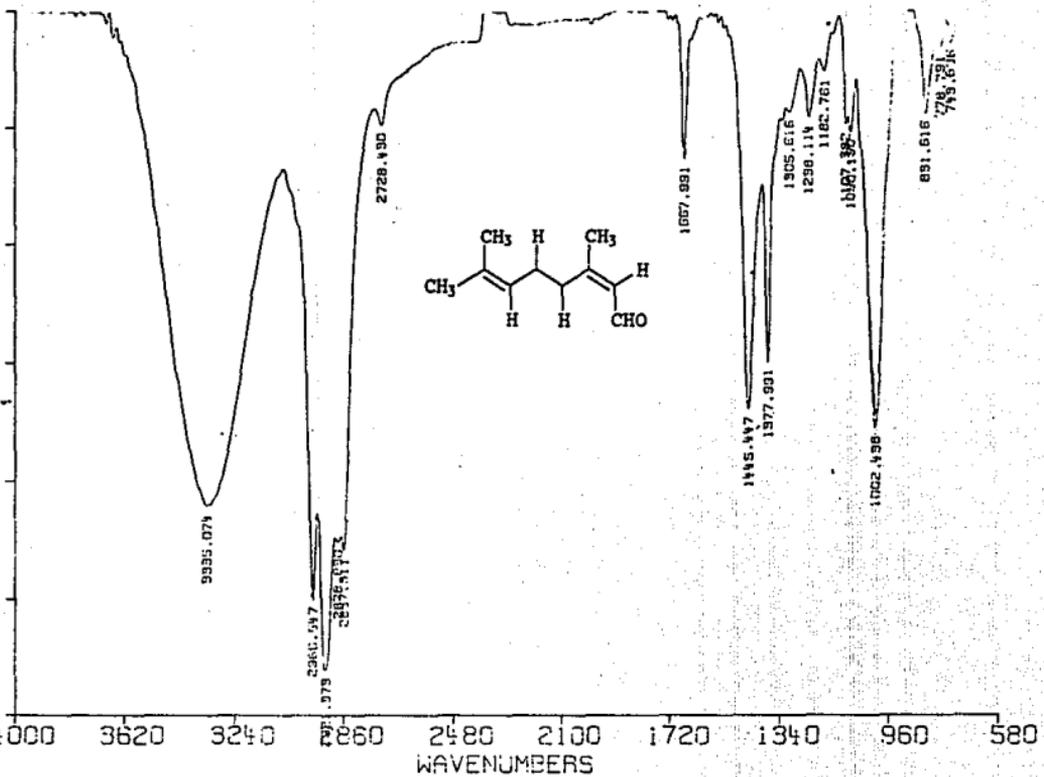
ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA



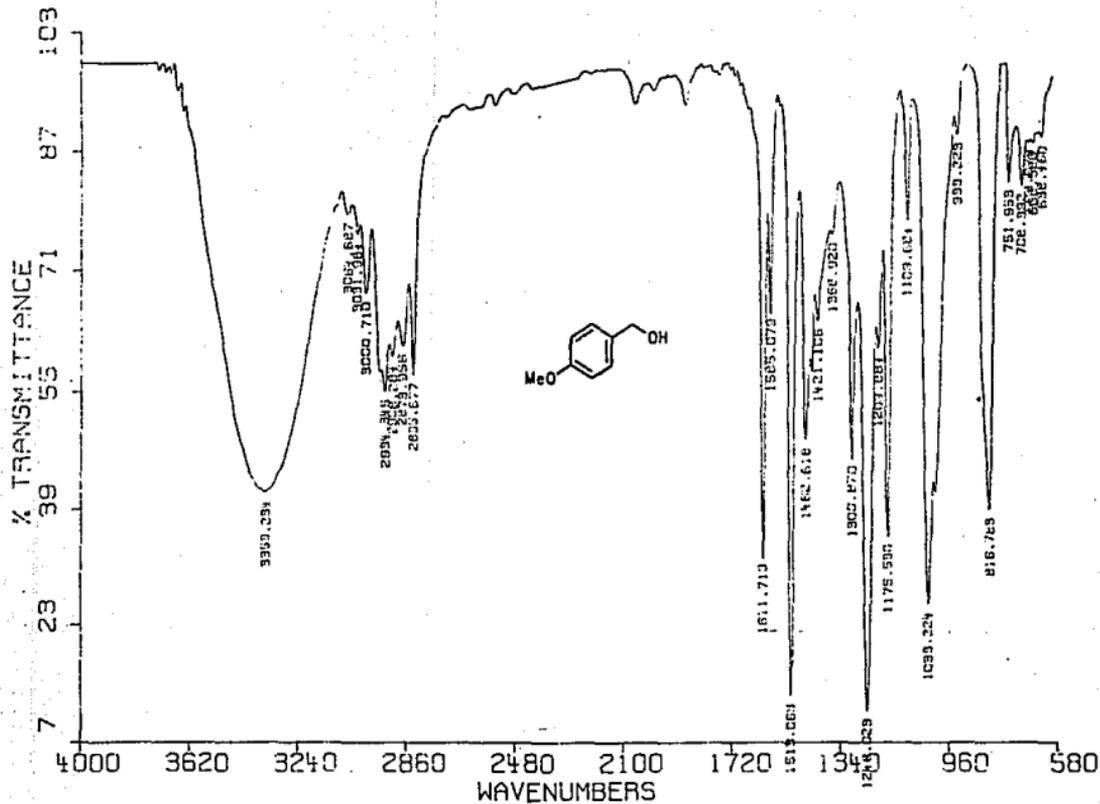
ESPECTRO II

% TRANSMITTANCE

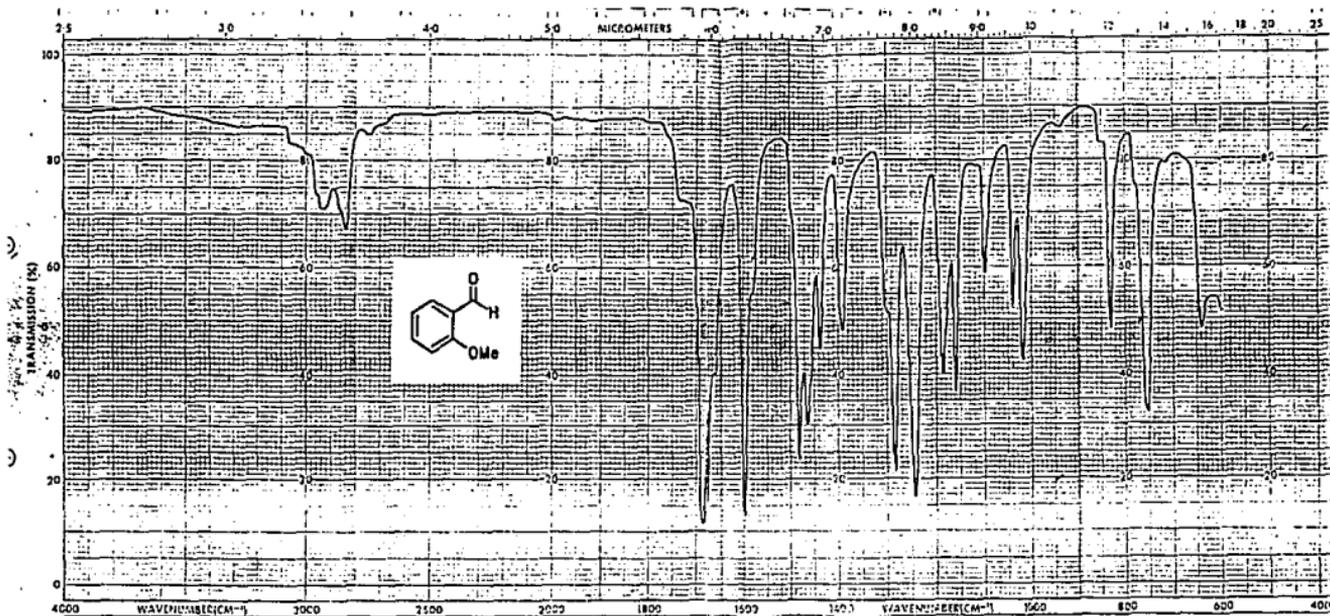
39.9 49.7 59.5 69.3 79.1 88.9 98.7



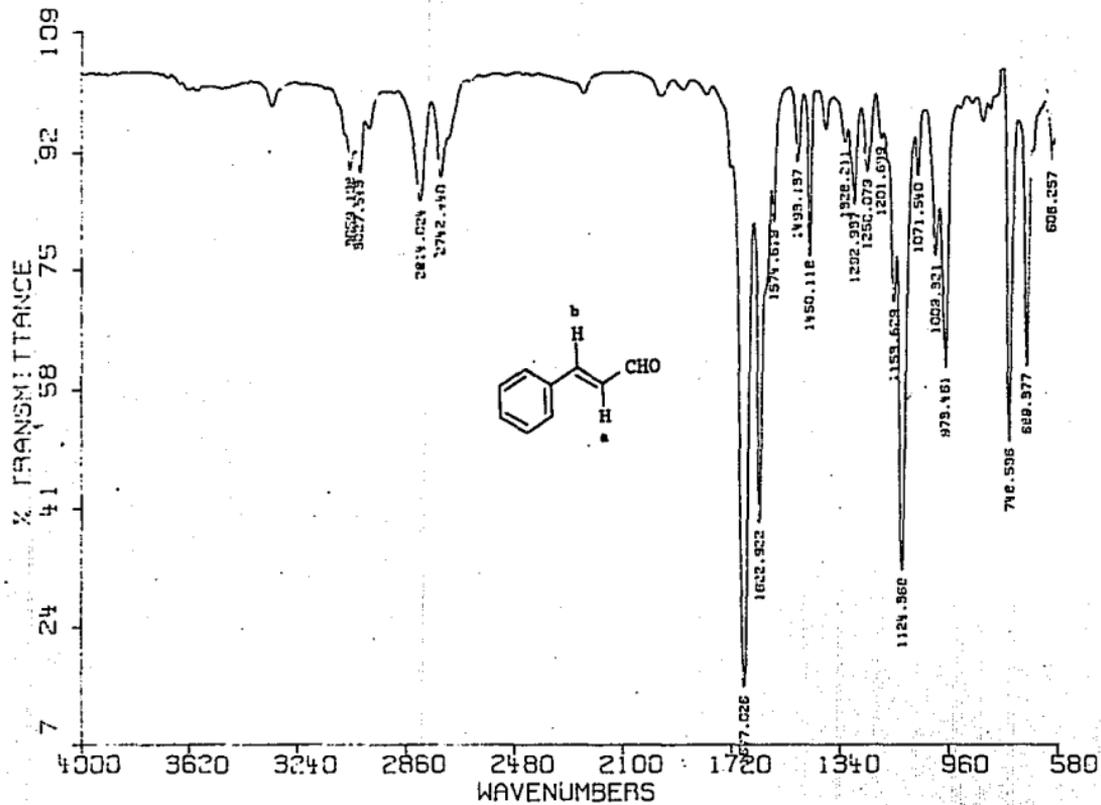
ESPECTRO III



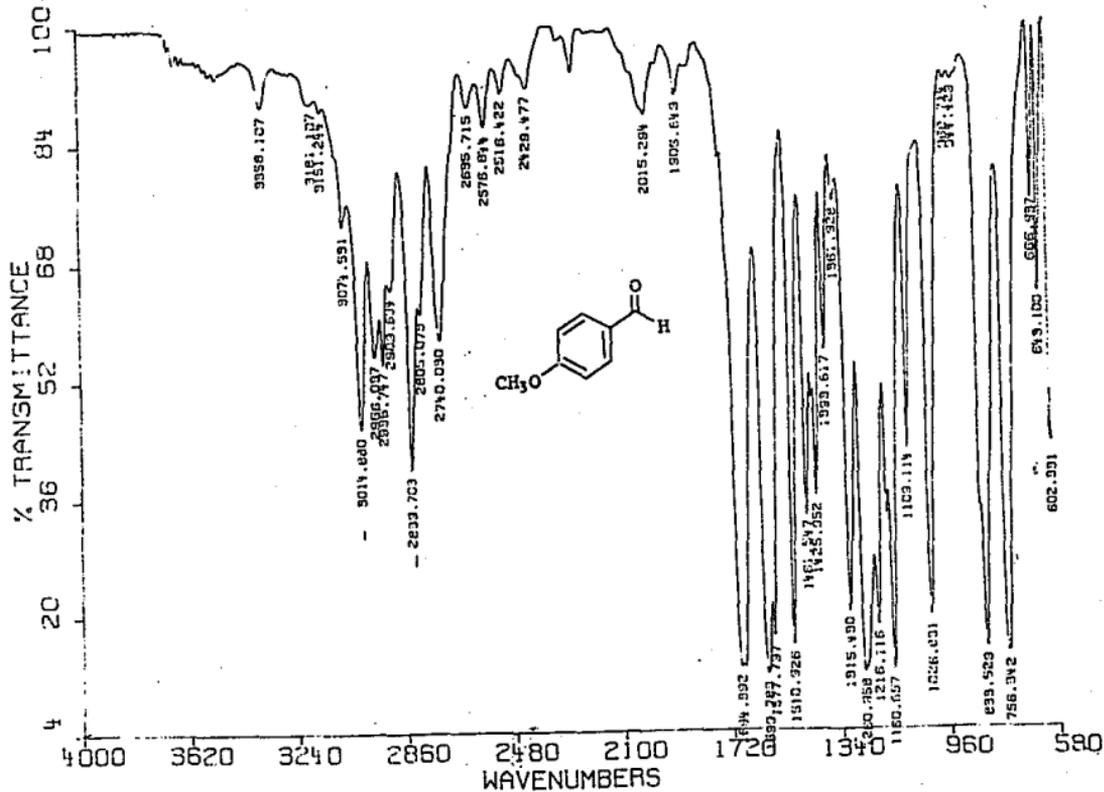
ESPECTRO IV.



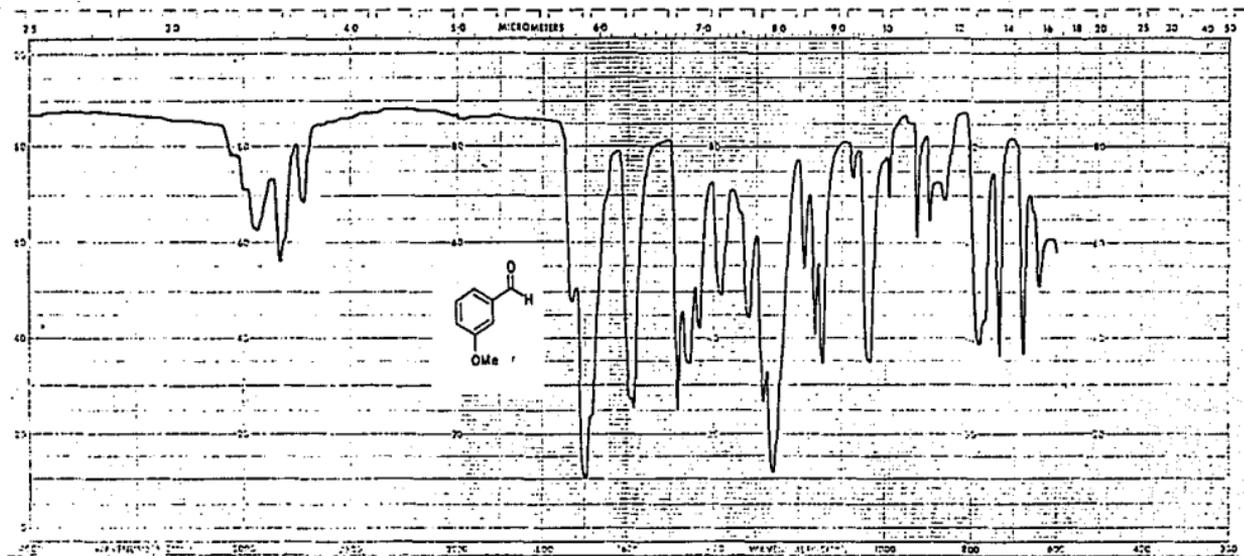
ESPECTRO V



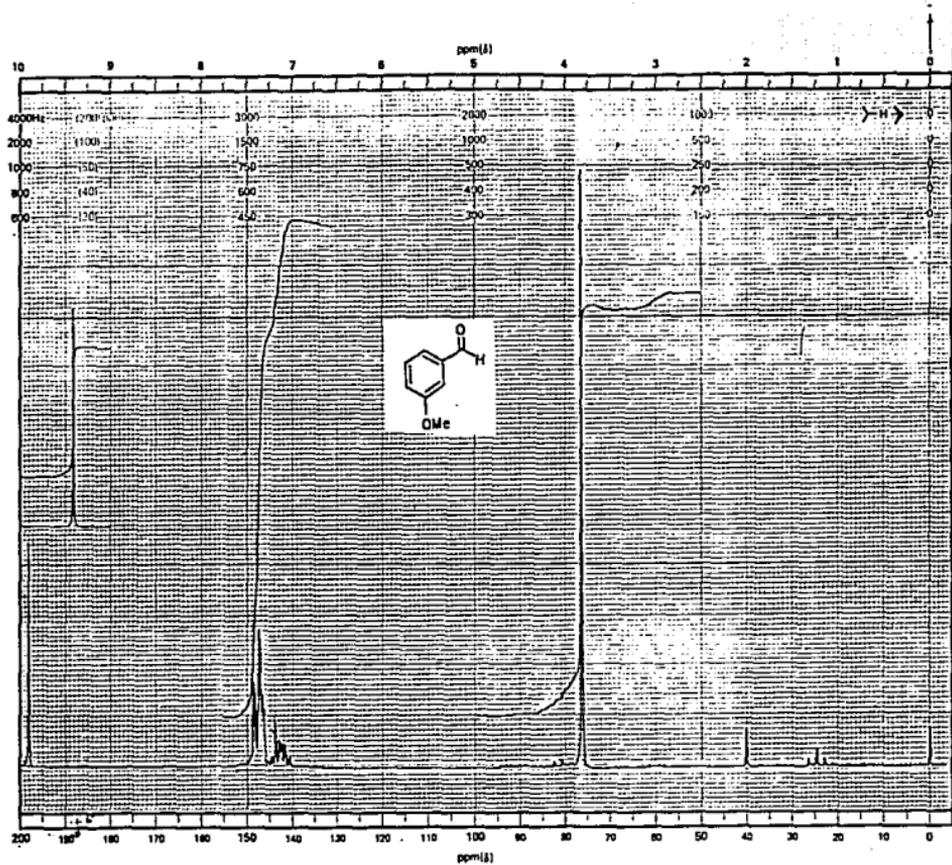
ESPECTRO VI



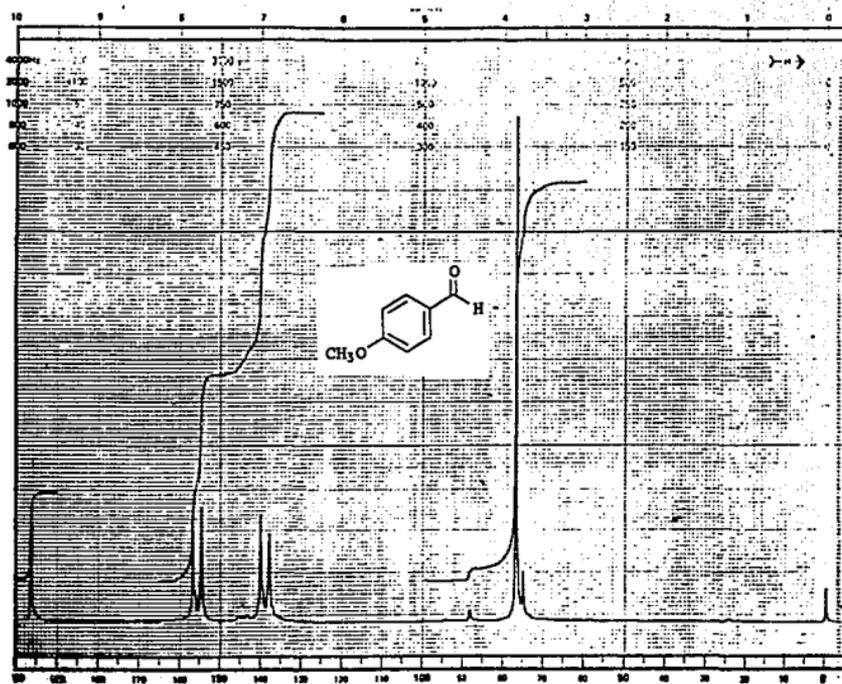
ESPECTRO VII



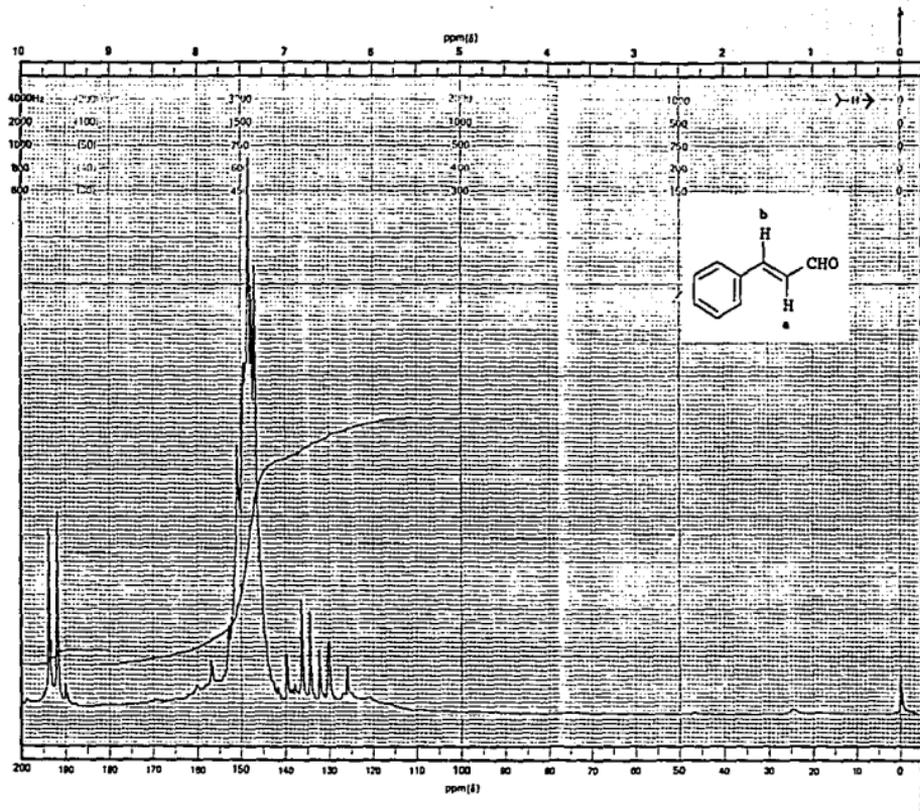
ESPECTRO VIII



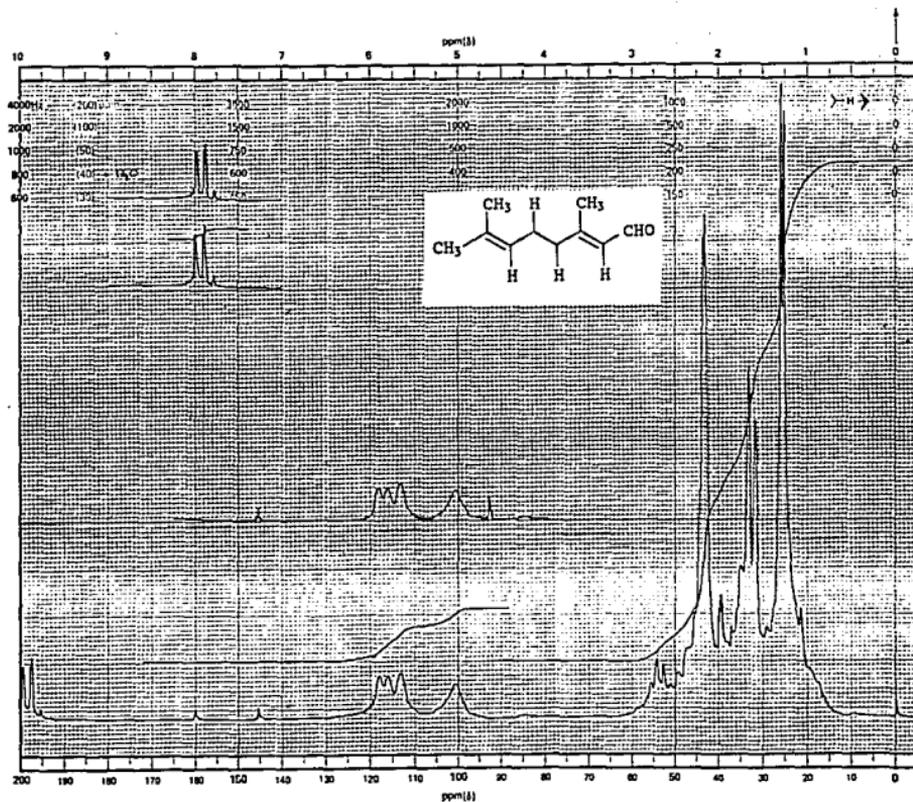
ESPECTRO IX



ESPECTRO X



ESPECTRO XI



ESPECTRO XII