



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN



3830 CM 21231 MY23
NOVIEMBRE 21 1994
DE LA FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

Sinergismo: Ultrasonido-Cu(NO₃)₂ / Bentonita para un
Proceso Desoximativo. Valorización en la Desprotección
de la Oxima de la Fluorenona.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :
Q U I M I C A
P R E S E N T A :
SUSANA GARCIA RODRIGUEZ

DIRECTOR : RENE MIRANDA RUVALCABA

TESIS CON
PALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

EXÁMENES DE INGRESO
EXÁMENES PROFESIONALES



Departamento de
Exámenes Profesionales

DR. JAIME TORRES KELLER
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLÁN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S.-C.

Con base en el artículo 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA:

Sinergismo: Ultrasonido - Cu(NO₃)₂ / Bentonita para un Proceso Desoximativo.

Valorización en la Desprotección de la Oxidma de la Fluorenona.

que presenta la pasante Susana García Rodríguez
con número de cuenta: 8754055-4 para obtener el TÍTULO de:
Química

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Estado de México; a 17 de Febrero de 1994

PRESIDENTE	M. en C. René Miranda Ruvalcaba
VOCAL	M. en C. Adolfo Obaya Valdivia
SECRETARIO	Q. Ana Ma. Velazquez Sánchez
PRIMER SUPLENTE	M. en C. Arturo G. Rodríguez Rómero
SEGUNDO SUPLENTE	M. en C. José Luis Arias Tellez

ESTE TRABAJO DE TESIS SE LLEVO ACABO BAJO LA DIRECCION DEL M. EN C. RENE MIRANDA RUVALCABA EN EL LABORATORIO DE INVESTIGACION L- 122 DE LA SECCION DE QUIMICA ORGANICA DE LA FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN (UNAM).

SE AGRADECE DE MANERA ESPECIAL A LA DGAPA POR EL APOYO PROPORCIONADO EN LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO DE TESIS EN EL PROYECTO DO-104593.

INDICE

INDICE

INTRODUCCION	1
GENERALIDADES	4
PARTE EXPERIMENTAL	33
DISCUSION	48
CONCLUSIONES	54
APENDICE	55
BIBLIOGRAFIA	59

INTRODUCCION

INTRODUCCIÓN

El concepto de reactivos soportados no es nuevo. La hidrogenación catalítica y otro gran número de procesos que se desarrollan en la superficie de un metal o algún otro sólido se pueden clasificar como ejemplo de reactivos soportados. De algunos años a la fecha, se ha tenido una gran difusión en el uso de éstos¹, tal es el caso de algunas reacciones orgánicas para las cuales se han desarrollado numerosas técnicas de reactivos soportados (sustancia presente en una reacción que, sin participar en ella sirve para fijar algún producto o reactivo de la misma, con la facilidad de mejorar el desarrollo del proceso) en diferentes materiales^{1,2} como son: celita, grafito, sílica y alumina entre otros. Algunas ventajas que pueden mencionarse al respecto son la facilidad en su manejo, condiciones experimentales de trabajo sencillas, incrementos favorable en el rendimiento y aumento en la selectividad de la reacción.

También, es conocido que las oximas se han utilizado como grupos enmascarantes de aldehídos y cetonas, en Síntesis Orgánica³. Por tal razón, a la conversión de las oximas a sus correspondientes compuestos carbonílicos se le ha dedicado considerable atención, como lo demuestra el gran número de métodos que se han desarrollado para tal efecto^{4,6}. Muchos de éstos requieren de condiciones drásticas de oxidación o de hidrólisis ácida, además de que involucran procedimientos tediosos y uso de reactivos caros.

Por otro lado, la importancia que actualmente tiene la Sonoquímica, se refleja en el gran número de artículos recientemente publicados⁷⁻¹³, empleándose en Síntesis Orgánica, Química Inorgánica, Organometálica, Química de Polímeros y algunos aspectos de la Catálisis. A su vez la gran gama de equipos de ultrasonido existentes así como su versatilidad y variados intervalos de poder ultrasónico, permiten llevar a cabo diversas transformaciones químicas a un costo moderado;

ésta además tiene como ventaja, que es directa y requiere de aparatos relativamente sencillos.

Como consecuencia de lo anterior, los objetivos principales de esta tesis son:

Se introdujera por primera vez el uso del ultrasonido como fuente energética en un procedimiento desoximativo.

Se dará a conocer el uso del nitrato cúprico soportado en Actisil FF para realizar procesos de desoximación oxidativa.

Se realizara una serie de experimentos que permitan determinar: la cantidad adecuada de reactivo soportado, el tiempo mínimo de reacción y la temperatura más adecuada.

GENERALIDADES

ARCILLAS

Generalmente las arcillas se presentan en el mercado en forma de polvos blancos o ligeramente coloreados de rojo, rosa o amarillo con propiedades tixotrópicas y una considerable plasticidad al contacto con el agua. Adicionalmente tienen propiedades fisicoquímicas interesantes, como: la capacidad de intercambio iónico y la absorción. Así mismo pueden o no ser expandibles con superficies activas que se utilizan como soportes o catalizadores en síntesis orgánica.

Como definición¹⁴ de arcilla se tiene: "Roca sedimentaria de aspecto detrítico compuesta básicamente por silicatos de aluminio hidratado. Presenta diversos colores y al mezclarse con pequeñas cantidades de agua adquiere una naturaleza pastosa."

Para Searle¹⁵ "arcilla" es un material natural de extremada finura, que tiene la composición química de un hidroxialuminosilicato $[Al_2Si_4O_{10}(OH)_2]$ y que, por lo general, está mezclado con una cantidad definida de arena y otros minerales formando un conjunto que se hace plástico cuando se mezcla con una cantidad apropiada de agua.

Según cita de la Enciclopedia de Espasa¹⁶ et al, "Se da el nombre genérico de arcilla a productos naturales complejos constituidos principalmente por silicato aluminico hidratado, por lo general mezclado íntimamente con sílice, óxido férrico, óxido de manganeso, carbonatos de calcio o hierro; y en mezcla con trozos de cuarzo, feldespato y mica, los cuales proceden de la descomposición meteórica de las rocas."

En la composición de las arcillas, predominan los minerales compuestos de silicatos hidratados

de aluminio y en menor proporción los de hierro o manganeso en estados cristalinos o amorfos.

La principal clasificación que se maneja para las arcillas se divide en cuatro grupos cristalinos y un grupo amorfo, destacando por su importancia el grupo de la montmorillonita.

- a) Grupo de la Montmorillonita.
- b) Grupo del Caolín.
- c) Grupo de la Illita.
- d) Grupo de la Attapulgita.
- e) De la Alafona (grupo amorfo).

BENTONITA

El nombre de este tipo de materiales proviene de Fort Benton (Estados Unidos) cuyas arcillas impuras se aplicaron por primera vez en la industria por sus propiedades absorbentes en la purificación de grasas y aceites comestibles. Bentonita, es un término petrográfico usado para designar yacimientos terrosos no consolidados que se componen principalmente de minerales arcillosos montmorilloníticos resultantes de la meteorización de cenizas o tolvas volcánicas debido a los agentes atmosféricos; dicho material tiene una gran capacidad de intercambio iónico misma que es medida en miliequivalentes por gramo o más frecuentemente por cien gramos. La definición¹⁷ actual de bentonita se aplica para todos aquellos suelos que contienen más del 50% de minerales del grupo de la montmorillonita, aún estando presentes otros minerales como la illita, la caolinita, la beidelita y la cristobalita en cantidades que

varían en más del 30 % del total de la roca. Se tienen dos clases de bentonita según sus propiedades físicas y la susceptibilidad a la activación por ácidos:

1) La tipo "Wyoming" que se caracteriza por la capacidad para hincharse espontáneamente en el agua hasta adquirir quince veces más de su volumen que posee en el aire seco. Las posiciones de cambio de base están ocupadas por iones de sodio; esta arcilla es difícil de activar con ácidos y el producto activado tiene un rendimiento relativamente bajo como decolorante.

2) El otro tipo se caracteriza por la rapidez de desleimiento y poco hinchamiento en agua. Las posiciones de cambio de base suelen estar ocupadas por iones de calcio y magnesio. Esta bentonita se activa fácilmente con ácidos para

producir absorbentes muy eficaces. Algunas variedades selectas son absorbentes muy eficaces para el vapor de agua después de su activación térmica.

Los principales yacimientos se encuentran localizados en regiones áridas donde su explotación se realiza principalmente en instalaciones mineras a cielo abierto. México cuenta con yacimientos ricos en bentonita localizados en los estados de Tlaxcala, Puebla y Durango donde una buena parte de su suelo es de ésta arcilla.

En nuestro país y particularmente en nuestra Facultad desde 1981 se ha venido utilizando el Actisil FF, tanto como catalizador de diversos procesos en Síntesis Orgánica así como soporte de reactivos inorgánicos. En la Tabla 1 se muestra un resumen de los trabajos realizados hasta el momento en el campo de la investigación con esta arcilla.

Tabla 1: Reacciones en las que se ha empleado Actisil FF.

SUSTRATO	CONDICIONES	PRODUCTO	REF
Epóxido de productos naturales	Bentonita Benceno	Diol (apertura estereoselectiva)	18
Aldo y Cetoximas	CrO_2Cl_2 /Bentonita CH_2Cl_2	Desoximación Aldehídos y Cetonas	19
Oximas	Bentonita Tolueno 1-17 hrs	Carbonilo o Reordenamiento de Beckman	20
Semicarbazonas	Bentonita, AcOEt 1-24 hrs	Aldehídos y Cetonas	21
4 α -5 β expoxigermacrano	Bentonita/ CH_2Cl_2	Guayano y Pseudoguayano	22
Cetonas	Etanditiol/Bentonita Tolueno 2-5 hrs	Ditiolanos	23
Eteres de Tetrahidropirano	Bentonita/ Me_2CO	Alcoholes	24
Anilinas	Ag_2CO_3 -Bentonita 6 hrs	Azocompuesto	25
Tolueno	Br_2 /Bentonita, CS_2	Benciltoluenos	26
Oxiranos	Bentonita, 70°C , 18 hrs	Apertura solvolítica	27
Dihidropiridinas	MnO_2 /Bentonita Microondas	Piridinas	28
Oxiranos	Me_2CO / Bentonita	Dioxolanos	29
Oximas	Ag_2CO_3 /Bentonita, Benceno	Cetonas	30
Dihidropiridinas	$\text{M}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_n$ /Bentonita a CH_2Cl_2	Piridinas	31
Tolueno	Varios Halogenados, Bentonita	Benciltoluenos	32

MONTMORILLONITA

Las montmorillonitas son minerales que se encuentran en depósitos sedimentarios formados por diagénesis o metamorfismo de muy bajo grado de otros silicatos minerales, contenidos en las rocas de composición ácida o intermedia tales como riolitas, basaltos y tolvas. La transformación de las rocas se lleva a cabo por agentes atmosféricos, por procesos hidrotermales a bajas temperaturas, por la alteración del polvo volcánico en capas estratificadas y por la acción de las aguas circulantes a lo largo de fracturas; en medios acuosos y alcalinos, cuencas cerradas en donde la presencia del silicio es limitada o escasa, dependiendo del medio acuoso, y por consecuencia el catión intercambiable es el que predomina en la estructura. Aunque también las hay de origen artificial.

El medio óptimo para la descomposición por los agentes atmosféricos es aquél en el que se encuentra en concentraciones altas calcio, fierro (III) y especialmente magnesio. Además puede haber presencia de materia orgánica que ejerce una acción reductora.

La composición química de éstos materiales se expresa en óxidos básicos como son: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MgO , CaO , K_2O , TiO_2 . Sin embargo, una descripción más formal es la fórmula estructural en la que se presenta el grado de sustitución catiónica en las capas y la carga electrostática de las mismas.

Una montmorillonita (Fig. 1) se conforma de tres capas, básicamente dos tetraédricas de silicio y una capa octaédrica de aluminio que se encuentra entre las dos de silicio y todas rodeadas de oxígeno donde entre capa y capa de aluminosilicato quedan intercaladas moléculas de

agua. Un cristal, normalmente tienen nueve capas de hidroxialumino silicato tomando en cuenta que algunos iones de aluminio y silicio se reemplazan por iones de calcio y fierro por lo tanto es de esperar que la estructura tenga mayor carga negativa que hace que se comporte como una base conjugada de oxiácidos, esto hace que la capa tetraédica adquiera una carga superficial negativa por lo tanto la superficie de la arcilla puede catalizar reacciones redox.

La importancia de ésta se encuentra en que presenta sitios ácidos de Lewis, ya que cuando el silicio es intercambiado por otros metales la capa tetraédrica queda con sitios de coordinación vacantes los cuales aceptan grupos donadores de electrones. Estos sitios de coordinación sobre la superficie permiten reacciones de catálisis típicas por ácidos de Lewis.

REACTIVOS SOPORTADOS

Antecedentes

En los últimos años se han usado reactivos adsorbidos o intercalados en soportes inorgánicos insolubles para síntesis orgánica. Los soportes inorgánicos usados son celita, sílica, grafito, carbón, arcillas de los tipos girdler KSF, montmorillonita K-10, y Kieselguhr.

Para Somoz³³ et al, soporte químico tiene la siguiente definición, "Sustancia presente en una reacción que, sin participar en ella, sirve para fijar algún producto o reactivo de la misma, con la finalidad de mejorar el desarrollo del proceso".

Ha habido un número importante de avances en los aspectos prácticos de síntesis orgánica en los pasados diez años y dos de ellos representan el uso de catalizadores como base de reacción, un ejemplo es el uso de polímeros cargados con reactivos (soportados), que han sido desarrollados a un nivel medianamente sofisticados.

La efectividad de los reactivos soportados en las reacciones que se discutirán más adelante dependen de la combinación de los siguientes factores:

- Del incremento en la efectividad del área superficial de reacción.

- La presencia de poros, en donde penetra el sustrato y el reactivo.

- La existencia de un sinergismo (por desplazamiento de reacción), resultado de la formación electrofílica y nucleofílica en su proximidad, mientras que simultáneamente se realiza la basicidad de esta última.

Mediante el uso de reactivos soportados se suavizan las condiciones de la reacción, provocando que estas puedan llevarse a cabo de una manera más limpia, más rápida y con mayores rendimientos de reacción. Se consideró la tentativa de conducir las mismas reacciones con reactivos no soportados, encontrándose que con

frecuencia fallan o resultan en una mezcla de productos.

Un aspecto importante de las reacciones con este tipo de reactivos, es que en muchos casos el o los productos que son obtenidos durante la reacción quedan fuertemente adsorbidos en la superficie del soporte o permanecen intercalados en él, por lo tanto, esto provoca que exista muy poca o no haya contaminación de productos de reacción.

El aislamiento de estos productos involucra una simple decantación o filtración para remover el sistema soportado usado, seguido por la evaporación del solvente. Se está investigando la posibilidad de regenerar los reactivos soportados directamente en el sistema a partir de reacciones químicas sencillas. En la tabla 2 se resumen algunas de las principales aplicaciones de que han sido objeto los reactivos soportados, para la síntesis de compuestos orgánicos.

Tabla 2. Reactivos soportados^{1, 62}

SUSTRATO	SOPORTE	PRODUCTO	+RTO %
Alcoholes 2 ^a	Ag ₂ CO ₃ /celita	R-COH, R-CO-R	70-100
Alcoholes Alílicos	CrO ₃ -piridina/celita	Aldehídos	90
Dieno Conjugado/con Dienófilo	SiO ₂	Aducto de Diels-Alder	67-68
Tioacetales	SO ₂ Cl ₂ /SiO ₂ agua	Cetonas	90-100
Bencéno <i>opm</i> Sustituido	SO ₂ Cl ₂ /SiO ₂ solventes*	Coloración Aromática	60-100
Compuestos Aromáticos Cíclicos	O ₃ / SiO ₂	Inserción de un oxígeno	65-95
Aminas Primarias	O ₂ / SiO ₂	Nitrocompuestos	20
Nitrocompuestos	CrO ₂ Cl ₂ /SiO ₂ Al ₂ O ₃	Aldehídos Cetonas	80-98
Bencilisoquinolina	MnO ₂ /SiO ₂	Isosalutaridina	4
B-cetoéster	H ₂ O/ dioxano	Cetonas	70-95
Epóxido	Alcohol, tioles aminas, ácido acético.	Reordenamiento estructural de epóxidos	70-95
RCOR-Aromáticas	NaBH ₄ / Al ₂ O ₃	ROH-Aromáticos	-
Alcoholes 2 ^a	Cl ₃ CCHO/Al ₂ O ₃	Cetonas	60-90
Selenuros	H ₂ O ₂ t-butilo/ Al ₂ O ₃	Olefinas	80-90
Cloruro de bencilo	Ác. hidrazoico /Al ₂ O ₃	Azida de bencilo	68
Ciclo alcanos halogenados	SbCl ₅ -CCl ₄ /grafito C ₂₄ SbCl ₅ /CCl ₄	Cloración selectiva (orto)	18-81
Cetonas	C ₈ K**	Alcoholes	80-98
Nitrilos	C ₈ K	alquilación	40-60
Alcoholes 1 ^a	CrO ₃ /grafito	Aldehídos	52
Ác. carboxílico alcoholes	C ⁻ 24 ⁻ HSO ⁺ 4. H ₂ S O ₄ *	Esterificación	98
Alcoholes 1 ^a	MnO ₂ / carbón	Cetonas	80-85

ver notaciones en el apéndice.

SONOQUIMICA

Se da el nombre de SONOQUIMICA a la parte de la química que comprende el conjunto de métodos y técnicas que tienen como principio fundamental el empleo de ondas de ultrasonido ($f > 16$ kHz) en ciertas transformaciones químicas.

A las ondas de sonido que tienen frecuencias más altas que aquellas que pueden ser percibidas por el oído humano reciben el nombre de ultrasonido. En sonoquímica los límites superiores de frecuencia ultrasónica que usualmente se toman es de 5 MHz para gases y de 500 MHz para líquidos y sólidos.

El campo del ultrasonido, fue iniciado en 1880 con el descubrimiento del efecto piezoeléctrico por Curie y el silbato ultrasónico de Galton en 1893, sin embargo hasta 1917 se tiene la primer aplicación comercial.

Las primeras referencias bibliográficas³⁴⁻³⁵ se reportan en los años 40's, principalmente sobre polímeros, siendo en esta década cuando con el entendimiento de el fenómeno de cavitación junto con los significativos desarrollos hechos en circuitos electrónicos y diseño de transductores, ocurre una expansión rápida en la aplicación del ultrasonido a los procesos químicos. Posteriormente, durante los años 50's se reportan las primeras aplicaciones industriales del ultrasonido.

En los años 60's los baños de limpieza ultrasónica hacen su aparición en los laboratorios químicos y metalúrgicos, por otra parte en la siguiente década las celdas ultrasónicas comenzaron a ser usadas con regularidad en los laboratorios básicos de biología bioquímica.

Después de estas 2 décadas de abandono a la sonoquímica, se presenta un renacimiento debido

principalmente a la disponibilidad de equipo de ultrasonido a nivel de laboratorio en la forma de tanques de limpieza y sonda ultrasónica.

La realización del *1er. Simposio Internacional sobre Sonoquímica*³⁶, en el Congreso Anual de la Real Sociedad de Química en 1986, permite reunir a grupos de investigación compenetrados en el estudio de diferentes aspectos de la sonoquímica, generándose también el interés de un considerable número de académicos e industriales.

La importancia que actualmente tiene la sonoquímica se refleja en el gran número de artículos recientemente publicados, donde se pone de manifiesto el empleo del ultrasonido en la SÍNTESIS ORGÁNICA, química inorgánica, preparación de organometálicos, química de polímeros y algunos aspectos de catálisis.

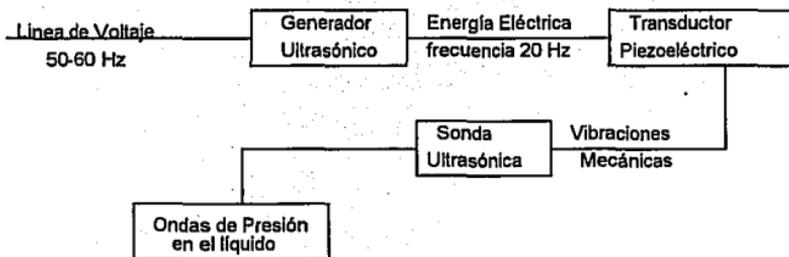
A su vez la gran gama de equipos de ultrasonido existente en el mercado, así como de su versatilidad y variados intervalos de poder ultrasónico de que están dotados, permiten llevar a cabo diversas transformaciones químicas a un costo moderado. La mayoría de los químicos relacionados con la síntesis se interesan por el ultrasonido de poder, que comprende el intervalo de frecuencia 20 - 100 kHz, ya que provee de una forma alterna de energía para la modificación de la reactividad química, la cual es diferente a las normalmente usadas (agitación, temperatura, luz, presión, etc).

Por lo anterior, es evidente que la Sonoquímica es un tópico relevante dentro de la química como lo son la Petroquímica, la Termoquímica y la Química de Alta Presión, con la ventaja de que la metodología es directa debido al requerimiento de aparatos relativamente sencillos.

Actualmente, en la Sonoquímica, la mayoría de las reacciones químicas son llevadas a cabo en fase líquida preferentemente en medio acuoso bajo condiciones homogéneas o heterogéneas.

Todos los sonidos son disturbios ondulares producidos por el movimiento vibratorio de los cuerpos en medios elásticos, al número de vibraciones por segundo se le conoce como frecuencia³⁷. Las ondas de ultrasonido son transmitidas mediante cualquier sustancia sólida, líquida o gaseosa que posea propiedades elásticas. El equipo empleado para este tipo de trabajo corresponde generalmente a una sonda ultrasónica³⁸ en la cual el generador de ultrasonido de poder convierte 50/60 Hz de línea de voltaje a la frecuencia de 20 kHz de energía eléctrica. Esta alta frecuencia eléctrica es transmitida al transductor piezoeléctrico por medio del convertidor, donde es cambiada a vibraciones

mecánicas. Las vibraciones de el convertidor son intensificadas por la sonda creando ondas de presión en el líquido.



ESQUEMA 1.- Principio de la aplicación del ultrasonido.

La "CAVITACION" es el principal fenómeno que se presenta en un líquido que se encuentra bajo la influencia del ultrasonido. Este fenómeno se produce cuando una onda acústica, lo suficientemente larga, durante su medio periodo negativo desarrolla una fuerza de presión capaz de

producir en el líquido que la distancia intermolecular exceda la distancia molecular crítica necesaria para mantener al líquido intacto, por lo que el líquido se rompe en fracciones muy pequeñas creando vacío y produciéndose burbujas de cavitación. Dichas burbujas llenas de gases o vapor son inestables y durante el medio periodo de compresión de la onda colapsan violentamente.

La desaparición de una cavidad de unos pocos micrones en aproximadamente 10^{-6} seg genera altas temperaturas de miles de grados y presiones de cientos de atmósferas puntuales³⁹, las cuales son generalmente consideradas juntamente con el choque de ondas producido como responsables de las consecuencias químicas del colapso.

Al referirse a la energía en Sonoquímica deben tenerse presente 4 aspectos fundamentales:

1) La energía acústica.- es una energía mecánica no cuantificable, la cual puede ser transformada, en parte, en energía química.

2) Efectos de la frecuencia.- el intervalo de frecuencia para producir cavitación en muchos líquidos es de 10^2 - 10^6 Hz, pero de acuerdo con la hipótesis de que la cavitación es responsable de los efectos químicos, cualquier frecuencia capaz de inducirla puede ser químicamente activa.

3) Efectos de la temperatura.- teniendo en cuenta que el disolvente es el medio de transporte de la energía⁴⁰, las altas condiciones energéticas son alcanzadas por un mecanismo que involucra directamente a las propiedades físicas del disolvente, no obstante la variación de

temperatura es compleja⁴¹, pudiendo ser posible en algunos casos hacer más eficiente o acelerar un proceso sonoquímico por disminución de la temperatura o por el uso de un disolvente menos volátil.

4) Efectos del disolvente.- en lugar de contemplar en términos de la basicidad, momentos dipolo, solvatación, etc., que son efectos bien conocidos en los compuestos orgánicos, se debe tener en cuenta la volatilidad y otros parámetros involucrados con la formación y energía de las burbujas como son la viscosidad y la tensión superficial.

En el caso de sistemas heterogéneos líquido-sólido estos representan un dominio importante en Sonoquímica a medida que los efectos son mejor comprendidos. Para el caso de sólidos durante el

colapso de las burbujas de cavitación su forma es grandemente modificada y el líquido golpea violentamente la superficie. El resultado, al final del colapso, es una erosión de la superficie, fenómeno que es conocido desde hace tiempo.

La acción de la cavitación sobre el sólido provoca entonces 2 situaciones:

- 1) El impacto es capaz de remover una pequeña partícula del sólido, el cual debido a su pequeño tamaño y gran área es capaz de reaccionar rápidamente en la fase homogénea. La función de las ondas de sonido es entonces el mezclado de las 2 fases, en otras palabras, transforma un sistema heterogéneo en un pseudo sistema líquido-líquido. Es conocido que los sólidos con baja energía de cohesión son fácilmente dispersados por ondas de ultrasonido.

2) El impacto es incapaz de dispersar el sólido pero limpia su superficie conservándolo reactivo. Esta situación puede encontrarse cuando una superficie reactiva es atenuada por la presencia de compuestos indeseables pasivos o también por un proceso de desorción lento de el producto deseado después de su formación. Las ondas de choque asociadas a la propagación del ultrasonido provocan violentas corrientes del líquido cercana a la superficie sólida, cuyo fenómeno se conoce con el nombre de microcorriente.

Algunos de los usos comerciales que se han dado al ultrasonido, independiente de sus aplicaciones a la química son los que a continuación se indican:

- 1) Para obtener mezclas homogéneas de aleaciones.
- 2) Para fines de limpieza de material.
- 3) En el sonar de embarcaciones aprovechando

poca dispersión debido a su alta frecuencia.

- 4) Para soldar plástico por el calentamiento que producen las frecuencias de 27 a 33/seg.
- 5) En medicina para detectar la velocidad y el flujo de la circulación de la sangre.
- 6) En metalurgia para detectar defectos en el interior de las piezas, método no destructivo.

Dada la importancia adquirida en los últimos años por la Sonoquímica, se cuenta con información muy vasta destacando dos "REVIEWS", uno publicado por Jean-Louis Luche y el otro por John P. Lorimer^{42,43}.

DESOXIMACIÓN OXIDATIVA

Las oximas en general sirven como grupo de protección para aldehídos y cetonas en síntesis orgánica. Por consecuencia la recuperación del sustrato carbonílico ha recibido considerable atención durante los años recientes, esto ha generado un gran número de métodos para la realización de la desprotección correspondiente.

Es así, que en la literatura química se encuentran publicadas una gran variedad de dichos métodos, los cuales se encuentran resumidos en su mayoría en la tabla 3.

Tabla 3 : Métodos comunes para Desoximación Oxidativa.

REACTIVOS ^a	RENDIMIENTO (%)	REFERENCIAS.
NT	72-96	44
$(\phi_3P)_2Pd_2$	52-98	45
HMPA	79-80	46
$Pb(OAc)_4$	46-94	47
$Ce(NO_3)_6(NH_4)_2$	27-88	48
CCP	61-88	49

a: Ver Notaciones en el Apéndice

Tabla 3 (continuación)

Jones	72-82	50
$\phi\text{I}(\text{OAc})_2$	85	51
$\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$	65-84	52
DCP/ <i>t</i> -BuOOH	71-95	53
PCTA	86-98	54
N_2O_4	65-95	55
BPPP	50-90	56
NaOOH	75-95	57
HIO_4	61-95	50
CCP/ H_2O_2	35-85	58
NOCl	68-93	59
$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	13-85	60
CCTEA	56-86	61

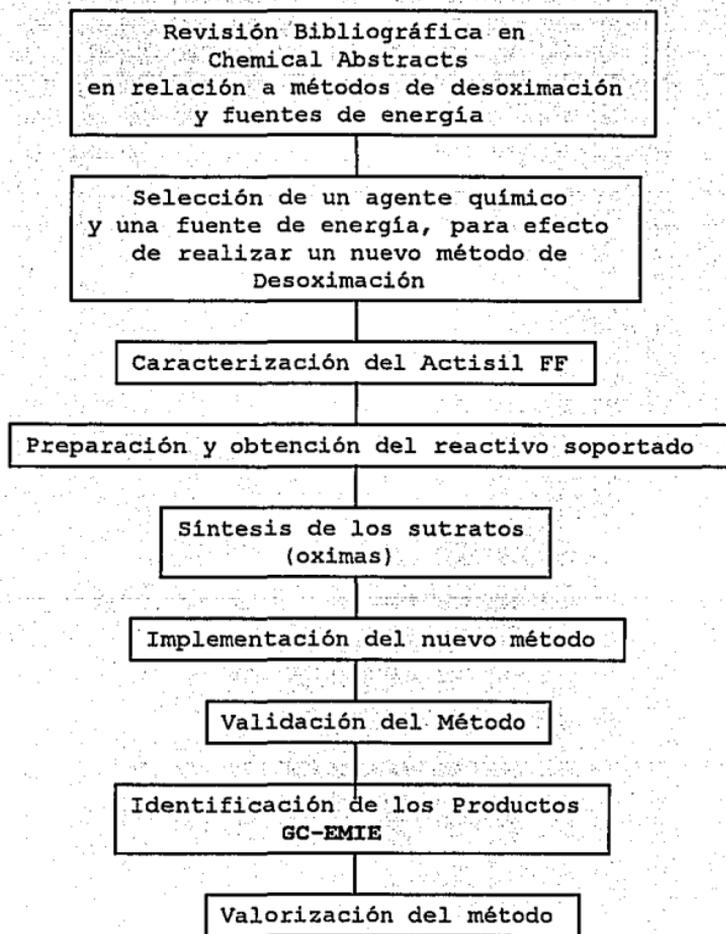
PARTE EXPERIMENTAL

METODOLOGIA

El desarrollo de las reacciones, la presencia de los productos, así como su análisis previo de pureza, fueron determinados por cromatografía en capa fina (ccf), mediante cromatoplasmas de gel de sílice F₂₅₄, utilizando como revelador sulfato cérico al 1% en ácido sulfúrico 2N, luz UV, IODO y/o 2,4-dinitrofenilhidracina. Como eluyente se empleo el sistema de disolventes *n*-hexano/ACOEt en una proporción 8:2.

La identificación final de los productos de reacción se efectuó por Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas y por comparación con muestras auténticas. Para el ensayo cinético y la identificación de los productos se empleo un espectrómetro de Masas SHIMADZU GCMS-QP 2000A, así como un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890A/3396 provisto de una columna de 30 m x 0.53 mm empacada con metilfenilsilicón y un integrador HP 3396A. La fuente de energía se generó mediante un procesador

Ultrasónico de alta intensidad GE 600 (20 kHz)
provisto de una sonda ultrasónica, operado en el
límite máximo de la microescala.



Esquema 2.- Desarrollo Experimental.

Caracterización del Actisil FF.- La bentonita de origen Nacional posee importantes y únicas propiedades que le dan gran valor comercial para la decoloración de aceites, manufactura de catalizadores, soportes para reactivos inorgánicos, moldeo de arenas y muchos otros usos. Dicha arcilla bentonítica es la comercialmente conocida como Tonsil Optimun Extra, actualmente se le expende como Actisil FF, de la cual los estudios de difracción de rayos X revelan la siguiente composición química²⁷: SiO₂, 75.43%; Al₂O₃, 9.33%; MgO, 0.43%; FeO, 1.26%; CaO, 4.04%; K₂O, 0.4%; TiO₂, 0.43%; H₂O a 110 °C, 9.46%. El material fue obtenido de Tonsil Mexicana S. A. de C. V. y tiene un área superficial de 55.30 m²/g, la distancia interlaminar es de 15 Å⁰.

Utilizando el método de la parafina como referencia, se determinaron Difractogramas (fig. 2a y 2b) y termodifractogramas (fig.3), para su caracterización a su vez presenta un volumen de poro de 0.479 cm³/g y una acidez total por

termodesorción de NH_3 de 0.099 meq/g y un tamaño de partícula de 325 mallas. Tiene como componentes importantes cuarzo y cristobalita (*vide supra*). Finalmente, su carácter ácido de Lewis se identifica por Espectrofotometría de Absorción Infrarroja³⁰ mediante el método de la piridina (1540 y 1450 cm^{-1}) fig 4.

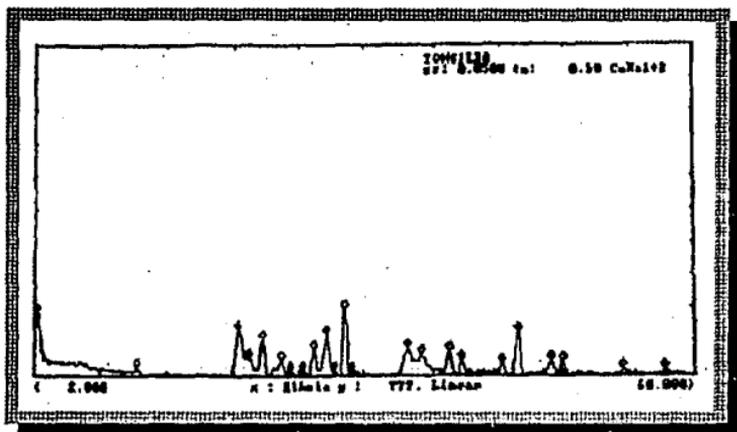


FIGURA 2a.- Difractograma del Actisil FF en el intervalo $2 \leq 2\phi \leq 60$

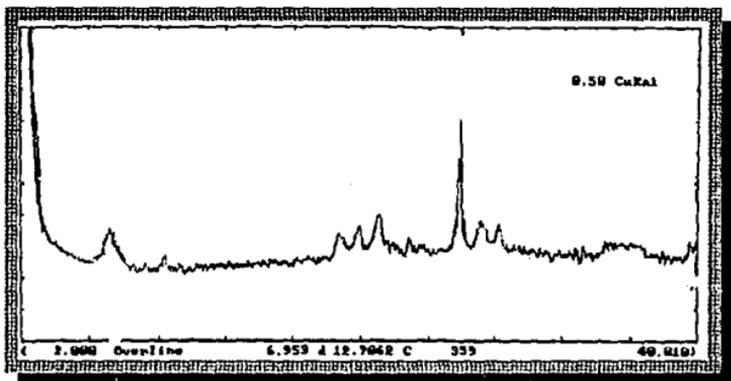


FIGURA 2b.- Difractograma de Rayos X de la arcilla Original (Actisil FF) en el intervalo $2 \leq 2\phi \leq 40$

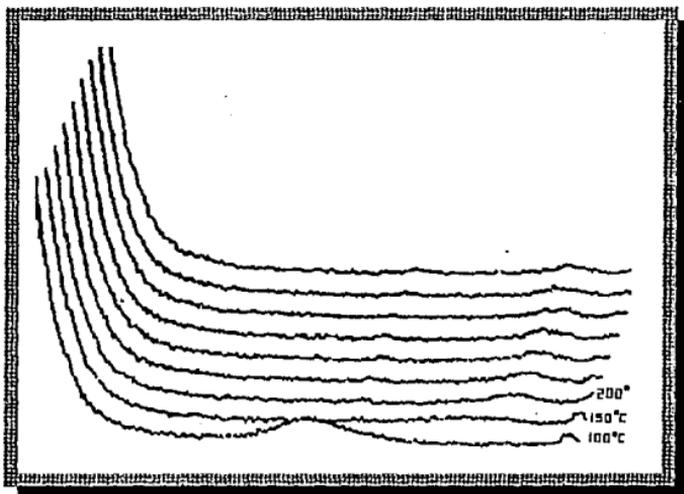


FIGURA 3.- Termodifractogramas del Actisil FF

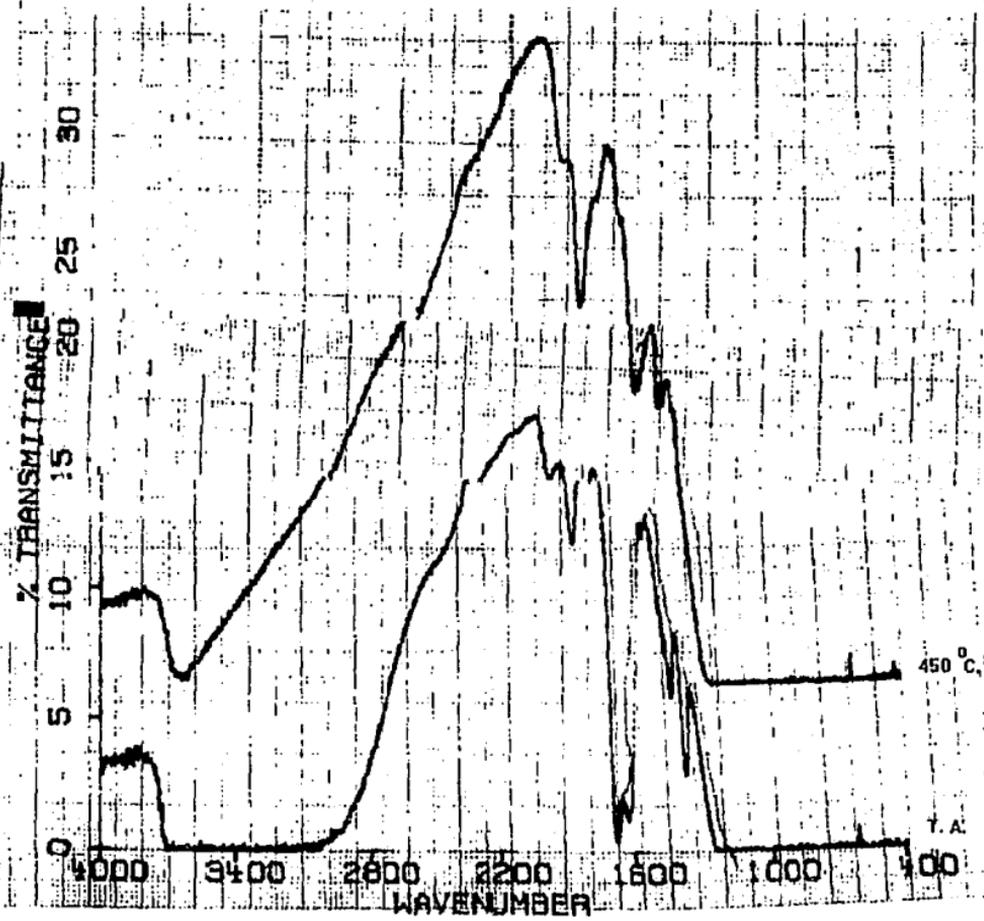


FIGURA 4.- Espectro Infrarrojo del Actici FF

Preparación del Nitrato Cúprico en Bentonita. Se pesan 18 g de $Cu(NO_3)_2$, previamente seco teniendo cuidado que sea de la mayor pureza posible, el reactivo se disuelve en 10 mL de Me_2CO y posteriormente se le agregan 40 mL de *n*-hexano, una vez disuelto se le adicionan 24 g de bentonita, se homogeniza la mezcla por agitación magnética durante 30 min, se evaporan los disolventes a presión reducida en su totalidad; una vez que se tiene la mezcla totalmente seca y homogénea se procede a su respectiva caracterización por difracción de rayos X (Difractogramas 5,6,7,8; en concentraciones de 25%, 50%, 75%, y 100% de $Cu(NO_3)_2$ respectivamente).

Obtención de Oximas.- 0.5 g de clorhidrato de hidroxilamina se disuelven en 3 mL de agua, entonces se añaden 2 mL de disolución de NaOH al 10% y 0.2 g de aldehído o cetona, si el compuesto es insoluble en agua se añaden a la disolución el EtOH necesario para obtener una disolución transparente. Acto seguido, la mezcla se calienta

sobre baño de vapor durante 20 min promedio, transcurrido este periodo, se enfría en un baño de hielo, el producto suele recrystalizarse de EtOH acuoso.

Desoximación Oxidativa, Experimento Típico.-

450 mg de oxima de fluorenona se disuelven en 5 mL de Me₂CO, a esta disolución se adiciona una suspensión de 550 mg del oxidante en 40 mL de n-hexano anhidro. A continuación se inserta al sistema de reacción una sonda ultrasónica para aplicar el ultrasonido (20 kHz) como fuente de energía. Terminada la reacción (ccf), la mezcla de reacción se filtra sobre celita, se evapora el disolvente y el producto se recrystaliza de EtOH acuoso. En la tabla 4 se resumen los resultados obtenidos con los distintos sustratos utilizados.

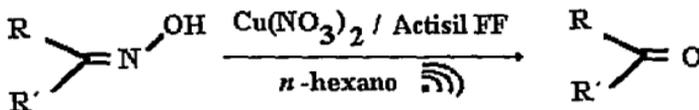


TABLA 4.- Desoximación con el sistema :

Cu(NO₃)₂/ Tonsil/Ultrasonido

Oxima de	Tiempo (min)	Rendimiento ^a (%)
Benzofenona	90	90
Benzoina	90	80
Alcanfor	130	85
Acetofenona	60	85
Ciclohexanona	90	90
Fluorenona	30	97

a : Las transformaciones se realizaron con 550 mg de oxidante y en condiciones de temperatura ambiente.

TABLA 4a.- Picos más importantes de la Espectrometría de Masas de los Productos de Oxidación.

PRODUCTO	M ⁺ (%a.r)	Pb (100 %)
Benzofenona	182 (52)	105
Bencilo	210 (5)	105
Alcanfor	152 (38)	95
Acetofenona	120 (12)	43
Ciclohexanona	98 (62)	42
Fluorenona	180 (100)	180

Dependencia con respecto al oxidante.- 500 mg (25.6 mmol) de la oxima de fluorenona se disuelven en 15 mL de Me_2O ; esta disolución se adiciona a una suspensión de distintas cantidades de oxidante una a la vez; (50, 100, 200, 400, 700 y 800 mg), en 35 mL de *n*-hexano anhidro. Posteriormente se inserta al sistema de reacción una sonda ultrasónica para aplicar el ultrasonido (20 kHz) como fuente energética por 1 Hr. Terminadas éstas, las mezclas la reacción se filtran sobre celita, se les evapora el disolvente y se procede a la determinación del por ciento de transformación (Tabla 5 y Figura 9) mediante la técnica de Cromatografía de Gases.

Dependencia con respecto al tiempo.- 450 mg (20.48 mmol) de la oxima de fluorenona se disuelven en 15 mL de Me_2CO ; esta disolución se adiciona a una suspensión de 550 mg de oxidante en 35 mL de *n*-hexano anhidro. Acto seguido se inserta al sistema de reacción una sonda ultrasónica para

aplicar el ultrasonido como fuente energética. Posteriormente se toman alicuotas de la reacción a tiempos de 10, 20, 30, 40, 50, y 60 min. Finalmente, a cada alicuota se le determina el porcentaje de transformación (Tabla 5 y Figura 10) mediante la técnica de Cromatografía de Gases.

Dependencia con respecto a la temperatura.- siete muestras de 450 mg de la oxima de fluorenona disueltas en 15 mL de Me_2CO ; con 550 mg de oxidante y 35 mL de n-hexano anhidro; se someten cada una por separado a temperaturas de -5, 5, 10, 20, 30, 40 y 50 °C., teniendo como fuente energética al ultrasonido durante 1 Hr. Terminada cada una de estas reacciones las mezclas de estas se filtran sobre celita y se procede a su cuantificación como se indico en el experimento anterior (Tabla 5 y Figura 11).

Tabla 5.- Dependencia en la Desoximación de Fluorenona con respecto al soporte, tiempo y temperatura.

% Transf. Oxi. (mg)		% Transf. t (min)		% Transf. T (°C)	
45.44	50	84.11	10	22.43	-5
58.14	100	97.53	20	50	5
77.62	200	97.72	30	92.87	10
91.79	400	97.72	40	100	20
100	700	100	50	100	30
100	800	100	60	96.60	40
				98.34	50

a) En las figuras 9, 10 y 11 se presentan los gráficos correspondientes con respecto a los resultados de esta tabla.

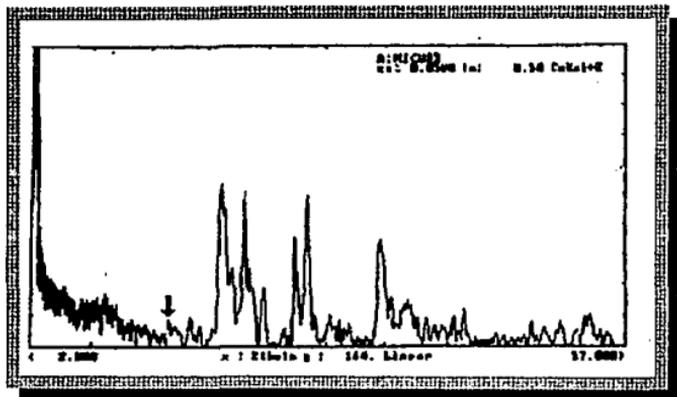


FIGURA 5.- DIFRACTOGRAMA DEL
 Cu(NO₃)₂/ACTISIL FF (25 %)

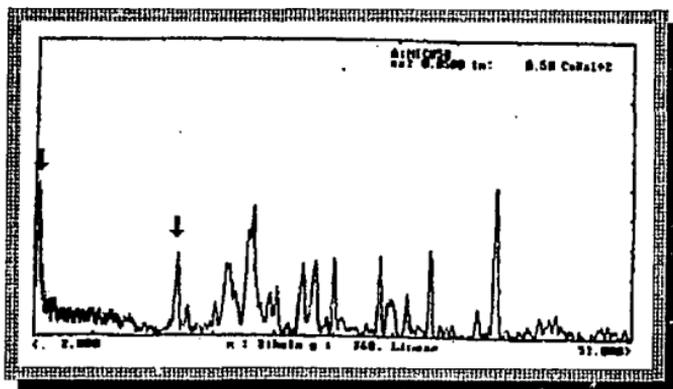


FIGURA 6.- DIFRACTOGRAMA DEL
 Cu(NO₃)₂/ACTISIL FF (50 %)

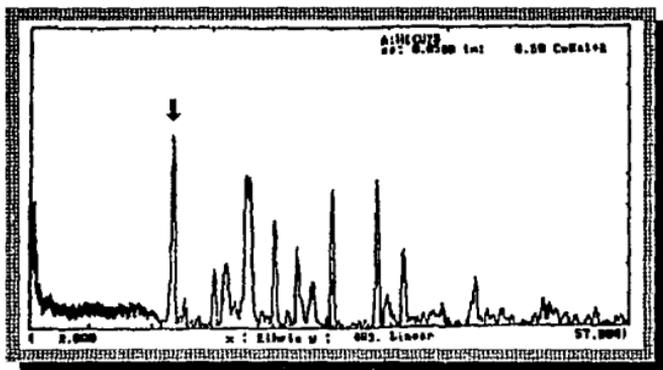


FIGURA 7.- DIFRACTOGRAMA DEL
 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{ACTISIL FF}$ (75 %)

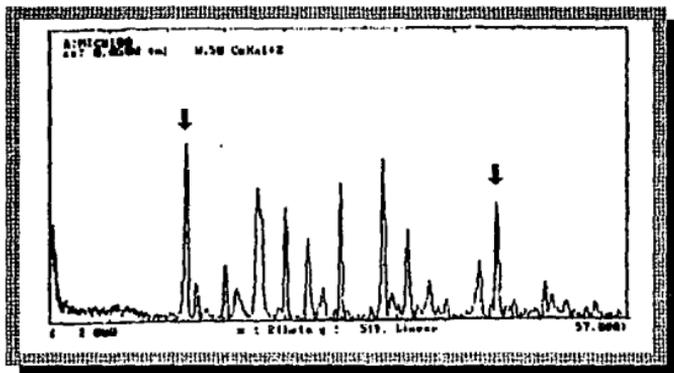
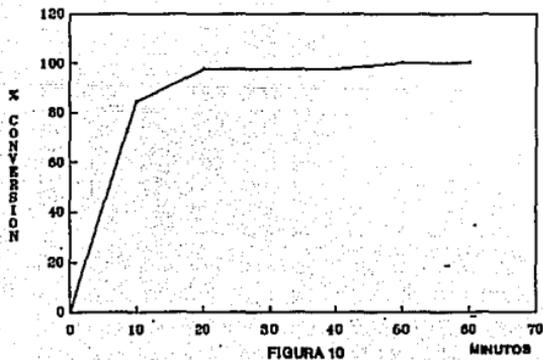
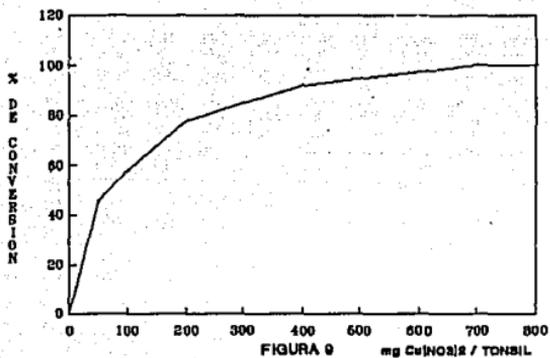


FIGURA 8.- DIFRACTOGRAMA DEL
 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{ACTISIL FF}$ (100 %)



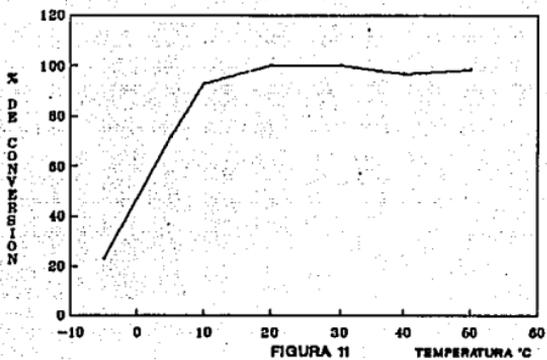


FIGURA 11

TEMPERATURA °C

DISCUSION

DISCUSIÓN

En este trabajo de tesis, se reporta por primera vez, el uso del nitrato cúprico soportado en ACTISIL FF (en procesos desoximativos), utilizando para tal efecto como fuente energética al ultrasonido. En la TABLA 4, se ha resumido la serie de experimentos efectuados para validar el método; éste, resulta ser un buen procedimiento ya que como se observa procede en tiempos relativamente cortos de reacción (30-130 min) en comparación con los reportados en la literatura química⁴⁴⁻⁶¹. Por otro lado en la misma tabla, resaltan los excelentes rendimientos de transformación (80-97 %) en comparación con los correspondientes a los otros métodos resumidos en la TABLA 3 (13-98 %). Así mismo es conveniente mencionar que las condiciones de trabajo son realizadas a temperatura ambiente. Por otro lado la técnica es bastante simple en su totalidad, desde el inicio de la reacción, hasta el aislamiento y purificación de los productos. De

manera particular, cabe resaltar que en la transformación de la oxima de la benzoína, no se obtiene el producto de desprotección (benzoína), sino el producto de oxidación correspondiente (bencilo). Por otro lado, en los experimentos con los diferentes sustratos, los respectivos productos de reacción se identificaron por comparación mediante ccf con muestras auténticas, así como mediante la correlación de sus respectivos espectros de masas (TABLA 4a); en este sentido, destaca de manera particular, para todos los casos, la presencia del respectivo ión molecular, correspondiente al peso molecular de cada uno de los productos de desoximación; (Espectros 1,2,3,4,5 y 6).

Para mayor entendimiento de esta nueva alternativa de desoximación, se evaluó la influencia de ciertos parámetros (concentración de nitrato cúprico en bentonita, tiempo y temperatura) con la oxima de la fluorenona; lo anterior debido a que con ella se obtiene el mejor

rendimiento y una mayor rapidez de reacción (TABLA 4).

En primera instancia se determinó la cantidad más apropiada de oxidante, para 500 mg de oxima de fluorenona (25.6 mmol oxima). Como puede verse en la TABLA 5 y específicamente en la FIGURA 9, esta cantidad de oxidante corresponde para aproximadamente 450 mg, siendo a partir de esa cantidad, que la relación por ciento de transformación-mg de oxidante se hace constante.

Posteriormente, se establecieron el tiempo más adecuado de reacción. Así en la TABLA 5 y su correspondiente gráfico FIGURA 10 se tiene que el máximo de conversión de oxima, es a un tiempo aproximado de 30 min; ya que a partir de éste el por ciento de transformación se hace constante.

Finalmente una vez determinada la influencia de la concentración del oxidante y el tiempo sobre la reacción, se procedió a la determinación del

efecto de la temperatura. Para tal dependencia, se efectuaron experimentos a -5, 5, 10, 20, 30, 40, y 50 °C; los datos obtenidos se tabulan en la FIGURA 11, en dicha correlación se observa que desde aproximadamente los 20 °C se obtiene el máximo del por ciento de transformación y ésta se hace constante con lo cual se deduce que el proceso se manifiesta a temperatura ambiente.

Por otro lado, la caracterización del reactivo soportado [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{Actisil FF}$] se efectuó primordialmente por difracción de Rayos X. Así, en primera instancia, en las FIGURAS 2a y 2b se muestran los difractogramas que corresponden a la arcilla en su forma original, siendo conveniente mencionar que en la FIGURA 2a se presenta un espectro más amplio de la misma ($2 \leq 2\phi \leq 60$). En ella podemos observar un ángulo 2ϕ de aproximadamente 7, pico característico de una montmorillonita, así mismo resaltan picos típicos ($2\phi = 19$ y 23) para formas alotrópicas del SiO_2 ,

cristobalita y cuarzo respectivamente. Es conveniente mencionar que la arcilla muestra inestabilidad por arriba de los 150 °C. Lo cual se puede comprobar mediante los termodifractogramas secuenciales de la FIGURA 3.

Para establecer la concentración más favorable (75%) de oxidante, se efectuaron diversos ensayos con diferentes concentraciones (25, 50, 75 y 100 %) del $Cu(NO_3)_2$, soportado en la arcilla, tomando como 100% el establecido por Laszlo⁶² (18 g de nitrato de cobre en 24 g de bentonita). A cada una de esas concentraciones se les determinó un difractograma, los cuales, se resumen en la FIGURA 12. Como puede verse, conforme se incrementa la cantidad de oxidante, aumenta la abundancia relativa del pico para cuyo valor 2ϕ es de 10.64, asignado al $Cu(NO_3)_2$.

Finalmente, como se puede ver, en cada uno de estos difractogramas, el valor del ángulo 2ϕ ,

típico de una montmorillonita, no sufre desplazamiento alguno con lo cual se argumenta que ésta no ha sido pilareada. Además, después de varios lavados con diferentes disolventes no hay eliminación del reactivo lo cual implica que tampoco se encuentra mezclado, en consecuencia se comprueba que éste está soportado.

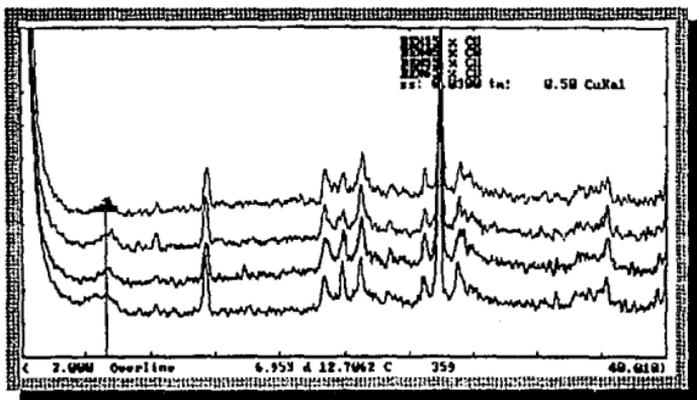


FIGURA 12.- TERMODIFRACTOGRAMAS DEL $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
ACISIL FF

CONCLUSIONES

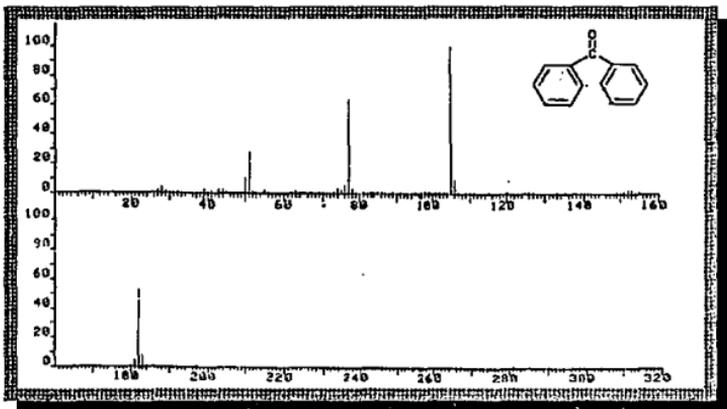
CONCLUSIONES

- 1.- Se presenta por primera vez el uso del ultrasonido como fuente energética en un proceso desoximativo.
- 2.- La alternativa aquí propuesta presenta buenas ventajas para la desprotección de los reactivos utilizados, ya que se puede trabajar a temperatura ambiente, además de que el reactivo soportado es fácil de preparar.
- 3.- Los tiempos y rendimientos obtenidos son altamente comparativos con respecto a los otros métodos reportados en la literatura química.
- 4.- Para un mejor entendimiento del proceso, se determino la influencia de: concentración de $Cu(NO_3)_2$ en bentonita, tiempo y temperatura.
- 5.- La concentración adecuada de oxidante resulto ser de 450 mg.
- 6.- El tiempo mínimo necesario para la oxima de la fluorenona es de aproximadamente de 30 minutos.
- 7.- Del análisis del efecto de la temperatura se deduce que el proceso se manifiesta a temperatura ambiente.

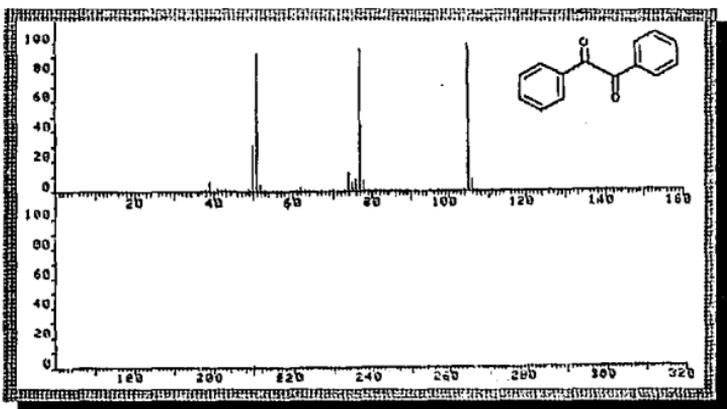
Tabla de Notaciones: Español [Inglés]

NT	[TTN]	Nitrato de Talio
$(\phi_3P)_2Pd_2$	$[(\phi_3P)_2Pd_2]$	bis-(trifenil fosfina de paladio)
HMPTA	[HMPT]	N,N,N,N,N,N-Hexametilfosforamida
$Pb(OAc)_4$	$[Pb(OAc)_4]$	Tetraacetato de plomo
$Ce(NO_3)_6(NH_4)_2$	$[Ce(NO_3)_6(NH_4)_2]$	Nitrato cerico amoniacal
CCP	[PCC]	Clorocromato de piridonio
H_2CrO_4/H_2SO_4	$[H_2CrO_4/H_2SO_4]$	Reactivo de Jones
$\phi I(OAc)_2$	$[\phi I(OAc)_2]$	Diacetato de yodobenceno
$NO_2^+BF_4^-$	$[NO_2^+BF_4^-]$	Tetrafluoroborato de nitronio
DCP/t-BuOOH	[PDC/t-BuOOH]	Dicromato de piridonio/t-butilhidroperóxido
PCTA	[CTAP]	Permanganato de cetiltrimetilamonio
N_2O_4	$[N_2O_4]$	Tetróxido de dinitrógeno
BPPP	[BPSP]	bis-Piridina permanganato de plata
NaOOH	[NaOOH]	Peróxido de hidrógeno alcalino
HIO_4	$[HIO_4]$	Ácido peryódico
CCP/H ₂ O ₂	[PCC/H ₂ O ₂]	Clorocromato de piridonio/peróxido de hidrógeno
NOCl	[ClNO]	Cloruro de nitrosilo
$CH_3CO(CH_2)_2CO_2H$	$[CH_3CO(CH_2)_2CO_2H]$	Ácido levulinico
CCTEA	[TEACC]	Clorocromato de trietilamonio

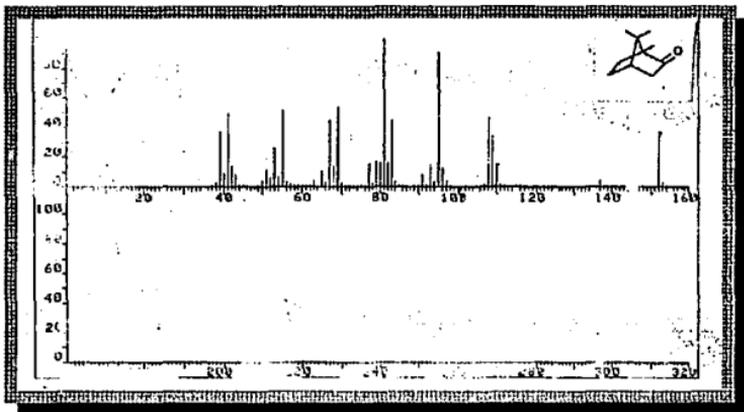
APENDICE



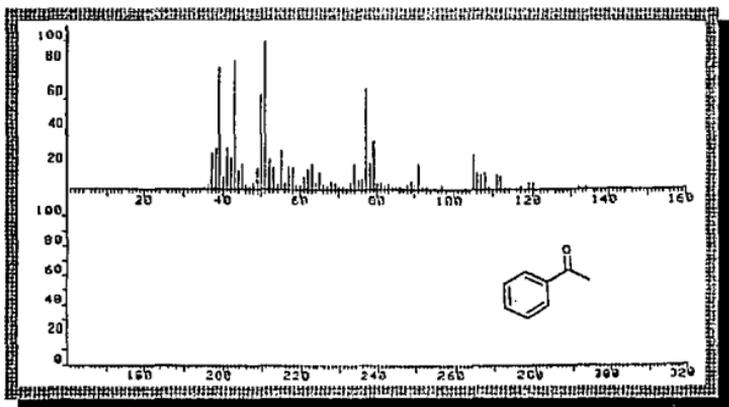
1.- Espectro de Masas de la Benzofenona.



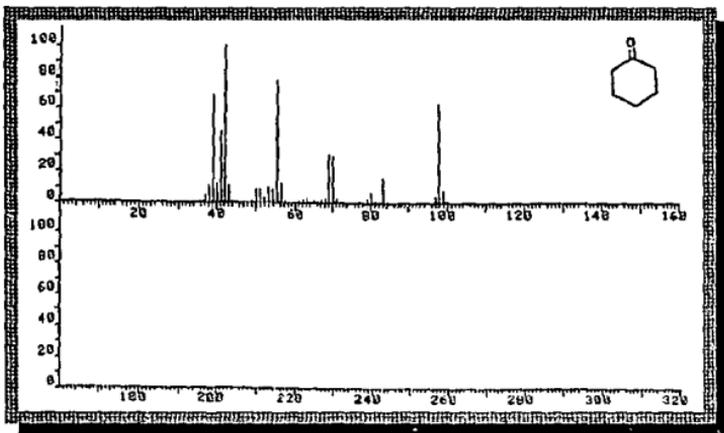
2.- Espectro de Masas del Bencilo



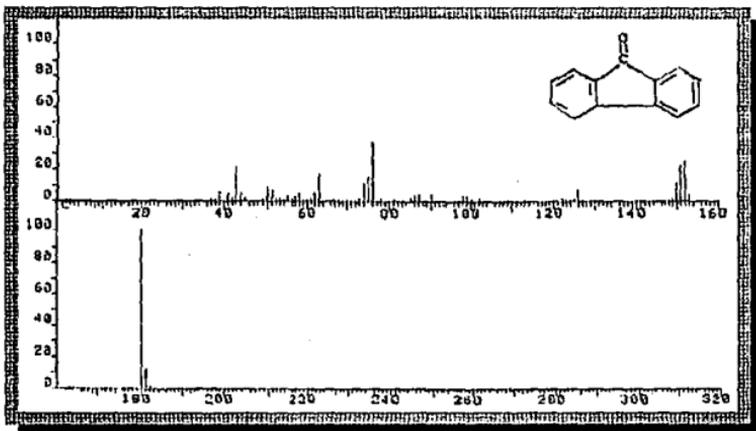
3.- Espectro de Masas del Alcanfor.



4.- Espectro de Masas de la Acetofenona.



5.- Espectro de Masas de la Ciclohexanona.



6.- Espectro de Masas de la Fluorenona.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFÍA.

- 1.- Mckillop A., Young D. W., *Synthesis*, 1979, 481.
- 2.- Cornelius A., Laszlo P., *Synthesis*, 1985, 909.
- 3.- Mckillop A., Hunt J. D., Naylor R. D., Taylor E. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 4918; Rosini G., *J. Org. Chem.*, 1974, 39, 3504; Whitsell M. A., *Synthesis*, 1983, 517.
- 4.- Maloney J. R., Lyle R. E., Saavedra J.E., Lyle G.G., *Synthesis*, 1978, 212.
- 5.- Cornelis A., Laszlo P., *Synthesis*, 1980, 849; Laszlo P., Polla, E., *Synthesis*, 1984, 439.
- 6.- Chidambaran N., Satyanarayana K., and Chandrasekaran S., *Synth. Commun.*, 1989, 19, 1727; y citas incluidas.
- 7.- Luche J.L., *L'Actualité Chimique*, 1982, 21.
- 8.- Boudjouk P., *Nachr., Chem. Tech. Lab.*, 1983, 31, 78.
- 9.- Mason T. J., *Lab. Pract.*, 1984, 13.
- 10.- Mason T. J., *Ultrasonic*, 1986, 24, 245.
- 11.- Suslik K. S., *Modern Synthetic Methods*, 1986, 4.
- 12.- Suslik K. S., *Adv. Organomet. Chem.*, 1986, 25, 73.
- 13.- Bremner, D., *Chem. Br.*, 1986, 22, 633
- 14.- *Nuevo Diccionario Enciclopédico Grijalbo*, Ediciones Grijalbo S.A., Tomo I, España, 1991.
- 15.- Searle A.B., *Refrac. Mat.*; Griffin, Londres, 1924, 4.
- 16.- Espasa J. e hijos, *Enciclopedia Universal Ilustrada Euro-Americana*, 1958, 5, 1294.
- 17.- Wright P.C., *J. Geol. Soc. Aust.*, 1968, 5, 347.
- 18.- Salmón M., Penieres G., Miranda R., Alvares C., *J Heterocycl. Chem.*, 1981, 18, 1475.
- 19.- Salmón M., Angeles E., Miranda R., *Synth. Commun.*, 1986, 16, 1827.
- 20.- Alvarez C., Cano A.C., Rivera V., Márquez C., *Synth. Commun.*, 1987, 17, 279.

- 21.- Cano A.C., Delgado F., Cordoba A., *Synth. Commun.*, 1988, 18, 2051.
- 22.- Ortega A., Maldonado E., *Heterocycles*, 1989, 29, 635.
- 23.- Miranda R., Cervantes H., Joseph-Nathan P., *Synth. Commun.*, 1990, 20, 153.
- 24.- Cruz Almanza, Pérez F.J., *Synth. Commun.*, 1990, 20, 1125.
- 25.- Miranda R., Trejo E., Cano A., *Rev. Latinoamer. Quím.*, 1990, 21, 144.
- 26.- Salmón M., Angeles E., Miranda R., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 17, 1188.
- 27.- Cabrera A., Rosas N., Angeles E., Miranda R., Lozano R., *Gazz. Chim. Ital.*, 1991, 120, 127.
- 28.- Alvarez C., Delgado F., García O., Medina S., Márquez E., *Synth. Commun.*, 1991, 21, 619.
- 29.- Cabrera A., Márquez C., Rosas N., Miranda R., Angeles E., Salmón M., *Rev. Soc. Quím. Méx.*, 1992, 36, 8.
- 30.- Miranda R., Corona H., Aceves M., Domínguez M., Cabrera A., Salmón M., *Synth. Commun.*, 1993, 24, 2093.
- 31.- Miranda R., Gutierrez C., Martínez R., Angeles E., Cervantes R., *The Fourth Chemical Congress of North America, New York, U.S.A., August, 1991*, 96 25.
- 32.- Miranda R., Sanabria R., Delgado F., *Synth. Commun.*, 1994, En Prensa.
- 33.- Somoz., Tucidi., *Salvat Universal Diccionario Enciclopédico*, 19, 8.
- 34.- Weisster A., *J. Chem. Ed.*, 1948, 28.
- 35.- Mark H., *J. Ac. Soc. Am.*, 1945, 16, 183.
- 36.- *The R.S.C. Sonochemistry Symposium, Warwick, UK 1986, Ultrasonics*, 1987, 25.
- 37.- *Enciclopedia barsa*, 1980 Tomo XIV.
- 38.- High Intensity Ultrasonic Processor, Instruction Manual.
- 39.- Margulis M. A., *Russ. Phys. Chem.*, 1976, 50, 1.
- 40.- Burton C. J., *J. Acoust. Soc. Am.*, 1948, 20, 186.

- 41.- Ibisi, Brown M., *J. Acoust. Soc. Am.*, 1967, 41, 568.
- 42.- Jean-Louis L., Cathy E., Einhorn J., *Synthesis*, 1989, 787-813.
- 43.- John P. Lorimer, Timothy J. Mason. *Chem. Soc. Rev.*, 1987, 16, 275.
- 44.- Morris S., Davies V. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 48.
- 45.- Maeda K., Moritani I., *Tet. Lett.*, 1974, 10, 797.
- 46.- Olah G., Vankar Y., *Synth. Commun.*, 1979, 114.
- 47.- Yukawa Y., Sakai M., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1966, 39, 2266.
- 48.- Bird J., Diaper D., *Can. J. Chem.*, 1969, 47, 145.
- 49.- Maloney J., Lyle R., *Synthesis*, 1978, 212.
- 50.- Araújo C., Ferreira A., *J. Chem. Soc. Perkin*, 1974, 2257.
- 51.- Moriarty M., *Synth. Commun.*, 1986, 16, 1247.
- 52.- Olah G., Ho T., *Synth. Commun.*, 1976, 15, 610.
- 53.- Chidambaram, Satyanarayana K., *Synth. Comm.*, 1989, 19, 1727.
- 54.- Vankar Y., Rathore R., *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 3063.
- 55.- Shim S., Kim K., *Tet. Lett.*, 1987, 28, 645.
- 56.- Firouzabadi H., Sardarian A., *Synth. Commun.*, 1983, 13, 863.
- 57.- Ho Tse-Lok, *Synth. Commun.*, 1980, 10, 465.
- 58.- Drabowicz J., *Synth. Commun.*, 1980, 125.
- 59.- Narayanan R., Ramaswamy P., *Chem. & Ind.*, 1977, 454.
- 60.- Depuy C., Ponder B., *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, 81, 4626.
- 61.- Rao C., Radhakrishna A., *Synth. Commun.*, 1983, 808.
- 62.- Laszlo P., *Preparative Chemistry Using Supported Reagents*, Academic Press, N.Y., 1987.