

47
2el.



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**"OBTENCION DE FENILMETANOS CON
EL SISTEMA BROMO/BENTONITA"**

**T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A**

ILEANA ELOISA VALADEZ LOPEZ



MEXICO, D. F.

1997

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

HONORABLE JURADO ASIGNADO.

PRESIDENTE: PROF. MANUEL DE JESUS SALMON SALAZAR.

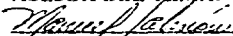
VOCAL: PROF. MARIA CRISTINA ROCK FERNANDEZ.

SECRETARIO: PROF. ARMANDO CABRERA ORTIZ.

1er. SUPLENTE: PROF. JOSE MANUEL MENDEZ STIVALET.

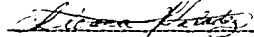
2do. SUPLENTE.: PROF. ALEJANDRINA ACOSTA HUERTA.

ASESOR DEL TEMA:



DR. MANUEL DE JESUS SALMON SALAZAR.

SUSTENTANTE:



ILEANA ELOISA VALADEZ LOPEZ.

DEDICATORIAS.

A la Santísima Trinidad:

Padre, Hijo y Espíritu Santo.

Con toda mi adoración.

Por su " "Unidad en Trinidad" y "Trinidad en Unidad" " .
En fin, por ser " mi Señor, mi Dios y "mi Todo" " : "en
Quien vivo, me muevo y existo".

A mi Santísima Madre:

La Virgen María.

Con la máxima veneración.

Por "su amor, auxilio, compasión y defensa", que siempre
me ha mostrado.

A todos los Santos:

Especialmente a San José y a mis Santos Patronos.

Con veneración.

Por su intercesión y ejemplo.

A todos los Santos Angeles:

Especialmente a los Arcángeles Miguel, Gabriel y Rafael;
a mi Angel Guardian, y a mi Angel de la Orden de Gabriel.

Con veneración

Por su intercesión y auxilio.

A mis amadísimos padres:

David Valadez López y Eloisa López M. de Valadez.

Con todo mi amor, agradecimiento y respeto. Por su inenmensurable amor, bondad, dedicación y paciencia; que siempre me han dado. Por su confianza y esperanza depositadas en mí, que han logrado infundirme la fe y el deseo de ser siempre mejor.

A mi querida hermana:

Beatriz Marisela Valadez López.

Por su apoyo, nobleza y alegría.

A mi querida familia:

Formada por las familias, Zorrilla López (muy especialmente a "Bety", Ileana, mi "tío Carlos" y mi "tía Queca"), Ortiz y Morales Valadez (especialmente a "René" y "Yuyo"), Morón Valadez (especialmente a Manolo Rodríguez y Manolo Morón) y García Esparza especialmente a mi "tía Esperanza").

Por ser UNA sola y verdadera familia con nosotros (la familia Valadez López).

A la "Divina Providencia personificada" en:

Manolo Morón, mi "tía Esperanza" y mi "tía Angélica" ["Queca"](periódicamente).
Ileana, "Pepito" y Raúl (en alguna etapa).

Por ser el apoyo de mis padres, durante mi formación académica y elaboración del presente trabajo.

A mis queridos padrinos:

De Bautismo: Miguel Sayún Acele y María Frias de Sayún.
De Confirmación: Beatriz Maldonado Gotez (finada).
De 1a. comunión: Ileana Zorrilla de Giribet.

Por iniciarme en la fe, y por todo su apoyo dado en distintas épocas de mi vida.

A mi amadísimo novio:

Ing. Gerardo Soto Torres.

Con todo mi amor. Por llenar mi vida de amor y de ilusiones. Por ser mi esperanza y mi aliento. Por creer en mí y en mí y en señarme a creer en mí misma. Por su paciencia y todo su apoyo, especialmente moral.

Con admiración por su "vida centrada en Dios", por su bondad, inteligencia y cultura.

A mis inigualables amigos:

-Pasc. de Act. Guillermo Daniel Cruz Reyes.

A quien le tengo gran admiración por ser un gran ser humano; por su espíritu de lucha, servicio y superación, y por su intuición.

Por su amistad incondicional, y por su apoyo desinteresado en el presente trabajo. Por el apoyo moral y gratos momentos compartidos en su respectivo tiempo.

-César Agustín Peregrino Rodríguez.

Quien me sorprende con su hiperactividad, habilidad e intuición.

Por su apoyo en la captura de esta tesis, por su recomendación en la S.A.A. Por su apoyo en tiempos de depresión y por los gratos momentos compartidos entonces.

-Dr. Renato Lemus Casillas.

Con admiración y reconocimiento a un científico nato y culto, que ha sido brillantísimo tanto como estudiante, como investigador.

Por su amistad, afecto, tiempo, consejos y apoyo académico dados durante mis "primeros pasos" por la Universidad.

-M. en C. Rogelio Soto Ayala.

A quien admiro por sus deseos de superación, inteligencia y buen carácter.

Por su amistad, gratos momentos compartidos y orientaciones durante mis primeros semestres de la licenciatura.

-Ing. Luis Flores Juárez.

Con admiración por su "búsqueda de Dios", su calidez humana, sencillez, simpatía, cultura, deseos de aprender siempre y facilidad innata para transmitir dicho aprendizaje.

Por facilitarme su equipo de cómputo, y por su ayuda en la resolución de problemas de hardware y software.

A mis inolvidables amigas:

Pas. de Psic. Martha Eugenia Macías Arnáiz y Mariana Carrillo Hernández.

Por conocer con ustedes la esencia de la verdadera e interminable amistad. Por todos los momentos inolvidables que pase con cada una de ustedes en su respectivo tiempo.

**A todos mis estimados amigos (as)
y/o compañeros (as):**

Especialmente a: **"Bertita"**; Yanina, Julia P., y Consuelo; Laura C. y "Chole"; **América y Carmen; Katia S. H.**, Julia S., "Magda", Dalia, "Lupe", César V., Alejandro, **Ricardo**, Alonso, "Chuy", "Guille", Luz, Arturo y Coral; Georgina, José Luis S., Silvia, Francisco Javier, Martha V., Margarita, Pedro, Adriana M., Agustín, Juan, Federico y **Adriana R.**; Julieta, Abraham, **David**, Lorraine, Rocío y Katia S. M.; Alfredo, Xochitl y Francisco; Leonel, Luis e Isabel. **"Lolita"** y José Luis C.; Mabel y Mónica; **Eréndira y Laura A.**; Irma, "Elvis" y "Lupita".

Por todos los gratos y difíciles momentos compartidos con ustedes en alguna etapa de mi vida.

**A todos mis queridos amigos(as)
y/o compañeros(as) en Cristo:**

Especialmente a: **Raúl Dávila** y **"Conchita" del Pozo**, "Esthelita" y "Conchita" Obregón.

Por su comprensión al "hablar el mismo idioma"; y por todo su apoyo, sobre todo en tiempos de depresión.

**A todos los que depositaron en mí
su confianza:**

Por su paciencia y por "esperar contra toda esperanza" (al parecer que no culminaría esta etapa).

AGRADECIMIENTOS.

Al Dr. Manuel de Jesús Salmón Salazar: a quien le doy las más grandes gracias por su asesoría, invaluable paciencia y apoyo brindados durante la elaboración de esta tesis.

A mis sinodales: por su apoyo en la agilización de trámites, por su evaluación rápida del presente trabajo y por todas sus orientaciones.

Al Dr. Rene Miranda Ruvalcaba: por sus generosas orientaciones y enseñanzas, que me brindó **desinteresadamente** y siempre en el momento que las necesite.

Al M. en C. Jorge Cárdenas Pérez: por su valiosa ayuda, especialmente en la captura de este trabajo, en la resolución de problemas de software, y por las facilidades prestadas para utilizar su equipo de cómputo.

A Catalina Velez Diaz ("Catita"), Abelardo Cuellar Monroy ("Abe") y Guadalupe Anaya Zurco ("La guerita"): por la gentileza que me mostraron siempre que requerí de los servicios de la Biblioteca y del "Área de Cómputo", y por ser tan serviciales en el trabajo que desempeñan.

Asimismo hago extensivo mi agradecimiento a *todas las autoridades*, y a *toda el personal del Instituto de Química* (incluyendo al de "Vigilancia") por las facilidades prestadas para la realización de este proyecto.

A la *Universidad Nacional Autónoma de México:* por abrirme sus puertas.

A la *Facultad de Química:* por la formación profesional que me brindó.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología: por el apoyo brindado al proyecto de tesis.

Al H. Consejo Técnico de la Facultad de Química: por el permiso de que goce como trabajador académico, para la conclusión de la presente tesis.

Agradezco a la *I.Q. Adela Castillejos Salazar* (a quien admiro **enormemente** por su sencillez, por tener siempre una sonrisa y un cordial saludo para todos, y por su entusiasmo en el trabajo): por su apoyo brindado en los momentos más difíciles.

A la *Q. Adelina Pasos González:* por hacerme un espacio en su equipo de trabajo en tiempos difíciles, y por toda su **gentileza**.

A mis profesores de todos los tiempos, especialmente a:
-La Prof. Sor Concepción Muvol Nuñez por enseñarme "el ABC" de la Química". También quiero hacer extensivo mi agradecimiento al Colegio "Luz del Tepeyac", por ser "mi preludio del Paraíso" al degustar en él la felicidad.

-La Q. Teresita Flores de Labardini (E.N.P. No.5) Por "inducirme" al "Maravilloso Mundo de la Química".

-Los profesores: Q. Héctor Carlos Bolívar Terrazas, I.Q. Susana Flores Almazán, Dra. Ma. Eugenia Costas Bassin, Dr. Alain Quere Thorent, Dr. Federico Gómez Garibay y Dr. Angel Guzmán Sánchez. (Facultad de Química). Por introducirme en el gusto hacia las materias por ustedes impartidas.

En reconocimiento a todos ustedes. Por su excelente labor docente. Por dedicar parte de su vida a tan noble profesión. Y especialmente a los profesores mencionados, por su habilidad para hacer comprensible y atractivo el conocimiento complejo

Agradezco ampliamente a la Sra. *Ma. de Lourdes Valadez L. de Sayón*, la Sra. *Lourdes Beatriz Morales V. de Garibay* y al Sr. *Arturo Garibay Cruzado*, a la Sra. *Angélica López M. viuda de Zorrilla*, y a la Sra. *Elizabeth Victoria Zorrilla López*, por su contribución económica.

Asimismo agradezco profundamente al Arq. *Raúl Davila Juárez* por su valiosa ayuda en la elaboración de los dibujos introductorios a cada capítulo.

Dooy mi más profundo agradecimiento a todas las personas e instituciones que me facilitaron su equipo de cómputo: *Familia Ramírez Piña*, familia *Garibet Zorrilla*, Ing. *Luis Flores Juárez*, M. en C. *Jorge Cárdenas Pérez**, Dr. *Rene Miranda Rivalcaba (F.E.S. Cuatitlán)*, y Dr. *Manuel de Jesús Salmeán Salazar* (Instituto de Química*)*. También agradezco al personal de la Biblioteca, y de los Laboratorios de *Infrarrojo y Rayos-X (del mismo Instituto)*, las facilidades otorgadas siempre que utilice alguna computadora del "Área de Cómputo".

También agradezco enormemente a todas las personas que con gran paciencia me regalaron su tiempo, al asesorarme en el uso de la "paquetería" utilizada para la captura del presente trabajo, y en la elucidación espectroscópica*: *César Agustín Peregrino Rodríguez, Pas de Act. Guillermo Daniel Cruz Reyes*, Ing. *Luis Flores Juárez*, *Miguel Ángel Ramírez de Labra*, M. en C. *Jorge Cárdenas Pérez*, M. en C. *Carlos Damian Zeta* (y por todas sus orientaciones), Q. *Alfredo Velásquez Márquez*, *Pas de Q. Raymundo Garduño Monroy*, M. en C. *Juan Pedro Capilla Temalatzí (U.A.M. Iztapalapa)*, y a *Mireya Soto Torres* por contactarme con él. *Dr. Rene Miranda Rivalcaba**, M. en C. *Federico Jiménez Cruz**, Q. *Luis Enrique López Durán**, y M. en C. *Jorge Cárdenas Pérez**. También agradezco al Q.F.B. *Francisco Pavon Fernández* y al I.Q. *Victor Vargas Chávez* por la "paquetería" facilitada.

Agradezco los apoyos espectroscópicos de el M. en C. *Jorge Cárdenas Pérez* en Resonancia Magnética Nuclear Protónica, y de el I.Q. *Luis Velasco Ibarra* en Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas.

Por último agradezco a la Sra. *Raquel Peregrino Curiel*, por la captura de la bibliografía.

Y en general a todas las personas que de una u otra forma me brindaron su ayuda y su tiempo haciendo posible la realización de este proyecto.

"Afortunadamente la Ciencia no tiene límites de espacio ni de tiempo; pertenece al mundo, no tiene patria ni edad".

"No desistir hasta alcanzar la meta, no importa cuan lejana parezca".

I. Valadez.

**"Tras las tinieblas, la luz.
Tras la lucha, la paz.
Tras la perseverancia, el éxito".**

L. Hahn a B. Juárez

"Los jóvenes se cansan y se fatigan y hasta pueden llegar a caerse. Pero los que esperan en Yavé sentirán que se les renuevan sus fuerzas, y que les crecen alas como de águilas".

Is. 40, 30-31.

" Para mí el mundo es ... estupendo, misterioso, impenetrable. ... No entrega fácilmente sus secretos. Somos hombres y nuestra suerte es aprender y ser arrojados a mundos nuevos, inconcebibles ".

"Don Juan" (indio yaqui; tradición oral).

"El fin de la Ciencia es la búsqueda de la verdad, la cual absolutamente sólo se encuentra en Dios: "Camino, Verdad, y Vida " (cf. Jn. 14,6), Quien le revela la Ciencia al hombre para que también allí lo encuentre".

G. Soto/I. Valadez.

"Tras el umbral de la Ciencia, se encuentra la verdad. Tras el umbral de la verdad, se encuentra a Dios".

G. Soto/I. Valadez..

"Si os mantenéis en Mí ... conoceréis la verdad y la verdad os hará libres".

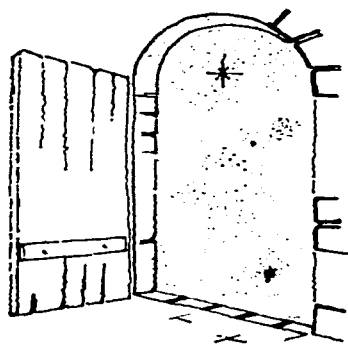
cf. Jn. 8,31-32.

Esta tesis se realizó en el *laboratorio 1-6* del Instituto de Química de la U.N.A.M. bajo la dirección del **Dr. Manuel de Jesús Salmón Salazar**; y con el apoyo económico otorgado por el **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología**, bajo el *Proyecto 1074P-N*.

INDICE.

CONTENIDO.	PAGINAS.
PORTADA.	s/p
JURADO.	i
DEDICATORIAS.	ii-v
AGRADECIMIENTOS.	vi-vii
EPIGRAFES.	viii-ix
ASESORIA Y APOYO ECONOMICO.	x
INDICE.	xi-xii
I. INTRODUCCION.	1-2
II. GENERALIDADES	3-21
1. REACCIONES DE LOS ALQUILBENCENOS A DIFENILMETANOS.	3-11
1.1 REACCIONES DE HALOGENACION DE LOS ALQUILBENCENOS.	3-9
1.1.1 REACCIONES DE HALOGENACION DE ALQUILBENCENOS A LA CADENA LATERAL PARA OBTENER HALOGENUROS DE BENCILO.	4-6
1.1.2 REACCIONES DE HALOGENACION DE ALQUILBENCENOS AL ANILLO AROMATICO PARA OBTENER PRODUCTOS ARILHALOGENADOS	7-9
1.2 REACCIONES DE ALQUILACION DE LOS HALOGENUROS DE BENCILO.	9-11
2. BENTONITA.	11-21
2.1 CARACTERISTICAS Y COMPOSICION DE LA BENTONITA.	11-21
2.2 USOS DE LA BENTONITA MEXICANA.	21

III. PARTE EXPERIMENTAL.	22-25
A) DETERMINACION DE LA PUREZA DE LOS REACTIVOS Y SEGUIMIENTO DE LAS REACCIONES.	22
B) SEPARACION Y CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS.	22
C) TECNICAS DE LAS SINTESIS.	23-25
IV. DISCUSION.	26-36
V. CONCLUSIONES.	37
VI. APENDICE.	38-45
1. TABLA DE REACCIONES.	38-39
2. ESQUEMAS DE LOS MECANISMOS DE REACCION.	40
3. ESPECTROS.	41-45
VII. BIBLIOGRAFIA.	46-50



I INTRODUCCION.

I. INTRODUCCION.

Los *orto* y *para* benciltoluenos (o difenilmetanos) preparados al realizar este trabajo tienen una enorme utilidad industrial como aceites aislantes en aparatos electricos de alto voltaje,¹ y como posibles combustibles para maquinas aéreas de propulsión,² además en forma particular el isómero *orto* tiene gran utilidad como sintón de antraquinonas.³

La obtención de benciltoluenos se ha efectuado principalmente a través de reacciones de tipo "Friedel-Crafts" entre tolueno y halogenuros de bencilo,⁴ por reducción de difenilketonas⁵, o por medio de una reaccion de Grignard entre un halogenuro de ardimagnesio y benzaldehido con una posterior reducción del bencilrol resultante.⁶ Por otro lado, desde hace algún tiempo ha habido un considerable interés en el uso de arcillas naturales tanto como catalizadores así como soportes de reactivos inorgánicos en varios tipos de transformaciones orgánicas que suelen proceder con altos rendimientos, bajo costo y condiciones de reacción muy simples. Ejemplo de este tipo de arcillas es el Tonsil (bentonita de origen nacional) utilizado como catalizador en este trabajo.

Como objetivo principal de esta investigación y como una contribución al estudio sistemático en el extenso campo del uso del Tonsil como catalizador y o como soporte de reactivos orgánicos, en esta ocasión se aprovechó que dicha arcilla posee características ácidas, por lo cual se utilizó como alternativa en la bromación de tolueno así como en algunos de sus homólogos.

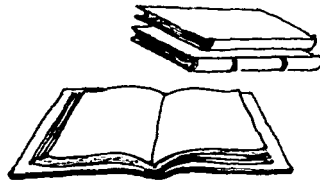
Es así que el sistema bromo-bentonita o la bentonita (en el caso de los halogenuros de bencilo) suspendidos en CS₂ como disolvente, fueron sometidos a reaccionar con el tolueno (a diferentes temperaturas: a reflujo, temperatura ambiente y a 0°C), con α -Clorotolueno, α -Bromotolueno, *p*-Nitrotolueno, *p*-Xileno (a 0°C y temperatura de reflujo) y *p*-Metoxitolueno dando como resultado la obtención de productos de alquilación sobre el anillo aromático, y de bromación tanto sobre el anillo aromático (a bajas temperaturas) como en la posición bencilica (a mayores temperaturas). Siendo los productos de la alquilación precisamente los *orto* y *para* benciltoluenos.

Esta síntesis sencilla de benciltoluenos involucra dos etapas: Una, la formación del halogenuro de bencilo, intermediario, el cual fue aislado y formado necesariamente por vía "radicales libres". Y la otra, la transformación del halogenuro de bencilo a los *orto* y *para* benciltoluenos, implicando necesariamente una alquilación del tipo "Friedel-Crafts", a través de un carbocatión para que tenga lugar una sustitución electrofílica aromática, la cual ocurre con un

efecto director orto-para en una relación 1:2.

Es importante notar que el presente método de bencilación involucra una doble acción catalítica, es decir que dos diferentes tipos de reacción son catalizadas en un sólo sistema. De este modo, la obtención del producto deseado sólo dependerá de la adecuada elección de la temperatura de reacción.

El aspecto más relevante en este trabajo de investigación es la formación de radicales libres y carbocationes para realizar "la inducción a la autocondensación del tolueno catalizada por una tierra bentonítica", ya que en la literatura fue el primer trabajo reportado que involucró una arcilla que indujera radicales libres y particularmente en ausencia de luz.



II GENERALIDADES.

II. GENERALIDADES.

Dado que el presente trabajo trata de la síntesis de difenilmetanos a través de dos reacciones consecutivas: halogenación-alkilación empleando como único catalizador para ambas reacciones la bentonita, este capítulo se dividirá primero en dos partes, una dedicada a las reacciones y otra a la bentonita:

1. REACCIONES DE LOS ALQUILBENCENOS A DIFENILMETANOS.
2. BENTONITA.

1. REACCIONES DE LOS ALQUILBENCENOS A DIFENILMETANOS.

Debido a que, en esta investigación la obtención de difenilmetanos a través de la reacción de tipo "Friedel-Crafts" entre un alquilbenceno y un halogenuro de bencilo requiere un solo sistema catalítico de dos reacciones mientras que en la literatura se encuentran la mayoría de las referencias de esta síntesis tradicional y total de difenilmetanos (si tomamos como punto de partida el alquilbenceno) sólo a través de dos reacciones independientes: una de los alquilbencenos a los halogenuros de bencilo y otra de los halogenuros de bencilo a los difenilmetanos, esta parte se dividirá a su vez en:

- 1.1 REACCIONES DE HALOGENACION DE LOS ALQUILBENCENOS.
- 1.2 REACCIONES DE ALKILACION DE LOS HALOGENUROS DE BENCILO.

Y cuando se encuentra literatura de síntesis de difenilmetanos (o semejantes) en un solo sistema, los reactivos son caros y las técnicas sofisticadas.⁷

1.1 REACCIONES DE HALOGENACION DE LOS ALQUILBENCENOS.

Los arenos o alquilbencenos (hablando en forma más particular) estructuralmente contienen una cadena lateral alquímica y un anillo aromático, es por esto que presentan a los halógenos dos puntos de ataque: la cadena lateral y el núcleo aromático.

Por un lado el areno experimenta la reacción típica a la cadena alquímica: de sustitución por radicales libres, y por otro lado la reacción típica al anillo aromático: la sustitución electrofílica aromática con reactivos iónicos.

Así, la reacción de halogenación a alquilbencenos ha sido determinada por las

condiciones de temperatura, la presencia o ausencia de catalizadores, y la presencia o ausencia de luz.⁸

De este modo, las condiciones pueden ser seleccionadas de manera que se obtengan exclusivamente productos halogenados en la cadena lateral o en el núcleo aromático.⁸

El comportamiento de los alquilbencenos ha sido ampliamente investigado para el caso del tolueno.⁸ Así, en 1981 Tausch⁹ describe las diferencias entre la bromación de tolueno con calor en presencia de luz, y la bromación de tolueno con calor y virutas de hierro.

Posteriormente, Potapov y colaboradores¹⁰ publican en 1984 la cloración de alquilbencenos a 260-430°C con catalizadores como: MoO_3 , Fe_2O_3 , CuO y CuCl_2 soportados sobre Al_2O_3 ; y MoO_3 y MgCl_2 sobre sílica gel, dando para la cloración de tolueno, como producto mayoritario $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ cuando los catalizadores son cloruros, y $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ + CCl_4 cuando son óxidos.

El mismo Potapov, en esta ocasión con Rafikov como colaborador,¹¹ reporta la cloración oxidativa de tolueno con 1 a 2% en peso de $\text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 460-470°C dando PhCH_2Cl como producto mayoritario, acompañado por PhCH_2Cl_2 , Ph , y con 10 a 11% en peso de $\text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 370-380°C dando 2- y 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{Me}$ como productos principales.

Por otro lado Tsujita y col.¹² en 1985 informan sobre sus estudios de fotobromación de tolueno con radiación infrarroja para dar bromuro de bencilo y *p*-bromotolueno, cuya distribución de rendimientos depende de la presión y de la energía involucrada.

Es así que, debido al hecho de que los alquilbencenos presentan dos partes reactivas para la halogenación, esta parte se subdivide en:

1.1.1 REACCIONES DE HALOGENACION DE ALQUILBENCENOS A LA CADENA LATERAL PARA OBTENER HALOGENUROS DE BENCILO.

1.1.2 REACCIONES DE HALOGENACION DE ALQUILBENCENOS AL ANILLO AROMATICO PARA OBTENER PRODUCTOS ARILHALOGENADOS.

1.1.1 REACCIONES DE HALOGENACION DE ALQUILBENCENOS A LA CADENA LATERAL PARA OBTENER HALOGENUROS DE BENCILO.

Una combinación de condiciones favorables como: luz del sol, alta temperatura y ausencia de catalizadores, ha sido el mejor método para introducir átomos de halógeno en la cadena lateral sin que ocurra la sustitución en el núcleo aromático.⁸

La ausencia de catalizadores que promueven la halogenación sobre el núcleo aromático ha sido esencial para introducir el halógeno en la cadena lateral.

Esta sustitución, ha sido promovida por la presencia de azufre o de tricloruro de fósforo,⁸ aún cuando la halogenación puede proceder muy fácilmente en ausencia de estos compuestos.

En el año de 1982 Mitsubishi Gas Chemical Co.¹² patenta la cloración de tolueno a 100°C, a presión elevada y con irradiación con lámpara de mercurio, obteniéndose una mezcla que contiene 48% en mol de PhCH₂Cl y 46% en mol de PhCHCl₂.

Más tarde en 1985 Stetsyuk y col.¹³ reportan la cloración espontánea de tolueno a cloruro de bencilo.

Por otro lado, se presentan los productos obtenidos en la mono-, di- y tribromación del xileno¹⁵ cuya distribución de rendimientos depende de las condiciones de reacción. Así el *o*-xileno con 2 átomos de bromo da un 80% del *w*-monobromoderivado, con 4 átomos da un 75%, y el producto de la dibromación presente en las aguas madres de CHCl₃ da el *ww'*-tribromoderivado. Para el *m*-xileno con 2 átomos de bromo da un 47% del *w*-monobromoderivado, con 4 átomos de bromo un 27% del *w*-dibromoderivado, y a 150°C se obtienen las mismas cantidades de mono-, di- y tribromoderivado. En el caso del *p*-xileno con 2 átomos de bromo da un 46% del *w*-monobromoderivado, con 2 átomos de bromo da casi cantidades iguales de mono-, di- (31%), y tribromoderivado, el hidrocarburo soluble en CHCl₃ da el *ww'*-tribromoderivado, y de 125-150°C da dibromuro de *orto*xilileno.

Debido a la gran cantidad de literatura referente a la halogenación de la cadena lateral, en la tabla I se muestran algunas de estas síntesis destacando los distintos catalizadores utilizados.

TABLE I.
DIFERENTES CATALIZADORES EMPLEADOS EN LA HALOGENACIÓN LA CADENA LATERAL DE UN ALQUILBENCENO.

CATALIZADORES UTILIZADOS.	REFERENCIAS.
Cloración de arenos con R ₂ C ₆ H ₄ Cl	16
Cloración de tolueno con [PhSi(O)Cl ₂ Q] ₄ Sn	17
Cloración de diclorotolueno fotoquímicamente	18
Cloración de tolueno y toluenos sustituidos con <u>cloramina-T en ácido acético acuoso en la presencia de HClO₄</u> dando <u>halogenación en la cadena lateral</u> con tolueno y <i>m</i> -clorotolueno, y halogenación en la cadena lateral y en el núcleo aromático con <i>p</i> -metiltolueno y <i>o</i> -metiltolueno.	19

CATALIZADORES UTILIZADOS.

Cloración de sustratos aromáticos desactivados con Cl_2 bajo condiciones de reacción suaves

Cloración fotoquímica de tolueno

Cloración de tolueno con baja concentración de Cl_2 y alta temperatura.

Cloración fotoquímica de tolueno de 90-110°C con irradiación U.V. entre 3340 y 3650 Å con un poder total de 2400 W

Cloración de tolueno con $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ usando sulfato ácido de tetrabutilamonio o bromuro de tetrabutilamonio como catalizadores de transferencia de fase sólido-líquido

Cloración oxidativa de tolueno con HClO_2 sobre $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de 460-470 °C para dar 63.2% de PhCH_2Cl

Halogenación oxidativa de tolueno con $\text{PhMe-M}(\text{OAc})_2\text{-X}$ ($\text{M}=\text{Cu, Mn, N-Cl, Bi}$) en 50-100% de $\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{H}_5$ dando PhCH_2X y $\text{PhCH}_2\text{O}_2\text{CCF}_3$ como productos mayoritarios, y mezclas de los correspondientes *o*- y *p*- $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{X}$

Halogenación oxidativa de tolueno con nitrato cérico de aneimo en presencia de LiCl ($\text{LiCl}:\text{PhMe}, 1:1$) en $\text{Cl}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ (9:1 ó 1:1) un día a 25°C dando 11% *o*- y *p*- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{Me}$, 9% PhCH_2Cl , 15% BzH , y 42% $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$

Bromación de metilarenos con NBS por irradiación con lámpara de tungsteno dando benzotribromuros

Fotocloración consecutiva y selectiva por influencia de aditivos para obtener (por ejemplo) PhCH_2Cl

Fotocloración de PhMe y xileno en presencia de ureas o tioureas. Para el *p*-xileno con FeCl_3 de 100-130 °C bajo irradiación con lámpara de indio.

Fotocloración de PhMe .

Fotocloración de PhMe en tres reacciones consecutivas, inhibidos los productos por fenol o BHI

Oxidación y cloración fotoelectroquímica de hidrocarburos aromáticos sobre ánodos semiconductoros del tipo $\text{Li}_2\text{O}_2, \text{ZnO}$.

REFERENCIAS.

20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

31

32

33

1.1.2 REACCIONES DE HALOGENACION DE ALQUILBENCENOS AL ANILLO AROMÁTICO PARA OBTENER PRODUCTOS ARILHALOGENADOS.

Con los catalizadores adecuados, notablemente con cloruro férrico, yodo o aluminio-mercurio, ocurre la sustitución en el núcleo aromático únicamente, aún cuando las otras condiciones favorezcan la halogenación en la cadena lateral.⁸

Para la bromación o cloración de los núcleos aromáticos han sido usados distintos acarreadores de halógenos. El primero en emplear catalizadores para este propósito mostró que el yodo y el pentacloruro de antimonio promueven muy eficientemente la formación de clorobencenos por la acción del halógeno sobre el hidrocarburo aromático. Otros catalizadores disponibles son limaduras de fierro o aluminio-mercurio, piridina, y pentacloruro de molibdeno. El método general para preparar un hidrocarburo aromático halogenado consiste en adicionar al hidrocarburo conteniendo el catalizador la cantidad apropiada de bromo, o pasarle cloro hasta alcanzar el incremento de peso deseado. Para la producción de bencenos clorados se recomienda el uso de cloruro de tionilo en presencia de cloruro de aluminio.⁸

De este modo ocurre la *p*-cloración (en dos pasos) de compuestos aromáticos¹⁴ con sustituyentes *o*- *p*- directores, con FeCl_3 en un disolvente de punto de ebullición $\leq 200^\circ\text{C}$ en la primera etapa, cuyo residuo es tratado con Cl_2 en la segunda etapa.

Por otro lado Higuchi y col.¹⁵ en 1984 patentan un método para halogenar monoalquilbencenos con N_2 sobre zeolitas conteniendo K y un catión del grupo IA, IIA, IIIA, IVA, o VA. En el caso de la cloración de tolueno son utilizadas zeolitas conteniendo K_2O y NaO para dar 4- ClC_6H_4 Me, 2- ClC_6H_4 Me, y una pequeña cantidad de PhCl_2Cl .

En el mismo año Commandeur y col.¹⁶ describen un método para la cloración de hidrocarburos aromáticos con ácidos de Lewis y fenotiazinas.

Más adelante en 1985 Smith y col.¹⁷ publican la cloración de compuestos aromáticos PhR (donde R=Me, Et, Me_2CH , Me₂C, MeO, Ph) con Me_3COCl en CCl_4 conteniendo SiO_2 a 25°C , obteniendo de un 70 a un 100% de rendimientos combinados de *o*- y *p*- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{R}$.

Otro tipo de estudios, con bromo y yodo radioactivos sin adicionar acarreadores de halógenos, son reportados por Petzold¹⁸: la radiobromación y radiiodación de compuestos aromáticos con cloramina-T (CAT) y dicloramina-T (DCT).

La formación de hidrocarburos iodosustituídos mediante la reacción del hidrocarburo con

todo elemental no ocurre fácilmente, y si la sustitución es proseguida en algún grado es necesario eliminar el ácido iodhídrico tan pronto como es formado. Con este fin la iodación es realizada en presencia de un agente oxidante tal como ácido iódico, persulfato de sodio, ácido nítrico, u óxido de mercurio. Sin embargo es más conveniente preparar los iodohidrocarburos a través de diazocompuestos si la amina necesaria para la reacción es fácilmente accesible. La iodación de benceno y sus homólogos parece ir muy fácilmente en presencia de persulfato de sodio, obteniéndose por este método rendimientos relativamente altos. Otros métodos para la introducción directa de iodo en el núcleo aromático involucran el uso de iodo y ácido nítrico concentrado; o iodo y ácido sulfúrico, o iodo, azufre y ácido nítrico concentrado moderadamente.*

A causa de la enorme cantidad de bibliografía alusiva a la halogenación al anillo aromático, en la tabla II se presentan algunas de estas referencias resaltando los distintos catalizadores utilizados.

TABLA II.
DIFERENTES CATALIZADORES EMPLEADOS EN LA HALOGENACION AL
NUCLEO AROMATICO DE UN ALQUILBENCENO.

CATALIZADORES UTILIZADOS.	REFERENCIAS.
Cloración de tolueno y <i>o</i> -clorotolueno con Cl ₂ y una <u>zeolita como catalizador.</u>	18
Cloración de tolueno y toluenos sustituidos con <u>cloramina I en acido acético acuoso en presencia de HClO₄</u> , dando halogenación aromática con <i>m</i> -metiltolueno, y halogenación en la cadena lateral y en el núcleo aromático con <i>p</i> -metiltolueno y <i>o</i> -metiltolueno.	19
Cloración de sustratos aromáticos desactivados con Cl ₂ O bajo condiciones de reacción suaves.	20
Halogenación oxidativa de tolueno con PhMe-M(OAc) ₃ -X (M=Co, Mn; X=Cl, Br) en <u>50-100% de CF₃CO₂H</u> dando mezclas de los correspondientes <i>o</i> - y <i>p</i> -MeC ₆ H ₄ X, y PhCH ₂ X y PhCH ₂ O ₂ CCl ₃ .	26
Halogenación oxidativa de tolueno con <u>nitrate cerico de amonio en presencia de LiCl(LiCl-PhMe 1:1) en CF₃CO₂H-H₂O (9:1 o 1:1)</u> un día a 25°C dando 11% <i>o</i> - y <i>p</i> -ClC ₆ H ₄ Me, 9% PhCH ₂ Cl, 15% BzH, y 42% CF ₃ CO ₂ CH ₃ .	27
Cloración de tolueno con <u>ácidos de Lewis y fenoxatinas como cosatalizadores.</u>	39

CATALIZADORES UTILIZADOS.	REFERENCIAS.
Halogenación de alquilbencenos con <u>derivados de fenitiazina.</u>	40
Cloración de hidrocarburos aromáticos con gas Cl_2 en H_2 entre -20 y $+15^{\circ}C$.	41
Cloración de alquilbencenos con $FeCl_3$.	42
Halogenación de benceno y sus derivados en la posición <i>para</i> en presencia de una zeolita conteniendo 0.01-10% en peso de Al_2O_3 .	43
Halogenación de tolueno con Cl_2 en presencia de <u>ácidos de Lewis y halofenolatinas.</u>	44
Cloración de alquilbencenos con <u>ácidos de Lewis como $SbCl_5$ y fenolatinas.</u>	45
Cloración de tolueno en la posición <i>para</i> , con <u>ácidos de Lewis y 2,8-dimetilfenolatina como cocatalizador.</u>	46
Halogenación de benceno y sus derivados con zeolitas de diametro de poro promedio de 5-13 Å"	47
Halogenación de compuestos aromáticos sobre Al_2O_3 en H_2SO_4 de 50-100 $^{\circ}C$.	48
Monocloración de compuestos aromaticos bajo condiciones suaves de reacción por <u>lugosolite de terbutile en la presencia de zeolitas.</u>	49
Cloración de tolueno en presencia de $ClCH_2CO_2H$ y una zeolita tipo L.	50
Cloración de benceno con Cl_2O_2 y Cl_3CO_2H (ver CCl_4) para dar C_6Cl_6 .	51
<i>p</i> -Cloración selectiva de alquilbencenos con Cl_2 en CCl_4 en presencia de <u>silica gel modificada.</u>	52
Cloración de cumeno con una mezcla de un <u>ácido de Lewis ($SbCl_5$) y una fenitiazina, bajo N_2 y agitada a 300° para dar 2- y 4-clorocumeno</u>	53

1.2 REACCIONES DE ALQUILACION DE LOS HALOGENUROS DE BENCILO.

Entre la literatura alusiva a la síntesis tradicional de difenilmetanos a través de la reacción de "Friedel-Crafts" (entre un hidrocarburo aromático y un halogenuro de bencilo), se encuentra el artículo⁵⁴ titulado " Sales de metales de transición soportadas sobre montmorillonita como catalizadores de alquilación de "FriedelCrafts" ", que por ser representativo de dicha literatura resumo enseguida.

En el artículo mencionado anteriormente se habla de que en los últimos años ha habido un considerable crecimiento en el interés hacia la catálisis de reacciones orgánicas por reactivos

inorgánicos soportados sobre materiales inorgánicos con gran superficie de contacto. Este creciente interés es debido a que frecuentemente tales reacciones proceden con mayor selectividad y bajo condiciones de reacción más suaves que sus reacciones análogas homogéneas. Por estas razones Clark y colaboradores⁵⁴ utilizan estos reactivos soportados como catalizadores para reacciones de alquilación de tipo "Friedel-Crafts" ya que con los reactivos fuertemente ácidos empleados normalmente en estas reacciones se presentan polialquilaciones y rearrreglos generalmente difíciles de evitar.

Es así que Clark *et al* utilizan primeramente la arcilla montmorillonita K_{10} , para catalizar lentamente la reacción entre benceno y cloruro de bencilo a temperatura ambiente para formar difenilmetanos (los siguientes productos mayoritarios son los dibencilbencenos)

Cuando el cloruro de zinc y el cloruro de níquel son soportados sobre la montmorillonita K_{10} el aumento en la actividad y la selectividad de la alquilación de tipo "Friedel-Crafts" es drástico. Mas resultados obtenidos en otras sales metálicas soportadas son mostrados en la tabla I del artículo de Clark.⁵⁴

La notable actividad catalítica del reactivo de zinc soportado comparada con la del cloruro de zinc no soportado está en marcado contraste, a pesar de que el cloruro de zinc generalmente es considerado como uno de los más débiles catalizadores de tipo "Friedel-Crafts". Así por ejemplo usando cloruro de zinc se requiere comúnmente de elevadas temperaturas y presión, y también la adición de un cocatalizador como HCl. En cambio ácidos de Lewis usualmente poderosos, como el $AlCl_3$, son menos efectivos como reactivos soportados que el $ZnCl_2$.

Por otro lado la actividad de la arcilla soporte de reactivos de tipo "Friedel-Crafts" reportados por Clark⁵⁴ es altamente dependiente de la cantidad de reactivo soportado (carga) y de la temperatura de activación (de la arcilla). Una grafica ilustrativa de la dependencia de estos parámetros es mostrada en la figura 1 del artículo citado⁵⁴. También se observa que existe una dependencia del anión por los reactivos soportados. En el caso de la reacción entre el benceno y el cloruro de bencilo con sales de Zn^{II} sobre K_{10} , el siguiente orden de actividad es encontrado $Cl^- \gg PO_4^{3-} > Br^- > NO_3^- > SO_4^{2-} > AcO^- > F^-$.

Clark y col.⁵⁴ han empleado exitosamente los catalizadores más activos antes mencionados en una gran variedad de reacciones de alquilación de tipo "Friedel-Crafts".

Otros agentes de alquilación diferentes a los halogenuros han sido probados también por

Clarek *et al.*, entre tales agentes de alquilación se encuentran el alcohol bencílico y el *p*-formaldehído.

Por último, los investigadores antes mencionados, concluyen que esos nuevos reactivos soportados representan un importante avance en el desarrollo de los catalizadores ácidos sólidos, que la alta reactividad y selectividad de tales catalizadores, además de su fácil uso y recuperación, y sus mínimos problemas ambientales y de merma, los hacen alternativas atractivas comparados con los reactivos ácidos homogéneos.

Comparando las aportaciones del artículo⁴¹ aquí resumido con las de la presente tesis se pueden encontrar las siguientes diferencias:

- 1) Ellos usan la arcilla exclusivamente como soporte de los reactivos que funcionan como catalizadores, pero no como catalizadores *per se*.
- 2) Sólo utilizan la arcilla como ácido de Lewis y no como promotor de radicales libres.

Debido a estas diferencias básicas nosotros podemos decir que tenemos las siguientes ventajas:

- 1) Por el lado de los reactivos, mientras que ellos necesitan para sintetizar los difenilmetanos, partir del hidrocarburo aromático más el halogenuro de bencilo ya previamente sintetizado, nosotros lo producimos *in situ* partiendo solamente del alquilbenceno.
- 2) Este último hecho a su vez se traduce en otra ventaja, considerando la síntesis total de difenilmetanos partiendo desde el alquilbenceno (como generador del halogenuro de bencilo), en tanto que ellos utilizarían dos reacciones por separado con dos sistemas catalíticos diferentes, nosotros efectuamos las dos reacciones (las cuales se dan consecutivamente) con un solo sistema catalítico.
- 3) Además por el lado de los sistemas catalíticos, ellos necesitan la arcilla (soporte) más las sales de los metales de transición (que generalmente son caros), mientras que nosotros usamos directamente la arcilla como catalizador.

2. BENTONITA.

Dada la extensa literatura referente al catalizador empleado, la bentonita, nos enfocaremos sólo en dos puntos: el primero alusivo a sus propiedades físicas y químicas, y el otro a los usos de la misma.

2.1 CARACTERÍSTICAS Y COMPOSICIÓN DE LA BENTONITA.

2.2 USOS DE LA BENTONITA MEXICANA.

2.1 CARACTERISTICAS Y COMPOSICION DE LA BENTONITA.

El término *bentonita* (*taylorita*, *tierra de Fuller* o *tonsil*) fue usado primero por Knight^{55,56} para denominar una arcilla mineral plastica, altamente coloidal, expandible en presencia de H₂O con formación de geles tixotrópicos, encontrada cerca del Fuerte Benton en Wyoming (E.U.A.), descubierta también en abril de 1905 en la proximidad de Alta Baviera en Moosburg (Alemania) ya que los análisis químicos de esta arcilla coinciden con los de la arcilla encontrada en E.U.

La bentonita varía en color⁵⁷ yendo desde el blanco al amarillo, verde, azul, gris y hasta el negro, siendo más abundante la de color amarillo o amarillo-verdoso con apariencia enegerada

Comercialmente la bentonita tiene un gran valor debido a que presenta importantes y únicas propiedades para la decoloración de aceites, manufactura de catalizadores, moldeo de arenas y muchos otros usos. Las propiedades individuales de las diferentes bentonitas varían notablemente y no todas tienen los mismos usos comerciales, de forma tal que algunas de ellas suelen tener usos muy específicos, así las bentonitas como montmorillonita baja en hierro son requeridas para la manufactura de catalizadores mientras que las que contienen calcio y/o magnesio como cationes intercambiables⁵⁷ son utilizadas usualmente como decolorantes.

Examinadas al microscopio las arcillas muestran una estructura primaria organizada en forma de hojas empaquetadas unas sobre otras. Entre las hojas, generalmente se encuentran insertadas moléculas de agua, las cuales les confieren una gran movilidad lateral a estas capas, adquiriendo de esta manera las arcillas su gran plasticidad.

La estructura secundaria (es decir la composición química de la arcilla) es: sílice, alumina y agua con cantidades apreciables de hierro, alcalis y tierras alcalinas frecuentemente.

La estructura terciaria es el arreglo en el espacio de los componentes químicos en tercera dimensión.

Generalmente el término *arcilla* se aplica para un material natural, terroso de grano fino que desarrolla plasticidad cuando se mezcla con agua y que endurece al tratarlo térmicamente.

Basados en estudios hechos a un gran número de arcillas formadas por alteración volcánica, Ross y colaboradores⁵⁸ redefinieron el término bentonita delimitándolo para arcillas producidas por alteración de cenizas volcánicas *in situ* de acuerdo con el concepto de Hewett.⁵⁹

Se sabe que para que la bentonita sea formada⁵⁷ es necesario que la ceniza volcánica a la

presión de las capas terrestres entre en contacto con agua. De manera que este tratamiento determina la composición de la bentonita⁶⁰. La composición de la ceniza volcánica es también un factor importante en la formación de la bentonita, es así que debe tener un moderado contenido de óxido de magnesio.

La definición más aceptada en la actualidad para la bentonita es la proporcionada por Wright,⁶¹ la cual se aplica para todo suelo que contenga más del 50% de minerales del grupo de las montmorillonitas, estando presentes otros minerales como la illita y la caolinita. Algunas bentonitas son sustancialmente montmorillonita, y hay otras en que predomina altamente la caolinita siendo conocidas como pseudobentonitas.⁶² La cristobalita⁶³ (arcilla no mineral) está frecuentemente presente en cantidades que varían en más del 30% del total de la roca.⁶⁴

De acuerdo con los estudios de Ross y col⁶⁵ se puede observar que la composición y cantidad de montmorillonita varía enormemente en las diferentes bentonitas. Esta variación puede ser en la estructura de la montmorillonita o en el tipo de cationes intercambiados que posea. De este modo se han descrito bentonitas con calcio en gran abundancia mientras que se han encontrado pocos casos en que posean sodio como ion predominante, tal es el caso de la bentonita de Wyoming. De manera similar se han descrito pocos casos de bentonitas que posean hidrógeno o potasio como ion predominante.⁶⁷ El magnesio está presente escasamente como ion intercambiable.

El exceso de tierras alcalinas y alcalis es probablemente debido a que éstas son llevadas en disolución por el agua que entra en contacto con la ceniza volcánica. La presencia de cationes intercambiables es una consecuencia de la composición original del agua, y los alcalis y tierras raras de la ceniza que se disuelven en ella.⁶⁷

El término *montmorillonita* es usado para definir minerales arcillosos con estructura expansiva, además de ser el nombre de un mineral específico⁶⁷ de Montmorillone, Francia (de donde se origina el nombre), conocido desde 1874. Para evitar confusiones en el nombramiento de este grupo de minerales y el mineral específico, MacEwan⁶⁶ sugiere el término *montmorillonoides* para nombrar al grupo de minerales, y de igual manera Correns⁶⁷ sugiere el término *montmorin* para nombrar a este mismo grupo.

La estructura secundaria para las montmorillonitas en general es: $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O \cdot x(H_2O)$. Donde los cationes de aluminio (III) están enlazados en arreglo octaédrico a seis aniones oxígeno, mientras que los cationes de silicio (IV) están unidos en forma tetrahédrica a cuatro aniones oxígeno. La repetición bidimensional de las unidades forma

una lámina a la que llamaremos "capa octahédrica" en el caso de las unidades de AlO_6 , y "capa tetrahédrica" en el caso de las unidades de SiO_4 (silicatos).

Específicamente la montmorillonita es un hidroxialumino-silicato⁶⁸⁻⁷⁰ ($Al_2Si_4(OH)_2$) de varias capas tetrahédricas de silicio rodeadas de oxígeno y una capa de aluminio octahédrica también rodeada de oxígeno. Entre cada capa de aluminosilicato suelen quedar moléculas de agua intercaladas. Un cristal normalmente contiene nueve capas de hidroxialumino-silicato (figura No. 1).

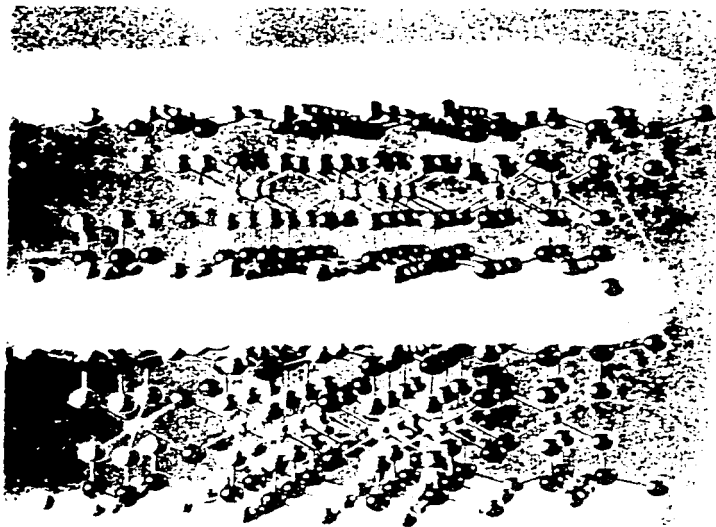


FIGURA No 1-A. ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA MONTMORILLONITA.

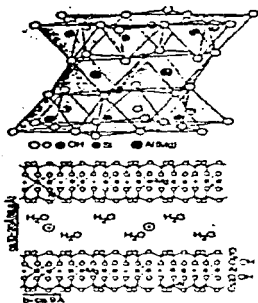


FIGURA No. 1-B. ESTRUCTURAS 3a Y 1a DE LA MONTMORILLONITA.

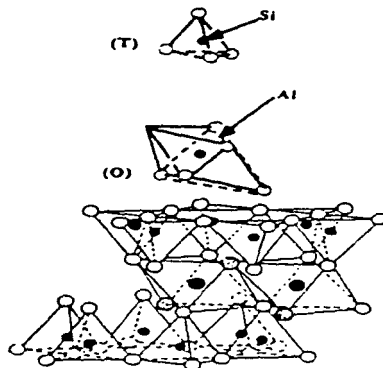


FIGURA No. 1-C. UNIDAD TETRAÉDRICA (T) Y UNIDAD OCTAÉDRICA (O)

Cuando los iones de Al (III) o Si (IV) son reemplazados por iones de Li (I), Ca (II), Mg (II), Fe (II) o Fe (III), la capa de aluminio o silicio queda cargada negativamente, lo que da origen a la presencia de cationes intersticiales que generalmente suelen ser de metales alcalinos y o alcalinotérreos (como Na⁺, K⁺, Ca²⁺, ...), los cuales están atrapados entre las cargas negativas de las diferentes capas neutralizando aquellas y conectando estas últimas.

En las montmorillonitas una capa octaédrica está intercalada entre dos tetraédricas, de donde la relación capa SiO₄ : capa AlO₆ es 2:1

Entre "sandwich" y "sandwich" del tipo SiO₄-AlO₆-SiO₄ existe un enorme espacio vacío. Cuando las montmorillonitas están completamente deshidratadas, lo cual ocurre cerca de los 150°C, la distancia entre capas es aproximadamente 10 Å, y varía con el tamaño del catión adsorbido (intersticialmente). Cuando se adiciona agua a la red, el espacio interlaminar se incrementa hasta los 14 Å, lo cual indica que el agua ha penetrado entre ellas.

Además de su propiedad de adsorber cationes inorgánicos o agua, la arcilla también es capaz de admitir moléculas orgánicas en esos espacios. Sustancias como gliceroles, resorcinol, catecol y pirogalol son algunos ejemplos del tipo de moléculas que se pueden adsorber. Se ha

determinado por rayos "X", que el espacio normal de 14 Åº se incrementa hasta 18 Åº cuando el glicerol u otras sustancias son adsorbidas.^{71, 72}

Otra propiedad de las arcillas debida a su estructura es su superficie específica. Con partículas de 2 µm de diametro, muestran una gran superficie específica; las montmorillonitas en particular tienen áreas del orden de 500 m² g y a veces hasta de 760 m² g.

En la tabla No.1 se muestra el analisis quimico de algunas montmorillonitas encontradas en diferentes lugares

	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	52.09	50.30	50.20	51.14	55.44	57.55	49.91	45.12
Al ₂ O ₃	18.98	15.96	16.19	19.76	20.14	19.93	17.20	28.24
Fe ₂ O ₃	0.06	0.86	4.13	0.83	3.67	6.35	2.17	4.12
FeO	-----	-----	-----	-----	0.10	6.95	0.26	
MgO	3.80	6.53	4.12	3.22	2.44	3.92	3.45	2.32
CeO	3.28	1.24	2.18	1.62	0.50	1.94	2.31	0.88
K ₂ O	-----	0.45	0.16	0.11	0.60	0.59	0.28	
Na ₂ O	-----	1.19	0.17	0.04	2.75	0.13	0.14	
TiO ₂	-----	-----	0.20	-----	0.10	0.32	0.24	
H ₂ O-	14.75	23.61	15.58	14.81	14.70	-----	15.77	18.72
H ₂ O+	7.46		7.57	7.99		8.53	7.70	
Total	100.02	100.14	100.56	99.52	100.69	100.41	99.43	99.40

1. Tatetilla, México
2. Otay, California
3. Polkville, Mississippi
4. Montmorillon, Francia

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

TABLA No.1: ANALISIS QUIMICO DE ALGUNAS MONTMORILLONITAS

La *caolinita* es la tierra que caracteriza a los caolines. Por *caolin*⁷³ se entiende una masa rocosa compuesta esencialmente de un material arcilloso, la cual contiene una pequeña cantidad de hierro, su color normal es blanco o muy cercano a él

El caolin está formado por aluminosilicatos hidratados cuya composición aproximada es 2H₂O(Al₂O₃)₂SiO₂⁷⁴

La estructura de la caolinita fue inicialmente sugerida por Pauling⁷⁵ y posteriormente por Gruner⁷⁶ (figura No.2). Su estructura está compuesta por una capa tetrahédrica de silice y una capa octahédrica de alumina, combinadas de manera que uno de los vértices del tetrahedro se combina con la capa del octahedro, formando así una capa común.

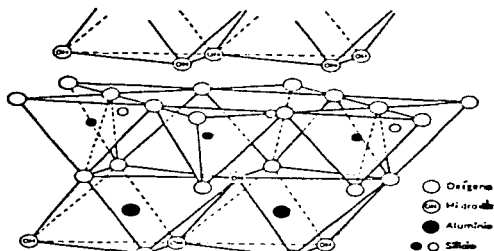


FIGURA No.2. ESTRUCTURA DE LA CAOLINITA

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

El análisis químico de esta arcilla mineral se presenta en la tabla No 2

	1	2	3	4	5
SiO ₂	46.90	44.81	45.20	46.77	44.59
Al ₂ O ₃	37.40	37.82	37.02	37.79	36.83
Fe ₂ O ₃	0.65	0.92	0.27	0.45	1.14
FeO	-----	-----	0.06	0.11	
HgO	0.27	0.35	0.47	0.24	0.39
CaO	0.29	0.43	0.52	0.13	1.02
K ₂ O	0.84	-----	0.49	1.49	0.32
Na ₂ O	0.44	-----	0.36	0.05	0.13
TiO ₂	0.18	0.37	1.26	-----	2.17
H ₂ O-	-----	1.10	1.55	0.61	-----
H ₂ O+	12.95	14.27	13.27	12.18	13.63
Total	99.92	100.07	100.47	99.82	100.22

1. Zettlitz, Checoslovaquia
2. Mexia, Texas
3. Macon, Georgia
4. St. Austell, Inglaterra
5. Anna, Illinois

TABLA No.2: ANALISIS QUIMICO DE ALGUNAS CAOLINITAS.

El nombre *illita* fue propuesto por Grim, Bray y Bradley⁷⁷ en 1937 como un término general. la palabra fue derivada de la abreviación de el estado de Illinois (E.U.A.).

Su estructura (figura No 3) ha sido estudiada por varios investigadores entre los que se encuentran a Pauling,⁷⁵ Mauguin,⁷⁸⁻⁷⁹ Hendricks y Jefferson,⁸⁰ Smith y Yoder,⁸¹ Jackson y West,^{82,83} Radoslovich⁸⁴ y Winchell.⁸⁵

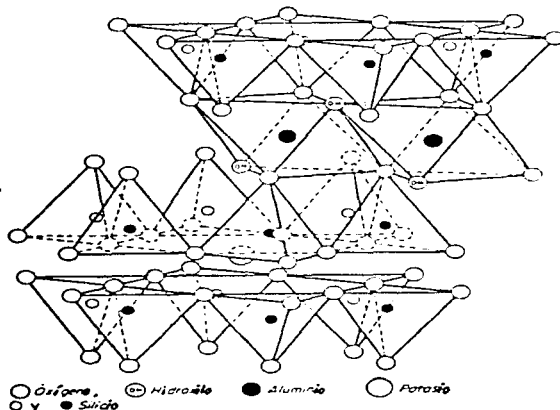


FIGURA No.3: ESTRUCTURA DE LA ILLITA.

La unidad básica estructural de la illita está compuesta de dos láminas tetrahédricas de silice con una lámina central octahédrica de aluminio. Las puntas de los tetrahedros en cada lámina de silice apuntan hacia el centro y están combinadas con una lámina octahédrica en donde se encuentra reemplazado convenientemente el oxígeno por -OH. Su unidad es la misma que la de la montmorillonita, excepto que algunos silicios están reemplazados por aluminios, y la deficiencia de carga resultante está balanceada por iones potasio, los que se encuentran en el espacio intermolecular.

El análisis químico correspondiente se encuentra en la tabla No.3.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	52.23	51.22	40.87	38.18	49.26	52.87	51.65	54.09	48.66	49.4	51.95
Al ₂ O ₃	25.85	25.91	20.45	15.88	28.97	24.90	21.67	26.30	8.46	10.2	17.81
Fe ₂ O ₃	4.04	4.59	12.81	18.88	2.27	6.78	6.20	1.50	18.80	18.0	6.17
FeO	1.70	2.99	0.57	1.19	1.24	1.49	3.98	3.1	3.87
MgO	2.69	2.84	6.86	4.92	1.32	3.60	4.48	2.00	3.56	3.5	4.76
CaO	0.60	0.16	0.89	1.22	0.67	0.69	0.00	0.49	0.62	0.6	0.53
K ₂ O	6.56	6.09	3.25	3.66	7.47	7.98	6.08	6.87	8.11	5.1	4.04
Na ₂ O	0.33	0.17	0.70	0.46	0.13	0.22	0.11	0.22	0.00	1.4	1.06
TiO ₂	0.37	0.53	2.11	4.79	0.05	1.02	0.68
H ₂ O-	2.38	3.22	5.79	6.56	8.3	10.06
H ₂ O+	7.88	7.14	11.84	6.70	6.03	6.36	6.44
Total	100.55	100.35	99.80	100.06	99.96	99.61	98.07	99.43	98.95	99.6	100.25

- | | |
|--|--|
| 1. Alexander County, Illinois | 6. Fond du Lac, Wisconsin, Illite |
| 2. Fithian, Illinois | 7. Goschwitz, Alemania |
| 3. Escocia del Noreste, composición calculada de mica trioctahedral, menos impurezas | 8. Rock Island, Illinois, Illite |
| 4. Escocia, biotita | 9. St. Joseph Lead Co. mines, glauconita |
| 5. Ballater, Escocia | 10. Norwalk, Wisconsin, glauconita |
| | 11. South Tyrol, Alemania, glauconita |

TABLA No 3: ANALISIS QUIMICO DE ALGUNAS ILLITAS

La *crystalobalita* es un mineral isotrópico extremadamente raro en la naturaleza. Es la forma que toma la sílice cuando el mineral se forma por debajo de 1710°C (pt de la sílice) y por encima de 1410°C.⁶²

En el caso de la presente investigación la bentonita utilizada fue el Tonsil "Optimum Extra". Este tipo de tonsil (obtenido de *Tonsil Mexicana* ⁶⁶) es una arcilla modificada procedente de Rio Seco en Morelos México. Su análisis químico por difracción de rayos "X" da la siguiente composición porcentual: SiO₂ 75.43%, Al₂O₃ 9.33%, MgO 0.43%, Fe₂O₃ 1.26%, CaO 4.04%, K₂O 0.40%, TiO₂ 0.43%, H₂O (110°C) 9.46%.

Otras características importantes de dicha arcilla son:

- El área superficial de 307 m²/g.
- El volumen de poro de 0.4789 cm³/g.
- El tamaño de partícula de 325 mallas.
- La acidez total, determinada por termodesorción de NH₃, de 0.099 meq/g.
- El tratamiento previo a su utilización fue calentamiento a 250°C por cuatro horas en

esufa.

En la tabla No.4 se encuentran algunas características del Tonsil "Optimum Extra" así como las de otras bentonitas comerciales.

ESPECIFICACIONES	T O N S I L			
	"A"	L-80	Optimum	Op.Extra
Densidad aparente (g/ml)	0.495	0.495	0.49	0.50
Contenido de humedad %	7.5	7.5	8.5	8.5
Acidez %	0.0	0.007	0.018	0.225
Velocidad de filtrado (min)	1'15"	1'10"	1'00"	0'45"
Retención de aceite %	37.5	37.5	38.5	38.5
pH	6.8	6.0	3.5	3.0
Retiene la malla 100 %	1.6	1.5	1.5	1.4
Retiene la malla 150 %	7.8	8.0	7.9	8.0
Retiene la malla 200 %	17.7	17.6	17.8	17.5
Retiene la malla 230 %	24.1	24.1	24.1	14.2
Retiene la malla 325 %	38.5	38.3	38.1	38.2
Silíce %	73.5	65.4	71.5	72.5
Alúmina %	11.1	15.2	13.5	13.0
Hierro (Fe ₂ O ₃) %	4.8	5.1	4.5	5.0
Oxido de magnesio %	-	-	1.2	1.5
Oxido de calcio %	2.5	4.0	2.3	0.8
Productos de calcinación %	7.3	8.7	7.0	7.2

FLA No.4: TIPOS DE TONSIL Y ALGUNAS DE SUS PROPIEDADES

De todo lo anterior se puede inferir que, debido a su estructura secundaria y terciaria, las arcillas presentan ciertas propiedades superficiales. Así por ejemplo, cuando el aluminio o el silicio es sustituido por otros metales la red octaédrica o tetraédrica (respectivamente) queda con sitios de coordinación vacantes que aceptan grupos donadores de electrones. De este modo la bentonita presenta sitios ácidos de Lewis.

Otra propiedad importante de la superficie de las arcillas es su carga eléctrica. Ya que a causa de la sustitución de Al (III) o Si (IV) por metales de menor estado de oxidación, la red queda con una carga superficial neta negativa. Debido a la disponibilidad de estos electrones en la superficie de la arcilla se podría explicar que reacciones via radicales libres sean promovidas también por la bentonita. También a causa de esta carga negativa puede catalizar reacciones redox intercambiando electrones.^{71 72 87} Otra propiedad química de las arcillas debida al exceso de carga negativa en la superficie es su comportamiento como bases conjugadas de oxiacidos. los

cuales son usualmente fuertes. Para ellos se ha determinado un coeficiente de Hammett (H_o) de +1.5 a -3. Si la arcilla se lava con ácido mineral el H_o baja entre -6 y -8, el cual se encuentra entre el del ácido nítrico ($H_o = -5$) y el del sulfúrico ($H_o = -12$). Debido a esto, las arcillas pueden utilizarse como ácidos sólidos, para catalizar reacciones que normalmente se realizan con ácido mineral en solución acuosa.

2.2 USOS DE LA BENTONITA MEXICANA.

Debido a las propiedades superficiales de las arcillas antes descritas, recientemente se han utilizado como catalizadores en reacciones de todo tipo, en particular las montmorillonitas.

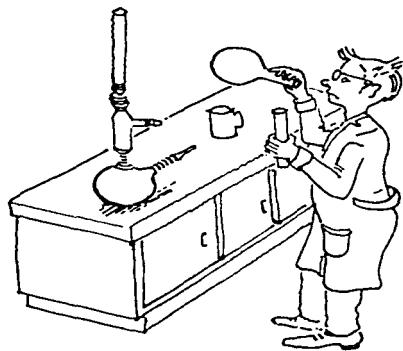
Dada la enorme cantidad de literatura alusiva a la actividad catalítica de la bentonita, nos limitaremos exclusivamente a la literatura referente a los usos más recientemente reportados de la bentonita mexicana o a trabajos relacionados con ella.

Así, tenemos que el Tonil "Optimum Extra" fue utilizado en 1981 para la apertura de epóxidos (amillos de oxirano) de productos naturales⁸⁸ por Salmon y colaboradores.

En 1986 el mismo Salmon y col. reportan la hidrólisis y ruptura oxidativa de aldo y ceto oximas.⁸⁹ Más adelante (1987 y 1988) en forma similar, Alvarez, Cano *et al* reportan la transformación de oximas a cetonas.^{90,91}

Otra vez, en 1989, es empleado el tonil en reacciones con productos naturales. Así, Ortega refiere el rearrreglo de epóxidos de germaeranólidas para sintetizar un producto también natural previamente aislado de *Stevia tephrophylla*.⁹²

Aprovechando las propiedades antes descritas, Miranda *et al.* en 1990, reportan la gran utilidad del Tonil en reacciones de condensación entre etanditroles y compuestos carbonílicos para la obtención de ditiolanos.⁹³ Por otro lado, y de manera muy relacionada, Labiad y col. en 1989 habían reportado que la montmorillonita KSF, un tipo de los componentes principales de la bentonita posee propiedades de ácido de Lewis y que es un catalizador muy adecuado en la síntesis de reactivos tio-orgánicos.⁹⁴



III EXPERIMENTAL.

III PARTE EXPERIMENTAL.

A) DETERMINACION DE LA PUREZA DE LOS REACTIVOS Y SEGUIMIENTO DE LAS REACCIONES.

La determinación de la pureza de los reactivos así como el seguimiento de las reacciones se hicieron por cromatografía en capa fina (ccf) utilizando cromatoplaques de sílica gel 60 F-254 de 0.2 mm de espesor, usando como eluyente hexano (Hex) y o acetato de etilo (AcOEt) en diferentes proporciones, y empleando como reveladores generalmente luz ultravioleta y una disolución de sulfato cerico al 1% en ácido sulfúrico 2 N, y o algunas veces vapores de yodo.

B) SEPARACION Y CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS.

Los productos isoméricos I y II (ver tabla de reacciones en el apéndice), los cuales inicialmente se intento purificar por cromatografía en columna, lo cual no se logró, por lo que fueron separados, cuantificados y caracterizados por Cromatografía de Gases Espectrometría de Masas (CG-EM) con un espectrómetro de masas Hewlett Pakard que tiene acoplado un cromatógrafo de gases cuyo modelo es 5985-B CG MS system, usando una columna *Ultra 1 de metilsilción de 25 m x 0.2 mm x 0.33 µm*, y utilizando como gas acarreador He con una temperatura inicial (1 min) de 100°C con un *rate de 10°/min*, con una temperatura final (10 min) de 250°C, y con una temperatura en el puerto de inyección de 240°C. La caracterización de los productos isoméricos mencionados, también se apoyo con la Resonancia Magnética Nuclear Protónica (RMN H¹)

Los demás productos fueron purificados por cromatografía en columna, y caracterizados por RMN H¹ y o CG-EM.

Las cromatografías en columna se realizaron con gel de sílice granulo 0.2-0.5 mm (35-70 mallas) como adsorbente, y usando como eluyente hexano 100%.

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear Protónica fueron registrados en un espectrómetro Varian F1-80A, el disolvente empleado fue deuteriocloroformo y tetrametilsilano como referencia interna.

Los espectros de Masas se realizaron mediante la técnica de impacto electrónico a 70 ev, y en el espectrómetro de masas con el cromatógrafo de gases, descrito anteriormente.

C) TECNICAS DE LAS SINTESIS.

1-a) *o* y *p*-BENCILTOLUENO [III] (A PARTIR DE TOLUENO).

En un matraz bola de 50 ml adaptado con un refrigerante, se colocó una disolución de tolueno anhidro (0.02 moles = 2.13 ml) en CS₂ (15 ml), a la cual posteriormente se le suspendieron 50 mg de bentonita previamente activada. A esta suspensión se le añadieron lentamente 0.011 moles (0.28 ml) de bromo, a temperatura de reflujo. Se sometió la mezcla de reacción a agitación continua. El desarrollo de la reacción se siguió por cromatografía en capa fina (SiO₂, hexano/acetato de etilo 95:5). Una vez terminada la reacción (4 hr), la mezcla se filtró sobre celita y se eliminó el disolvente a presión reducida. Después de intentarse la separación de los productos isoméricos por cromatografía en columna y no lograrse, se tomó una muestra de la mezcla de dichos isómeros, la cual fue analizada por Resonancia Magnética Nuclear Protónica, y, separada, cuantificada y caracterizada por Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (ver los espectros correspondientes III-R y III-M. Nota: Sólo se muestra un espectro [en el caso de la RMN para la mezcla de los dos isómeros] porque el principal interés era demostrar que se obtuvieron los difenilmetanos).

1-b) *o*-BROMOTOLUENO [III].

En un matraz bola de 50 ml se colocó una disolución de tolueno anhidro (0.02 moles = 2.13 ml) en CS₂ (15 ml), a la cual se le suspendieron 50 mg de bentonita previamente activada. Se agregaron a esta suspensión 0.011 moles (0.28 ml) de bromo lentamente, la mezcla se agitó continuamente a temperatura ambiente. El tiempo de reacción fue aproximadamente 4 hr siguiéndose el desarrollo de ésta por cef (SiO₂, Hex 100%). Ya terminada la reacción, la mezcla se filtró sobre celita y se eliminó el disolvente a presión reducida. Una vez purificado el producto se le tomó una muestra y se analizó por CG-EM (ver el espectro correspondiente III-M).

1-c) *o* y *p*-BROMOTOLUENO [IV/V].

En un matraz bola de 50 ml se colocó una disolución de tolueno anhidro (0.02 moles = 2.13 ml) en CS₂ (15 ml), a la cual se le suspendieron 50 mg de bentonita previamente activada. A esta suspensión, previamente enfriada a 0°C, se le adicionaron lentamente 0.011 moles (0.28 ml) de bromo. La mezcla se agitó continuamente. El tiempo de reacción fue aproximadamente 4 hr, siendo seguida ésta por cef (SiO₂, Hex/AcOEt 95:5). Ya terminada la reacción, la mezcla se filtró sobre celita y se eliminó el disolvente a presión reducida. Una vez separados los dos productos isoméricos, se les tomó una muestra (a cada uno), cuyos espectros de RMN ¹H fueron idénticos a los reportados en la colección Aldrich (ver el espectro correspondiente V-R. Nota: Sólo se muestra el espectro para uno de los dos isómeros ya que el principal interés es caracterizar a los bromotoluenos).

2) *o* y *p*-BENCILTOLUENO [I/II] (A PARTIR DE TOLUENO Y α -CLOROTOLUENO).

En un matraz bola de 50 ml se colocó una disolución de tolueno anhidro (0.02 moles = 2.13 ml) en CS₂ (15 ml), a la cual se le suspendieron 50 mg de bentonita previamente activada. Se añadieron a esta suspensión 0.02 moles (2.53 g) de α -clorotolueno, sometiendo la mezcla de reacción a condiciones de reflujo y agitación continua. El desarrollo de la reacción se siguió por cef (SiO₂, Hex/AcOEt 95:5). Una vez terminada la reacción (4 hr), la mezcla se filtró sobre celita y se eliminó el disolvente a presión reducida. Los productos fueron analizados por RMN ¹H, y, separados, cuantificados y caracterizados por CG-EM (ver los espectros correspondientes I/II-R y I/II-M).

3) *o* y *p*-BENCILTOLUENO [I/II] (A PARTIR DE TOLUENO Y α -BROMOTOLUENO).

En un matraz bola de 50 ml se colocó una disolución de tolueno anhidro (0.02 moles = 2.13 ml) en CS₂ (15 ml), a la cual se le suspendieron 50 mg de bentonita previamente activada. Se agregaron a esta suspensión 0.02 moles (2.44 ml) de α -bromotolueno, la mezcla de reacción se sometió a condiciones de reflujo y agitación continua. El desarrollo de la reacción se siguió por cef (SiO₂, Hexano 100%). Una vez terminada la reacción (4 hr), la mezcla se filtró sobre celita y se eliminó el disolvente a presión reducida. Los productos fueron analizados por RMN ¹H, y, separados, cuantificados y caracterizados por CG-EM (ver los espectros correspondientes I/II-R y I/II-M).

4) α -BROMO-*p*-NITROTOLUENO [VI].

En un matraz bola de 50 ml se colocó una disolución de *p*-Nitrotolueno (0.02 moles = 2.74 g) en CS₂ (15ml), a la cual se le suspendieron 50 mg de bentonita previamente activada. A esta suspensión se le adicionaron 0.011 moles (0.28 ml) de bromo lentamente, tratándose la mezcla a temperatura de reflujo y con agitación continua. El tiempo de reacción fue aproximadamente 4 hr, siendo seguida ésta por cef (SiO₂, Hex/AcOEt 95:5). Ya terminada la reacción, la mezcla se filtró sobre celita y se eliminó el disolvente a presión reducida. Una vez purificado el producto se le tomó una muestra, la cual se analizó por RMN ¹H y CG-EM (ver los espectros correspondientes VI-R y VI-M).

5-a) *o*-BROMO-*p*-XILENO [VII] Y 2-BROMO-4-METILTOLUENO [VIII].

En un matraz bola de 50 ml adaptado con un refrigerante se colocó una disolución de *p*-xileno (0.02 moles = 2.12 g) en CS₂ (15 ml), a la cual se le suspendieron 50 mg de bentonita previamente activada. A esta suspensión se le agregaron lentamente 0.011 moles (0.28 ml) de bromo, a temperatura de reflujo. Se sometió la mezcla de reacción a agitación continua. El desarrollo de la reacción se siguió por ccf (SiO₂, Hex/AcOEt 95:5). Ya terminada la reacción (4 hr), la mezcla se filtró sobre celita y se eliminó el disolvente a presión reducida. Una vez purificados los productos se les tomó una muestra y se analizaron por CG-EM y RMN H¹ (ver los espectros correspondientes VII-M y VIII-R).

5-b) 2-BROMO-4-METILTOLUENO [VIII].

En un matraz bola de 50 ml se colocó una disolución de *p*-xileno (0.02 moles = 2.12 g) en CS₂ (15 ml), a la cual posteriormente se le suspendieron 50 mg de bentonita previamente activada. A esta suspensión previamente enfriada a 0° C, se le agregaron lentamente 0.011 moles (0.28 ml) de bromo. Se sometió la mezcla de reacción a agitación continua. El desarrollo de la reacción se siguió por ccf (SiO₂, Hex/AcOEt 95:5). Ya terminada la reacción (4 hr), la mezcla se filtró sobre celita y se eliminó el disolvente a presión reducida. Una vez purificado el producto se le tomó una muestra la cual se analizó por RMN H¹ (ver el espectro correspondiente VIII-R).

6) 3-BROMO-4-METOXITOLUENO [IX].

En un matraz bola de 50 ml se colocó una disolución de *p*-Metoxitolueno (0.02 moles = 2.44 g) en CS₂ (15 ml), a la cual se le suspendieron 50 mg de bentonita previamente activada. A esta suspensión se le adicionaron lentamente 0.011 moles (0.28 ml) de bromo, a temperatura de reflujo. Se sometió la mezcla de reacción a agitación continua. El desarrollo de la reacción se siguió por ccf (SiO₂, Hex/AcOEt 95:5). Ya terminada la reacción (4 hr), la mezcla se filtró sobre celita y se eliminó el disolvente a presión reducida. Una vez purificado el producto se le tomó una muestra, la cual se analizó por RMN H¹ y CG-EM (ver los espectros correspondientes IX-R y IX-M).



IV DISCUSSION.

IV. DISCUSION.

Comparando los métodos de preparación tradicional de los halogenuros de bencilo vía radicales libres, y de los productos arilhalogenados y de los difenilmetanos a través de las reacciones homogéneas de "Friedel-Crafts", con el método empleado en la presente investigación es importante destacar que presentan generalmente los siguientes inconvenientes:

1) Requerir condiciones de reacción severas y técnicas sofisticadas
2) Dar subproductos de reacción por el frecuente uso de reactivos fuertemente ácidos en el caso de la obtención de los productos arilhalogenados y de los difenilmetanos.⁵⁴

3) Necesitar de dos sistemas de reacciones para llegar al producto final deseado (uno del alquilbenceno al halogenuro de bencilo, y otro del halogenuro de bencilo a los difenilmetanos).⁵⁴

Así por ejemplo, en la reacción de bromación del tolueno por métodos comunes con bromo o N-bromosuccinamida bajo radiación, únicamente se llega hasta el bromuro de bencilo como producto final. Y por otro lado para llegar hasta la síntesis de los difenilmetanos se tiene que partir del correspondiente benceno sustituido (alquilbenceno) y condensarlo con los halogenuros de bencilo, es decir, alquilbencenos previamente halogenados en la posición bencílica, usando un ácido de Lewis o un ion metálico soportado sobre una tierra, como catalizadores, lo cual implica necesariamente dos sistemas de reacciones.

En cambio, en nuestra reacción de bromación al tolueno con un solo sistema de reacciones (de acción catalítica doble) Br₂/bentonita, a temperatura de reflujo, se llega hasta los difenilmetanos.

4) Utilizar promotores de radicales libres (para el caso de los halogenuros de bencilo) o ácidos de Lewis (para el caso de los productos arilhalogenados y de los difenilmetanos) de alto costo y de importación.

Siendo la eliminación de estas desventajas, uno de los motivos de la importancia del presente estudio, ya que en este se reporta una reacción heterogénea nueva, sencilla, eficiente y más selectiva, cuyo catalizador es de doble acción catalítica en un sólo sistema, barato y accesible por su origen nacional.

Cabe mencionar ahora que aunque nuestra síntesis de bencilotoluenos es efectuada a través de un solo sistema de reacciones involucra dos tipos de reacción: Una, de la transformación del alquilbenceno al halogenuro de bencilo, y otra, de la transformación del halogenuro de bencilo a los orto y parabencilotoluenos.

De este modo el mecanismo que se propone tiene que incluir en la primera etapa una especie tal que lleve a la formación de el halogenuro de bencilo, intermediario el cual fue aislado

puro cuando la reacción de bromación al tolueno se llevó a cabo a más baja temperatura (25°C) y cuando el p-Nitrotolueno fue utilizado como sustrato de la bromación. También fue atrapado el halogenuro de bencilo, aunque mezclado con el producto de bromación al anillo aromático, cuando el p-Xileno fue el sustrato.

En la introducción se dijo que la especie que conduce a la formación del halogenuro de bencilo es necesariamente un radical libre, considerando obvio este hecho, pero ahora nos ocuparemos de explicarlo más detenidamente.

Si inicialmente se partió de un alquilbenceno⁹⁵ y se aisló como intermedio un halogenuro de bencilo, esto quiere decir que la halogenación ocurrió en la posición bencílica, luego entonces el halógeno reacciona sobre la unidad alifática del areno. Y si observamos más aún la transformación que ha habido de la molécula de alquilbenceno a la de halogenuro de bencilo, notaremos que un hidrógeno ha sido sustituido por un bromo. Pero cabe ahora la pregunta: ¿El bromo iba como especie cargada o como átomo de bromo?

Dado que en este caso, la unidad alifática es un alcano y que las propiedades de cada grupo funcional son concordantes con su estructura, examinemos primero por un lado la estructura de un alcano para inferir su polaridad y por lo tanto el tipo de reacción que puede sufrir.

Así tenemos que la molécula de un alcano⁹⁶ solo presenta dos enlaces covalentes: el enlace R-R que une dos átomos iguales de carbono, por lo tanto con igual electronegatividad, por lo que no es polar; y el enlace R-H que aunque une dos átomos diferentes (carbono e hidrógeno), la diferencia de electronegatividades entre estos es muy pequeña, por lo que la polaridad es muy baja. Además los enlaces en los alcanos son direccionales de un modo muy simétrico, lo que permite que dichas polaridades débiles se cancelen. Por lo tanto un alcano es no polar o bien apenas polar. Esta polaridad tan baja genera apenas cargas parciales muy débiles.

Debido a todo esto la formación de iones no es favorecida y por lo tanto la escisión de un hidrógeno del alcano por el bromo es atómica y no iónica. Es decir que cada fragmento actúa con un electrón impar.

Así cuando el fragmento ya sea un átomo o un grupo de átomos, posee un electrón solitario (no apareado) se le denomina radical libre. Y a la ruptura del enlace que produce a los radicales libres se le denomina homólisis.

La halogenación tradicional de alcanos⁹⁵ es una reacción en cadena que consta de varios

pasos: paso iniciador, pasos propagadores y pasos finalizadores de la cadena. En el paso iniciador se necesita generar una partícula altamente energética y por lo tanto muy reactiva, típicamente un átomo u otro tipo de radical libre, para iniciar el ataque a una molécula de alcano.

Esto quiere decir que en nuestras reacciones con ataque al alquilbenceno en la unidad alquímica, entonces la molécula de bromo previamente fue modificada para convertirse en la partícula altamente energética y reactiva que posee un electrón impar capaz de atacar la parte alifática de nuestro alquilbenceno.

Luego entonces se necesitó en la reacción de un promotor de radicales libres, y como en nuestro sistema reaccionante el único catalizador adicionado fue la bentonita, por lo tanto esta fungió como tal.

Así en el paso iniciador de la cadena generalmente la molécula de halógeno absorbe energía y sufre homólisis para producir átomos de halógeno reactivos. En la propagación de la cadena se alternan dos pasos, uno el de la abstracción del hidrógeno por el halógeno y otro el de la halogenación al radical libre alquilo, cada uno de los cuales consume una partícula reactiva y genera otra. En los pasos finalizadores es donde colisiona un átomo de halógeno con otro átomo de halógeno, o un radical libre alquilo con otro radical libre alquilo, o un radical libre alquilo con un átomo de halógeno, consumiendo partículas reactivas pero no generando por lo que la reacción en cadena queda interrumpida y terminada.

De todo lo anterior se puede inferir que si hubo halogenación en la parte alquímica de nuestro alquilbenceno, es probable que hubiera una reacción en cadena, vía radicales libres, la cual requirió para iniciarse de una entidad de bromo en forma de radical libre, cuya formación debió ocurrir a través de una ruptura homolítica, y por último, para que esta haya tenido lugar se debieron dar las condiciones adecuadas para ello.

Por otro lado, si ya hemos discutido como es que la sustitución en un alcano ocurre por vía radicales libres, ahora analizaremos las condiciones de reacción para que tenga lugar una ruptura homolítica y por lo tanto inferir si fueron apropiadas en nuestras reacciones para que de la molécula de bromo se formara la entidad de bromo en forma de radical libre, necesaria para iniciar la reacción (de halogenación en la posición benídica del alquilbenceno).

La ruptura homolítica, en que cada fragmento arrastra consigo un electrón formando radicales libres, se produce en general en las reacciones que se efectúan en fase gaseosa o en las que transcurren en el seno de disolventes no polares.

En cambio, la ruptura heterolítica, en que uno de los fragmentos arrastra los dos electrones del enlace covalente formando iones, se lleva a cabo preferentemente en fase líquida, en el seno de disolventes polares, en presencia de ácidos o bases de Lewis que a la vez son los catalizadores.

La ruptura para producir iones (partículas de carga opuesta) consume una gran cantidad de energía alrededor de 100 Kcal/mol más que para producir radicales libres (partículas neutras). Por eso es que en fase gaseosa la disociación de enlaces generalmente sucede por homólisis, que es la ruta más fácil. En cambio, en un disolvente ionizante el modo preferido de ruptura es la heterólisis.

De esas condiciones las que se dieron en nuestras reacciones son: ocurrir en el seno de disolventes no polares, ya que las reacciones que nosotros efectuamos no ocurrieron en fase gaseosa y sí en cambio utilizando CS_2 como disolvente, y ser catalizadas por la adición de otros radicales, ya que no se puede decir que sea catalizada por la acción de la luz, porque se realizaron en ausencia de esta, ni por la acción del calor porque el bromuro de bencilo fue atrapado a 25°C.

Y si nuestras reacciones fueron catalizadas por la adición de otros radicales, entonces en la estructura de la bentonita es probable que haya fragmentos con electrones no apareados.

Por último para confirmar la presencia de radicales libres se agregó a la reacción en estudio un inhibidor.

Un inhibidor⁹⁶⁻⁹⁸ una sustancia que retarda o retiene una reacción, aún estando presente en cantidades pequeñas. Generalmente la presencia de una pequeña cantidad de oxígeno frena las reacciones por radicales libres.

En nuestra reacción se adicionó una pequeña cantidad de hidroquinona teniendo una total inhibición de los productos esperados.

Por todo esto es que se dice que la halogenación en la posición bencílica del alquilbenceno necesariamente es vía radicales libres.

Otro hecho que se dio por obvio en la introducción y que enseguida analizaremos con más detalle fue que: la transformación del halogenuro de bencilo a los *orto* y *para* bencilotluenos implica necesariamente una alquilación del tipo "Friedel-Crafts", a través de un carbocation para que tenga lugar una sustitución electrofílica aromática.

Si ahora tomamos como punto de partida el halogenuro de bencilo y como productos los

orto y *para* bencitoluenos podemos observar que el camino más lógico es que haya ocurrido primero una escisión del bromo y luego la sustitución de un hidrógeno aromático de otra molécula de tolueno por el fragmento bencilo que queda después de la escisión del bromo en la primera molécula de tolueno, y que enseguida analizaremos si iba cargado o no.

Por ahora y para nuestro interés sólo vamos a considerar la parte aromática de la molécula del tolueno, es decir su anillo benzenico, dejando a un lado el sustituyente alquilo: metilo

Si analizamos de este modo nuestro sistema aromático,⁹⁵ cada carbono tiene hibridación sp^2 y por lo tanto posee un orbital p puro, además el anillo es plano porque los ángulos trigonales (sp^2) de los enlaces del carbono calzan justamente en los ángulos de 120 grados de un hexágono regular; esta planaridad y el que los orbitales p puros estén perpendiculares al plano (formado por las uniones) permiten que ocurra una superposición o traslape de orbitales p de carbonos vecinos permitiendo así el apareamiento de electrones con la formación de un enlace π adicional (ver figura No.4).

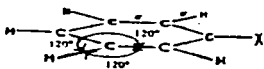


FIGURA No.4.

Como el traslape del carbono central superpone igualmente bien los orbitales p de ambos carbonos adyacentes a él, aquél es causa de la deslocalización de los electrones de dichas uniones π , es decir de que no se encuentren fijos sino distribuidos en torno al anillo resultando así un par de nubes electrónicas π continuas: una sobre, y otra bajo el plano de los átomos (ver figuras No. 5, 6 y 7).

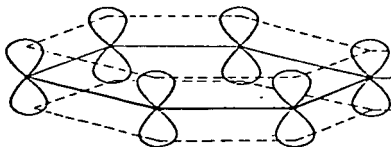


FIGURA No.5.

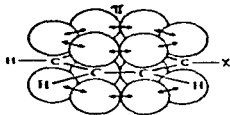


FIGURA No.6.

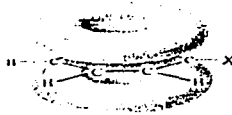


FIGURA No.7.

Este método de representación por medio del dibujo de nubes electrónicas es tan sólo un intento imperfecto para transmitir la idea de que un par de electrones determinado puede servir para conectar más de dos núcleos.

Así como el enlace covalente debe su firmeza al hecho de que un electrón es atraído con más intensidad por dos núcleos que por uno, en forma análoga un electrón es atraído más fuertemente por tres núcleos que por dos.

Esta propiedad de los electrones π de participar en varios enlaces, es decir, esta deslocalización de electrones, es la que da origen a enlaces más fuertes y por lo tanto a una molécula más estable. A este aumento en la estabilidad se le llama energía de deslocalización.

Pero la deslocalización no basta para que resulte la particular estabilización del sistema aromático, sino que debe haber un número determinado de electrones π : $4n+2$ según Hückel, requisito el cual tiene que ver con el llenado de los diversos orbitales que conforman la nube π .

Dado que los dobles enlaces no se ubican fijos, se propone un mejor modelo al considerarla como un híbrido de dos fórmulas que sólo difieren entre sí en el arreglo de sus electrones y a las que se les llama estructuras resonantes o de Kekulé.

Estas dos estructuras resonantes son equivalentes por lo que su estabilidad (contenido energético) y por lo tanto su contribución al híbrido es igual.

Siendo así el híbrido de resonancia más estable que cualquiera de las estructuras contribuyentes.

Y cuanto más aproximadamente iguales sean las estabilidades de las estructuras contribuyentes, tanto mayor resulta el aumento en la estabilidad del híbrido, al que se le

denomina energía de resonancia en vez de energía de deslocalización.

Ya que en nuestro caso las estabildades de las estructuras contribuyentes son iguales, la estabilidad adicional o energía de resonancia es máxima

Por otro lado dado que la estabilidad depende comunmente de cuan facilmente la molécula pueda acomodar la carga (ya sea positiva o negativa) y como el efecto resonante involucra la deslocalizacion de los llamados electrones π , que generalmente implica quitar electrones de un centro cargado negativamente y cederlos a uno cargado positivamente, luego entonces el efecto de resonancia es estabilizante por naturaleza

Con todo esto podemos inferir que el sistema aromático tiene una enorme estabilidad aparentemente "excepcional" pero que en realidad no es más que la debida a varios factores como son:

- a) La energía de deslocalización producto de la gran firmeza de los enlaces π , conferida por la atracción de los electrones por tres núcleos.
- b) El número específico necesario de electrones π (por la forma de llenado de los diversos orbitales de la nube π) que es $4n+2$ donde $n=1$ en este caso.
- c) La energía de resonancia que es máxima por ser un híbrido de estructuras equivalentes.
- d) La dispersión de la carga ya que permite un mejor acomodo de ella por parte de la molécula.

Debido a esa gran estabilidad del sistema aromático es que el anillo bencénico tiende a conservarla, por lo que sus reacciones típicas son de sustitucion, como en nuestro caso, en las que se mantiene el carácter aromático del anillo, y resiste las reacciones de adición características de los dobles enlaces en las que se destruiría el sistema.

A pesar de que por la deslocalización los electrones π de un sistema aromático se ven más involucrados en mantener núcleos de carbono unidos que los electrones π de un doble enlace carbono-carbono, sin embargo están sujetos con menos firmeza que los σ , por lo que aquellos están disponibles especialmente para un reactivo que busca electrones.

Así no es sorprendente que, en sus reacciones típicas el anillo bencénico sirva de fuente electrónica o base para reactivos electrónicamente deficientes, es decir, para reactivos electrofílicos o ácidos.

De este modo inferimos que nuestra sustitucion no es por radicales libres como en la etapa pasada, sino que es iónica debido a que por la alta densidad electrónica de la nube formada

por los seis electrones π deslocalizados, el anillo aromático será atacado por un electrófilo (un carbocatión, en este caso el bencilcarbocation), de donde se dice que es una sustitución electrofílica aromática (S.E.A.). Así podemos destacar que tal como las reacciones típicas de los alquenos son las de adición electrofílica, las del anillo bencénico son de sustitución electrofílica.

Por todo esto es que decimos que el camino lógico del halogenuro de bencilo a los *orto* y *para* benciltoluenos es a través de una S.E.A. con previa escisión del anión bromuro (Br^-) de otra molécula de tolueno por parte de una partícula ávida de electrones, es decir que actúe como ácido de Lewis, y siendo que no se agregó a nuestro sistema reaccionante ningún otro catalizador además de la bentonita, podemos inferir que ésta actúa como el ácido de Lewis necesario.

Por último, podemos decir que la transformación del halogenuro de bencilo a los *orto* y *para* benciltoluenos va necesariamente a través de un carbocatión.

Fundamentado en todos los razonamientos hechos anteriormente a la reacción principal en estudio (ver la reacción 1-a en la tabla de reacciones del apéndice), un mecanismo de reacción (ver los esquemas del apéndice) es propuesto, y evidenciado sobre todo con los intermediarios aislados (ver reacciones 1-b, 4 y 5-a, en la tabla del apéndice) y en las reacciones relacionadas (ver las reacciones 2 y 3 de la misma tabla).

Cuando la reacción 1-b se realiza a temperatura ambiente en vez de a temperatura de reflujo se obtiene el bromuro de bencilo, es decir, que se atrapa el supuesto intermediario de la reacción.

Además en las reacciones 4 y 5-a donde los reactivos son toluenos sustituidos aún a temperatura de reflujo sólo se llega también hasta los intermediarios correspondientes a la reacción de obtención de difenilmetanos: los halotoluenos sustituidos.

Otro hecho que apoya a los halotoluenos como intermediarios de la reacción en estudio es que en las reacciones relacionadas 2 y 3, cuando el cloro y el bromobenciltoluenos (intermediarios de las reacciones 1-a, 2 y 3) comerciales fueron usados como reactivos y tratados con el tolueno en presencia de bentonita, se aislaron los mismos productos obtenidos en la síntesis de difenilmetanos a través de un solo sistema de reacción con efecto catalítico dual, dando aproximadamente el mismo rendimiento y la misma relación de isómeros *orto* y *para*.

Analizando los anteriores resultados podemos observar que partiendo de los intermediarios supuestos de la reacción (de obtención de difenilmetanos con un solo sistema catalítico) se obtienen los mismos productos que partiendo de los reactivos de la misma reacción,

por lo tanto quedan confirmados como intermediarios los halotoluenos.

Por otro lado si examinamos comparativamente las reacciones 4, 5-a y 6 con toluenos *para* sustituidos se puede observar la influencia electronica del sustituyente para favorecer o no la reaccion de sustitucion por radicales libres (es decir que la facilidad para abstraer un hidrógeno benílico depende de que tan electroatrayente o electrodonador es el sustituyente) o la reaccion de S.E.A. por lo que ahora nos ocuparemos de estudiar el efecto del sustituyente en el anillo aromático.

Así por ejemplo cuando se efectúa la reaccion con un sustituyente electroatrayente (reaccion 4), en presencia del sistema Br₂ bentonita, es tan favorecida la sustitucion por radicales libres que da exclusivamente el correspondiente bromuro de bencilo. Por otro lado con un sustituyente electrodonador débil (reaccion 5-a) la bentonita muestra una accion catalitica doble como promotor de radicales libres y como un catalizador de S.E.A. (acido de Lewis). Mientras que un sustituyente electrodonador fuerte (reaccion 6) con el mismo sistema catalitico da unicamente bromacion en el anillo aromático.

Cabe mencionar que estos resultados estan en contradiccion con lo reportado por otros investigadores,²²⁻²⁴ ya que ellos concluyen que la velocidad de formacion del bromuro de bencilo en toluenos sustituidos aumenta con sustituyentes electrodonadores y disminuye con sustituyentes electroatrayentes.

Con nuestros resultados se puede inferir que un sustituyente electrodonador aumenta la densidad electronica de la nube π aromática, por lo que hay un mayor caracter negativo en el sistema aromático con mas avidez por un electrofilo (E⁺), de allí que la S.E.A. sea mas favorecida en tanto mas fuerte sea el electrodonador. En cambio un sustituyente electroatrayente disminuye el carácter negativo, desfavoreciendo por lo tanto la S.E.A.

Por otra parte cabe notar que en las reacciones 4, 5a y 6 el tolueno esta sustituido en la posición *para* porque es la que minimiza el impedimento estérico. Así también tenemos que cuando se sintetizan los difenilmetanos a partir de tolueno se obtiene el doble de el isomero *para* en comparación con el isomero *orto*, esto debido a que es mas favorecida la formación del isómero *para* por el menor impedimento estérico con respecto al isomero *orto*. El isomero *meta* no es formado porque el sustituyente del benceno (metilo) es un *orto/para* director.

Es así que viendo por un lado las magnificas propiedades catalíticas que presenta la bentonita tanto como promotor de radicales libres como acido de Lewis (según las condiciones de reaccion), y por otro lado siendo que aquella está compuesta por una diversidad de sustancias

(en arreglo muy complejo) se le quiso sustituir por algunos de sus componentes mayoritarios como SiO_2 (presente en un 75.42%) y Al_2O_3 (en un 9.33%) para poder ver si alguno de ellos, aislado, es la fase activa del catalizador.

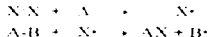
Los resultados obtenidos al tratar de catalizar la reacción (1-a) con sílice y alúmina (separadamente) fueron: la obtención de bromuro de bencilo (en 80-85%). Es decir que, no actuaron como ácidos de Lewis más que como promotores de radicales libres. De esto se puede inferir que es precisamente debido a la gran diversidad de los componentes de la bentonita y a su compleja estructura, que presenta una diversidad de propiedades (sobre todo superficiales).

Además aunque hubieran actuado de igual forma que la bentonita, son muchísimo más caras que aquella (por su pureza con respecto a la bentonita).

Si desde otro punto de vista comparamos nosotros la reacción principal en estudio (1-a) con los métodos comunes de bromación¹⁰⁰. El tolueno solo producirá bromuro de bencilo como producto final con Br_2 o NBS bajo irradiación. Mientras que si se quiere llegar hasta la formación de los difenilmetanos, los haluros de bencilo deben ser condensados con los correspondientes benenos sustituidos usando ácidos de Lewis o iones metálicos soportados sobre una arcilla como catalizadores.

De allí que ahora nos ocupemos en comparar los métodos tradicionales de bromación con Br_2 o NBS bajo irradiación con el mecanismo equivalente para nuestra reacción.

De este modo primero consideremos la halogenación con Br_2 y luz. Así, comparando con el método que fue propuesto para nuestra reacción, en su fase de halogenación a la cadena lateral (ver esquema del apéndice) se observa que las diferencias esenciales están en los pasos iniciadores debido a la diferente formación de los radicales libres, ya sea por ruptura homolítica de un enlace: $\text{A-B} \rightarrow \text{A}^\bullet + \text{B}^\bullet$ con luz, o por reacción de las moléculas con otros radicales libres producidos previamente por la acción del calor sobre uniones lábiles.



En el caso de iniciación por ruptura homolítica de un enlace, están el paso iniciador de la reacción con Br_2 y luz, y el paso iniciador de la reacción con NBS bajo irradiación cuando esta ejerce su acción sobre el Br_2 , y el paso iniciador de la reacción con NBS bajo irradiación pero cuando ésta ejerce ahora su acción sobre el hidrocarburo (alifático o aromático).

En el caso de iniciación por reacción de las moléculas con otros radicales libres está el

paso iniciador de la reacción con NBS por descomposición de peróxidos o azocompuestos ya sea por la acción de la luz o del calor.

Por último es importante destacar del presente estudio (utilizando el sistema bromo/bentonita), las aportaciones novedosas como son:

a) La diferencia en el efecto de los sustituyentes del anillo aromático sobre la reactividad de los hidrógenos benílicos y aromáticos, lo cual implica nuevas opciones para seleccionar una sustitución benílica o aromática según el interés sintético.

b) La acción catalítica doble en un solo sistema, es decir que dos diferentes tipos de reacciones son catalizadas: una involucrando radicales libres y la otra alquilación del tipo "Friedel-Crafts"

c) La "inducción a la autocondensación del tolueno a través de una reacción de radicales libres catalizada por una tierra bentonítica" y particularmente en ausencia de luz.

V



CONCLUSIONES.

V. CONCLUSIONES.

De todos los antecedentes aquí mencionados (en la introducción y en las generalidades) y de los resultados obtenidos en la realización de la tesis (de la parte experimental y de la discusión) se puede concluir que:

La síntesis de difenilmetanos (o benciltoluenos) a través de la reacción heterogénea propuesta en este trabajo es novedosa, simple, eficiente, selectiva y cuyo catalizador (el "Tonsil Optimum Extra", que es un tipo de bentonita mexicana) es barato y accesible por su origen nacional.

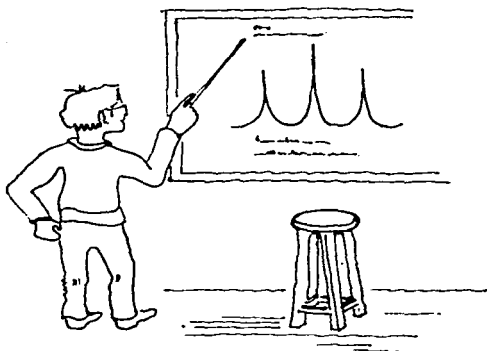
Además la bentonita empleada en dicha síntesis resulta ser un excelente ácido de Lewis para reacciones de halogenación (bromación) y alquilación por S.E.A.

Por otro lado se presenta como novedad que la bentonita pueda funcionar también como promotor de radicales libres.

Se considera novedosa esta síntesis también debido a la acción catalítica doble en un solo sistema y a la inducción a radicales libres de la arcilla en ausencia de luz, ya que hasta ahora no se ha encontrado reportado otro trabajo (aparte del de Salmón y colaboradores)^{88,91} en que intervenga una tierra como promotor de radicales libres y especialmente en ausencia de luz.

Cabe mencionar también que se contribuye al área de síntesis orgánica obteniendo nueve productos con técnicas no clásicas y cuyos rendimientos obtenidos son altos.

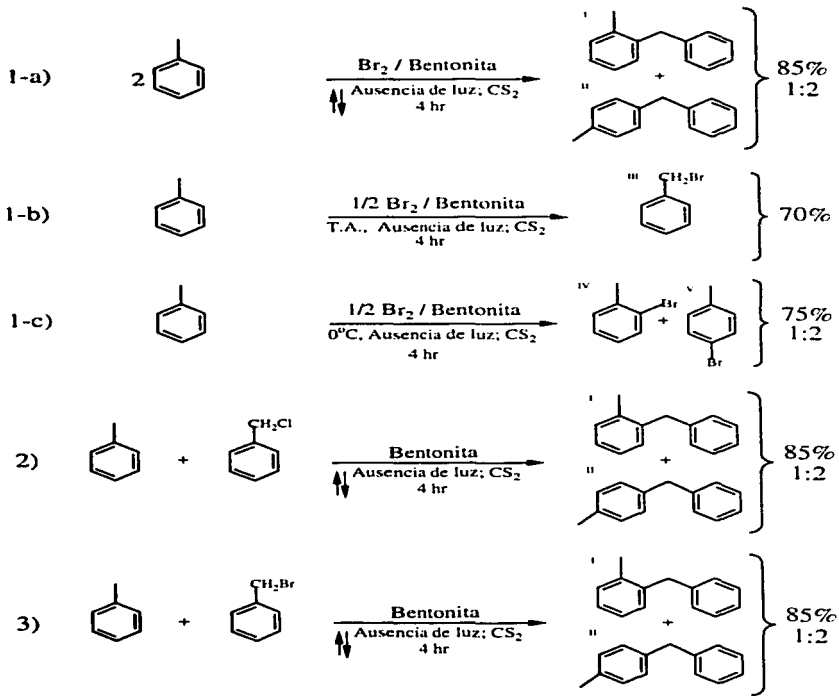
Finalmente, es importante destacar que este estudio redunda en beneficio de la áreas de docencia e investigación sobre catalizadores y síntesis orgánica, así como su aplicación en servicio a las áreas de energéticos y aislantes.

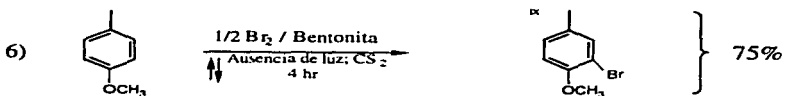
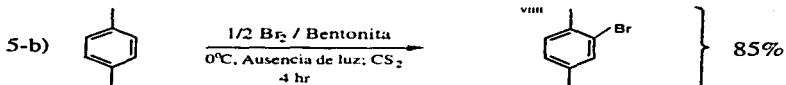
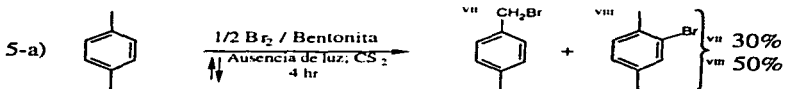
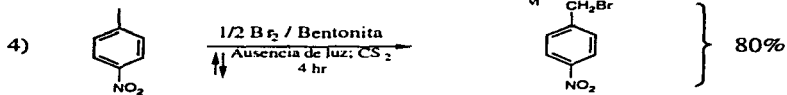


VI APENDICE.

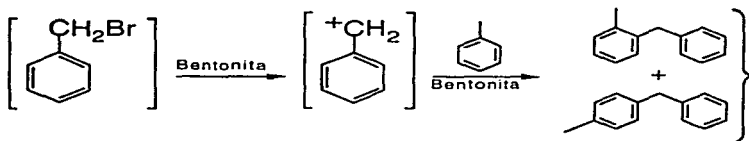
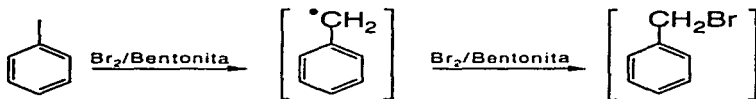
VI. APENDICE.

I. TABLA DE REACCIONES.

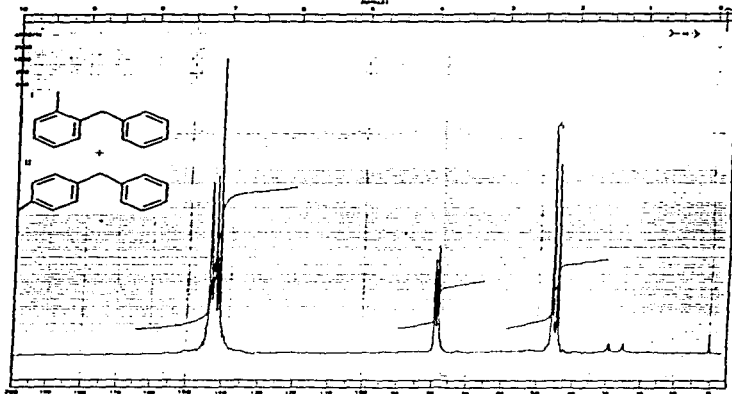




2. ESQUEMAS DE LOS MECANISMOS DE REACCIÓN.

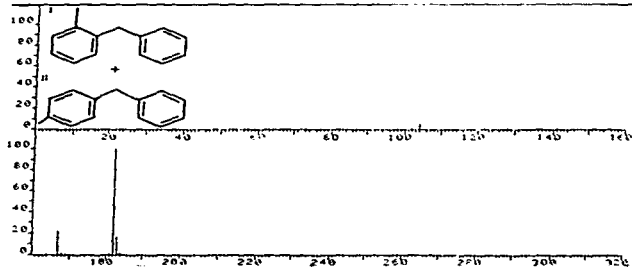


3. ESPECTROS.

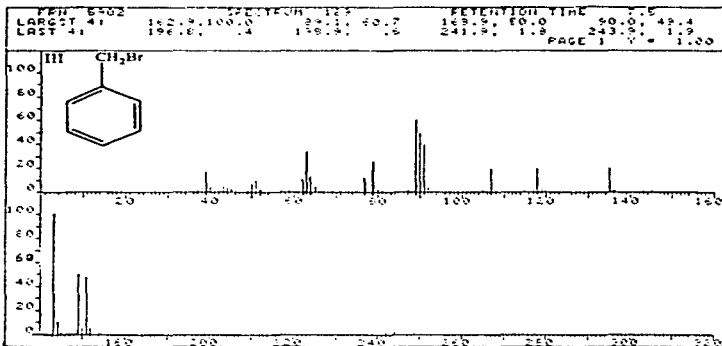


ESPECTRO No./III-R: ESPECTRO DE RMN H DE *o* Y *p* -BENCILTOLUENOS.

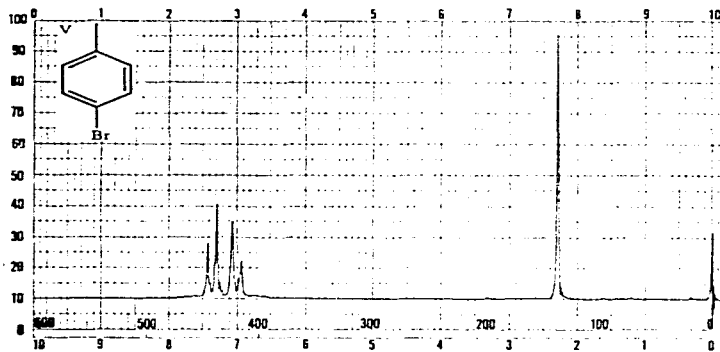
VM	SENY	ESPECTRO	RESOLUCION	RESOLUCION	RESOLUCION
LAST 41	182.1,100.0	182.1, 21.7	102.1, 16.4	104.1, 4.5	
LAST 41	182.1, 100.0	182.1, 100.0	102.1, 16.4	104.1, 1.0	PAGE 1 Y* 1.00



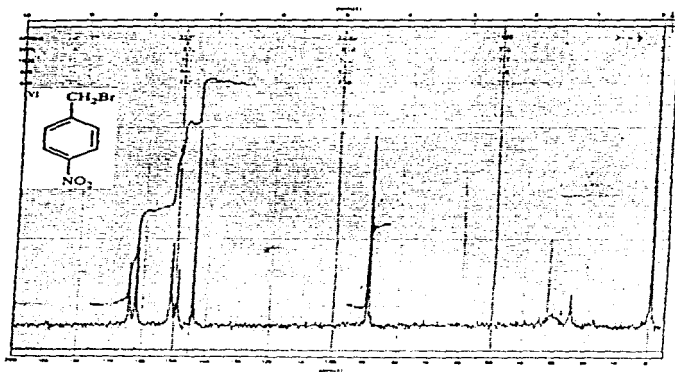
ESPECTRO No./III-M: ESPECTRO DE MASAS DE *o* Y *p* -BENCILTOLUENOS.



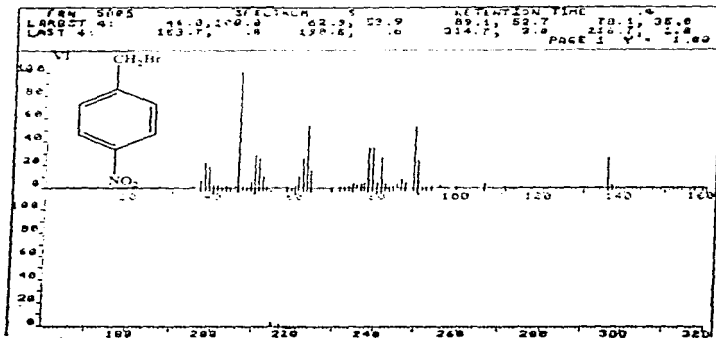
ESPECTRO No III-M: ESPECTRO DE MASAS DE *o*-BROMOTOLUENO



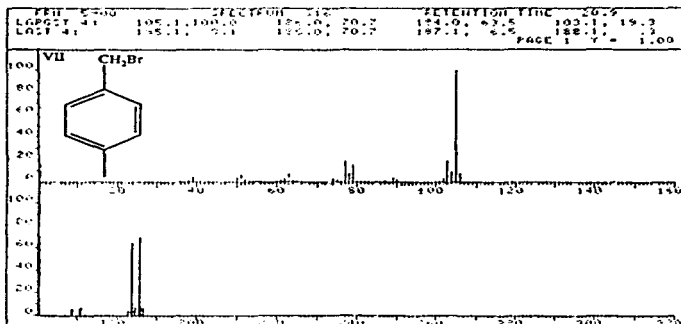
ESPECTRO No.V-R: ESPECTRO DE RMN H¹ DE *p*-BROMOTOLUENO.



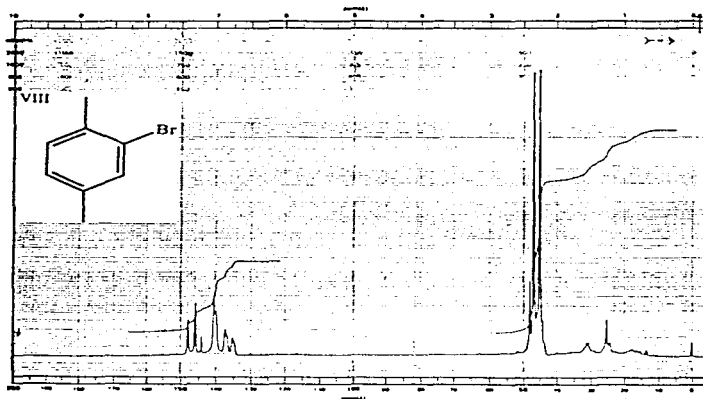
ESPECTRO No.VI-R: ESPECTRO DE RMN H¹ DE α -BROMO-*p*-NITROTOLUENO



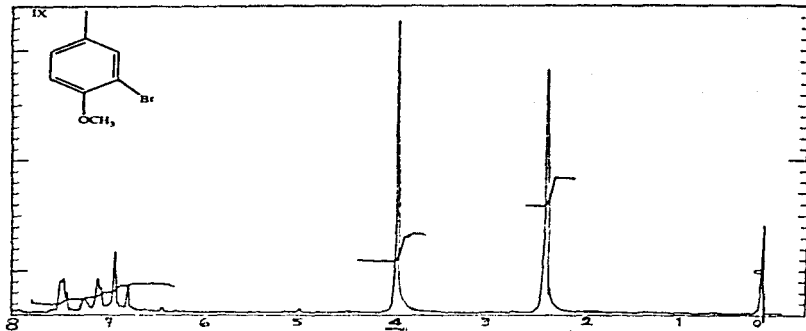
ESPECTRO No.VI-M: ESPECTRO DE MASAS DE α -BROMO-*p*-NITROTOLUENO.



ESPECTRO No. VII-M: ESPECTRO DE MASAS DE α -BROMO-*P*-XILENO.

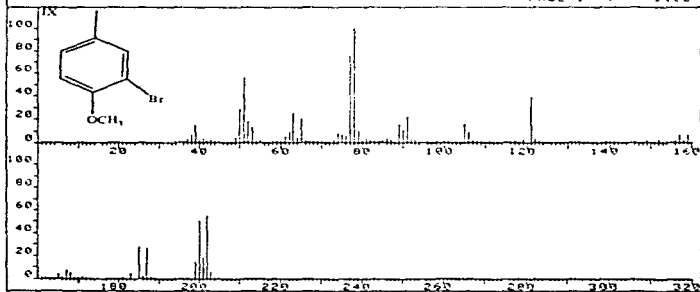


ESPECTRO No. VIII-R: ESPECTRO DE RMN H^1 DE 2-BROMO-4-METILTOLUENO.



FRN	SIG	SPECTRUM	NO	RETENTION TIME	TIME
LAST 4:	78.1, 100.0	27.2, 75.5	51.1, 55.1	202.1, 54.5	
LAST 4:	278.9, .1	279.9, .9	280.9, .1	281.9, .4	

PAGE 1 Y = 1.00





VII BIBLIOGRAFIA.

VII. BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Berger, N., Jay, P., *IEEE Trans Electr. Insul.*, **EJ-21** (59) (1986); Fdler, W., Friedewalt, S., *Eur. Pat Appl.*, 170054 (1986); *Chem Abstr.*, P1712584, **104** (1986).
- 2.- Lamneck Jr., J. H., Wise, P. H., *Natr. Advts. Comm. Aeronaut. Tec. Notes*, **17**, 2230 (1950).
- 3.- Nippon Shokubai Kagaku Kygo, Co. Ltd., *Jpn. Kokai. Tokio Koho*, **J.P. 58**, 201, 742 (1983); *Chem Abstr.*, P174479m, **100** (1984); Markert, J., Hagen, H., *German Offen.*, **DE3**, 241, 449 (1984); *Chem Abstr.*, P191403v, **101** (1984).
- 4.- Brown, H. C., Grayson, M., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 6285 (1953); Olah, G. A., Olah, J. A., *Org. Chem.*, **32**, 1612 (1967); Dehaan, F. P., Chan, W. H., Chen, W. D., Ferrara, D. M., Giggy, C. L., Pinkerton, M. J., *J. Org. Chem.*, **54**, 1206 (1989).
- 5.- Blackwell, J., Hickinbottom, W., *J. Chem. Soc.*, 1405 (1961).
- 6.- Lamneck Jr., J. H., Wise, P. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1104 (1954); Vingiello, F. A., Quo, S. G., Sheridan, J., *J. Org. Chem.*, **26**, 3202 (1961).
- 7.- *Chem. Abstr.*, 143108a, **98** (1983);
Chem. Abstr., 87791z, **99** (1983);
Chem. Abstr., 194941t, **99** (1983);
Chem. Abstr., 139466u, **99** (1983);
Chem. Abstr., 51910m, **96** (1982);
Chem. Abstr., 22394s, **100** (1984).
- 8.- Hickinbottom, W. J., Reactions of Organic Compounds, pp. 59-62.
- 9.- *Chem. Abstr.*, 67871k, **96** (1982).
- 10.- *Chem. Abstr.*, 209254p, **100** (1984).
- 11.- *Chem. Abstr.*, 109618m, **97** (1982).
- 12.- *Chem. Abstr.*, 152399m, **105** (1986).
- 13.- *Chem. Abstr.*, P 72084f, **97** (1982).
- 14.- *Chem. Abstr.*, 50433e, **104** (1986).

15.- Atkinson and Thorpe. The Formation and Reactions of Imino-Compounds. V, pp. 1695-1699.

- 16.- *Chem. Abstr.*, 51558c, 96 (1982).
- 17.- *Chem. Abstr.*, P 70359s, 99 (1983).
- 18.- *Chem. Abstr.*, P115528v, 102 (1985).
- 19.- *Chem. Abstr.*, 4132r, 98 (1983).
- 20.- *Chem. Abstr.*, 91829u, 97 (1982).
- 21.- *Chem. Abstr.*, 37958p, 99 (1983).
- 22.- *Chem. Abstr.*, 38235w, 97 (1982).
- 23.- *Chem. Abstr.*, 74188n, 98 (1983).
- 24.- *Chem. Abstr.*, 193306x, 105 (1986).
- 25.- *Chem. Abstr.*, 139432e, 99 (1983).
- 26.- *Chem. Abstr.*, 60352n, 105 (1986).
- 27.- *Chem. Abstr.*, 190553q, 105 (1986).
- 28.- *Chem. Abstr.*, 112943r, 102 (1985).
- 29.- *Chem. Abstr.*, 139410w, 99 (1983).
- 30.- *Chem. Abstr.*, 181930z, 97 (1982).
- 31.- *Chem. Abstr.*, 88526h, 98 (1983).
- 32.- *Chem. Abstr.*, 178410v, 98 (1983).
- 33.- *Chem. Abstr.*, 160753n, 105 (1986).
- 34.- *Chem. Abstr.*, P 151568w, 101 (1984).
- 35.- *Chem. Abstr.*, P 230115z, 101 (1984).
- 36.- *Chem. Abstr.*, P 6004w, 103 (1985).
- 37.- *Chem. Abstr.*, 133425a, 105 (1986).
- 38.- *Chem. Abstr.*, 5984c, 99 (1983).
- 39.- *Chem. Abstr.*, P 125598f, 98 (1983).
- 40.- *Chem. Abstr.*, P 88586s, 104 (1986).

- 41.- *Chem. Abstr.*, P166446z, 102 (1985)
- 42.- *Chem. Abstr.*, 78274y, 105 (1986)
- 43.- *Chem. Abstr.*, P224678f, 104 (1986)
- 44.- *Chem. Abstr.*, P 34810m, 96 (1982)
- 45.- *Chem. Abstr.*, P 68558a, 96 (1982)
- 46.- *Chem. Abstr.*, P 60400b, 105 (1986)
- 47.- *Chem. Abstr.*, 91900k, 97 (1982)
- 48.- *Chem. Abstr.*, P113007a, 102 (1985)
- 49.- *Chem. Abstr.*, 133426b, 105 (1986)
- 50.- *Chem. Abstr.*, 148465s, 104 (1986)
- 51.- *Chem. Abstr.*, 38656i, 97 (1982)
- 52.- *Chem. Abstr.*, 121976a, 99 (1983)
- 53.- *Chem. Abstr.*, 88242e, 104 (1986)
54. Clark, J. H., Kybett, A.P., Macquarrie, D.J., Barlow, S.J., y Landon, P., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1353-4 (1989).
- 55.- Knight, W. C., *Eng. Mining J.*, 66, 491 (1898).
- 56.- *Encyclopedia of Geological Sciences*, McGraw-Hill, U.S.A., (1978).
- 57.- Grim, R. E., *Clay Mineralogy*, 2nd Ed., McGraw-Hill, U.S.A., (1968).
- 58.- Ross, C. S. y Shannon, E. V., *J. Am. Chem. Soc.*, 9, 77-96 (1926).
- 59.- Hewitt, D. F., *J. Wash. Acad. Sci.*, 7, 196-8 (1917).
- 60.- Roth, R.S., Ph. D. Thesis, University of Illinois (1951).
- 61.- Wright, P. C., *J. Geol. Soc. Aust.*, 15(2), 347-50 (1968).
- 62.- Esme, A., *Ann. Chem. Anal.*, 25(31), (1946)
- 63.- *Enciclopedia Temática* (Geología y Biología), pp. 33, 177-178, Editorial Argos-Vergara, Barcelona, España (1970).
- 64.- Gruner, J. W., *Econ. Geol.*, 35, 867-75 (1940).
- 65.- Ross, C. S., y Hendricks, S. B., *U.S. Geol. Surv. Profess. Paper*, 205-B, 23-7 (1945).

- 66.- MacEwan, D. M. C., *Mineralogical Society of Great Britain, Monograph*, 86-7 (1951).
- 67.- Correns, C. W., *Clay Minerals Bull.*, 1(6), 194-5 (1950).
- 68.- Berry, L. G., y Mason, B., *Mineralogy Concepts, Descriptions, Determinations*. Editorial W.H. Freeman and Company, San Francisco, California (1959).
- 69.- Mukherjee, J. N. Chatterjee, B., y Goswami, P. C., *J. Indian Chem. Soc.*, 19, 40-47 (1942).
- 70.- Paver, H., Marhsall, C.E., *J. Soc. Chem. Ind. (London)*, 53, 750-60 (1934).
- 71.- Searle, A. B., y Grimshaw, R. W., *The Chemistry and Physics of Clays and others Ceramic Materials*, pp. 143-151, 3rd Edition, Interscience Publishers, Inc., New York (1959).
- 72.- Grimshaw, R. W., *The Chemistry and Physics of Clays and allied Ceramic Materials*, pp. 140-148, 4th Edition, Wiley-Interscience, New York (1971).
- 73.- Ross, C. S., y Kerr, P. E., *U.S. Geol. Surv., Profess.*, Paper 165F (1931).
- 74.- Goldman, M. I., y Tracey, J. J., *Econ. Geol.*, 41, 567-76 (1946).
- 75.- Pauling, L., *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.*, 16, 578-82 (1930).
- 76.- Gruner, J. W., *Z. Krist.*, 83, 75-78 (1932).
- 77.- Grim, R. E., Bray, R. H., y Bradley, W. F., *Am. Mineralogist*, 22, 813-829 (1937).
- 78.- Mauguin, C. H., *Bull. Soc. Franc. Mineral.*, 51, 285-332 (1928).
- 79.- Mauguin, C. H., *Compt. Rend.*, 185, 288-91 (1927).
- 80.- Hendricks, S. B., y Jefferson, M., *Am. Mineralogist*, 24, 729-71 (1939).
- 81.- Smith, J. V., y Yoder, H. S., *Mineral. Mag.*, 31, 209-35 (1956).
- 82.- Jackson, W. W., y West, J., *Z. Krist.*, 85, 160-4 (1933).
- 83.- Jackson, W. W., y West, J., *Z. Krist.*, 76, 211-27 (1930).
- 84.- Radoslovich, E. W., *Acta Cryst.*, 13, 919-30 (1960).
- 85.- Winchell, A. N., *Am. J. Sci.*, Ser. 5, 9, 309-27, 415-30 (1925).
- 86.- "Fosil Mexicana" (Química Sumex), S.A. de C.V., *Fierras Decolorantes Superactivas*, Apartado Postal 19-201, México, D.F.; Telex 01771020.
- 87.- Laszlo, P., *Science*, 235, 1473-7 (1987).

- 88.- Salmón, M., Penieres, G., Miranda, R., y Alvarez, C., *J. Heterocyclic Chem.*, **18**, 1475 (1981).
- 89.- Salmón, M., Miranda, R., y Angeles, E., *Synth Commun.*, **17**, (14), 827-32 (1986).
- 90.- Alvarez, C., Cano, A. C., *et al.*, *Synth Commun.*, **17**(3), 279-82 (1987).
- 91.- Alvarez, C., Cano, A. C., *et al.*, *Synth Commun.*, **18** (16 & 17), 2051-3 (1988).
- 92.- Ortega, A., y Maldonado, E., *Heterocycles*, **29**(4), 635-8 (1989).
- 93.- Miranda, R., Cervantes, H., y Joseph-Nathan, P., *Synth Commun.*, **20**(1), 153-7 (1990).
- 94.- Labiad, B., y Villemain, D., *Synth Commun.*, **19**(1 & 2), 31-8 (1989).
- 95.- Morrison, R. T. y Boyd, R. N., *Química Orgánica*, pp. 384-413, 1a. Edición (en español), Fondo Educativo Interamericano (1983).
- 96.- Solomons, T. W., *Organic Chemistry*, pp. 384-387, 2nd Edition, John Wiley & Sons (1980).
- 97.- Cramand, D. J. y Hammond, G. S., *Organic Chemistry*, pp. 523-524, 2nd Edition, McGraw-Hill Book Company (1964).
- 98.- Cramand, D. J., Hendrickson, J. B., y Hammond, G. S., *Organic Chemistry*, pp. 817-819, 3rd Edition, McGraw Hill (1970).
- 99.- Russell, G. A., *J. Org. Chem.*, **23**, 1407 (1958); Walling, C., y Miller, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4181 (1957); Walling, C., y Jacknow, B. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6113 (1960); Martin, M. M., y Gleicker, G. J., *J. Org. Chem.*, **28**, 3266 (1963); Low, T. P., y Lee, K. W., *J. Chem. Soc. (B)*, 536 (1970).
- 100.- Walling, C., *Erege Radicals in Solution*, pp. 361-365, Wiley, New York (1957); Wiberg, K. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3033 (1958); Russell, G. A., Deboer, C., y Desmond C. M., *op cit.*, **85**, 365 (1963); Pearson, R.E., y Martin, J.C., *op cit.*, **85**, 354 (1963).