

3



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN**

**"PROMOCION DE BENCILTOLUENOS MEDIANTE  
SILICATOS LAMINARES Y ALUMINOSILICATOS  
MESOESTRUCTURADOS"**

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

ASESOR: M.C. GABRIEL A. ARROYO R.

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

2.79526

2000



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES



ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.  
FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLAN



DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN  
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos:

el Artículo:

"Promoción de benciltoluenos mediante Silicatos  
laminares y Aluminosilicatos mesoestructurados".

que presenta la pasante: Noquez Córdova María Olivia

con número de cuenta: 8639467-7 para obtener el título de:

Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 3 de febrero de 2009

PRESIDENTE Dr. Guillermo Penieres Carrillo

VOCAL Dra. Olivia García Mellado

SECRETARIO M.C. Gabriel Arturo Arroyo Razo

PRIMER SUPLENTE Q. Verónica Altamirano Lugo

SEGUNDO SUPLENTE Q. Pilar Castañeda Arriaga

Dios mío, gracias por permitirme culminar una etapa más en mi vida, por darme la paciencia y hacer que toda espera valga la pena, porque ahora puedo compartir mi alegría con toda la gente que quiero.

Dedico el presente trabajo a:

Mis padres, Tomás Noguez Martínez y Olivia Córdova Arredondo, que con su ejemplo y apoyo han sido la inspiración de mis logros, los quiero mucho.

Mis hermanas, Concepción y Esther, por todo lo que hemos compartido y hacer de esos momentos algo muy especial en mi vida.

Mis sobrinos, Daniel, Axel y la pequeña Alejandra, con mucho cariño, los adoro.

Al Maestro René Miranda Ruvalcaba, mil gracias por su paciencia y confianza, por ser un gran ejemplo a seguir, y permitirme trabajar con usted

A Gabriel, Bernardo y Raimundo, por sus asesorías y comentarios durante el transcurso de este trabajo.

A mis grandes amigas: Angélica, Judith, Eva, Emma, Laura y Alejandra, su amistad es lo mejor que me ha pasado.

Y a toda la Sección de Química Orgánica.

El presente trabajo fue realizado en el laboratorio de Investigación de Química Orgánica L-122 de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, bajo la dirección del Dr. René Miranda Ruvalcaba, M:C: Gabriel Arturo Arroyo Razo y el Ing. Bernardo Torres Francisco.

# ÍNDICE

	<b>Páginas</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>CARTA DE ACEPTACIÓN</b>	<b>3</b>
<b>ARTÍCULO ORIGINAL</b>	<b>4</b>
<b>TRADUCCCIÓN DEL ARTÍCULO</b>	<b>8</b>
<b>APÉNDICE</b>	<b>13</b>
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>21</b>

# **INTRODUCCIÓN**

## INTRODUCCIÓN

A través de la historia de nuestra sociedad, se han generado múltiples avances que repercuten en el desarrollo de las áreas que la conforman. Así, en forma particular, se puede mencionar la formación de profesionistas en Instituciones de Educación Superior; éstas, con la finalidad de formar y preparar a sus estudiantes, continuamente modifican de manera evolutiva los mecanismos requeridos para la adquisición de un Título Profesional.

Al respecto, la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la Universidad Nacional Autónoma de México, no es la excepción, ya que siendo ésta una institución en donde se realiza investigación, la divulgación de los resultados correspondientes es un aspecto importante y obligatorio. Como consecuencia de lo anterior en conjunto a la gran participación que tienen los alumnos en el desarrollo experimental de los diversos trabajos de investigación, se ha creado la opción de titulación denominada **“Titulación por Publicación y Examen Oral”**.

*A favor de este tipo de opción, está la conveniencia de aprovechar el arbitraje riguroso realizado por las instancias de alguna revista nacional o internacional, avalando la calidad de un trabajo que se presenta para su publicación.*

En vinculación con lo antes mencionado, en este documento se presenta el artículo **“Benzyltoluenes Promotion With Layered Silicates and Mesostructured Aluminosilicates”**, aceptado en Marzo de 1999, para su publicación en la revista *American Laboratory News (ALN)*, ésto, para que la pasante María Olivia Noguez Córdova pueda optar por el título de Química.



El documento esta constituido de la siguiente forma:

- Se presenta en primera instancia la carta de aceptación del artículo.
- Se anexa copia del texto original.
- Además, se incluye la traducción del artículo al idioma Español.
- Y por último, en el apéndice se presenta una serie de cromatogramas representativos de los estudios realizados, mediante los cuales se llevo a cabo la identificación y cuantificación de los productos.

Respecto al artículo, en éste, se informa del empleo de diversos materiales, aluminosilicatos mesoestructurados y silicatos laminares, usados como catalizadores en la obtención de benciltoluenos, optimizando también las condiciones de reacción requeridas para la promoción de dichas sustancias.

Es importante hacer mención que los benciltoluenos son moléculas ampliamente utilizadas como aceites aislantes en equipos de alto voltaje, así como aditivos para combustible de aviones, entre muchos usos más. Debido a su gran importancia a nivel industrial y al trabajo de investigación que hoy en día se ha venido realizando, en la publicación se informa del uso de Kanemitas modificadas y materiales mesoporosos, como catalizadores para obtener en un solo paso las moléculas objetivo. La Kanemita es un silicato de sodio hidratado sintético que posee una estructura laminar y propiedades catalíticas particulares, debido a sus características estructurales y superficiales hacen de éste material una gran opción para emplearse en catálisis, no solo por dichas propiedades, sino también por la facilidad con que se pueden obtener estos materiales.

**CARTA  
DE  
ACEPTACIÓN**

AMERICAN LABORATORY  
INTERNATIONAL LABORATORY  
AMERICAN CLINICAL LABORATORY  
EUROPEAN CLINICAL LABORATORY  
AMERICAN ENVIRONMENTAL LABORATORY  
AMERICAN BIOTECHNOLOGY LABORATORY  
INTERNATIONAL BIOTECHNOLOGY LABORATORY

INTERNATIONAL SCIENTIFIC COMMUNICATIONS INC

March 24, 1999

Prof. Gabriel A. Arroyo  
Universidad Nacional Autonoma de Mexico  
Departamento de Ciencias Quimicas  
Campus 1  
Estado de Mexico C.P. 54740

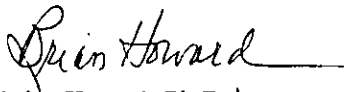
Dear Prof. Arroyo:

The paper by you, et al., entitled, "Benzyltoluenes Promotion With Layered Silicates and Mesostructured Aluminosilicates," has been accepted for publication in *American Laboratory News (ALN)*.

The paper has been scheduled to appear in a future issue, and you will receive galley proofs for review prior to publication. In order to begin work on your article, it is imperative that you sign the enclosed Author Release form and mail/fax to us immediately.

Thank you for your contribution to our journal.

Very truly yours,



Brian Howard, Ph.D.  
Editor in Chief

BH/plw

Enc.

## **ARTÍCULO ORIGINAL**

## BENZYL TOLUENES PROMOTION WITH LAYERED SILICATES AND MESOSTRUCTURED ALUMINOSILICATES.

Gabriel A. Arroyo \*, Bernardo Francisco†, Olivia Noguez, René Miranda, , Juan M. Aceves, José M. Domínguez, Francisco Delgado.

MSc B. Francisco, MSc O. Noguez, Dr. R. Miranda, Dr. G.A. Arroyo, Dr. J. M. Aceves are with the Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-Universidad Nacional Autónoma de México, Av. 1 de Mayo s/n Cuautitlán Izcalli, Estado de México, C. P. 54740 tel 00 52 5 6232056, fax 00 52 5 6232037 e-mail garroyo@servidor.unam.mx. Dr. J.M. Domínguez is with the Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Lázaro Cárdenas 152 Gcia. Catálisis y Materiales, 007730 México D.F. Dr. F. Delgado is with the Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Prolongación Carpio y Plan de Ayala, Col. Casco de Santo Tomás, México, D.F., CP 11340, Tel 7-29-63-00 ext. 62413, e-mail fdelgado@woodward.enb.ipn.mx.

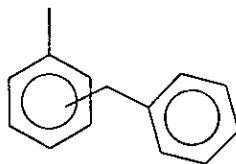
### Abstract

Several hydrous layered silicates, modified kanemites, and various mesoporous materials, aluminosilicates, were hydrothermally synthesized, and then evaluated as new catalysts for obtaining benzyltoluenes. In addition the dependence of the catalyst concentration, the influence of the reaction time and the effect of the temperature were also studied.

### Introduction

The family of hydrous layered silicates includes natural minerals such as kanemite<sup>1</sup>,  $\text{NaHSi}_2\text{O}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a sodium hydrated silicate with laminated structure that shows large possibilities in catalysis due to its structural and superficial characteristics as well as to its facile synthesis<sup>2-4</sup>.

In relation to this subject and due to the importance that represents for the industry, this paper deals with the potential of **Kanemite** and **mesoporous materials** to induce the one pot promotion of benzyltoluenes **1** from simple reagents, toluene and benzylchloride. It is worth mentioning, that the target molecules are largely employed as insulating oils in high-voltage electrical devices<sup>5</sup> and as high octane fuels for aircraft engines<sup>6</sup>, among others uses<sup>7</sup>.



1

These new catalytic **materials** offer considerable advantages over conventional homogeneous acid catalysts, in particular the products are acquired after simple filtration of the catalyst. Conversely, the common Friedel-Crafts alkylation using typical Lewis acids, generally affords complex reaction mixtures requiring laborious work-up to isolate the products<sup>8</sup>; furthermore they are highly toxic, pollutants of the environment and of high-cost<sup>9</sup>. Thus, layered silicates and aluminosilicates represent an important alternative as new heterogeneous catalysts for the production of the target molecules.

\* Corresponding author; Contract/grant sponsor: DGAPA-UNAM; Contract/grant number PAPIIT-IN215598. † Taken in part from the MSc Thesis of B. Francisco at FESC-UNAM.

## Experimental

**General features.**- Toluene (Aldrich) was dried prior to use ( $\text{Na}^0$  /benzophenone). The benzylchloride was also purchased from Aldrich and used as received. The modified kanemites and mesoporous materials were synthesized using previously reported procedures<sup>2,10</sup>. Purified products were characterized by spectroscopic means:  $^1\text{H}$  NMR spectra were recorded in a Varian (Palo Alto, CA, USA) FT-200 spectrometer using  $\text{CDCl}_3$  as solvent and TMS as internal reference; EIMS (70 ev) spectra and GC-MS analysis were obtained using a JEOL (Peabody, MA, USA) JMS AX505HA mass spectrometer. For the optimization of the experiments a Polyscience Corporation Temperature Controller Model 73 was employed, the corresponding formation in percent data were acquired by a Varian(Palo Alto, CA, USA) Gas Chromatographer Stard 3400 equipped with a flame ionization detector and a 30 m x 0.53 mm column packed with polyethylenglicol, the relative proportion of the products were calculated assuming that the detector gave equal response for each experiment.

**Benzyltoluenes.**- To 2.5 ml of anhydrous toluene were added 0.25 ml of benzylchloride and 100 mg of catalyst, followed by magnetic stirring under reflux during 4 hrs. The reactions were monitored by GC-MS until the total disappearance of the reagent. The reaction mixture was filtered on a celite bed, washed with  $\text{NaHCO}_3$  5 % (3 X 10 ml) the organic phase was dried ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anh.), and then the remaining toluene was eliminated under reduced pressure, finally the product was purified by column chromatography. The mixture of *ortho* and *para* -benzyltoluenes was characterized by spectroscopic means and compared with reported data<sup>9</sup>:  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ , 2000 MHz)  $\delta$ ppm 2.2(S, 3H), 2.32(S, 3H), 3.92(S, 2H), 4(S, 2H), 7.2(m, 9H); EIMS(70 ev) m/z (% ra) 182(48)  $\text{M}^+$ , 91(100)  $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ .

## Results and Discussions

The results of several experiments performed with various layered silicates and mesostructured aluminosilicates in order to obtain the benzyltoluenes are summarized in the table. In addition the reaction crude mixture showed no by-products, as detected by GC-MS.

In general, good yields and pure compounds were obtained at low reaction times, being the work-up procedures very simple. Consequently these new options are highly competitive with those methods previously provided in the literature.

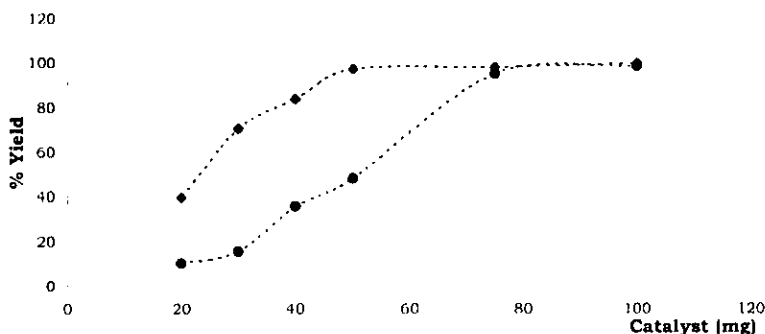
**Table.**- Layered silicates and mesostructured aluminosilicates, novel catalyst for the production of benzyltoluenes.

Entry	Catalyst	Yield* (%)
	<i>Modified Kanemites</i>	
1	(H-TBA-K) 0.3 M HCl	99.42
2	(H-TBA-K) 1.5 HCl	45.29
3	( $\text{SO}_4^{2-}$ -TBA-K) 0.3 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	1.84
4	( $\text{SO}_4^{2-}$ -TBA-K) 1.5 $\text{H}_2\text{SO}_4$	96.85
	<i>Mesoporous Materials</i>	
5	MCM-44	99.00
6	MCM-17	93.60
7	MCM-7	99.90

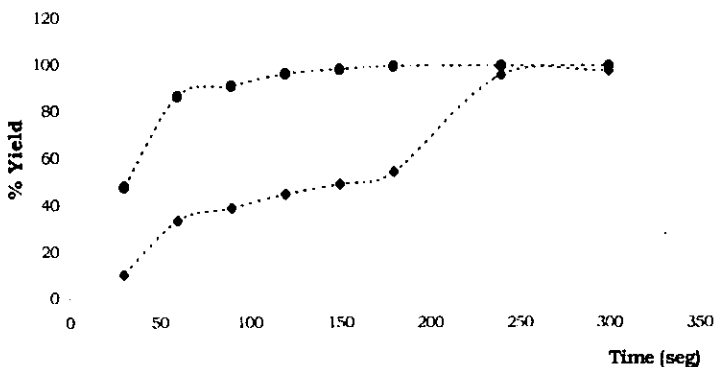
\* The obtained data corresponds to the average of 3 events.

Consequently, these results in addition to the easy of preparation of the kanemites and mesoporous material led us to conclude that these catalysts are interesting alternatives for the production of *ortho* and *para*-benzyltoluenes.

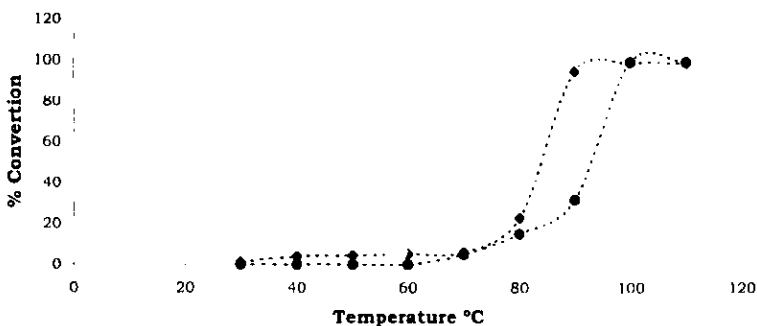
Finally, the effect of the catalyst concentration, the time and the temperature of reaction were investigated in the cases of MCM-7 and (H-TBA-K) 0.3 M HCl, in order to establish the corresponding optimum reaction conditions for these two novel catalysts. Thus the results of: the dependence of catalyst concentration, the influence of the reaction time and the effect of the temperature on the promotion of the benzyltoluene are reported in figures 1-3 respectively. As can be seen the mesoporous material (MCM-7) is a higher effective Lewis - catalyst to promote these new options of Friedel-Crafts toluene alkylation, since it required less concentration, 50 mg, as well as lower temperatures and reaction times to adquire better yields, all this in comparison to the kanemitic moiety, (H-TBA-K) 0.3 M HCl.



**Figure 1.-** Dependence of catalyst concentration on the formation of benzyltoluenes; reflux temperature, toluene 23 mmol; benzylchloride 2.3 mmol; reaction time 5 h; catalyst: ♦MCM-7 and ●(H-TBA-K) 0.3 M HCl.



**Figure 2.-** Influence of the reaction time on the rate of benzyltoluene formation; reflux temperature; toluene 23 mmol; benzylchloride 2.3 mmol; reaction time 5 h, catalyst: ♦MCM-7-50 mg and ●(H-TBA-K) 0.3 M HCl-100 mg.



**Figure 3.-** Effect of temperature on benzyltoluenes formation; toluene 23 mmol; benzylchloride 2.3 mmol; reaction time 4 h; catalyst: ●MCM-7-50 mg and ●[H-TBA-K] 0.3 M HCl-100 mg.

## References

- 1) Johen, Z. and Maglione, G.F., *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, **95**, 371(1972)
- 2) Terres, E., Dominguez, J.M., "Synthesis and Modifications Of Layered Silicates : Kanemite and Megadite" Symp. *Synthesis of Zeolites, Layered Compounds and Other Microporous Materials*, Div. Petr. Chem. Inc. 209<sup>th</sup> Natl. Meet. ACS. Anaheim CA., U.S.A. april 2-7, 261, (1995).
- 3) Yanigisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K. and Kato, C., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 988, (1990).
- 4) Wong, S. T. and Cheng, S., *Chem. Mater.*, **5**, 770, (1993).
- 5) Berger, N. and Jay, P., *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **EJ-21** 59, (1986).
- 6) Lamneck, J. H. and Wise, P. H., *Naatl, Adris, Comm. Aeronaut, Tech. Notes*, **17**, 2230, (1950).
- 7) Fu, X., He, M., Lei Q. and Luo, B., *Synth. Commun.*, **21** 1273, (1991).
- 8) Berger, N. and Jay, P., *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **EJ-21** 59, (1986); Lamneck, J. H. and Wise, P. H., *Naatl, Adris, Comm. Aeronaut, Tech. Notes*, **17** 2230, (1950).
- 9) Salmón, M., Miranda, R. and Angeles, E., *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, 1188, (1990); *High Lights Chem. and Ind.*, 26 (1991); *The Janssen Chimica Catalog / Handbook of Fine Chemicals for Research and Industry*, 23, 317, 37, (1993-1994); Miranda, R., Aceves, J. M., Corona-Cortés, H., Dominguez, J. M., Cabrera A., and Salmón, M., *Synth. Commun.*, **24**; 727, (1994).
- 10) Terrés, E., Ramírez, S.S., Domínguez, J.M., Montoya, A., Navarrete, J., and Gómez-Cisneros, M., *Microporous and Macroporous Materials*; Materials Research Society; Symposium Proceedings Volume **431**, page 111; Symposium April 8-11, 1996, San Francisco CA, USA.



**TRADUCCIÓN  
DEL  
ARTÍCULO**

# PROMOCION DE BENCILTOLUENOS MEDIANTE SILICATOS LAMINARES Y ALUMINOSILICATOS MESOESTRUCTURADOS

Gabriel A. Arroyo\*, Bernardo Francisco†, Olivia Noguez, René Miranda, Juan M. Aceves, José M. Domínguez, Francisco Delgado.

*cMC B. Bernardo, cMC O. Noguez, Dr. R. Miranda, Dr. G.A. Arroyo, Dr. J.M. Aceves pertenecen a la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-Universidad Nacional Autónoma de México, Av. 1 de Mayo s/n Cuautitlán Izcalli, Estado de México, C.P. 54740 tel 00 52 5 6232056, fax 00 52 5 6232037 e-mail [garroyo@servidor.unam.mx](mailto:garroyo@servidor.unam.mx). Dr. J.M. Domínguez pertenece a el Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Lázaro Cárdenas 152 Gcía. Catálisis y Materiales, 007730 México D.F. Dr. F. Delgado pertenece a la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Prolongación Carpio y Plan de Ayala. Col. Casco de Santo Tomás, México, D.F., c.p. 11340, tel 7-29-63-00 ext. 62413, e-mail [fdelgado@woodward.ench.ipn.mx](mailto:fdelgado@woodward.ench.ipn.mx)*

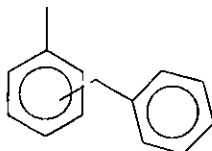
## Resumen

Diversos silicatos laminares hidratados, kanemitas modificadas y varios materiales mesoporosos, aluminosilicatos, fueron sintetizados hidrotérmicamente; éstos luego, fueron evaluados como catalizadores para la obtención de benciltoluenos. Asimismo, se realizó un estudio sobre la dependencia de la concentración del catalizador, la influencia del tiempo de reacción y el efecto de la temperatura.

## Introducción

La familia de los silicatos laminares hidratados incluyen minerales naturales tales como la kanemita<sup>1</sup>,  $\text{NaSi}_2\text{O}_4(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , la cual es un silicato de sodio hidratado con estructura laminar que muestra extensas posibilidades en catálisis debido tanto a sus características estructurales y superficiales, así como por la facilidad de su obtención<sup>2-4</sup>.

Dado lo anterior y debido a la importancia que representa para la industria, este artículo trata sobre el potencial de la **Kanemita** y de algunos **materiales mesoporosos** para inducir en un sólo paso la promoción de benciltoluenos (I) a partir de reactivos simples, como lo son el tolueno y el cloruro de bencilo. Es importante mencionar, que las moléculas objetivo son empleadas ampliamente como aceites aislantes en equipos eléctricos de alto voltaje, y como aditivos para combustible de aviones, entre otros usos<sup>7</sup>.



I

---

\* Autor responsable; † Tomado en parte de su Tesis de Maestría en la FESC-UNAM.

Los nuevos materiales catalíticos aquí propuestos, ofrecen ventajas considerables sobre los catalizadores ácidos homogéneos convencionales, ya que los productos son obtenidos simplemente después de filtrar el catalizador. Contrariamente, para realizar una alquilación de Friedel-Crafts clásica, se emplean ácidos de Lewis típicos, los cuales generalmente dan mezclas de reacción complejas que requieren de trabajos laboriosos para aislar los productos<sup>8</sup>; además, los catalizadores convencionales son altamente tóxicos, contaminantes del medio ambiente y de alto precio<sup>9-10</sup>. En consecuencia, los silicatos laminares y aluminosilicatos representan una alternativa importante como nuevos catalizadores heterogéneos para la producción de las moléculas objetivo.

### Parte Experimental

**Generalidades.**- El Tolueno (Aldrich) fue secado antes de ser usado (Na<sup>0</sup>/ benzofenona). El cloruro de bencilo también adquirido de Aldrich se empleó sin tratamiento previo. Las kanemitas modificadas y los materiales mesoporosos fueron preparados empleando procedimientos previamente publicados<sup>2,10</sup>. Los productos purificados fueron caracterizados por medio de técnicas espectroscópicas comunes: los espectros de RMNH<sup>1</sup> fueron obtenidos en un espectrómetro Varian (Palo Alto, CA, USA) FT-200 utilizando CDCl<sub>3</sub> como disolvente y TMS como referencia interna; los espectros de EMIE (70 ev) y los análisis de CG-EM se adquirieron empleando un espectrómetro de masas JEOL (Peabody, MA, USA) JMS AX505HA. Para la optimización de los experimentos se empleó un controlador de temperatura Polyscience Corporation modelo 73. la obtención de los porcentajes de formación fueron obtenidos mediante un Cromatógrafo de Gases Varian (Palo Alto, CA, USA) Stard 3400 equipado con un detector de ionización de flama y una columna capilar de 30 m x 0.53 mm con fase estacionaria de polietilenglicol; la proporción relativa de los productos fue calculada asumiendo que el detector generó igual respuesta para cada experimento.

**Benciltoluenos.**- A 2.5 ml de tolueno anhidro se le adicionaron 0.25 ml de cloruro de bencilo y 100 mg de catalizador, la mezcla se mantuvo con agitación magnética y a reflujo durante 4 h. El avance de las reacciones fue realizado mediante CG-EM hasta la desaparición total del reactivo. La mezcla de reacción fue filtrada en una cama de celite, realizándose una serie de lavados con NaHCO<sub>3</sub> 5% (3 X 10 ml), la fase orgánica se secó (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anh.) y posteriormente el tolueno remanente fue eliminado mediante una destilación a presión reducida. La mezcla de *orto* y *para*-benciltoluenos fue caracterizada por técnicas espectroscópicas y comparados con datos ya publicados<sup>10</sup>: RMNH<sup>1</sup> (CDCl<sub>3</sub>/TMS, 200 MHz) δppm 2.2(s, 3H), 2.32(s, 3H), 3.92(s, 2H), 4(s, 2H), 7.2(m, 9H); EMIE(70 ev) m/z (% ar) 182(48) M<sup>+</sup>.91(100) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>.

### Resultados y discusión

Los resultados de diversos experimentos que se llevaron a cabo con varios silicatos laminares y aluminosilicatos mesoporosos para la obtención de benciltoluenos, se encuentran enlistados en la tabla. Además, se detectó por CG-EM que la mezcla de reacción cruda no mostró subproductos. En general, los compuestos fueron obtenidos en forma pura, con buenos rendimientos y en tiempos de reacción cortos; lo anterior por medio de un procedimiento de trabajo muy sencillo. Por consiguiente, esta nueva opción es altamente competitiva con los métodos previamente informados en la literatura.

Tabla.- Silicatos laminares y aluminosilicatos mesoestructurados, catalizadores nuevos para la producción de benciltoluenos.

Experimento	Catalizador	Rendimiento*(%)
	<i>Kanemitas Modificadas</i>	
1	(H-TBA-K) 0.3M HCl	99.42
2	(H-TBA-K) 1.5 HCl	45.29
3	(SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> -TBA-K) 0.3 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.84
4	(SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> -TBA-K) 1.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	96.85
	<i>Materiales Mesoporosos</i>	
5	MCM-44	99.00
6	MCM-17	93.60
7	MCM-7	99.90

★ Los datos obtenidos corresponden al promedio de 3 eventos

Por lo tanto, con base a estos resultados y en adición a la facilidad de preparación de las kanemitas y materiales mesoporosos, podemos concluir, que estos catalizadores son alternativas interesantes para la producción de *orto* y *para*-benciltoluenos.

Finalmente, el efecto de la cantidad de catalizador, el tiempo y la temperatura de reacción fueron investigados para los casos de MCM-7 y (H-TBA-K) 0.3 M HCl, con el fin de establecer las condiciones óptimas de reacción correspondientes para estos dos nuevos catalizadores. Así, los resultados de la dependencia de concentración de catalizador, la influencia del tiempo de reacción y el efecto de la temperatura para la promoción de los benciltoluenos se confinaron en las figuras 1-3 respectivamente. Como podemos ver, el material mesoporoso MCM-7 es un catalizador tipo ácido Lewis altamente efectivo, el cual es una nueva opción para promover la alquilación de tolueno vía la reacción de Friedel-Crafts, requiriéndose relativamente poca cantidad de catalizador, 50 mg, así como temperaturas y tiempos de reacción bajos, para obtener buenos rendimientos. Asimismo, estas características se observaron para la especie kanemítica, (H-TBA-K) 0.3 M HCl.

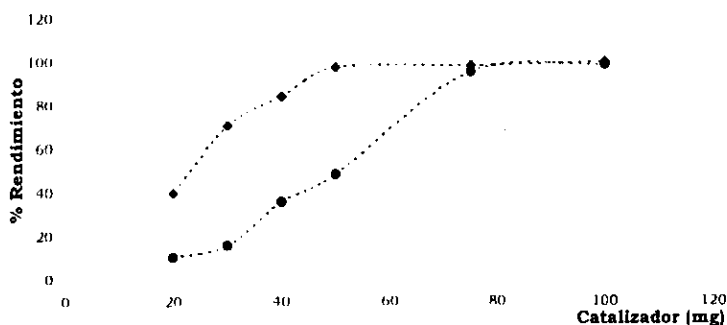


Figura 1.- Dependencia de la concentración de catalizador en la formación de benciltoluenos: temperatura de reflujo; 23 mmol de tolueno; 2.3 mmol de cloruro de bencilo; tiempo de reacción 5h; catalizador: ▲MCM-7 y ●(H-TBA-K) 0.3 M HCl.

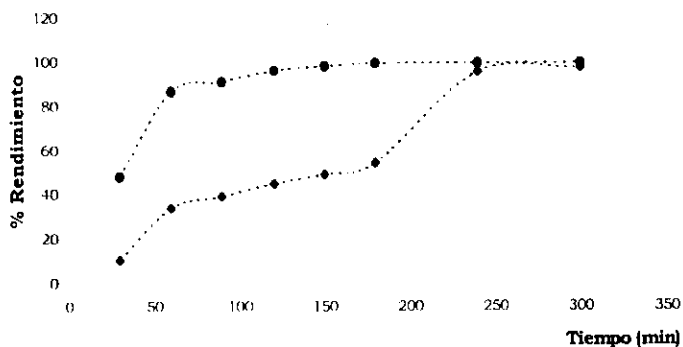


Figura 2.-Influencia del tiempo de reacción para la formación de benciltoluenos: temperatura de reflujo; 2.3 mmol de tolueno; 2.3 mmol de cloruro de bencilo; tiempo de reacción 5h; catalizador:  $\blacktriangle$ MCM-7 50 mg y  $\bullet$ (H-TBA-K) 0.3 M HCl 100mg.

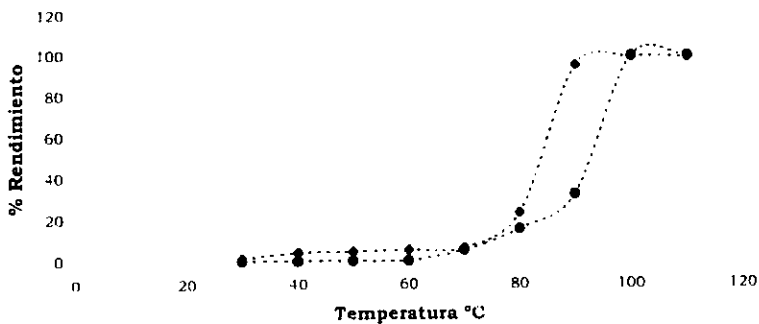


Figura 3.-Efecto de la temperatura en la formación de benciltoluenos: 2.3 mmol de tolueno; 2.3 mmol de cloruro de bencilo; tiempo de reacción 4 h; catalizador:  $\blacktriangle$ MCM-7 50 mg y  $\bullet$ (H-TBA-K) 0.3 M HCl 100 mg.

## Referencias

- 1) Jochen, Z. and Maglione, G.F., *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, **95**, 371(1972).
- 2) Terres, E., Dominguez, J.M., "Synthesis and Modifications of Layered Silicates: Kanemite and Megadite" Symp. *Synthesis of Zeolites, Layered Compounds and Other Microporous Materials*, Div. Petr. Chem. Inc. 209<sup>th</sup> Natl Meet. ACS, Anaheim CA., U.S.A. abril 2-7, 261, (1995).
- 3) Yanigisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K. and Kato, C., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **988**, (1990).
- 4) Wong, S.T. and Cheng, S., *Chem. Mater.*, **5**, 770, (1993).
- 5) Berger, N. and Jay, P., *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **EJ-21** 59, (1986).
- 6) Lamneck, J. H. and Wise, P.H., *Naatl. Adris, Comm. Aeronaut, Tech. Notes*, **17**, 2230, (1950).
- 7) Fu, X., He, M., Lei Q and Luo, B., *Synth. Commun.*, **21**, 1273, (1991).
- 8) Berger, N. and Jay, P., *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **EJ-21** 59, (1986); Lamneck, J. H. and Wise, P. H., *Naatl. Adris, Comm. Aeronaut, Tech. Notes*, **17**, 2230, (1950).
- 9) Salmón, M., Miranda, R. and Angeles, E., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1188, (1990); *Highlights Chem. and Ind.*, 26, (1991); *The Janssen Chimica Catalog / Handbook of Fine Chemicals for Research and Industry*, **23**, 317, 37, (1993-1994); Miranda, R., Aceves, J.M., Corona-Cortés, H., Domínguez, J. M., Cabrera, A. and Salmón, M., *Synth. Commun.*, **24**; 727, (1994).
- 10) Terrés, E., Ramírez, S.S., Domínguez, J.M., Montoya, A., Navarrete, J., and Gómez-Cisneros, M., *Microporous and Macroporous Materials; Materials Research Society; Symposium Proceedings*, **431**, 111; Symposium April 8-11, 1996. San Francisco CA, USA.

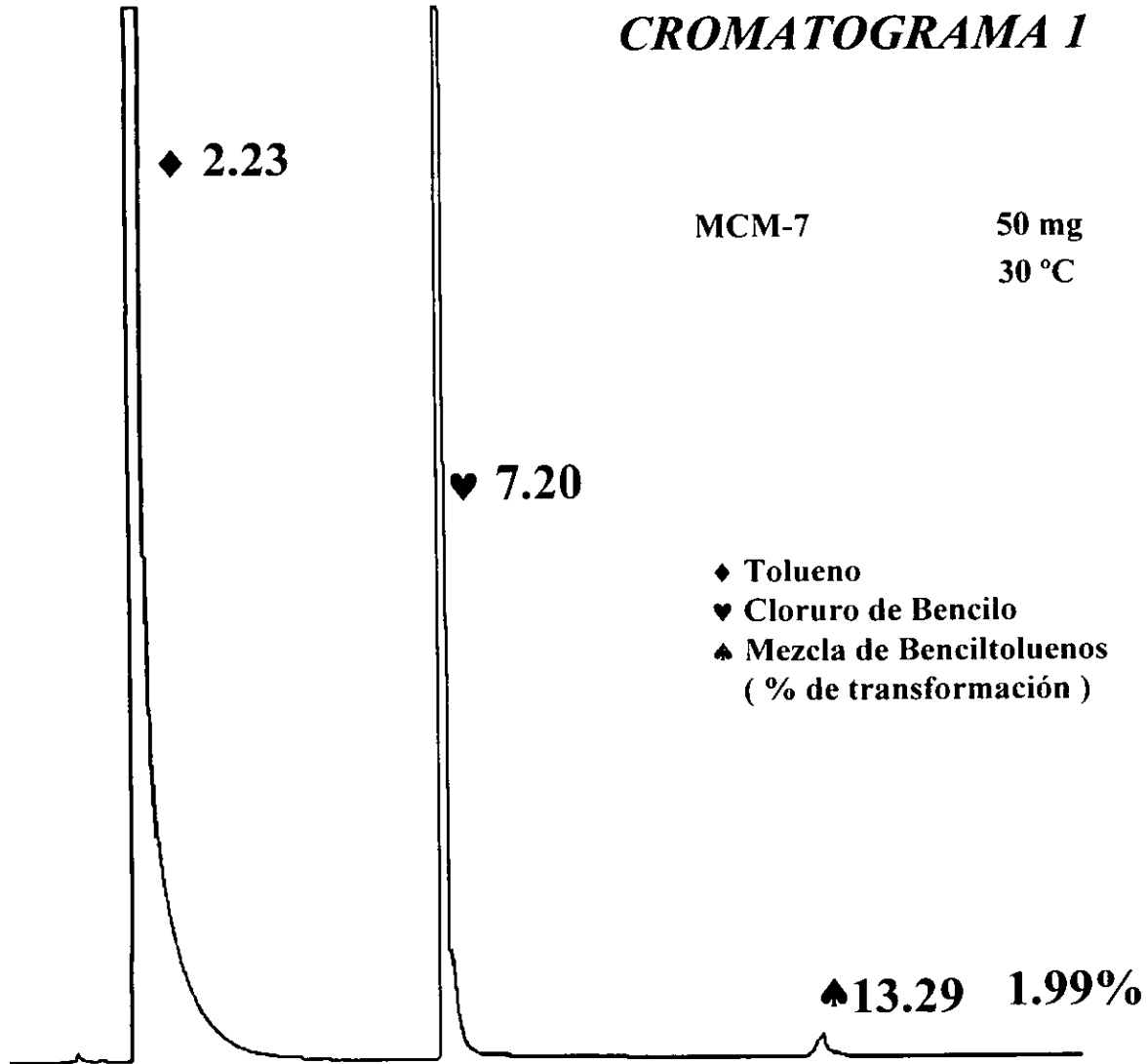
## **APÉNDICE**

Dado que no es recomendable incluir todos los cromatogramas de gases adquiridos durante el desarrollo experimental del trabajo, sólo se muestra una serie que representa a un experimento específico; éste tenía como objetivo particular optimizar la temperatura de reacción. La información correspondiente se encuentra estructurada de la siguiente manera:

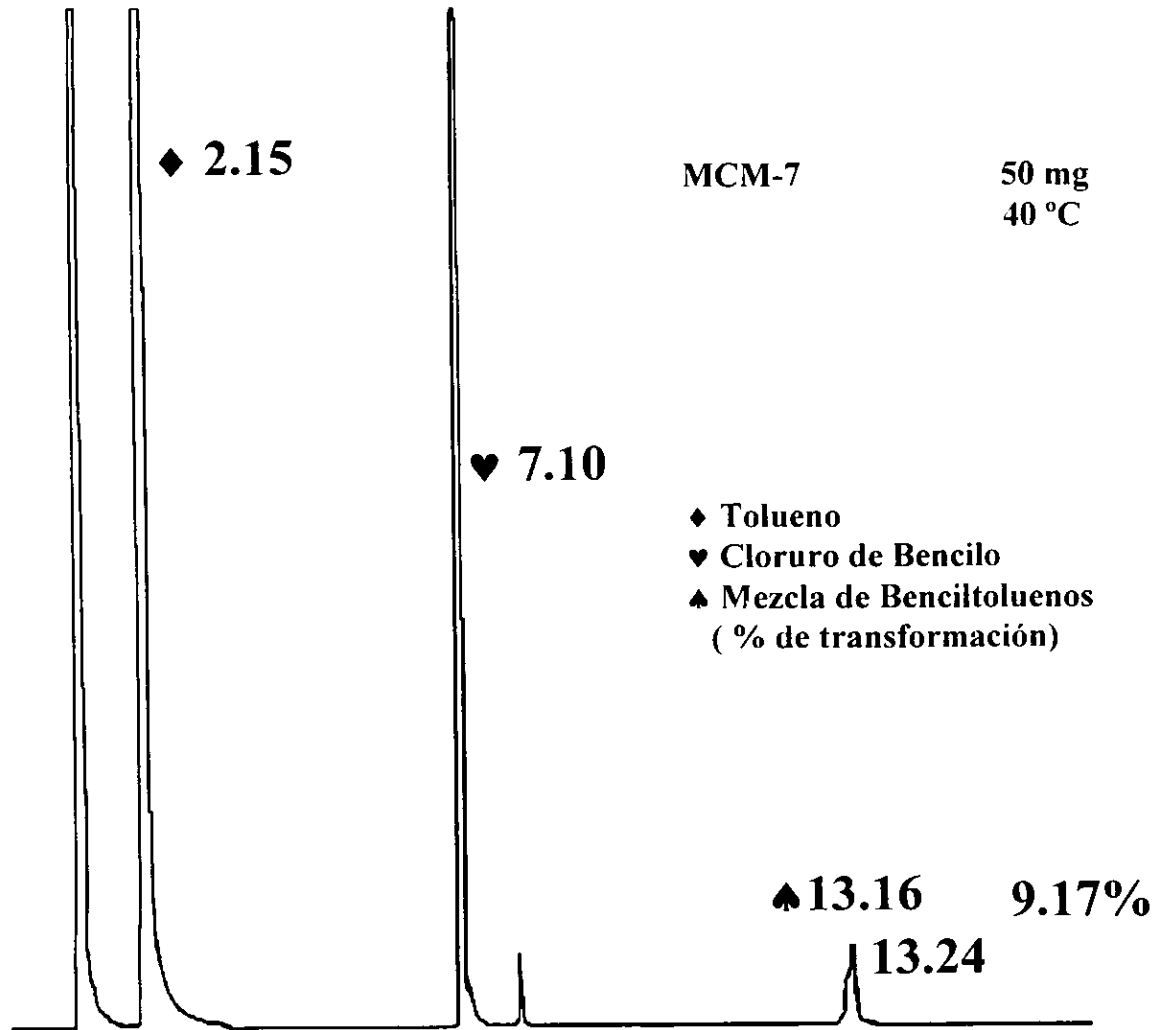
- A cada cromatograma se le asignó un número en la parte superior derecha.
- Por debajo de la indicación anterior se encuentra el nombre del catalizador empleado, para esta serie de experimentos, fue el **MCM-7**.
- En el mismo renglón se anotó la cantidad empleada de catalizador, siendo ésta de 50 mg.
- Y, de manera especial, en cada cromatograma se incluye la **temperatura a la cual se realizó el experimento** ( comenzando desde 30 °C, con un aumento progresivo de 10 °C hasta un a temperatura de 90 °C ).
- Finalmente, en cada cromatograma se asignan los tiempos de retención correspondientes tanto para los reactivos como para la mezcla de bencitoluenos, así como los respectivos porcentajes de formación, o rendimiento.



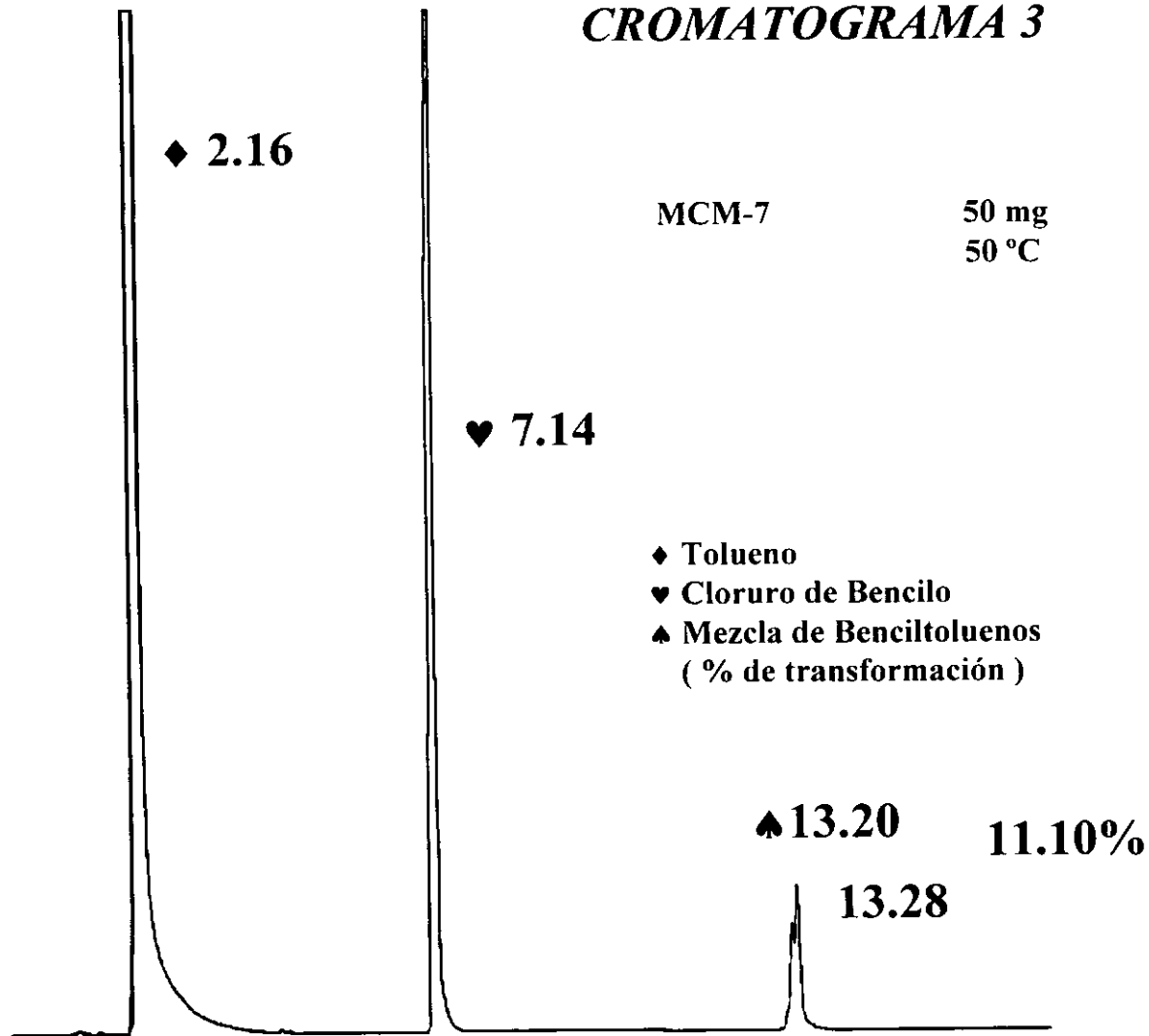
# CROMATOGRAMA 1



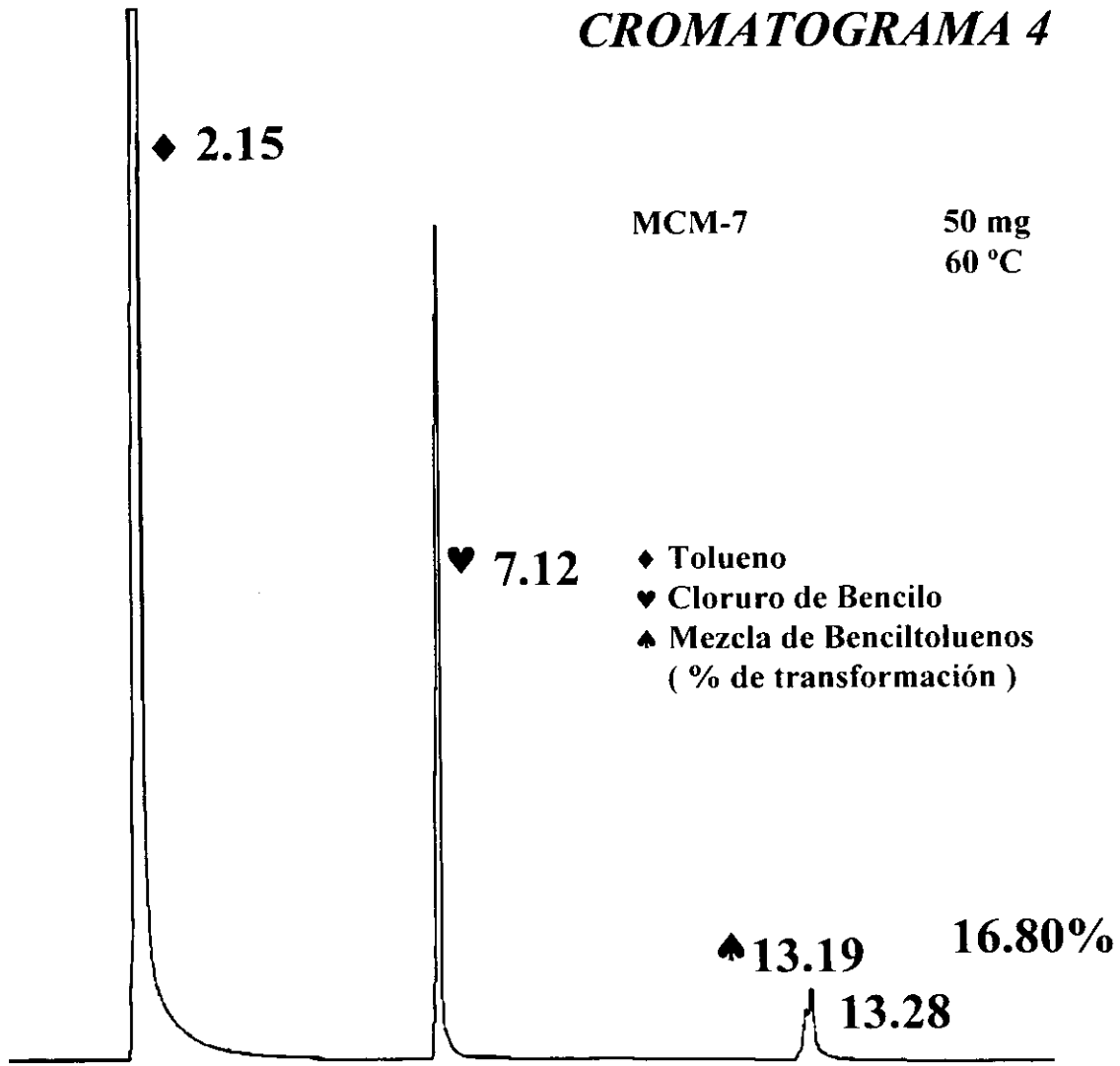
# CROMATOGRAMA 2



# CROMATOGRAMA 3



# CROMATOGRAMA 4



MCM-7

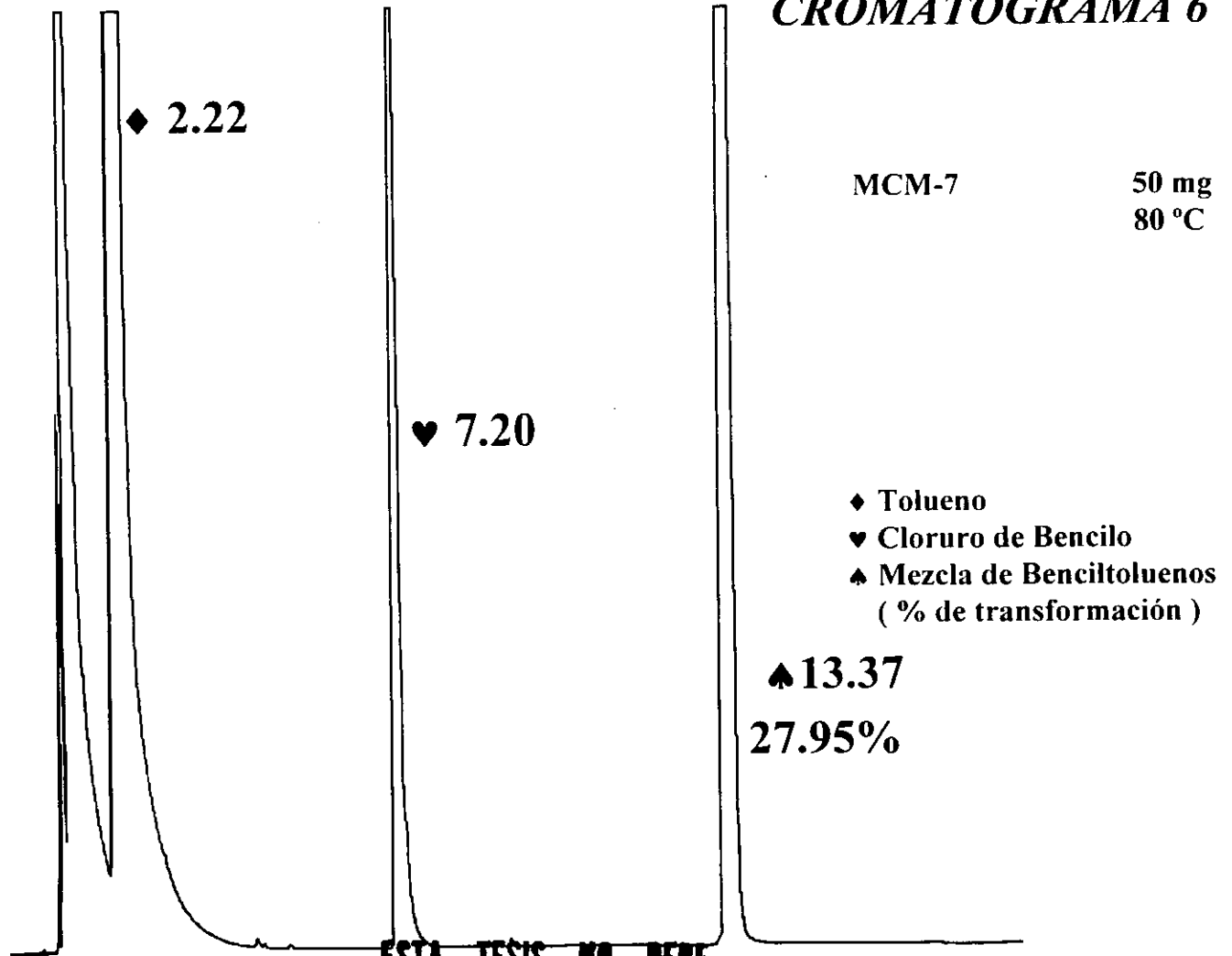
50 mg

60 °C

- ◆ Tolueno
- ♥ Cloruro de Bencilo
- ♠ Mezcla de Benciltoluenos  
( % de transformación )

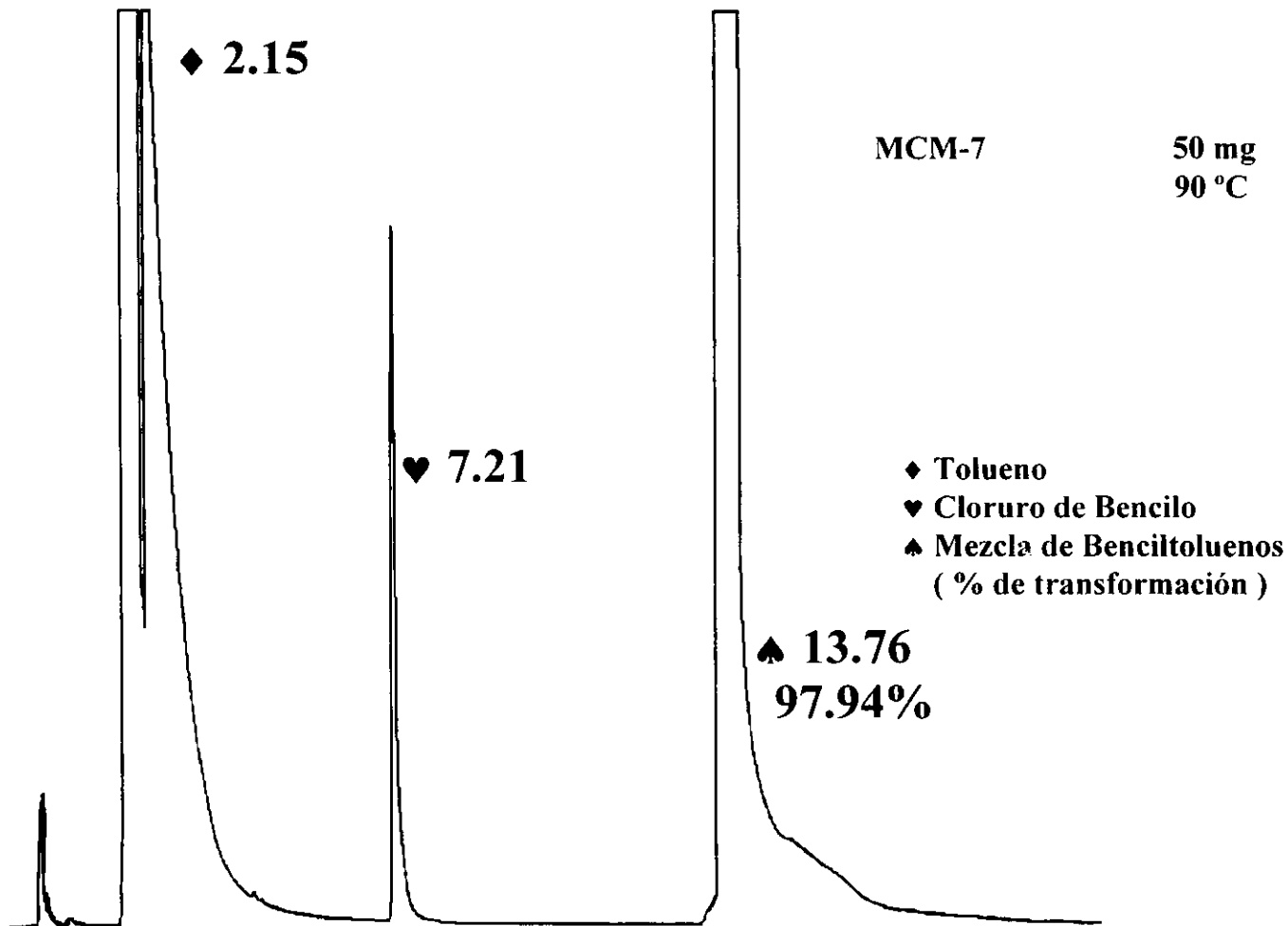


# CROMATOGRAMA 6



ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

# CROMATOGRAMA 7



## CONCLUSIONES

- ◆ Se participó en forma satisfactoria en el artículo aquí presentado mediante la adquisición de los cromatogramas de gases. El estudio cromatográfico sirvió de apoyo para el desarrollo de la parte experimental del trabajo de tesis de Maestría del Ingeniero Bernardo Francisco Torres.
  
- ◆ El empleo de la Cromatografía de Gases como técnica fue muy valiosa, ya que permitió la identificación y cuantificación de las moléculas objetivo, así como, la optimización de los parámetros siguientes:
  - La cantidad de catalizador a emplear, 80 mg para **(H-TBA-K)** 0.3 HCl y 50 mg en el caso de **MCM-7**.
  - El tiempo de reacción óptimo, que fue de una hora y cuatro horas aproximadamente para ambos materiales respectivamente.
  - La temperatura de reacción, que se ubicó alrededor de los 100 °C, para ambos materiales.
  
- ◆ En general, durante la obtención de los benciltoluenos, no se detectaron subproductos; sin embargo en uno de los múltiples experimentos realizados se detectó la presencia de posibles trímeros del tolueno ( ≈ 5% de formación ), en consecuencia, se sugiere un trabajo posterior para estudiar la promoción de dichos subproductos u otros oligómeros mayores.