

00582



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

APORTACIONES A LA QUÍMICA ORGÁNICA
EMPLEANDO TONSIL, UNA ARCILLA
BENTONÍTICA, COMO CATALIZADOR

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

(QUÍMICA ORGÁNICA)

P R E S E N T A

M. EN C. RENÉ MIRANDA RUVALCABA

DIRECTOR *DR. MANUEL DE JESÚS SALMÓN SALAZAR*

MÉXICO D. F.

2000

203497



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

COORDINACIÓN DEL PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

BIÓL. FRANCISCO INCERA UGALDE

Jefe de la Unidad Administrativa del Posgrado.

Presente

Me es grato informarle que el alumno Rene Miranda Ruvalcaba presentará próximamente su examen para obtener el grado de Doctor correspondiente al Programa de Doctorado en Ciencias Químicas, adecuado al Reglamento General de Estudios de Posgrado, quien defenderá el proyecto de investigación titulado: "Aportaciones a la Química Orgánica empleando tonsil, una arcilla bentonítica como catalizador.", ante el siguiente jurado:

Presidente
Primer vocal
Segundo vocal
Tercer vocal
Secretario
Primer suplente
Segundo suplente

Dr. Ángel Guzmán Sánchez
Dr. Alfredo Ortega Hernández
Dr. Gustavo A. García de la Mora
Dra. Rocío Pozas Horcasitas
Dr. Eduardo Díaz Torres
Dr. Raymundo Cruz Almanza
Dr. Gabriel Cuevas González

Instituto de Química, UNAM
Instituto de Química, UNAM
Facultad de Química, UNAM
Facultad de Química, UNAM
Instituto de Química, UNAM
Instituto de Química, UNAM
Instituto de Química, UNAM

Atentamente

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Ciudad Universitaria, D.F., 17 de mayo, 2000

DRA. NORÁH BARBA BEHRENS.

Coordinadora del Programa de Maestría
y Doctorado en Ciencias Químicas

c.c.p.: Integrantes del Jurado
Coordinador del Área
Departamento de Control Escolar
Interesado

Noráh Barba Behrens.
Facultad de Química
Tel./Fax 5 50 91 96

Tabla de contenido de tesis:

(Unicamente Capítulos Principales)

ABSTRAC
RESUMEN
INTRODUCCION
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA
HIPOTESIS
OBJETIVOS
GLOSARIO

CAPITULO I.- GENERALIDADES
CAPITULO II.- RESULTADOS Y DISCUSION
CAPITULO III.- PARTE EXPERIMENTAL
CONCLUSIONES
APENDICE
REFERENCIAS
ARTICULOS

RESUMEN EN ESPAÑOL

Alumnos de maestría y doctorado

Resumen de la tesis:

(maximo 250 palabras)

RESUMEN

En esta tesis además de informar de una caracterización detallada del Tonsil, una arcilla bentonítica, también se dan a conocer nuevas aplicaciones catalíticas de ella. En primera instancia, se le determinaron varias propiedades estructurales y superficiales, empleándose varias técnicas analíticas: resonancia magnética nuclear, mediante la aplicación del ángulo mágico, difracción de rayos X, microscopía de barrido electrónico, espectrofotometría infrarroja, análisis térmico, así como la determinación del área superficial específica además del volumen y diámetro de poro. En segundo lugar, se obtuvo catalíticamente el ciclotripiperotrileno, una macromolécula nueva; al respecto, después de revisar la literatura, se encontraron incongruencias de su síntesis y caracterización, las cuales fueron corregidas mediante nuestros resultados. Dado el carácter ácido de Lewis del Tonsil, también se empleó como catalizador, para obtener diversos oligómeros del tolueno; particularmente, para la obtención de orto y para benciltoluenos, se optimizaron algunos parámetros cinéticos de la reacción: cantidad de catalizador, tiempo y temperatura de reacción, la piridina como inhibidora competitiva de la reacción, asimismo se determinó que la reacción es de pseudo primer orden. Complementariamente, se generó un método nuevo y general para obtener ditioacetales con las ventajas

RESUMEN EN INGLÉS

Alumnos de doctorado

Resumen de la tesis:**(máximo 250 palabras)****ABSTRACT**

Tonsil, a bentonitic clay, has long been employed as a versatile Brönsted-Löwry and Lewis acid catalyst, as well as a support for several inorganic reagents; in this sense, this thesis deals with a detailed characterisation of the clay, and its use in the development of new organic methods. In the first instance, in order to understand the catalytic character of the clay, several properties of its structure and surface were determined by means of various analytical techniques. Then, a catalytic procedure, using Tonsil to evidence its Brönsted-Lewis was developed for the one pot synthesis of cyclotripiperotrilene which is a new molecule also, during the production of several polymeric benzyltoluenes, the Lewis catalytic character of the clay was exhibited, in this sense it is also reported a comparative study between ultrasound and heat as energy sources. For the obtention of ortho and para benzyltoluenes, the product yields were found to be dependent on the amount of catalyst, the time, the temperature the presence of pyridine and that corresponding order of reaction was of pseudo first order. Moreover, using the clay a general alternative to produce dithioacetals was achieved, this new option showed several advantages: it is preparative, generally pure compounds were afforded, the work up is easy mild and remarkably inexpensive. Recourse to a natural, the

Palabras clave:

1. TONSIL/BENTONITA
2. CATÁLISIS
3. LEWIS-BRONSTED

Parte VII. MANIFESTACIÓN DE VERACIDAD

**Declaro que la información proporcionada es veraz.
Agradezco se le de continuidad a mi solicitud de fecha de examen de grado.**



El presente trabajo se desarrolló en el Laboratorio L-122 de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la Universidad Nacional Autónoma de México, con la dirección del Dr. Manuel de Jesús Salmón Salazar. Es conveniente mencionar que se contó con el apoyo financiero de la *DGAPA-UNAM* mediante los proyectos **IN 301791**, **IN 215598** así como con el proyecto No. **25267A** del *CONACyT* .

DEDICATORIAS

- ◆ A la Universidad Nacional Autónoma de México, y en particular a la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán por permitir mi formación académica así como por brindarme la oportunidad de ser parte de ellas.

- ◆ A mis hijos Yuri y Fadua; así como a mi compañera Martha Beatriz Vilchis.

AGRADECIMIENTOS

- ◆ Al Dr. Manuel Salmón Salazar por la confianza y la desinteresada amistad, depositadas en mi persona, durante **muchos** años de colaboración.

- ◆ A los sinodales, por lo atinado de sus comentarios y en especial por su paciencia durante la revisión del trabajo escrito de tesis.

- ◆ Durante el largo recorrido, empleado para cumplir con esta meta, me encontré con personas que influyeron de tal manera que siempre les estaré agradecido: Dr. Armando Cabrera Ortiz, Dr. Francisco Delgado Reyes, Dr. Juan Antonio Cogordán, Dr. Cecilio Álvarez Toledano, Dr. Luis Ángel Maldonado Ganiel, Dra. Suemi Rodríguez Romo y MC. José Luis Aguilera Fuentes.

- ◆ Finalmente, hago extensivos mis agradecimientos por el apoyo técnico que me proporcionaron eficiente y desinteresadamente los siguientes profesionales y amigos.

• Ing. Luis Velasco Ibarra	Espectrometría de masas
• MC. Javier Pérez Flores	Espectrometría de masas
• Q. Raymundo Garduño Monroy	Informática
• MC. Gabriel Arroyo Razo	Informática
• MC. Rubén Gaviño Ramírez	Resonancia Magnética Nuclear
• MC. Olivia Noguez Córdova	Cromatografía de Gases

ÍNDICE

<i>ABSTRACT</i>	1
<i>RESUMEN</i>	2
<i>INTRODUCCIÓN</i>	4
<i>PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</i>	10
<i>HIPÓTESIS</i>	12
<i>OBJETIVOS</i>	12
<i>GLOSARIO</i>	14

CAPÍTULO I

GENERALIDADES

1. Arcillas	17
1.1. Significado	17
1.2. Composición	17
1.3. Estructura	19
1.4. Origen	20
1.5. Importancia catalítica	20
1.6. Bentonita	22
1.7. Caracterización	23
1.8. Tonsil Actisil FF	24
2. Ciclotriveratrilenos y análogos	25
2.1. Estructura del ciclotriveratrilenos	25
2.2. Métodos de obtención	26
2.3. Análogos del ciclotriveratrilenos	27
2.4. Importancia de los ciclotriveratrilenos	28
2.5. Antecedentes que implican el empleo de Tonsil	31
3. Benciltoluenos y oligómeros del tolueno	32
3.1. Estructura y usos	32
3.2. Métodos de obtención	33
3.3. Antecedentes que implican el empleo de Tonsil	35
4. Ditioacetales	36
4.1. Importancia	36
4.2. Obtención	38

CAPÍTULO II

RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
1. Caracterización de la arcilla	40
1.1. Difracción y fluorescencia de rayos X	40
1.2. Área superficial específica, volumen y diámetro de poro	44
1.3. Espectrofotometría de absorción infrarroja	44
1.4. Análisis térmico	47
1.5. Resonancia magnética nuclear para núcleos de ²⁷ Al y ²⁹ Si mediante el empleo de ángulo mágico	49
1.6. Microscopía de barrido electrónico	50
1.7. Importancia de las propiedades superficiales y estructurales del TAFF	51
2. Síntesis y caracterización del ciclotripiperotrileno	54
2.1. Síntesis del ciclotripiperotrileno	56
2.2. Caracterización del ciclotripiperotrileno	59
3. Benciltoluenos y oligómeros del tolueno	72
3.1. Benciltoluenos	72
<i>Obtención</i>	72
<i>Identificación</i>	73
<i>Cinética</i>	74
3.2. Oligómeros del tolueno	80
<i>Obtención</i>	80
<i>Identificación mediante espectrometría de masas (ie, cid, ar)</i>	81
3.3. Estudio de la regioselectividad en la formación de polibencilos, empleando el método semiempírico AM1	91
4. Ditioacetales	101
4.1. Obtención	101
<i>Aspectos particulares del método propuesto</i>	104
<i>Análisis comparativo con otros métodos</i>	105
4.2. Identificación y caracterización de 1,3-ditianos	110
<i>Aspectos generales</i>	110
<i>Aspectos particulares</i>	116
4.3. Identificación de ditioacetales acíclicos	125
4.4. Identificación de 1, 3-ditiolanos	125

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL	127
1. Reactivos, disolventes y equipos	127
2. Caracterización de la arcilla	128
2.1. Resonancia magnética nuclear en estado sólido	128
2.2. Microscopía de barrido electrónico	128
2.3. Difracción y fluorescencia de rayos X	129
2.4. Espectrofotometría de absorción en el infrarrojo	129
2.5. Análisis térmico	129
2.6. Área superficial, volumen y diámetro de poro	129
3. Purificación de disolventes y reactivos	130
3.1. Etanol	130
3.2. Cloruro de metileno	130
3.3. Tetrahidrofurano	130
3.4. Benceno y tolueno	130
3.5. Piridina	130
4. Obtención de ciclotripiperotrileno	130
4.1. Evaluación catalítica del Tonsil Actisil FF, para una relación 1:4 en peso con respecto al alcohol piperonílico	130
4.2. Evaluación catalítica del Tonsil Actisil FF, para una relación 1:1 en peso con respecto al alcohol piperonílico	131
4.3. Obtención del ciclotripiperotrileno mediante el sistema HCl/1,4-dioxano	131
4.4. Evaluación del sistema HCl/1,4-dioxano	131
5. Obtención de benciltoluenos y oligómeros del tolueno	132
5.1. Obtención de benciltoluenos en condiciones térmicas	132
5.2. Método sonoquímico para la obtención de benciltoluenos	132
5.3. Obtención de benciltoluenos mediante el uso de Tonsil Actisil FF pilareado con Al ⁺³	132
5.4. Promoción de trímeros del tolueno	133
5.5. Promoción de tetrámeros-heptámeros del tolueno	133
5.6. Estudio cinético para la obtención de benciltoluenos mediante el sistema tolueno/cloruro de bencilo/Tonsil Actisil FF	133

6. Formación de ditioacetales	135
6.1. Obtención de 1, 3-ditiolanos	135
6.2. Obtención de la β -alcanforquinona	135
6.3. Obtención de 1, 3-ditianos	135
6.4. Obtención de ditioacetales acíclicos	138
CONCLUSIONES	141
APÉNDICE	146
1. Veinte años de investigación con Tonsil	146
2. Sonoquímica	147
3. Las arcillas y el origen de la vida	149
REFERENCIAS	151
ARTÍCULOS	162

La concentración de productos requeridos por la evolución química y por ende para la creación de materia viva, pudo estar en dependencia de la adsorción de los reactivos sobre la superficie de las arcillas depositadas en las aguas marinas.

J. D. Bernal, 1951:



ABSTRACT

Tonsil, a bentonitic clay, has long been employed as a versatile Brønsted-Löwry and Lewis acid catalyst, as well as a support for several inorganic reagents; in this sense, this thesis deals with a detailed characterisation of the clay, and its use in the development of new organic methods.

In the first instance, in order to understand the catalytic character of the clay, several properties of its structure and surface were determined by means of various analytical techniques: ^{29}Si and ^{27}Al MAS-NMR; X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM); IR-spectrophotometry; thermal analysis (DTA and TGA); and N_2 adsorption techniques (BET).

Then, two catalytic procedures, using Tonsil to evidence its Brønsted-Lewis peculiarity on the one hand, and the HCl/dioxane system as a specific acid catalyst on the other, were developed for the one pot synthesis of 2, 3, 7, 8, 12, 13-trismethylendioxi-10, 15-dihidro-5 H-tribenzo [a. d. g.] cyclononene (cyclotripiperotrilene or 2, 3, 7, 8, 12, 13-trismethylendioxy-[1.1.1]cyclophane) which is a new molecule. Supplementary, a full characterisation of the target compound by physical, spectroscopical (NMR: ^1H , ^{13}C , CP-MAS, HMQC; MS: EIMS, HRMS, CID-Linked-Scans; IR) and a theoretical method (AM1-Hamiltonian) was achieved. It is appropriate to mention that after an extensive search in the literature as well as the study of the original articles mentioned by various authors, has been concluded that the previously assigned structure of the target molecule was a misinterpretation.

During the production of several polymeric benzyltoluenes, the Lewis catalytic character of the clay was exhibited, in this sense it is also reported a comparative study between ultrasound and heat as energy sources. For the obtention of *ortho* and *para* benzyltoluenes, the product yields were found to be dependent on the amount of catalyst, the time, the temperature and the presence of pyridine as a competitive inhibitor of the reaction, and the

corresponding order of reaction was of pseudo first order. These benzyltoluenes have an important industrial interest mainly due to their application as insulating oils in high-voltage electrical devices and as components of high octane fuels for aircraft engines.

Moreover, using the clay a general alternative to produce dithioacetals was achieved, this new option showed several advantages. It is preparative, generally pure compounds were afforded, the work up is easy mild and remarkably inexpensive. Recourse to a natural, the catalyst is environment-friendly when is disposed; thus the clay offers a valuable alternative to the numerous efficient catalytic systems which have already been proposed. Complementary, the generality of this new method is well documented by the diversity of examples presented. From the mechanistic point of view, the clay enhances the electrophilic character of the carbonylic substrates, evidencing its acidic Brønsted and Lewis sites.

Finally, in the appendices appears, a list of the articles related to the state of the art of the catalytic action of this bentonite, whose advancement has recently led to a considerable proliferation of papers from our and other laboratories.

RESUMEN

El Tonsil, es una arcilla bentonítica que desde hace años ha sido utilizada tanto como catalizador ácido de Lewis o de Brønsted-Löwry, y como soporte de diversos reactivos inorgánicos. Al respecto, en esta tesis además de informar de una caracterización detallada de la arcilla, también se dan a conocer nuevas aplicaciones de ella en el área de la Química Orgánica, mediante las cuales se demostraron una vez más sus propiedades catalíticas.

En primera instancia, se determinaron y compararon varias propiedades estructurales y superficiales de dos presentaciones comerciales del material, obteniéndose de esta manera un conocimiento amplio del Tonsil. Para realizar lo anterior se emplearon varias técnicas analíticas: resonancia magnética nuclear de ^{29}Si y ^{27}Al mediante la aplicación del *ángulo*

corresponding order of reaction was of pseudo first order. These benzyltoluenes have an important industrial interest mainly due to their application as insulating oils in high-voltage electrical devices and as components of high octane fuels for aircraft engines.

Moreover, using the clay a general alternative to produce dithioacetals was achieved, this new option showed several advantages. It is preparative, generally pure compounds were afforded, the work up is easy mild and remarkably inexpensive. Recourse to a natural, the catalyst is environment-friendly when is disposed; thus the clay offers a valuable alternative to the numerous efficient catalytic systems which have already been proposed. Complementary, the generality of this new method is well documented by the diversity of examples presented. From the mechanistic point of view, the clay enhances the electrophilic character of the carbonylic substrates, evidencing its acidic Brønsted and Lewis sites.

Finally, in the appendices appears, a list of the articles related to the state of the art of the catalytic action of this bentonite, whose advancement has recently led to a considerable proliferation of papers from our and other laboratories.

RESUMEN

El Tonsil, es una arcilla bentonítica que desde hace años ha sido utilizada tanto como catalizador ácido de Lewis o de Brønsted-Löwry, y como soporte de diversos reactivos inorgánicos. Al respecto, en esta tesis además de informar de una caracterización detallada de la arcilla, también se dan a conocer nuevas aplicaciones de ella en el área de la Química Orgánica, mediante las cuales se demostraron una vez más sus propiedades catalíticas.

En primera instancia, se determinaron y compararon varias propiedades estructurales y superficiales de dos presentaciones comerciales del material, obteniéndose de esta manera un conocimiento amplio del Tonsil. Para realizar lo anterior se emplearon varias técnicas analíticas: resonancia magnética nuclear de ^{29}Si y ^{27}Al mediante la aplicación del *ángulo*

mágico (RMN-MAS $^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$); difracción de rayos X (rX); microscopía de barrido electrónico (SEM); espectrofotometría de absorción en el infrarrojo (IR); análisis térmico (ATD y ATG); así como la determinación del área superficial específica además del volumen y diámetro de poro mediante la adsorción de nitrógeno (BET).

En segundo lugar, se desarrollaron dos métodos catalíticos para la obtención en un paso de una macromolécula nueva, el 2, 3, 7, 8, 12, 13-trismetilendioxi-10, 15-dihidro-5H-tribenzo [a.d.g] cicloneno (ciclotripiperotrileno ó 2,3,7,8,12,13-trismetilendioxi-[1.1.1] ciclofano): uno evidenciando las propiedades estructurales y superficiales del Tonsil y el otro mediante una catálisis ácida específica con el sistema HCl/dioxano. La macromolécula fue caracterizada por métodos físicos, espectroscópicos (RMN: ^1H , ^{13}C , CP-MAS, HMQC; EM: IE, AR, CID-iones entrelazados; IR) y de química computacional (AM1). En relación con este compuesto, se debe mencionar que como resultado de una revisión amplia en la literatura, se encontraron múltiples incongruencias respecto a su síntesis y caracterización, las cuales fueron corregidas en base a los resultados obtenidos en esta parte del trabajo.

Adicionalmente se aprovecho el carácter de ácido de Lewis del Tonsil para emplearlo como catalizador en diversas reacciones de alquilación de Friedel y Crafts, de esta manera se llevó a cabo la formación de diversos polímeros del tolueno. El estudio correspondiente se realizó haciendo uso de diversos reactivos, y utilizando comparativamente dos fuentes de energía, térmica y ultrasonido. Para el caso particular de la obtención de *orto* y *para* benciltoluenos, se optimizaron algunos de los parámetros cinéticos más importantes de la reacción: la cantidad de catalizador, el tiempo y la temperatura de reacción, así como la capacidad de la piridina como inhibidora competitiva de la reacción; asimismo se determinó que la reacción es de pseudo primer orden. Aparte de contribuir con la química del Tonsil, otra razón que motivó a realizar este estudio, se debió a que los benciltoluenos tienen una alta demanda industrial, a raíz de su uso como aceites dieléctricos en equipos eléctricos de alto voltaje y como componentes en gasolinas de alto octanaje, y muy especialmente porque México es uno de los países principales que importan estos productos.

Así mismo, mediante el empleo de la arcilla, se generó una alternativa general para la obtención de ditioacetales, detectándose un conjunto de ventajas para este proceso: es preparativo, de costo bajo dado el precio del Tonsil, en general se obtienen productos puros; y que desde el punto de vista ambiental la arcilla no es contaminante, lo cual hace a esta nueva opción muy recomendable con respecto a los múltiples métodos publicados. De manera complementaria, la generalidad de esta alternativa se manifiesta por el amplio número de ejemplos proporcionados. Además, la función catalítica del material se explicó mecanísticamente, mediante la acción de sus sitios ácidos de Lewis y de Brønsted-Löwry.

Es conveniente mencionar que, para los diferentes procesos estudiados en este trabajo se completó la demostración del carácter catalítico del Tonsil llevándose a cabo experimentos con los cuales, por un lado, previo tratamiento adecuado del material éste se recicló obteniéndose resultados positivos, y por otro lado, mediante reacciones que no procedieron debido a la ausencia de la arcilla.

Finalmente, se incluye un apéndice que contiene la siguiente información: una relación bibliográfica concerniente a los trabajos que hasta la fecha se han realizado mediante el uso del Tonsil; en último lugar se incluyó información relacionada con una de las teorías más recientes respecto al origen de la vida, con lo cual se contribuye a resaltar la importancia de las arcillas.

INTRODUCCIÓN

Gran parte de los compuestos químicos descritos en la actualidad, son generados mediante procesos catalíticos. El uso de catalizadores generalmente resulta ventajoso, en cuanto a que éstos suelen favorecer tanto la selectividad de un proceso como incrementar la rapidez de una reacción. Sin duda alguna, otra de las razones importantes para recurrir al uso de catalizadores es que sus sitios activos suelen conservarse aún después de múltiples

Así mismo, mediante el empleo de la arcilla, se generó una alternativa general para la obtención de ditioacetales, detectándose un conjunto de ventajas para este proceso: es preparativo, de costo bajo dado el precio del Tonsil, en general se obtienen productos puros; y que desde el punto de vista ambiental la arcilla no es contaminante, lo cual hace a esta nueva opción muy recomendable con respecto a los múltiples métodos publicados. De manera complementaria, la generalidad de esta alternativa se manifiesta por el amplio número de ejemplos proporcionados. Además, la función catalítica del material se explicó mecanísticamente, mediante la acción de sus sitios ácidos de Lewis y de Brönsted-Löwry.

Es conveniente mencionar que, para los diferentes procesos estudiados en este trabajo se completó la demostración del carácter catalítico del Tonsil llevándose a cabo experimentos con los cuales, por un lado, previo tratamiento adecuado del material éste se recicló obteniéndose resultados positivos, y por otro lado, mediante reacciones que no procedieron debido a la ausencia de la arcilla.

Finalmente, se incluye un apéndice que contiene la siguiente información: una relación bibliográfica concerniente a los trabajos que hasta la fecha se han realizado mediante el uso del Tonsil; en último lugar se incluyó información relacionada con una de las teorías más recientes respecto al origen de la vida, con lo cual se contribuye a resaltar la importancia de las arcillas.

INTRODUCCIÓN

Gran parte de los compuestos químicos descritos en la actualidad, son generados mediante procesos catalíticos. El uso de catalizadores generalmente resulta ventajoso, en cuanto a que éstos suelen favorecer tanto la selectividad de un proceso como incrementar la rapidez de una reacción. Sin duda alguna, otra de las razones importantes para recurrir al uso de catalizadores es que sus sitios activos suelen conservarse aún después de múltiples

usos. Es adecuado mencionar que el conjunto de características antes indicadas, es consistente con el actual concepto de un catalizador. En vinculación con lo mencionado anteriormente, desde hace algunos años se han venido usando con buenos resultados diversos aluminosilicatos como catalizadores o soportes de reactivos inorgánicos en una amplia gama de reacciones orgánicas. Tal es el caso de las zeolitas, y en particular dado el interés del presente trabajo, las bentonitas. Los logros obtenidos con el empleo de dichos minerales son un buen indicativo de que diferentes transformaciones químicas proceden con rendimientos excelentes, bajo condiciones suaves y tiempos cortos de reacción, simplificando el trabajo experimental, además de tener precios muy bajos en comparación con los catalizadores tradicionales (Tabla 1). La versatilidad que proporcionan estos catalizadores naturales, se refleja en el vasto interés mostrado por varios grupos de investigación en el ámbito internacional, así como en las múltiples publicaciones que al respecto han sido recopiladas y resumidas en una serie de artículos y de libros.^{1, 2, 3}

Tabla 1. Precios comparativos de algunos ácidos de Lewis, así como de varios soportes vs Tonsil Actisil FF.

Material^a	Precio USD/Kg
ZnCl ₂ (99.99%)	2640
AlCl ₃ (99.99%)	137.20
TiCl ₂ (99.98% H ₂ O <100 ppm)	21.90(1 g)
BF ₃ ·Et ₂ O	62.20 (1Lt)
P ₂ O ₅	416
FeCl ₃	3958
Montmorillonita K IO	22.30
Montmorillonita K SF	22.30
Celita	26.40
SiO ₂	127.50
Al ₂ O ₃	37.90
Tonsil Actisil FF^b	1.35

a) Cat. Aldrich, 1998-1999; b) Tonsil Mexicana S. A. de C. V.

Sabiendo de antemano que, el Tonsil es una arcilla bentonítica que se produce en México en grandes cantidades con un costo bajo y que su utilidad es conocida en el ámbito industrial, hace dos décadas se inició el interés en estudiar a este material como catalizador en reacciones orgánicas. En 1981 se originó la primera publicación⁴ relacionada con el empleo de esta arcilla; a raíz de este trabajo, surgieron grupos de investigación en diversas

instituciones y dependencias, que tomaron como una de sus líneas de trabajo al Tonsil: FES-Cuautitlán-UNAM, Instituto de Química-UNAM, UAM-Iztapalapa y ENCB-IPN.

Cinco años después, se utilizó por primera vez la arcilla como soporte de reactivos inorgánicos al adsorber el cloruro de cromilo (un oxidante de difícil manejo y con problemas de almacenamiento) obteniéndose resultados interesantes⁵ al realizar desoximaciones oxidativas.

Una década después de haberse iniciado los estudios de la aplicación del Tonsil, en 1991 una de las publicaciones,⁶ fue seleccionada por su originalidad en *Recent Topics from the Chemical Literature*, siendo también citada en un catálogo⁷ en el cual se presenta al Tonsil como ejemplo de un reactivo especial para uso en investigación.

A la fecha, y mediante el empleo del Tonsil, se han realizado múltiples investigaciones que han sido objeto de diversas publicaciones internacionales y otras más que se encuentran en prensa. Al respecto, es adecuado mencionar que los resultados obtenidos han demostrado que la bentonita es un excelente catalizador en fase heterogénea del tipo ácido de Lewis y/o de Brønsted-Löwry, además de ser apropiada como soporte de varios reactivos inorgánicos (apéndice).

A raíz de lo descrito con anterioridad, el material bentonítico empleado en el presente estudio ha crecido en interés e importancia; por ende, como contribución a la línea de investigación que implica su uso, en esta tesis se presentan y discuten nuevos resultados que evidencian el carácter catalítico de esta arcilla, contribuciones que se están dando a conocer mediante la serie de artículos que a continuación se indican, y de los cuales se anexó una copia al final de la tesis.

- R. Miranda, J. Escobar, F. Delgado, M. Salmón, A. Cabrera, *J. Mol. Cat., A. Chemical*, **150**, 299, (1999).
- R. Miranda, F. Delgado, L. Velasco, J. Pérez, M. Salmón, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **14**, 188, (2000).

- R. Miranda, H. Cervantes, P. Joseph-Nathan, *Synth. Commun.*, **20**, 153, (1990).
- R. Miranda, R. Osnaya, R. Garduño, F. Delgado, C. Álvarez, M. Salmón, *Synth. Commun.*, **en prensa**, (2000).
- R. Miranda, H. Ríos, J. Cogordan, M. Salmón, F. Delgado, M. Castro, *J. App. Cat.*, **en revisión**, (2000).

Los aspectos mas relevantes que conforman el presente trabajo, se presentan de manera resumida a continuación.

- ♦ Para obtener un conocimiento pleno de las propiedades (catalíticas, superficiales y estructurales) del material utilizado, se realizó en primera instancia una amplia y detallada caracterización del Tonsil, requisito indispensable en las investigaciones relacionadas con la catálisis heterogénea. Esta parte del trabajo también fue necesaria debido a que al realizar una revisión minuciosa en la literatura, no se encontró investigación alguna al respecto. Además, debe mencionarse que la caracterización se realizó de manera comparativa entre dos presentaciones comerciales del Tonsil, Tonsil Óptimum Extra (TOE) y Tonsil Actisil FF (TAFF), debido a que el TOE es el antecesor comercial del TAFF y en consecuencia, ésta relación originó la necesidad de determinar y comparar las propiedades de ambas presentaciones, para de esta manera tener la confiabilidad de estar empleando prácticamente el mismo catalizador al llevar a cabo un proceso catalítico. Fue así, que para cubrir los aspectos anteriores se llevó a cabo la serie de estudios siguiente:
 - Por difracción de rayos-X se identificaron los componentes de ambas presentaciones comerciales de la arcilla, así como su grado de cristalinidad.
 - La composición química de la bentonita estudiada, fue determinada mediante un análisis por fluorescencia de rayos-X.
 - Se determinaron para el Tonsil los valores de tres propiedades superficiales muy importantes en un catalizador, el área superficial específica, el volumen y el diámetro del poro.

- Mediante una serie de estudios comparativos por espectrofotometría de absorción en el infrarrojo empleando la técnica de coordinación con la piridina se comprobó para la arcilla, tanto su carácter ácido de Lewis, como el de Brönsted-Löwry.
- Al recurrir al estudio del Tonsil por medio de los diversos análisis térmicos (análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial) fue factible obtener las temperaturas de deshidratación (agua adsorbida y agua estructural) así como la temperatura de fragmentación de la estructura.
- Mediante la resonancia magnética nuclear, (utilizando la técnica del ángulo mágico) se determinaron los ambientes químicos del ^{27}Al y ^{29}Si , ambos en su forma octaédrica y tetraédrica, resultados consistentes con la composición de la bentonita.
- Al emplear la microscopía de barrido electrónico se logró tener conocimiento de la morfología superficial del Tonsil.

Concluida la caracterización del **TAFF**, y por ende tener evidencia de varias de sus propiedades estructurales y superficiales, se procedió a la realización de tres estudios, en el ámbito de la Química Orgánica mediante los cuales se generaron nuevas aplicaciones del catalizador, demostrándose así, una vez más su capacidad catalítica. En consecuencia estos estudios son los que conforman de la segunda a la cuarta parte de la discusión y resultados del presente trabajo, los cuales se presentan de manera concreta en los siguientes párrafos.

- ◆ En la segunda parte del proyecto, se consideró el carácter ácido de Brönsted y Lewis del Tonsil para realizar una investigación dirigida a la síntesis y caracterización del ciclotripiperotrileno. Este producto de reacción, despertó amplio interés, dadas las múltiples discrepancias que se habían manifestado en la literatura respecto a su obtención y caracterización. A continuación se presentan los resultados obtenidos.
 - Se llevó a cabo la formación del ciclotripiperotrileno en un 5% de rendimiento, a temperatura ambiente, con alcohol piperonílico como sustrato, mediante la acción catalítica del **TAFF**.

- El producto resultó ser un sólido blanco amorfo, que no funde, y altamente insoluble en los disolventes orgánicos comunes. La estructura del ciclotripiperotrileno, se determinó en forma inequívoca mediante el empleo de diversos experimentos espectroscópicos como son: la espectrometría de masas en sus versiones de impacto electrónico y disociación por colisión inducida de iones entrelazados, así como mediante el empleo de alta resolución; la resonancia magnética nuclear tanto de ^1H como de ^{13}C (en estado sólido) complementada con un experimento de correlación heteronuclear (HMQC). A la par, se emplearon tanto la espectrofotometría de absorción en la región IR, así como el método semiempírico de Austin 1 (AM1). El producto tiene una estructura rígida de simetría C_3 , con una conformación de corona.
 - De manera complementaria, al utilizar el substrato anterior, se logró obtener el ciclotripiperotrileno, con un rendimiento excelente (92.5 %) recurriendo a una catálisis ácida específica con el uso del sistema HCl/1,4-dioxano. Este método nuevo se optimizó al emplear diferentes tiempos, de reacción, así como, diferentes relaciones en volumen (v/v) de HCl y 1,4-dioxano.
- ◆ En la tercera parte del trabajo, se realizó una serie de estudios tendientes a la obtención de diversos benciltoluenos, mediante los cuales se demostró una vez más la capacidad catalítica como ácido de Lewis del material montmorillonítico, al respecto se logró un cierto control en el número de unidades monoméricas para la formación de esos oligómeros bencílicos. Complementariamente, se compararon dos fuentes de energía, térmica y ultrasonido, realizándose a la par un estudio cinético para el caso particular de la formación de *orto* y *para* benciltoluenos, determinándose la dependencia del proceso con respecto a: la cantidad de arcilla, el tiempo y la temperatura de reacción, asimismo, se evaluó el efecto de la piridina como inhibidora competitiva de la respectiva alquilación determinándose que la reacción es de pseudo primer orden. Además, se lograron identificar o caracterizar los diferentes polímeros, esto mediante un análisis completo de los productos mediante espectrometría de masas.

- ◆ Los resultados correspondientes a la cuarta y última parte experimental de este trabajo, permitieron validar el uso del **TAFF** como una nueva alternativa catalítica para generar ditioacetales. Para ello, se emplearon diversos compuestos carbonílicos, tolueno como disolvente, así como varios mercaptanos: 1,3-propanditiol, *n*-butilmercaptano, bencilmercaptano y etanditiol. Al comparar los datos experimentales obtenidos con los proporcionados en la literatura, se pudo establecer que ésta es una alternativa general, muy simple desde el punto de vista del trabajo experimental, la cual es muy recomendable ya que procede con rendimientos buenos, y en especial por que implica el uso de un catalizador de origen natural. Éste último punto es importante ya que hace recomendable el empleo del **TAFF** sobre los métodos comunes debido al factor ecológico involucrado.
- ◆ Finalmente, se informa que es apropiado para el **TAFF** el concepto de catalizador por dos razones fundamentales: en los tres estudios en que se empleó la arcilla ésta se reutilizó hasta tres veces, obteniéndose resultados positivos, y porque al realizar los respectivos experimentos pero en ausencia del material estudiado, no hubo transformación.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Como es conocido, el uso de catalizadores en múltiples reacciones químicas, así como en muchos procesos industriales, proporciona grandes ventajas: selectividad, abatimiento de la energía de activación de una reacción con el consiguiente incremento de su rapidez, así como el hecho de que los catalizadores pueden ser reciclados, es decir, conservan sus sitios activos inclusive después de utilizarse en varias ocasiones.

En relación con lo anterior, resalta el empleo de materiales de origen natural como las zeolitas, las kanemitas y en forma muy especial las bentonitas o arcillas montmorilloníticas. Al respecto, es conocido que a lo largo de los Estados Unidos Mexicanos, existen

- ◆ Los resultados correspondientes a la cuarta y última parte experimental de este trabajo, permitieron validar el uso del **TAFF** como una nueva alternativa catalítica para generar ditioacetales. Para ello, se emplearon diversos compuestos carbonílicos, tolueno como disolvente, así como varios mercaptanos: 1,3-propanditiol, *n*-butilmercaptano, bencilmercaptano y etanditiol. Al comparar los datos experimentales obtenidos con los proporcionados en la literatura, se pudo establecer que ésta es una alternativa general, muy simple desde el punto de vista del trabajo experimental, la cual es muy recomendable ya que procede con rendimientos buenos, y en especial por que implica el uso de un catalizador de origen natural. Éste último punto es importante ya que hace recomendable el empleo del **TAFF** sobre los métodos comunes debido al factor ecológico involucrado.
- ◆ Finalmente, se informa que es apropiado para el **TAFF** el concepto de catalizador por dos razones fundamentales: en los tres estudios en que se empleó la arcilla ésta se reutilizó hasta tres veces, obteniéndose resultados positivos, y porque al realizar los respectivos experimentos pero en ausencia del material estudiado, no hubo transformación.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Como es conocido, el uso de catalizadores en múltiples reacciones químicas, así como en muchos procesos industriales, proporciona grandes ventajas: selectividad, abatimiento de la energía de activación de una reacción con el consiguiente incremento de su rapidez, así como el hecho de que los catalizadores pueden ser reciclados, es decir, conservan sus sitios activos inclusive después de utilizarse en varias ocasiones.

En relación con lo anterior, resalta el empleo de materiales de origen natural como las zeolitas, las kanemitas y en forma muy especial las bentonitas o arcillas montmorilloníticas. Al respecto, es conocido que a lo largo de los Estados Unidos Mexicanos, existen

yacimientos grandes de bentonitas, en particular el correspondiente a la vecindad entre los Estados de Puebla y Tlaxcala, la cual por su importancia ha sido comercializada por la Compañía Tonsil Mexicana S. A. de C. V.

En forma complementaria es conveniente comentar que hace cerca de dos décadas, al emplear Tonsil Optimum Extra, una de las anteriores presentaciones del Tonsil, se llevó a cabo de manera serendípica la apertura estereo y regioselectiva del sistema de oxirano en dos productos naturales. A partir de entonces y hasta la fecha, se han realizado múltiples trabajos de investigación mediante los cuales se ha hecho patente el carácter catalítico del Tonsil como ácido de Lewis y/o de Brönsted-Löwry. Asimismo, se requiere hacer de conocimiento que en la actualidad existe en el mercado el Tonsil Actisil FF el cual ha substituido comercialmente al **TOE**.

Sin embargo, se debe tener presente que a pesar del intervalo amplio de tiempo en el que se ha venido utilizando al Tonsil, no se ha realizado un estudio apropiado mediante el cual se hayan determinado las propiedades superficiales y estructurales requeridas para caracterizar apropiadamente un catalizador, y por ende tener bases para explicar adecuadamente, el comportamiento catalítico del Tonsil. Por consiguiente, los comentarios vertidos con anterioridad son el preámbulo adecuado para establecer el conjunto de enunciados que conforman el problema por resolver durante el desarrollo del presente trabajo:

- Como punto de partida, es necesario determinar las propiedades superficiales y estructurales de las dos presentaciones comerciales del Tonsil, para que de esa manera se lleve a cabo la caracterización correspondiente que permita, por un lado, establecer la relación entre las dos formas comerciales; y de manera especial, conocer ampliamente al Tonsil Actisil FF material de interés para el presente trabajo.
- Una vez demostradas, con los resultados de los estudios analíticos las propiedades del **TAFF** se debe validar su comportamiento catalítico mediante

diversas reacciones que impliquen nuevas aportaciones de la Catálisis Heterogénea a la Química Orgánica.

HIPÓTESIS

Teniendo como antecedentes, primero que el Tonsil es una arcilla bentonítica y segundo que los materiales montmorilloníticos son buenos catalizadores, es apropiado considerar que sí se realiza con el TAFF un estudio que contemple el empleo de las técnicas analíticas necesarias para determinar las propiedades superficiales y estructurales requeridas para todo catalizador, como consecuencia se demostrará su potencial catalítico; ésto en función: del área superficial específica, del volumen y diámetro de poro, la naturaleza montmorillonítica, la acidez de Lewis y de Brønsted-Löwry, el comportamiento térmico, la textura superficial y la correspondiente composición química. Con el conocimiento de las propiedades superficiales y estructurales del material estudiado, éste podría emplearse como sustituto de catalizadores ácidos del tipo de Lewis y de Brønsted-Löwry. Asimismo, se podría establecer de manera justificada que la interacción de la arcilla con los reactivos en una reacción determinada, deberá llevarse a cabo en la superficie y/o en los espacios intercapa de la estructura montmorillonítica. En consecuencia, para contribuir a la comprobación de las propiedades antes mencionadas del Tonsil, es necesario satisfacer la serie de objetivos planteados en el presente trabajo de tesis.

OBJETIVOS

Continuando con una línea de trabajo iniciada desde hace ya dos décadas, la cual implica el empleo del Tonsil como catalizador ácido de Lewis y de Brønsted-Löwry, primeramente se caracterizará apropiadamente al material montmorillonítico en estudio, y posteriormente

diversas reacciones que impliquen nuevas aportaciones de la Catálisis Heterogénea a la Química Orgánica.

HIPÓTESIS

Teniendo como antecedentes, primero que el Tonsil es una arcilla bentonítica y segundo que los materiales montmorilloníticos son buenos catalizadores, es apropiado considerar que sí se realiza con el TAFF un estudio que contemple el empleo de las técnicas analíticas necesarias para determinar las propiedades superficiales y estructurales requeridas para todo catalizador, como consecuencia se demostrará su potencial catalítico; ésto en función: del área superficial específica, del volumen y diámetro de poro, la naturaleza montmorillonítica, la acidez de Lewis y de Brønsted-Löwry, el comportamiento térmico, la textura superficial y la correspondiente composición química. Con el conocimiento de las propiedades superficiales y estructurales del material estudiado, éste podría emplearse como sustituto de catalizadores ácidos del tipo de Lewis y de Brønsted-Löwry. Asimismo, se podría establecer de manera justificada que la interacción de la arcilla con los reactivos en una reacción determinada, deberá llevarse a cabo en la superficie y/o en los espacios intercapa de la estructura montmorillonítica. En consecuencia, para contribuir a la comprobación de las propiedades antes mencionadas del Tonsil, es necesario satisfacer la serie de objetivos planteados en el presente trabajo de tesis.

OBJETIVOS

Continuando con una línea de trabajo iniciada desde hace ya dos décadas, la cual implica el empleo del Tonsil como catalizador ácido de Lewis y de Brønsted-Löwry, primeramente se caracterizará apropiadamente al material montmorillonítico en estudio, y posteriormente

diversas reacciones que impliquen nuevas aportaciones de la Catálisis Heterogénea a la Química Orgánica.

HIPÓTESIS

Teniendo como antecedentes, primero que el Tonsil es una arcilla bentonítica y segundo que los materiales montmorilloníticos son buenos catalizadores, es apropiado considerar que si se realiza con el TAFF un estudio que contemple el empleo de las técnicas analíticas necesarias para determinar las propiedades superficiales y estructurales requeridas para todo catalizador, como consecuencia se demostrará su potencial catalítico; ésto en función: del área superficial específica, del volumen y diámetro de poro, la naturaleza montmorillonítica, la acidez de Lewis y de Brönsted Löwry, el comportamiento térmico, la textura superficial y la correspondiente composición química. Con el conocimiento de las propiedades superficiales y estructurales del material estudiado, éste podría emplearse como sustituto de catalizadores ácidos del tipo de Lewis y de Brönsted-Löwry. Asimismo, se podría establecer de manera justificada que la interacción de la arcilla con los reactivos en una reacción determinada, deberá llevarse a cabo en la superficie y/o en los espacios intercapa de la estructura montmorillonítica. En consecuencia, para contribuir a la comprobación de las propiedades antes mencionadas del Tonsil, es necesario satisfacer la serie de objetivos planteados en el presente trabajo de tesis.

OBJETIVOS

Continuando con una línea de trabajo iniciada desde hace ya dos décadas, la cual implica el empleo del Tonsil como catalizador ácido de Lewis y de Brönsted-Löwry, primeramente se caracterizará apropiadamente al material montmorillonítico en estudio, y posteriormente

se aprovecharán sus propiedades para generar nuevas aportaciones a la química. Para tal efecto se plantea la serie de objetivos particulares que se indican en los párrafos siguientes.

- ♦ Determinar mediante diversas técnicas analíticas, una serie de propiedades superficiales y estructurales de diversas muestras de Tonsil, para así tener una caracterización amplia y por ende un conocimiento adecuado de este material, y como consecuencia de lo anterior:
 - Efectuar un estudio comparativo de las propiedades antes mencionadas entre dos presentaciones de Tonsil, Tonsil Optimum Extra y Tonsil Actisil FF; y con los resultados obtenidos resolver con fundamento la equivalencia o no equivalencia entre estos materiales.
 - Asimismo poder predecir y/o explicar en forma apropiada el comportamiento catalítico del Tonsil, para una reacción determinada.
- ♦ Considerando las propiedades catalíticas mostradas por la arcilla en estudios anteriores, así como mediante las determinadas en este trabajo por diferentes métodos analíticos, se procederá a realizar una corroboración y ampliación de las mismas, realizando la serie de estudios mencionados a continuación.
 - Aportar una nueva alternativa para la preparación de análogos del ciclotrimeratrileño, intermediarios clave para la obtención de moléculas de interés químico y comercial.
 - Generar nuevas opciones de obtención de oligómeros bencílicos, productos de importancia industrial; y a efecto de optimizar alguna de estas reacciones, y proponer un posible mecanismo, realizar un estudio cinético.
 - Generalizar el empleo del Tonsil como catalizador dando origen a una nueva alternativa para la formación de ditiacetales a partir de una serie de substratos carbonílicos y como entidades nucleofílicas, a cuatro mercaptanos (1,3-propanditiol, 1,2-etanditiol, *n*-butilmercaptano y bencilmercaptano).

GLOSARIO

AcOH	Ácido acético
APTS	Ácido <i>para</i> toluen sulfónico
ATD	Análisis térmico diferencial
ATG	Análisis termogravimétrico
Å	Angstrom
Ac ₂ O	Anhídrido acético
S	Área superficial específica
s, d, t, q, dd, sa, m, mc.	Asignaciones para señales en resonancia magnética nuclear protónica: s (simple), d (doble), t (triple), q (cuádruple), dd (doble de doble), sa (simple ancha), m (múltiple), mc (múltiple compleja).
APT	Attached proton test (Siglas en inglés de prueba de protón asignado)
AM1	Austin Model 1 (Siglas en inglés para Modelo de Austin 1)
C ₆ H ₆	Benceno
ΔH _f	Calor de formación
\vec{E}	Campo eléctrico
\vec{B}	Campo magnético
O	Capa octaédrica
T	Capa tetraédrica
FyC	Charles Friedel y James Crafts
CHV	Ciclohexaveratrilenos
CM	Carga de Mulliken
CPV	Ciclopentaveratrilenos
CTTV	Ciclotetriveratrilenos
CPT	Ciclotripiperotrilenos
CVT	Ciclotriveratrilenos
CVTs	Ciclotriveratrilenos
ZSM-5	Clave de una zeolita comercial (Zeolite Socomo Mobil)
TAF-1	Clave empleada en el estudio de IR para TAFF
TOF-1	Clave empleada en el estudio de IR para TOE
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
CID	Collision Induced Dissociation (Siglas en inglés para disociación inducida por colisión)
J	Constante de acoplamiento en Hertz
HETCOR	Correlación heteronuclear
CG	Cromatografía de gases
CGEM	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
cf	Cromatografía en capa fina

GLOSARIO (continuación)

cc	Cromatografía en columna
CP	Cross polarization (Siglas en inglés de polarización cruzada)
δ ppm.	Desplazamiento químico expresado en partes por millón
Dp	Diámetro de poro
DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido hexadeuterado
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer (Siglas en inglés para prueba de protón asignado por transferencia de polarización)
$2 \text{ sen } \phi = \frac{\lambda}{d}$	Ecuación de Bragg [ϕ (<i>tetha</i>)]
eV	Electrón volts
Em	Energía mínima
EMAR	Espectrometría de masas de alta resolución
EMIE	Espectrometría de masas por impacto electrónico
EMSIE	Espectrometría de masas por seguimiento de iones entrelazados (Linked-scans)
ϕ (C ₆ H ₅)	Fenilo
°C	Grados Celcius
HPa	Hecta Pascales
HMQC	Heteronuclear correlation through multiple quantum coherence (siglas en inglés para correlación heteronuclear inversa mediante coherencia cuántica múltiple)
HOMO	Higher occupied molecular orbital (Siglas en inglés para orbital molecular ocupado de más alta energía)
h	Hora(s)
IR	Infrarrojo
AIB	Intensidad de absorción para acidez de Brønsted-Löwry
AIL	Intensidad de absorción para acidez de Lewis
M ⁺	Ion molecular
BET(N ₂)	Isoterma de adsorción (N ₂) de Brunauer-Emmett-Teller
KHz	Kilohertz
KV	Kilovolts
LUMO	Lower occupied molecular orbital (Siglas en inglés para orbital molecular ocupado de más baja energía)
MAS	Magic angle spin (Siglas en inglés de giro con ángulo mágico)
MHz	Megahertz
min	Minutos
mL	Mililitros
μ	Momento dipolar

GLOSARIO (continuación)

ca	Muy aproximado (del latín <i>circa</i>)
n-BuSH	<i>n</i> -Butanotiol
Py	Piridina (Acrónimo del inglés pyridine)
BPy	Piridina fisioadsorbida en sitios ácidos de Brönsted-Löwry
LPy	Piridina fisioadsorbida en sitios ácidos de Lewis
% ar	Por ciento de abundancia relativa
PI	Potencial de ionización
RX	Rayos X : difracción, fluorescencia, termodifracción
Vide Supra	Referencia anteriormente dada
m/z	Relación de masa a carga
CC-r	Repulsión núcleo-núcleo
RMN ¹³C	Resonancia magnética nuclear de carbono trece
RMN ¹H	Resonancia magnética nuclear de hidrógeno
SEM	Scanning electron microscopy (Siglas en inglés de microscopía de barrido electrónico)
TOT	Sistema de capas tetraédrica-octaédrica-tetraédrica
SEA	Sustitución electrofilica aromática
TAFF-Al⁺³	TAFF pilareado con aluminio
TA	Temperatura ambiente
TMS	Tetrametil silano
C₇H₈	Tolueno
TAFF	Tonsil actisil FF
TOE	Tonsil optimum extra
UV	Ultra violeta
)))	Ultrasonido
V_g	Verbigracia
V_p	Volumen de poro

CAPÍTULO I

GENERALIDADES

1. Arcillas

1.1. Significado.⁸ Las arcillas se caracterizan por la extremada finura de sus partículas, así como por la extensa variación en sus propiedades físicas y térmicas, al igual que en su composición mineral y química; son rocas sedimentarias de aspecto dendrítico. Al respecto, las arcillas se consideran como una mezcla de materiales minerales que tienen la composición química de un ácido aluminosilícico*, que por lo general, está mezclado con una cantidad definida de arena, cuarzo y otros minerales, formando un conjunto que se hace plástico cuando se mezcla con agua. En general, son filosilicatos minerales de estructura laminar, formada por la unión de capas tetraédricas y octaédricas respectivamente, Figura 1. La asociación de éstas suele ser diversa y compleja, pudiéndose generar una serie de minerales, entre los cuales en este capítulo sólo se comentan aquellos casos de interés para el presente estudio.

1.2. Composición.^{9, 10} Generalmente las arcillas se presentan en la forma de rocas o de polvos blancos, a veces ligeramente coloreados de rojo, rosa o amarillo, con propiedades tixotrópicas y una considerable plasticidad al contacto con el agua; adicionalmente, presentan propiedades fisicoquímicas interesantes como la capacidad de intercambio iónico, la adsorción y el endurecimiento cuando son secadas y calcinadas. La composición química de estos materiales se suele expresar en términos de óxidos: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MgO , CaO , K_2O , Na_2O , TiO_2 y H_2O entre otros; sin embargo, una descripción más significativa es la fórmula estructural, mediante la cual inclusive se puede llegar a precisar el grado de sustitución catiónica de las capas y la carga electrostática de cada una de ellas; tales materiales, en su estado natural, están compuestos de minerales arcillosos y de otras impurezas como: el cuarzo, la limonita, además de materia orgánica.

*Son sinónimos: hidroxialuminosilicato; silicato de aluminio hidratado.

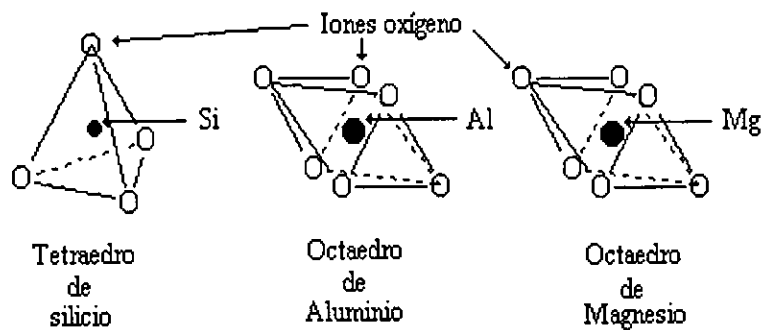
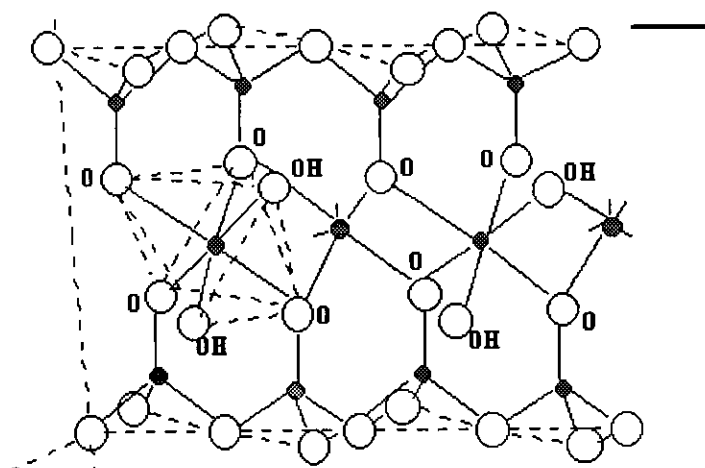
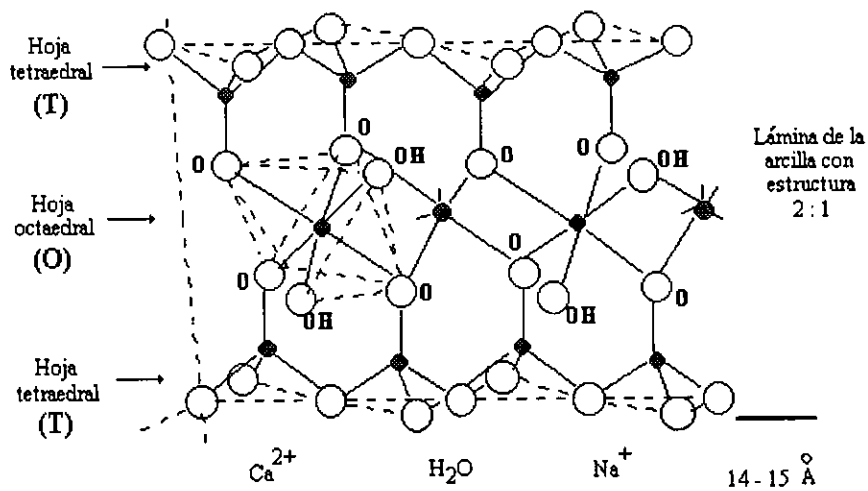


Figura 1. Arreglo estructural 2:1 en arcillas, ejemplificado mediante una montmorillonita.

1.3. Estructura.¹¹ Existen dos arreglos fundamentales (tetraédrico y octaédrico) en la estructura de los minerales arcillosos, para SiO_4^{-4} y $\text{Al}(\text{O}, \text{OH})_6$ respectivamente. La capa tetraédrica es un arreglo polimérico bidimensional de tetraedros (SiO_4), unidos por tres vértices a manera de formar anillos hexagonales; a su vez la capa octaédrica es un arreglo bidimensional de octaedros de $\text{Al}(\text{O}, \text{OH})_6$ que comparten aristas. Si el catión situado en el centro del octaedro es trivalente, por ejemplo Al^{+3} , y dos de las tres posiciones de la celda elemental están ocupadas, entonces tanto la capa como el mineral son dioctaédricos. En cambio, si el catión octaédrico es divalente como el Mg^{+2} , y las tres posiciones de la celda están ocupadas, la capa y el mineral se conocen como trioctaédricos. En ambos casos las capas tetraédrica y octaédrica permiten la sustitución catiónica, modificándose así la simetría, estructura y carga electrostática, lo cual por ende, les confiere propiedades distintas a las arcillas.

Cuando una capa tetraédrica se coordina con otra octaédrica, se forman las arcillas tipo 1:1 (Figura 2), en este sentido si la capa es dioctaédrica, se forman los minerales llamados “kanditas”, entre los cuales se encuentran la caolinita, la nacrita, la halloisita así como la metahalloisita.

Por otro lado, si las estructuras se caracterizan por la unión de dos capas tetraédricas (T) con una capa octaédrica (O) intermedia (T-O-T), se les conoce como esmectitas o arcillas del tipo 2:1; en éstas, las dos capas tetraédricas se encuentran coordinadas arriba y abajo por un sistema central octaédrico, Figura 1. Al respecto las arcillas del tipo 2:1 y cuya fórmula representativa es $\text{Al}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2$, se tipifican por la pirofilita, pero de manera especial, dado el presente trabajo de tesis, se debe resaltar el caso de las montmorillonitas que suelen representarse de una manera general por $(\text{Si}_{8-x} \text{Al}_x) (\text{Al}_{4-y} \text{Mg}_y) \text{O}_{20} (\text{OH})_4 \text{M}^+_x$, o como se mostró en la Figura 1. Otras arcillas análogas son la beidellita, trioctaédrica, $(\text{Si}_{8-x} \text{Al}_x) (\text{Al}_{4-y-z} \text{Fe}_y \text{Mg}_z) \text{O}_{20} (\text{OH})_4 \text{M}^+$ así como las micas trioctaédricas como las muscovitas, en las cuales la cuarta parte de los átomos tetraédricos se encuentran sustituidos por Al^{+3} , generándose un desbalance electrostático que a su vez requiere de un catión para su neutralización (vg K^+): $\text{K}^+ \text{Al}_2(\text{Al Si}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

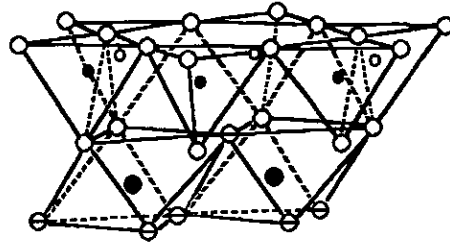
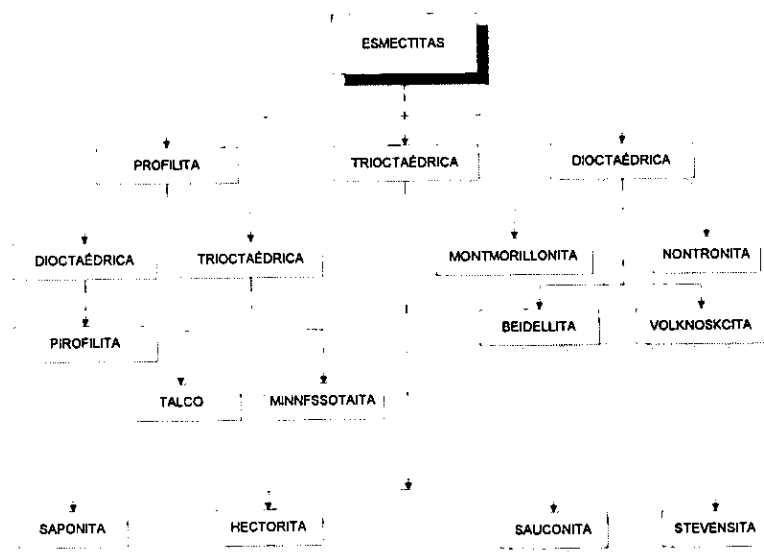


Figura 2- Arreglo estructural 1:1 en arcillas.

Por otro lado, si el substrato es trioctaédrico la estructura también se clasifica como del tipo 2:1; al respecto, cuando la carga electrostática total es nula y el material es de fórmula general $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ la arcilla correspondiente es el talco, pero si la carga no es nula, se forman minerales conocidos como saponitas ($Si_{8-x}Al_x$) y $Mg_6O_{20}(OH)_4, M^+_x$ o hectoritas $Si_8(Mg_{6-x}Li_x)O_{20}(OH)_4M^+$. Tanto en los sistemas dioctaédricos como los trioctaédricos, la sustitución catiónica, y consecuentemente el sitio donde se encuentra localizada la carga, puede ser en la octaédrica o bien en la tetraédrica. En ambos casos, la morfología del espacio interlaminar, su carga, distribución y número de sitios anómalos resulta diferente y por ende, las propiedades de las diversas arcillas no son iguales; así, en el Esquema 1 se representa al grupo de las esmeclitas con sus consiguientes subgrupos, todos ellos típicos de minerales con estructura 2:1.



Esquema 1. Árbol genealógico de las esmeclitas.

1.4. Origen.¹² De interés particular para este trabajo son las arcillas expandibles tipo 2:1, es decir, las montmorillonitas que son minerales presentes en depósitos sedimentarios, formados por diagénesis o metamorfismo de silicatos, minerales de bajo grado (vidrio volcánico, plagioclasas), contenidos generalmente en las rocas de composición ácida tales como las riolitas, los basaltos y las tobas. La alteración de las rocas se lleva a cabo en medios acuosos y alcalinos, particularmente en cuencas cerradas, normalmente atmosféricas, de tal manera que la disolución del silicio es limitada escaseando en función de la naturaleza del medio acuoso y, por consecuencia, el catión intercambiable es el que predomina en la estructura de la arcilla.

Dicho de otra manera, las montmorillonitas se originan por la alteración hidrotérmica de rocas ígneas (con alto contenido de feldespato) que, bajo ciertas condiciones de presión, temperatura o acidez, dan lugar a diversos minerales arcillosos, sílice libre y álcalis. Al respecto, es conveniente resaltar que la naturaleza de la roca y el proceso de alteración fijan las características de los minerales que se forman definiendo su estructura y composición química. Así, las rocas en condiciones ácidas producen minerales tales como la caolinita, mientras que en medios básicos forman montmorillonitas o talco.

1.5. Importancia catalítica.¹³ La valoración de minerales naturales, como las arcillas, es potencialmente interesante por sus aplicaciones en muy diversos procesos catalíticos, especialmente para el tratamiento de crudos pesados. Por otro lado, desde el punto de vista de la estructura y en consecuencia de las propiedades de las arcillas, éstas suelen ser altamente rentables como catalizadores para la industria química, y en particular la petroquímica.

Tanto entre las delgadas galerías como entre los minúsculos poros de los minerales suelen llevarse a cabo múltiples reacciones de interés industrial y, por ende, en la investigación química. Es en esos “**minireactores**” en donde se aceleran múltiples procesos químicos que definitivamente no se efectuarían en su ausencia; en consecuencia, se hace relevante el

hecho de que se gastan millones de dólares para la generación de productos que requieren del empleo de catalizadores, lo cual, visto de otra manera, arroja el hecho de que el 90 % de los productos químicos implican al menos en una de sus etapas el empleo de las especies mencionadas. Al respecto, en la Tabla 2 se presentan sólo algunos de los miles de procesos catalíticos mediante los cuales se pone de manifiesto la calidad catalítica de las arcillas. En vinculación con éstas últimas líneas, muy recientemente (Julio de 1998) una de las máximas autoridades en este campo, P. Lazlo, de la Universidad de Liège en Bélgica, resalta en forma sobresaliente los comentarios antes mencionados.¹⁴

Tabla 2. Algunas reacciones importantes a nivel industrial en que se usan aluminosilicatos como catalizadores*

Proceso	Ejemplo
Cracking de hidrocarburos	$C_{12}H_{18} \xrightarrow{\text{Arcilla}} C_2H_4 + C_6H_6 + C_4H_8$
Desproporcionamiento de compuestos aromáticos	$2 (C_6H_5CH_3) \xrightarrow{\text{ZSM-5}} C_6H_6 + C_8H_{10}$
Reacciones de alquilación	$C_6H_6 + C_2H_4 \xrightarrow{\text{ZSM-5}} C_6H_5C_2H_5$
Conversión de metanol a gasolina	$MeOH \xrightarrow{\text{ZSM-5}} \text{Gasolina} + H_2O$
Síntesis de metil terbutil éter (MTBE)	$MeOH + \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \xrightarrow{\text{Arcilla}} t\text{-Bu OMe}$
Formación de acetato de etilo	$C_2H_4 + AcOH \xrightarrow{\text{Arcilla}} AcOEt$

* Para información más amplia, ver citas incluidas en *Scientific American*, **112**, (1992).

1.6. Bentonita. Término petrográfico empleado para yacimientos terrosos, no consolidados, que se componen principalmente de minerales del grupo de las esmectitas montmorilloníticas, dichos materiales son producto de la meteorización de cenizas o tobas volcánicas. En 1968, Wright estableció la definición que actualmente es aceptada para bentonita;¹⁵ ésta se aplica para todas aquellas arcillas que contienen más del 50 % de minerales tipo de la montmorillonita (Figura 1), estando presentes otros minerales, como la illita, la beidelita y la caolinita, entre otros. Al respecto, el descubrimiento de este tipo de

suelos se hizo en abril de 1905 en las proximidades de Moosburg, Alta Baviera, Alemania; por la misma época se localizaron las tierras de Fuller o de Benton, EUA, de donde toman el nombre. La explotación de las bentonitas brutas se realiza en instalaciones mineras a cielo abierto, incluso parcialmente en minas subterráneas, para así poder extraer también las capas de arcilla situadas a mayor profundidad. Los principales yacimientos de arcilla bentonítica se encuentran localizados en regiones áridas, al respecto cabe señalar que México cuenta con yacimientos ricos en este tipo de arcillas, localizados principalmente en los Estados de Tlaxcala, Durango y Puebla.

1.7. Caracterización. Entre los aspectos a considerar en la catálisis heterogénea a efecto de obtener información adecuada de los procesos de transformación generados por un catalizador, se deben tener en cuenta los llevados a cabo en el seno de éste. Así, dados los fenómenos que se presentan, deben estudiarse los siguientes puntos.

- La forma en que está constituido el material catalítico, tanto en su interior, así como en la superficie, además de las transformaciones que están sucediendo (reacciones químicas, intercambio de átomos entre la superficie así como en todo el volumen del sólido).
- La manera en que los reactivos se están modificando en el curso de la reacción.
- La naturaleza de la interfase (especies adsorbidas, y vínculos entre éstas y la superficie del catalizador).

La relación existente entre estos puntos está estrechamente vinculada, razón por la cual con frecuencia se llevan a cabo estudios e investigaciones simultáneas sobre la interrelación que la catálisis heterogénea tiene con la ciencia de los materiales.

Debido a las múltiples aplicaciones de los diversos materiales catalíticos, los cuales comúnmente se presentan como materiales policristalinos y multifásicos y a la amplia diversidad de las arcillas, se requiere de una caracterización amplia y adecuada de cada uno

de ellos a efecto de tener un pleno conocimiento de los mismos. Al respecto, los especialistas en las ciencias de los materiales sugieren el empleo de diversas técnicas analíticas (Tabla 3).

Tabla 3. Técnicas recomendadas para caracterizar arcillas.

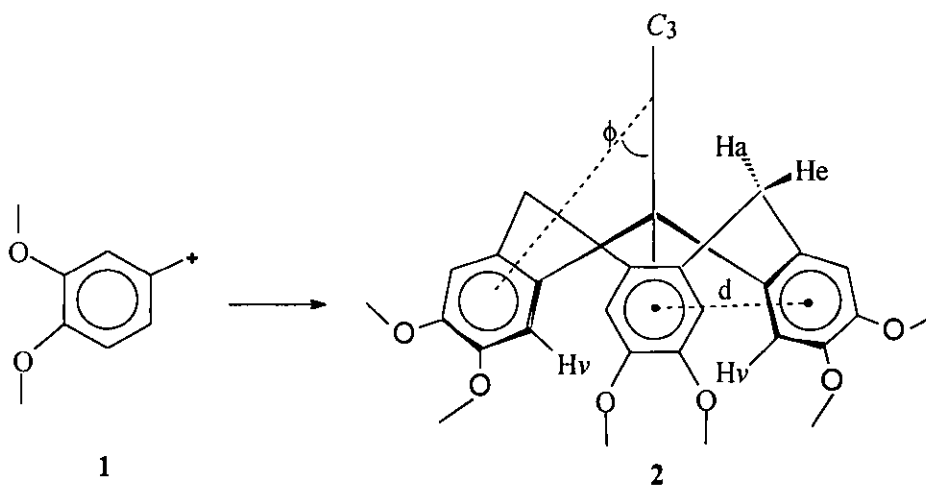
Determinación	Información
1. Difracción de rayos X (en polvo).	Identificación de minerales presentes.
2. Fluorescencia de rayos X.	Composición química.
3. Absorción atómica	Composición química.
4. Termodifracción de rayos X.	Estabilidad de red cristalina del mineral, en función de la temperatura.
5. Espectrofotometría de absorción infrarroja (KBr/Py).	Acidez cualitativa de Lewis y de Brönsted-Löwry.
6. BET (N ₂).	Área superficial específica, volumen y diámetro de poro.
7. Microscopía de barrido electrónico.	Textura y forma de la superficie.
8. Valoración con Py	Determinación cuantitativa promedio de la acidez de Lewis.
9. Análisis térmico	Pérdida de “volátiles” por temperatura y estabilidad de la estructura.

1.8. Tonsil Actisil FF (TAFF). El Tonsil Actisil FF¹⁶ es un material bentonítico, cuyas propiedades están obviamente gobernadas predominantemente por las esmectitas. Los minerales del grupo de la montmorillonita son su principal constituyente; por lo general el resto es una mezcla de cristobalita, cuarzo, feldespatos, algunos otros minerales, asimismo es una arcilla muy accesible y de muy bajo costo (Tabla 1).

El Tonsil en dos de sus presentaciones ha sido empleado desde hace prácticamente un lustro, en un número amplio de investigaciones por muy diversos grupos; lo anterior, como catalizador o como soporte de variados reactivos inorgánicos (apéndice). Su principal empleo es como agente decolorante en la industria de los aceites, así como en los pozos petroleros como lodo de perforación.

2. Ciclotriveratrilenos y análogos[†].

2.1. Estructura del ciclotriveratrilenos. El término ciclotriveratrilenos (CVT), fue propuesto por Lindsey^{17, 18} a efecto de referirse a la entidad química **2***. Su estructura ciclooligomérica se explica mecanísticamente mediante dos procesos intermoleculares primarios y un intramolecular secundario, todos ellos del tipo de la SEA, involucrándose en cierta forma tres unidades del ion carbenio veratrílico representado mediante una de sus estructuras resonantes **1**,



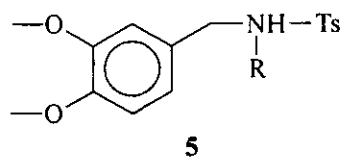
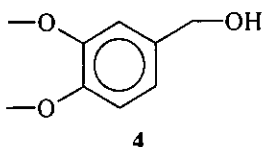
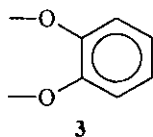
Un aspecto muy importante con relación a la estructura de **2**, es que además de su forma cónica, presenta una conformación de corona muy rígida, la cual se describe como una molécula con simetría C₃. Al respecto, su asignación estructural fue establecida, tanto por cristalografía empleando rayos X, como por RMN ¹H, y por consecuencia de estos y otros estudios,¹⁹ también se le han determinado los siguientes datos inherentes a su estructura:

[†] El término cicloveratrilenos (CVTs) es empleado como sinónimo de análogos del CVT.¹⁷

* 2,3,7,8,12,13-hexametoxi-10,15-dihidro-5,*H*-tribenzo[a.d.g.]ciclononeno o 2,3,7,8,12,13-hexametoxi [1.1.1]ciclofano.

- Un sistema AX (δ ppm: 4.42 y 4.03; $J = 13.7$ Hz) correspondiente a los metilenos doblemente bencílicos.
- Un ángulo $\phi = 47 \pm 2^\circ$ entre cada uno de los planos de los anillos aromáticos y el eje C_3 .
- Una distancia $d = 4.76 \text{ \AA}$ entre los centros de los anillos aromáticos.
- Los hidrógenos *pseudoaxiales* (H_a) de la unidad metilénica, se encuentran a una distancia *ca* 2 \AA con respecto a los hidrógenos *pseudoecuatoriales* (H_e).
- Los hidrógenos entre anillos aromáticos adyacentes (H_v) se encuentran a una distancia muy corta de $2.5 \pm 0.1 \text{ \AA}$, consecuentemente, existe poca probabilidad para la presencia de sustituyentes “vecinos”.
- Asimismo, la barrera energética de interconversión entre conformaciones corona-corona, $26.5 \text{ Kcal mol}^{-1}$, es demasiado alta.

2.2. Métodos de obtención del CVT. Múltiples evidencias experimentales sugieren que para la obtención de la molécula **2**, el intermediario clave es **1**, generado a partir de diversos sustratos, siempre en condiciones ácidas.²⁰ En relación con lo anterior, en la Tabla 4 se resumen algunos de los métodos más comunes para llevar a cabo la obtención del CVT; de éstos, los sustratos más estudiados son el veratrol **3** y el alcohol veratrílico **4**. Sin embargo, algunas otras opciones contemplan la formación de **1** a partir de derivados de la N-tosilveratrilamina **5**, dando origen a **2** con rendimientos adecuados en presencia de ácido perclórico.²¹



R = H, Me, Et.

Tabla 4. Algunos métodos para obtener CVT.¹⁷

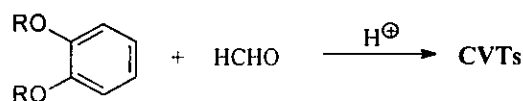
Reactivo(s)	Catalizador	Disolvente	Temperatura (°C)	Rendimiento (%)
3 + HCHO ^a	H ₂ SO ₄	--	TA	70
3 + HCHO ^a	HClO ₄	--	TA	70
3 + HCHO ^b	HCl	--	90°C	80
3 + HCHO ^b	HCl/ZnCl ₂	--	-10°C	--
4	HCl	--	TA	68
4	H ₂ SO ₄	AcOH	30°C	87
4	HClO ₄	--	TA	35
4	HClO ₄	--	TA	80
4	BF ₃ ·Et ₂ O	C ₆ H ₆	70°C	45
4	APTS	C ₆ H ₆	70°C	56

a) HCHO aq; b) paraformaldehído.

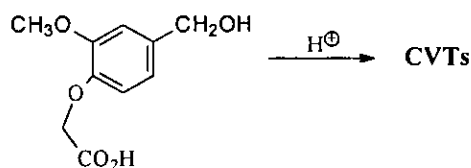
2.3. Análogos del ciclotrimeratrileno. La literatura proporciona múltiples casos en relación con las moléculas análogas al CVT, a las cuales también se les conoce como ciclotrimeratrilenos (CVTs). Dado el interés químico de estos compuestos se ha recurrido a muy variados métodos para su obtención.

Vía formaldehído. Entre los métodos diseñados para la formación de compuestos del grupo de los CVTs, resalta en especial la condensación del formaldehído con diversos sustratos aromáticos,²² ello mediante el empleo de diferentes especies ácidas como catalizadores, sin embargo, una limitante de esta opción es que prácticamente está

restringida al uso de sustratos aromáticos disustituidos por grupos electrodonadores. Algunos ejemplos que son indicativos de la variedad de CVTs obtenidos por esta vía no sólo son algunos con estructura homocíclica, sino que también existen casos que involucran la presencia de sistemas heterocíclicos.²³



Vía alcoholes bencílicos. Por otro lado, también se ha recurrido al empleo de alcoholes bencílicos como sustratos mediante catálisis ácida; este método tiene la ventaja de generar un ión carbenio bencílico que conduce a su vez a la formación de un sólo regioisómero de tipo C₃, el cual ha sido aplicado principalmente con alcoholes bencílicos 3,4-disustituidos, pero existen algunos ejemplos que implican el uso de sustratos trisustituidos.²⁴

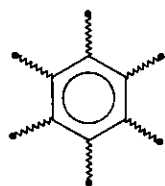


Métodos alternos. Asimismo, se han generado otros métodos menos comunes que han permitido llevar a cabo la formación de análogos del ciclotriveratrilenos; éstos se pueden resumir de la siguiente manera:

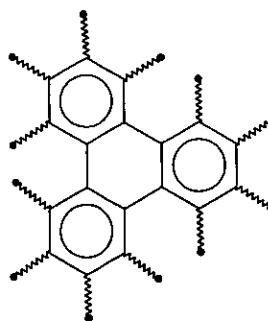
- Condensaciones de difenilmetanos con bencenos 1,2-disustituidos con grupos activadores de la SEA.²⁵
- Mediante modificaciones en forma directa a la estructura de los CVTs.²⁶
- Por transformación de los sustituyentes periféricos.²⁷

2.4. Importancia de los ciclotriveratrilenos.

Cristales líquidos. Ciertas moléculas orgánicas tienen la peculiaridad de presentar estructuras planas y rígidas vg 6-7, las que por la presencia en sus alrededores de sustituyentes de cadenas muy largas y flexibles, dan la impresión de formas pseudocirculares; tales compuestos a menudo manifiestan una propiedad física muy importante, la presencia de mesofases termotrópicas, característica inherente de los cristales líquidos.

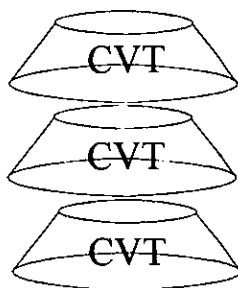


6 (bencenos)

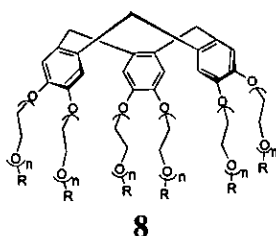


7 (trifenilenos)

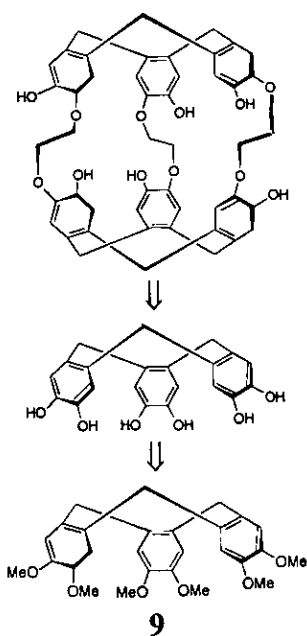
Al respecto, y en relación con los CVTs la literatura proporciona algunos ejemplos, en los cuales la estructura plana se ha reemplazado por la forma cónica característica de los CVTs, dándose origen al grupo de los CVTs-mesogénicos; éstos se acomodan geoméricamente en columnas cónicas empacadas,²⁸ las cuales obviamente contribuyen a la estabilidad de las mesofases. Asimismo, es de esperarse, que este empaquetamiento rígido debe de contribuir al valor elevado de la barrera energética de conversión de la conformación de corona.



Moléculas anfitrionas y productos de coordinación.- Tanto el CVT como algunos de sus análogos, dada su estructura cónica, suelen comportarse como moléculas anfitrionas. Ejemplo especial es el caso de la solvatación del sistema agua-benceno así como de otras propuestas como moléculas huéspedes²⁹ (EtOH, Me₂CO, CS₂, AcOEt, THF). Por otro lado, existen muy variadas moléculas con esqueleto de CVT, en particular, algunas en las que los seis metilos se han reemplazado por cadenas muy peculiares como en **8**, dando origen a la familia de los *octopus*,³⁰ que al presentar diversidad de funcionalidades, proporcionan condiciones apropiadas para generar muy diversos compuestos de coordinación.

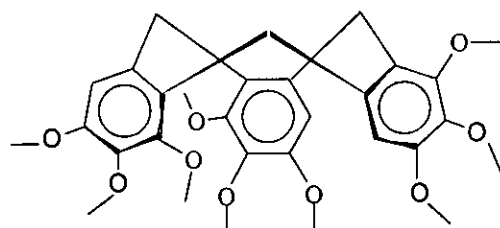


Criptofanos.- Como uno más de los aspectos importantes de los CVTs, es obligado resaltar su empleo como intermediarios claves para la síntesis de criptofanos,³¹ al respecto, debe enfatizarse que, de manera original, éste término se aplicó para moléculas obtenidas mediante dos unidades de CVTs conectadas por tres puentes (**9**).

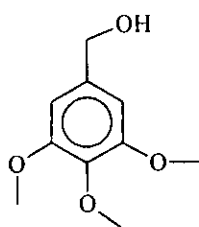


2.5. Antecedentes que implican el uso del Tonsil. Considerando que el objetivo general del presente trabajo es el empleo del TAFF para generar nuevas aportaciones a la química orgánica, es obligado hacer alusión a los dos antecedentes que implican el uso de la arcilla, para la formación del CVT, así como de alguno de sus análogos, incluyéndose también, como tales, a ciclooligómeros mayores.

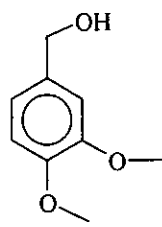
En un primer trabajo, ³² se informó de la obtención de **10**, a partir del alcohol **11**, en un 12% de rendimiento utilizando disulfuro de carbono como disolvente. Posteriormente se dio a conocer, ³³ que el alcohol **12**, por tratamiento con Tonsil en diclorometano a temperatura ambiente, durante dos horas de reacción, genera los siguientes ciclooligómeros (Esquema 2): ciclotriveratrilenos (CVT), ciclotetraveratrilenos (CTVT), ciclopentaveratrilenos (CPVT), así como ciclohexaveratrilenos (CHVT) con rendimientos de reacción del 44%, 12%, 14% y 11% respectivamente. Sin embargo, es importante resaltar que, como resultado de una exhaustiva revisión en la literatura, no ha sido posible la obtención del ciclooligómero correspondiente al alcohol piperonílico (**13**) mediante el empleo de las arcillas y aún cuando se ha recurrido a condiciones de reacción descritas . ^{18, 22, 33, 34}



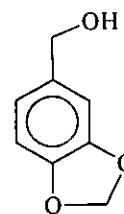
10



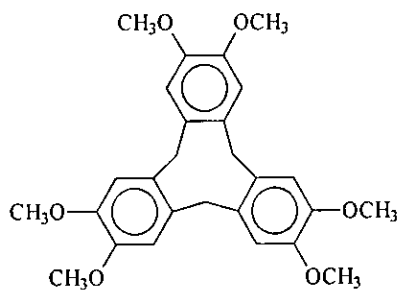
11



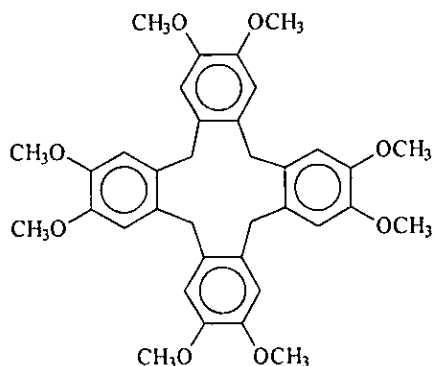
12



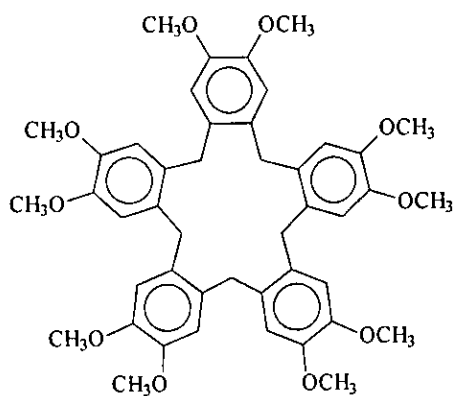
13



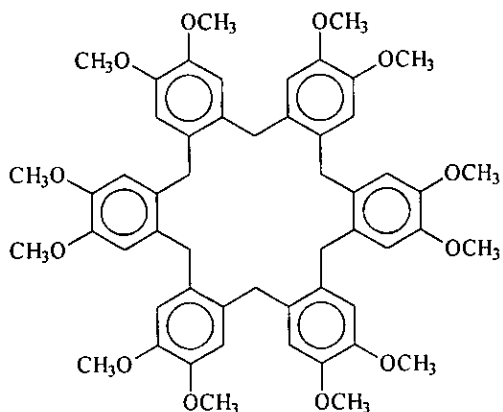
CVT



CTVT



CPVT



CHVT

Esquema 2.

3. Benciltoluenos y oligómeros del tolueno

3.1 Estructura y usos. Son múltiples y muy variadas las aplicaciones^{35, 36} que suelen darse a los benciltoluenos (Esquema 3), así como para algunos de sus derivados. En este sentido resalta su empleo como aditivos para gasolina de aviones³⁷ y muy en especial, como

componentes principales de los aceites aislantes para transformadores de alto voltaje;³⁸ al respecto en la Tabla 5 se presenta un resumen del impacto de importación durante el periodo de 1995 a 1998 para las moléculas de interés, manifestándose así su importancia en el ámbito de la industria mexicana.

Tabla 5. Operaciones de importación de México en dólares estadounidenses, para arilmetanos*.

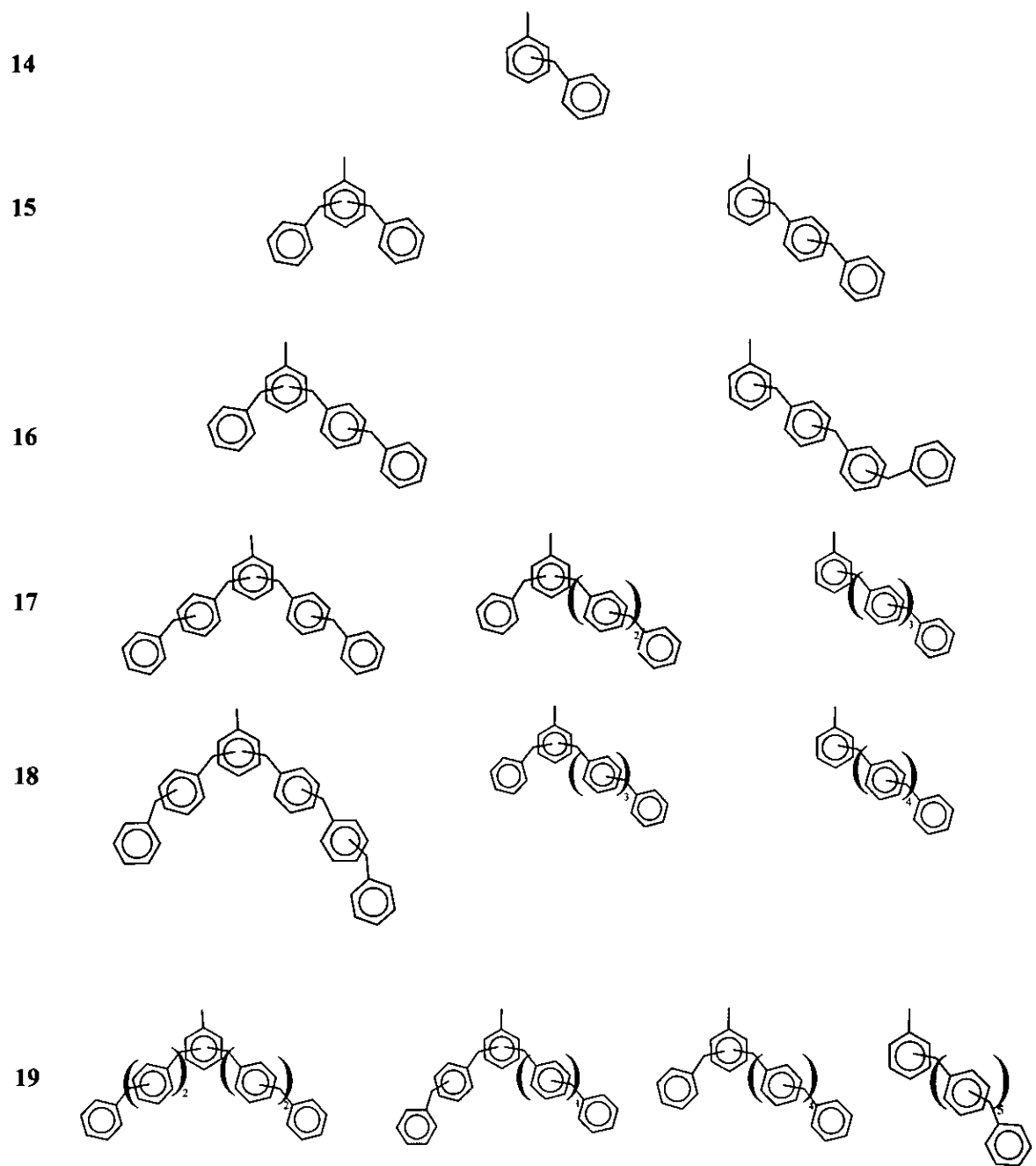
País de origen	EUA (\$)				Volumen (Tons)			
	1998	1997	1996	1995	1998	1997	1996	1995
Corea del Norte	0	57,605	0	0	0	32,009	0	0
Estados Unidos de Norteamérica	6,341	12,965	206,955	231,913	145	722	96,256	96,246
Francia	0	251	0	254	0	10	0	10
Italia	0	1,989	0	0	0	96	0	0
Suiza	2,727	14,153	8,076	8,331	200	982	482	573
TOTAL		86,963	215,031	240,498	345	33,819	96,738	96,829

*Banco Nacional de Comercio Exterior; clave de fracción arancelaria 29029003.

3.2. Métodos de obtención. Dada su estructura, generalmente los arilmetanos se obtienen recurriendo a diversas condiciones dentro del contexto de un proceso de Friedel y Crafts (F y C). Al respecto, tal y como fue establecido en 1877 por Charles Friedel y por James Crafts,³⁹ el aspecto determinante de la reacción implica la formación de un ión carbenio a expensas de variados sustratos que tienen en su estructura un grupo saliente apropiado, en presencia de un ácido de Lewis.

Sin embargo, dentro del panorama específico de esta alquilación no se debe de olvidar que existen limitaciones particulares que restringen su empleo.

A continuación, en la Tabla 6 se indican algunos de los métodos más importantes para la obtención de diversos oligómeros del benciltolueno, sobresaliendo la diversidad de ácidos de Lewis empleados para tal efecto.



Esquema 3. Estructura de benciltoluenos **14** y oligómeros del tolueno **15-19**.

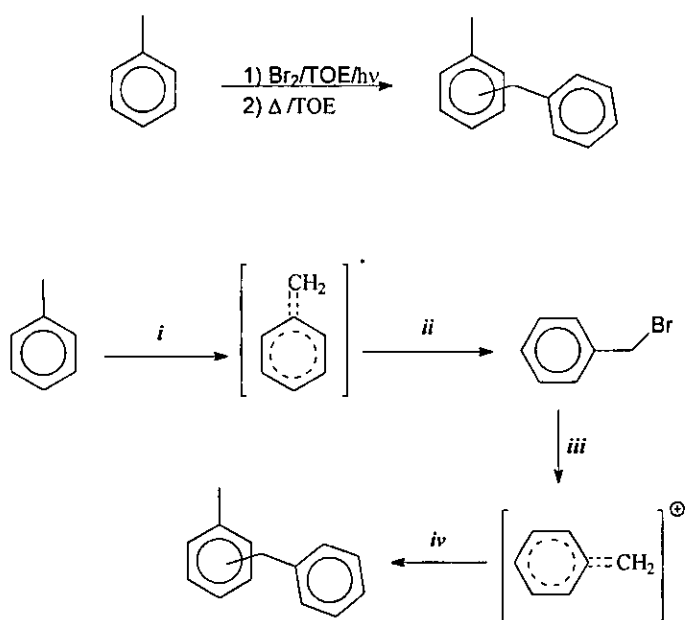
Tabla 6. Algunas opciones para obtener benciltoluenos y oligómeros del tolueno.

Tipo de compuesto	Reactivos	Catalizador	Rendimiento (%)	Tiempo (h)	Referencia
benciltoluenos (14)	Cloruro de bencilo/tolueno	Al-Hg	50.6	--	40
	Cloruro de bencilo/tolueno	BeCl ₂	76	2	41
	Cloruro de bencilo/tolueno	AlCl ₃	50.5	1	42
	Cloruro de bencilo/tolueno	ZnCl ₂	60.4	6	43
	Cloruro de bencilo/tolueno	ZnBr ₂	57	--	44
	Bromuro de bencilo/tolueno	KCN/Al ₂ O ₃	60	--	45
	Tolueno	K, Co, Al	76	2	46
	Alcohol bencilico/tolueno.	AgClO ₄ /SnCl ₄	88-97	--	28
Trimeros del tolueno (15)	Tolueno / cloruro de bencilo.	AlCl ₃	2	--	39
	Tolueno / cloruro de bencilo.	Ti	10	30	47
	Tolueno / alcohol bencilico.	BeCl ₂	2.5	--	41, 48
	N-Bencilacetamida / tolueno.	P ₂ O ₅		7.7	49
	Tolueno / cloruro de bencilo.	Luz/Fe		--	50
	Tolueno / alcohol bencilico.	K 10	2	8	51
	Tolueno / cloruro de bencilo.	FeCl ₃	2	24	52
	Tolueno / éter dibencilico	MeSO ₃ H		24	53
Tetrámeros y pentámeros del tolueno (16 y 17)	Tolueno/Cl ₂ /UV	FeCl ₂	7.	100	54
	Alcohol bencilico/éter bencilico	MeSO ₃ H	2.	>100	54
	Benceno / alcohol bencilico	M-KIO	2.0	110	54
	Tolueno / cloruro de bencilo	FeCl ₃	10	100	54
	Tolueno / Cl ₂	---	<2		54
	Tolueno / Cl ₂	FeCl ₃	<5	Fase vapor	54

Es conveniente mencionar que como resultado de una investigación bibliográfica exhaustiva, hasta el momento, únicamente se han encontrado seis informes relacionados con la producción de los tetrámeros y pentámeros del tolueno.⁵⁴

3.3. Antecedentes que implican el empleo del Tonsil. El primer ejemplo que antecede a este trabajo con relación a una alquilación de F y C catalizada por Tonsil, se publicó para dar a conocer los resultados de una investigación que implica la síntesis en un sólo paso de *orto* y *para* benciltoluenos, utilizando como reactivos tolueno, bromo y la arcilla bentonítica.⁶ De este proceso resalta el hecho de que hasta ese momento era el único en la literatura que sugiere que se catalizaron dos reacciones diferentes dentro de un mismo sistema; la formación del bromuro de bencilo vía radicales libres en una primera etapa (*i-ii*) y posteriormente una reacción de SEA (*iii-iv*), tal y como se representa en el Esquema 4.

Por sus características inéditas, el trabajo fue primeramente distinguido dentro del rubro de *High Lights* y posteriormente el Tonsil fue incluido en un catálogo⁷ de reactivos específicos.



Esquema 4. Tonsil como promotor de radicales libres y de SEA en un mismo sistema:
i. Br_2/TOE ; *ii.* Br_2 ; *iii.* TOE; *iv.* C_7H_8

4. Ditioacetales

4.1. Importancia. Entre las principales investigaciones con que Emil Fisher⁵⁵⁻⁵⁸ contribuyó al desarrollo de la química orgánica, sobresale el mantener “inerte” de manera temporal un grupo funcional mediante el empleo de un grupo protector, para posteriormente remover este último a criterio, y en consecuencia regenerar la funcionalidad. Sin embargo después de más de 100 años, la proliferación de métodos de protección suficientes y adecuados, continúa siendo un reto importante para los químicos orgánicos. En este sentido, la protección del grupo carbonilo en aldehídos y cetonas, comúnmente se realiza mediante la

formación de los correspondientes acetales y ditioacetales, siendo muy recomendable el empleo de los últimos, debido a su alta estabilidad con respecto a los métodos tradicionales de hidrólisis, en otras palabras, se requieren condiciones específicas para su remoción (Tabla 7), aspecto invaluable en la síntesis orgánica.⁵⁹⁻⁶¹

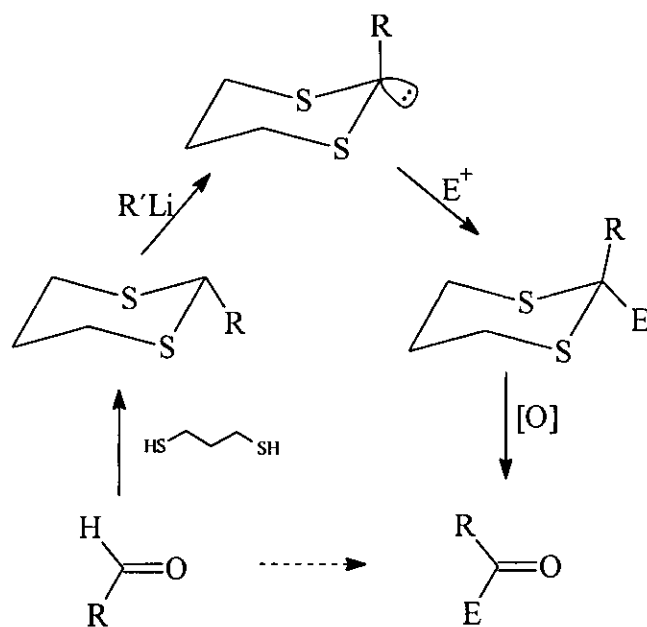
De interés muy particular son los 1,3-ditianos, los cuales han llamado intensamente la atención no solamente por su empleo como especies de protección, sino además por sus múltiples e interesantes aplicaciones químicas; así, estas moléculas generan ($pK_a \approx 31$) con relativa facilidad entidades aniónicas mediante el uso de disoluciones de alquil litio,⁶³ y los aniones resultantes participan posteriormente como nucleófilos, en la formación de enlaces C-C, mediando la presencia de ditianos disustituídos en posición dos, para los cuales finalmente se escinde el sistema heterocíclico dando origen a nuevas especies carbonílicas (Esquema 5).

Tabla 7. Métodos comunes para la transformación de ditioacetales a carbonilos.

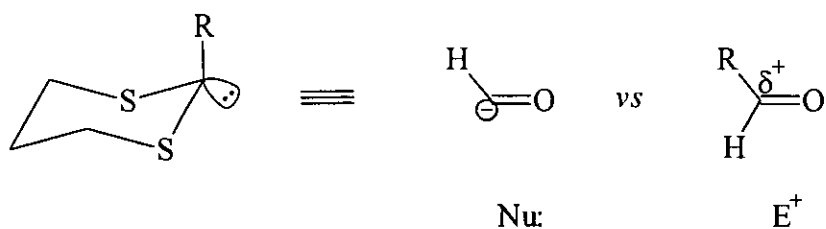
Reactivos	Disolvente	Referencia
NBS	Me ₂ CO, CH ₃ CN	59
NBS/Ag ⁺	Me ₂ CO, CH ₃ CN	59
NCS/Ag ⁺	Me ₂ CO, CH ₃ CN	59
AgNO ₃	CH ₃ CN	60
HgCl ₂ ^a	Me ₂ CO aq, EtOH aq	59
HgO/BF ₃ ·Et ₂ O	THF, Et ₂ O	62
Hg(AcO) ₂ /H ⁺	CH ₃ CN, Me ₂ CO	61

^aHgO, CdCO₃ o CaCO₃.

Otros aspectos que resaltan la importancia de los 1,3-ditiaciclohexanos son: por un lado su empleo como equivalentes carbonílicos mediante un tratamiento *umpolung*⁶⁴ (Esquema 6), y por otro lado, el efecto anomérico⁶⁵ para algunos de ellos monosustituídos en la posición dos.



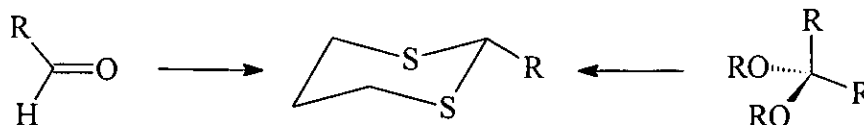
Esquema 5



Esquema 6

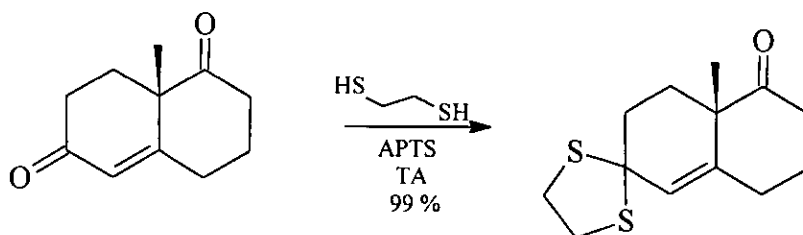
4.2. Obtención. Los 1,3-ditianos suelen obtenerse⁶⁶ empleando como sustrato a un aldehído o un acetal en presencia de 1,3-propanoditiol como reactivo, y como catalizador, ácido clorhídrico o trifluoruro de boro; sin embargo, otros métodos recurren al uso de otros

ácidos de Lewis como catalizadores así como al empleo de diversos substratos⁶⁷ como aldehídos, cetonas, O.O-acetales y ácidos carboxílicos (Esquema 7).



Esquema 7

Desde un punto de vista general, la formación de ditionioacetales cíclicos y acíclicos, se realiza recurriendo a un substrato carbonílico y a un tiol o ditiol en presencia de un ácido prótico o de Lewis; al respecto, es necesario mencionar que la quimioselectividad, está dada de acuerdo a la siguiente secuencia:⁶⁸ aldehído > enona > cetona (Esquema 8).



Esquema 8

De manera complementaria, y en especial por la vinculación intensa con este trabajo de tesis, es necesario tener conocimiento con respecto a lo escaso de la información relacionada con el empleo de materiales montmorilloníticos para la obtención de ditionioacetales. Específicamente, en 1989 Labiad y Villemin dieron a conocer⁶⁹ el empleo de una montmorillonita pura, la KSF. En relación con esta publicación es deseable hacer alusión al poco número de ejemplos proporcionados así como a la gran cantidad de catalizador requerido para efectuar las reacciones.

CAPÍTULO II

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Caracterización de la arcilla

A pesar del intervalo amplio de tiempo durante el cual se ha utilizado al Tonsil en múltiples investigaciones, a la fecha no se le había realizado un estudio que permitiera tener un conocimiento adecuado de sus propiedades físicas y químicas, mediante las cuales se pudiera comprender mejor la acción del material en las reacciones en las que se ha empleado, siendo este el objetivo principal de la primera parte del presente capítulo. En la Tabla 3, mostrada con anterioridad, se indican las técnicas principales que se recomiendan⁷⁰ para la caracterización de materiales aluminosilícicos y que algunas en consecuencia fueron usadas para el análisis de diversas muestras de Tonsil. Al respecto, los resultados obtenidos se presentan y discuten primeramente de manera particular, esto para resaltar las características específicas, obtenidas por medio de cada técnica; y después, en forma global para integrar los datos generales que se consideraron de mayor importancia.

1.1. Difracción de rayos X. La difracción de rayos X (en polvo) se considera como la técnica principal para la identificación y caracterización de minerales, en particular de las esmectitas. En este sentido primeramente se obtuvo una serie de difractogramas (Figura 3) de diversos lotes del TOE, y posteriormente se obtuvieron difractogramas para diversas presentaciones de la arcilla (Figura 4): bentonita en su forma natural (**d**), TOE natural activado (**e**) y TAFF (**f**). Como puede observarse, independientemente de la presentación o del lote, los difractogramas prácticamente son iguales y como consecuencia puede argumentarse que la arcilla es la misma. Por otro lado, de particular interés resultó la correlación con la base de datos del difractómetro para identificar los minerales presentes. Los resultados obtenidos indicaron la presencia principalmente de minerales montmorilloníticos, además de cuarzo y cristobalita, así como mínimas cantidades de diversos óxidos metálicos (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , CaO).

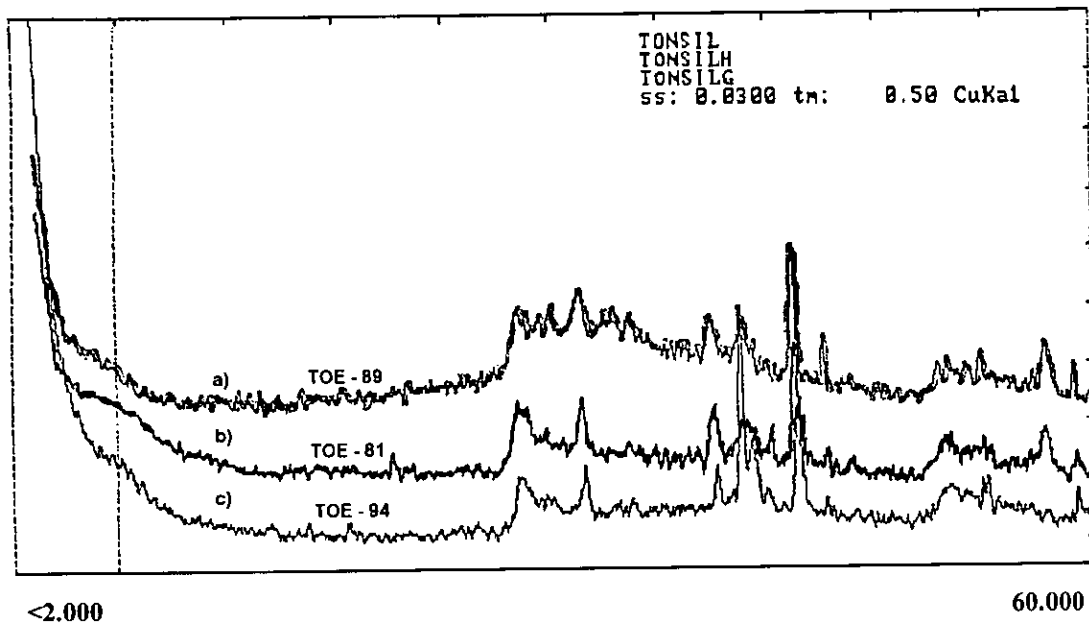


Figura 3. Difractogramas de rayos X para diversos lotes de Tonsil Optimum Extra:
 a) 1989, b) 1981, c) 1994.

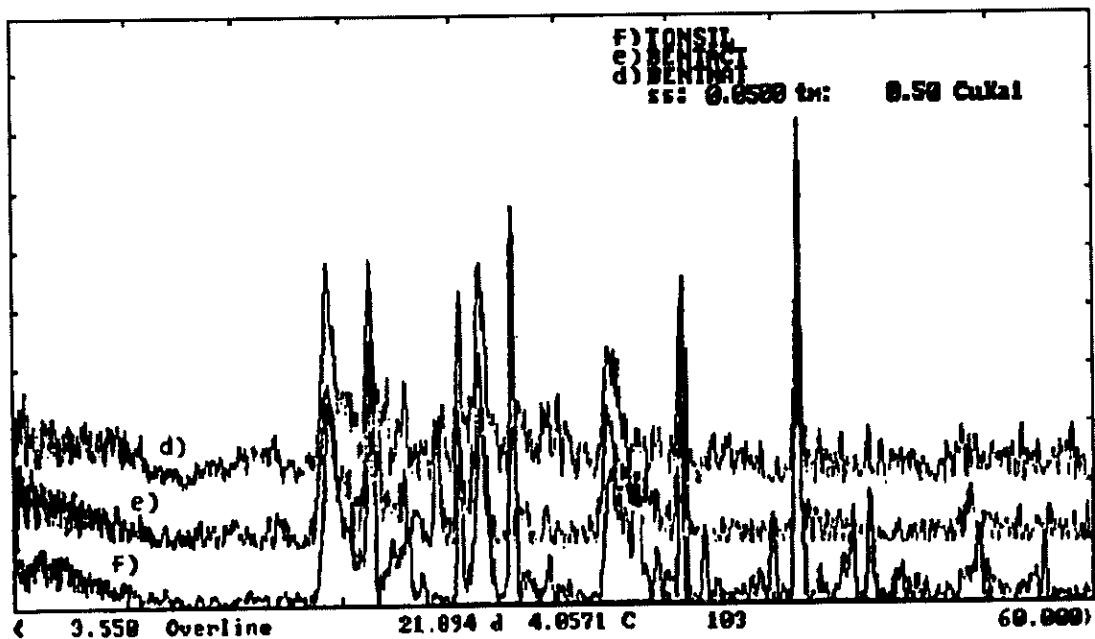


Figura 4. Difractogramas de rayos X de distintas presentaciones de la arcilla:
 d) bentonita natural, e) TOE activado térmicamente, f) TAFF.

Sin embargo, de los diversos difractogramas resalta el obtenido con alta resolución para el TAFF, mostrado en la Figura 5; en éste se presentan tres conjuntos de fases con los siguientes valores de distancia interlaminar 13.7, 4.47, 3.21 / 4.04, 2.5, 2.85 / 3.34, 4.26, 1.82 Å, correspondientes para un mineral montmorillonítico, cristobalita y cuarzo respectivamente. Con relación a dicho difractograma, se debe mencionar que para las arcillas montmorilloníticas es común que desaparezcan los picos de la región correspondiente; ésto básicamente mediante tratamientos independientes, uno ácido y el otro térmico. Tal peculiaridad es debida a un desleimiento⁷¹ laminar tal y como se representa en el Esquema 9. Este comportamiento fue comprobado mediante el análisis de una serie de termodifractogramas de rayos X en donde al comparar los difractogramas generados a diferentes temperaturas (100, 150, 200 - 700 °C) se observó la pérdida de los picos en la región estudiada, lo anterior sin perderse la actividad catalítica de la arcilla.

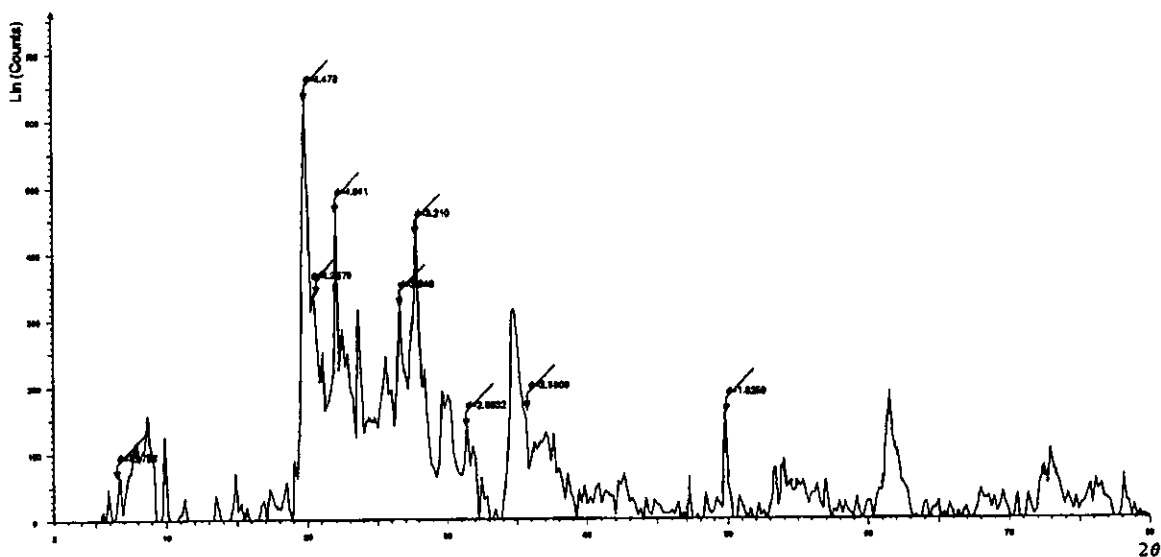
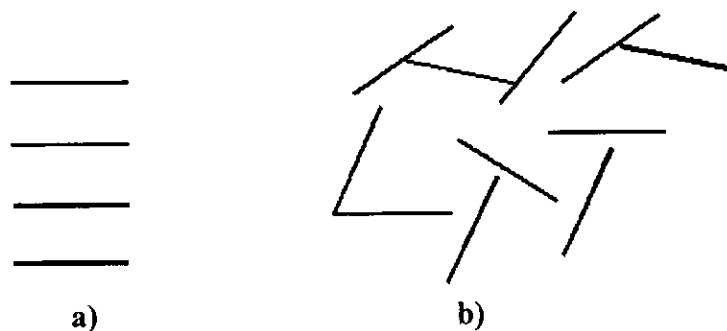


Figura 5. Difractograma de rayos X en polvo para TAFF.



Esquema 9. Montomorillonita a) altamente laminar y, b) desleída.

La fluorescencia de rayos X es otro de los análisis necesarios para la caracterización de esmectitas. Al respecto, en la Tabla 8 se resumen los resultados obtenidos del estudio comparativo entre TOE y TAFF, siendo éstos el producto del promedio de varios análisis, los cuales presentaron entre sí buena consistencia para silicio y aluminio. En general, para el resto de los metales también se observó una adecuada correlación, máxime si se considera que este tipo de análisis está en función del muestreo; en consecuencia con su reserva respectiva los datos porcentuales representativos del Tonsil, pueden emplearse como un promedio, el cual se presenta en la columna del extremo derecho de la Tabla 8.

Tabla 8. Resultados de fluorescencia de rayos X para TOE vs TAFF.

Asignación	TOE* %	TAFF* %	Promedio %
MgO	1.6583	2.0801	1.8692
Al ₂ O ₃	8.4964	8.4328	8.4646
SiO ₂	68.6907	74.3081	71.4994
CaO	12.7328	4.6513	8.6921
K ₂ O	1.9925	2.9520	2.4722
TiO ₂	0.7968	1.0139	0.9054
MnO ₂	0.0230	0.0286	0.0257
Fe ₂ O ₃	5.4648	6.3349	5.8999
CuO	0.0100	0.0099	0.0099
ZnO	0.0137	0.0148	0.0142
SeO ₂	0.0091	0.0020	0.0055
Rb ₂ O	0.0237	0.0316	0.0276
SrO	0.0783	0.1272	0.1028
RhO	0.0100	0.0128	0.0114

*Los resultados obtenidos son producto del promedio de tres lotes diferentes, para cada uno de los materiales.

1.2. Área superficial específica, volumen y diámetro de poro. El entendimiento de las propiedades superficiales de un catalizador suele explicarse en función de los resultados generados por la adsorción de un gas (generalmente nitrógeno) sobre la superficie del material, lo anterior mediante el empleo de la teoría y ecuación de isothermas de Brunauer, Emmett y Teller (BET N₂). Al respecto, dado que con la ecuación de BET⁷² se describe la serie de isothermas de adsorción de una superficie, consecuentemente se determina la capacidad de adsorción de un sólido dado, obteniéndose como resultado las propiedades superficiales de interés catalítico para éstos. Para el caso que nos ocupa, primero se determinaron los valores del área superficial específica para varias muestras de **TOE** y **TAFF**, resumidos éstos en la Tabla 9, resaltando el hecho de que los datos obtenidos para las dos presentaciones de Tonsil son consistentes entre sí. Asimismo, de un análisis más completo de las propiedades superficiales del **TAFF**, surgieron además del valor promedio del área superficial específica, $S = 198 \text{ m}^2/\text{g}$, los siguientes resultados: $V_p = 32.04 \times 10^{-2} \text{ cc/g}$ (volumen de poro) y $D_p = 77.81 \text{ \AA}$ (diámetro de poro). Como consecuencia del análisis de estos resultados, se determinó que el **TAFF** es un material con poros grandes en comparación a otras montmorillonitas,⁷³ dato por demás importante, ya que del tamaño promedio de poro de un catalizador suele depender la selectividad en una reacción, es decir, de esta manera se controla el diámetro o tamaño de las moléculas (reactivos o productos) que se pueden distribuir a través del catalizador; sin embargo el valor mediano de S le confiere marcada actividad catalítica. Lo anterior se infiere al comparar los datos mencionados, con los valores publicados para otros catalizadores y otras montmorillonitas (*vide supra*).

Tabla 9. Datos comparativos de área superficial específica para dos presentaciones del Tonsil.

TOE*	TAFF*	Promedio
187 m ² /g	204 m ² /g	195.5 m ² /g

*Obtenidos por el método BET/N₂, promedio de tres experimentos cada uno.

1.3. Espectrofotometría de absorción infrarroja. En la Figura 6 se presentan los espectros de absorción infrarroja para TOE y TAFF, al comparar las absorciones en ellos, se observa una gran similitud entre ambas muestras; las bandas presentes se asignan inequívocamente a un esqueleto de aluminio-silicato.⁷⁴ Al respecto, en el intervalo de 900-1300 cm^{-1} se observa una serie de bandas sobrepuestas, de ellas las pertenecientes a la región de 1100-1047 cm^{-1} corresponden a vibraciones asimétricas para un acortamiento en el sistema T-O, asimismo resalta la banda en 795 cm^{-1} correspondiente al enlace Si-O de los silicatos no estructurales, es decir para diferentes formas alotrópicas de la sílice (cristobalita y cuarzo). Otras absorciones muy notorias son las presentes en 3637, 3434 y 1637 cm^{-1} que por correlación con lo informado en la literatura⁷⁵ pertenecen a las vibraciones de diversos ambientes de los grupos O-H, incluyendo silanoles y a las del tipo mostrado en la Figura 7; éstas son las responsables del carácter ácido de Brönsted-Löwry del material estudiado.

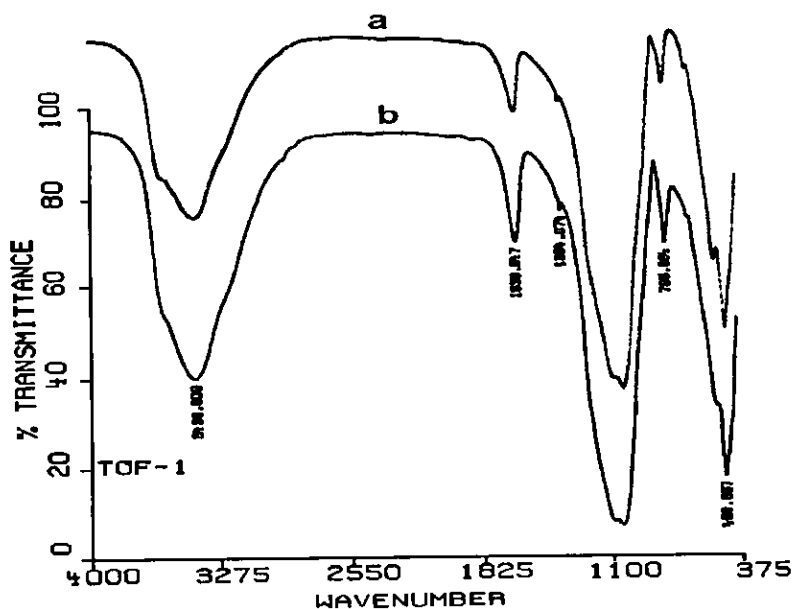


Figura 6. Espectros de absorción infrarroja a) TAFF, b) TOE.

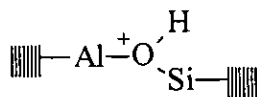


Figura 7

Posteriormente, se efectuaron una serie de experimentos para ampliar el estudio de la acidez de Lewis así como la de Brönsted-Löwry, empleándose la técnica de la piridina .⁷¹ Al respecto en la Figura 8 se observan las bandas propias de la coordinación de la azina con diferentes metales y en particular con el aluminio en 1448 y 1494 cm^{-1} , mediante las cuales se explica el carácter ácido de Lewis (LPy); a su vez, en 1543 y 1600 cm^{-1} las atribuidas para sitios ácidos de Brönsted-Löwry (BPy).

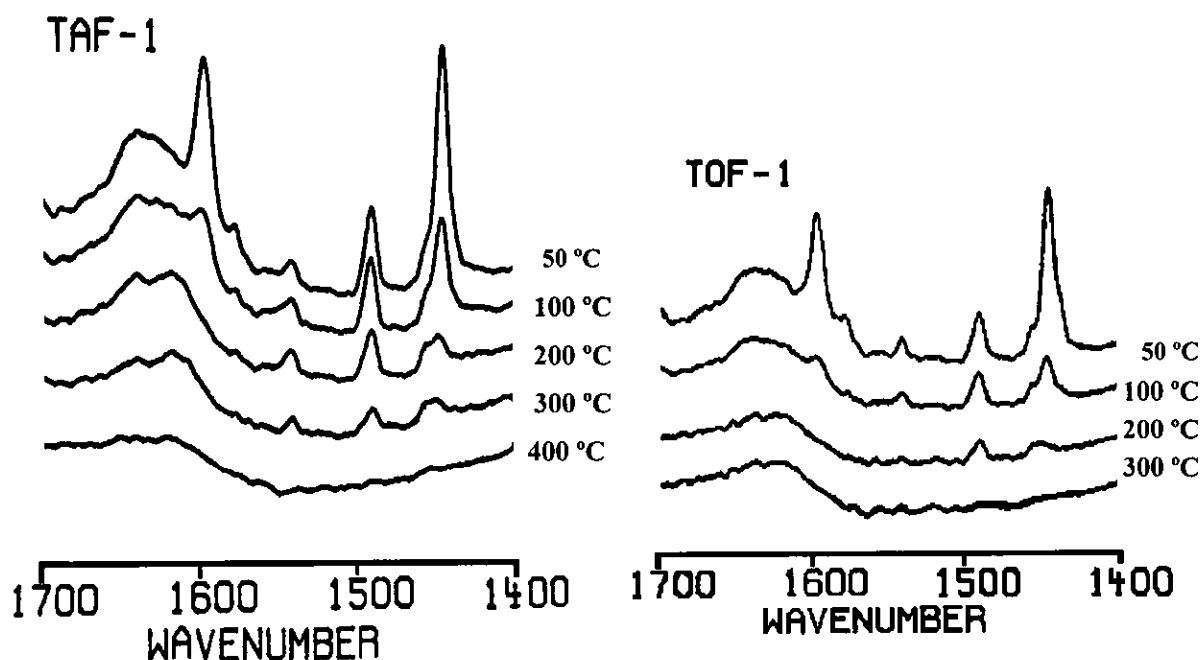


Figura 8. a) Espectro de IR para el sistema TAFF/Py; b) Espectro de IR para el sistema TOE/Py.

Como complemento al estudio que por IR se realizó para el Tonsil, en la Tabla 10 se resumieron los resultados que indican como varía la acidez del TAFF (coordinación con la Py) en función de la temperatura. En general, resalta que la acidez total, así como las particulares de Lewis y Brönsted-Löwry, disminuyen conforme se incrementa la temperatura en el sistema; asimismo es muy notoria la diferencia entre los dos tipos de acidez, lo cual es evidente por comparación de las intensidades de sus respectivas bandas de absorción, AIB (1543 cm^{-1}) vs AIL (1448.4 cm^{-1}), así como por la cantidad de piridina fisioadsorbida, μmg^{-1} BPy vs μmg^{-1} LPy. Con relación a este último aspecto, es

conveniente mencionar que el TOE también presentó un patrón de comportamiento análogo al TAFF.

Tabla 10. Correlación de la acidez de Brønsted-Löwry vs Lewis, empleando el método de la piridina para TAFF.

Temp. °K.	AIB ^a (1543.6cm ⁻¹)	AIL ^b (1448.4 cm ⁻¹)	µmg ⁻¹ (BPy)	µmg ⁻¹ (LPy)	Acidez total
223	0.31	5.32	19.13	326.66	345.79
373	0.25	2.52	14.00	151.66	165.66
473	0.23	0.842	14.00	51.33	65.33
573	0.09	0.15	4.66	10.73	15.39
673	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
773	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

^aAIB y AIL intensidades de las bandas de absorción para la acidez de Brønsted-Löwry y de Lewis; b) BPy y LPy indican la cantidad de piridina químio-adsorbida en los sitios de Brønsted-Löwry además de la de Lewis respectivamente.

1.4. Análisis térmico. Mediante los análisis termogravimétricos⁷⁶ se determina la variación del peso de una sustancia sólida en función de la temperatura aplicada; en particular en la termogravimetría dinámica, conocida comúnmente como análisis termogravimétrico (ATG), la temperatura de la muestra varía en forma continua, la cual es programada linealmente. Al respecto, las determinaciones ATG y ATD para el TAFF contempladas en la Figura 9 proporcionan la siguiente información: el análisis por ATG mostró dos procesos endotérmicos en 354.02 y 406.00 °K asignados para pérdida de agua adsorbida y agua interlaminar respectivamente, fenómenos congruentes con el pico a 110 °C (383.15 °K) adquirido por ATD. Asimismo, se presentan picos atribuidos a procesos de deshidratación estructural en 763.26 °K. mediante ATD. Por último también se logró detectar la temperatura de fragmentación de la estructura montmorillonítica mediante los valores de 1113.67 y 1300 proporcionados por ATG y ATD respectivamente.

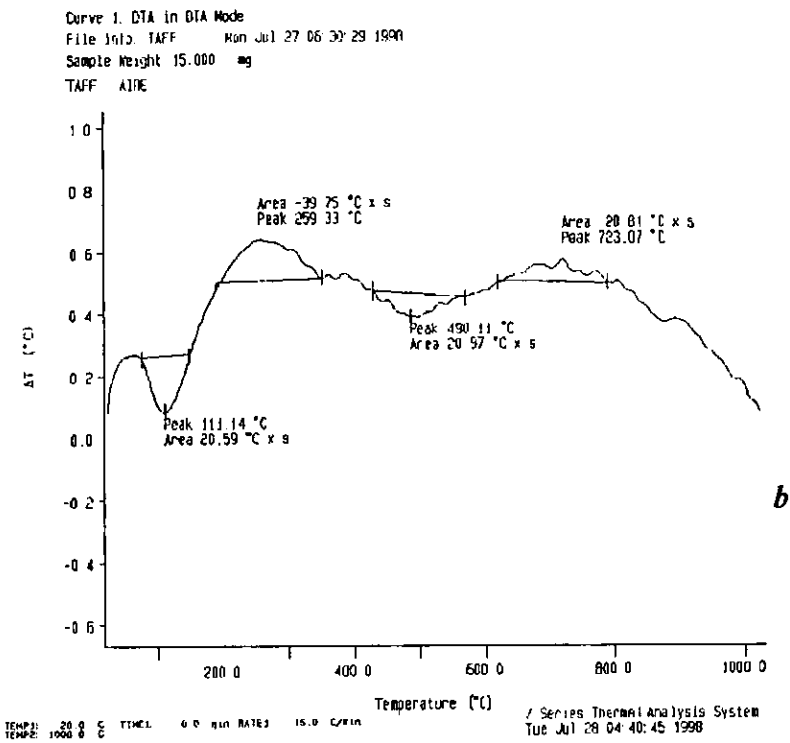
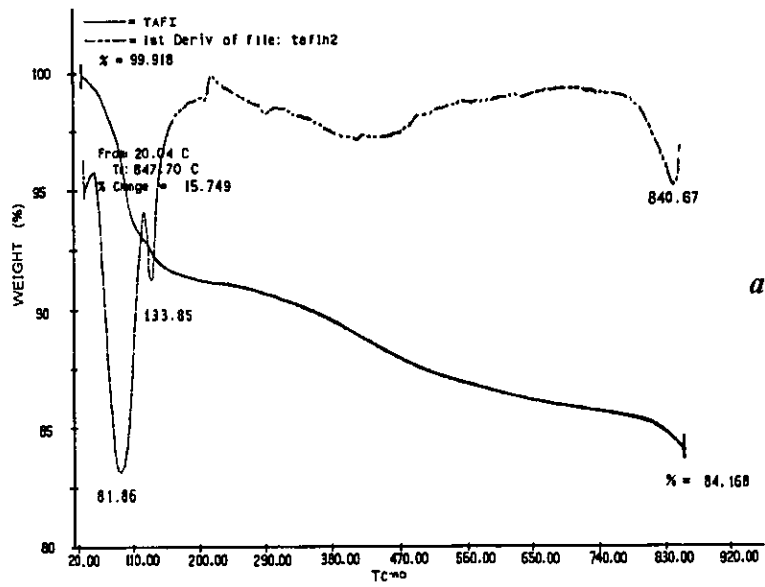


Figura 9. Análisis térmicos para TAFF: a) termogravimétrico; b) térmico diferencial.

1.5. Resonancia magnética nuclear para núcleos de ^{27}Al y ^{29}Si mediante el empleo del ángulo mágico. En la Figura 10 correspondiente al espectro de RMN-MAS ^{27}Al , se observan dos señales en 1.2 y 53.7 ppm, las cuales de manera respectiva son asignadas para núcleos de aluminio con hibridación sp_3d_2 vinculados a seis átomos de oxígeno, es decir unidades $\text{Al}(\text{6O})$, y a núcleos híbridos de aluminio sp_3 , con conectividades de tipo $\text{Al}(\text{4O})$. Por otro lado, como resultado del experimento de RMN-MAS ^{29}Si (Figura 11) se presentan señales muy anchas y sobrepuestas, las cuales son indicativas de un compuesto con ambientes químicos muy diversos para los núcleos de ^{29}Si . En consecuencia, se realizó un relajamiento de las señales, mediante la aplicación de una función de Gauss-Lorentz, obteniéndose un espectro en el cual se detectan tres señales para un mismo número de ambientes químicos del ^{29}Si : -94.08 ppm para $\text{Si}(\text{2Al})$, -101.23 ppm para $\text{Si}(\text{1Al})$ y -109.5 para $\text{Si}(\text{0Al})$ con abundancias relativas del 54.1, 6.68 y 39.21%, respectivamente. Es conveniente mencionar que las asignaciones aquí propuestas fueron confirmadas por correlación con aquellas publicadas para otros materiales montmorilloníticos.⁷⁷

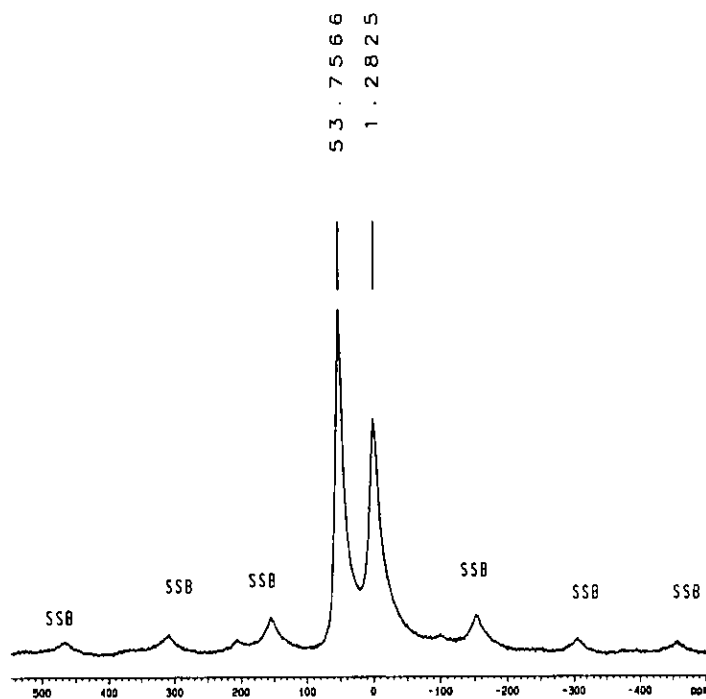


Figura 10. Espectro de RMN-MAS de ^{27}Al para TAFF.

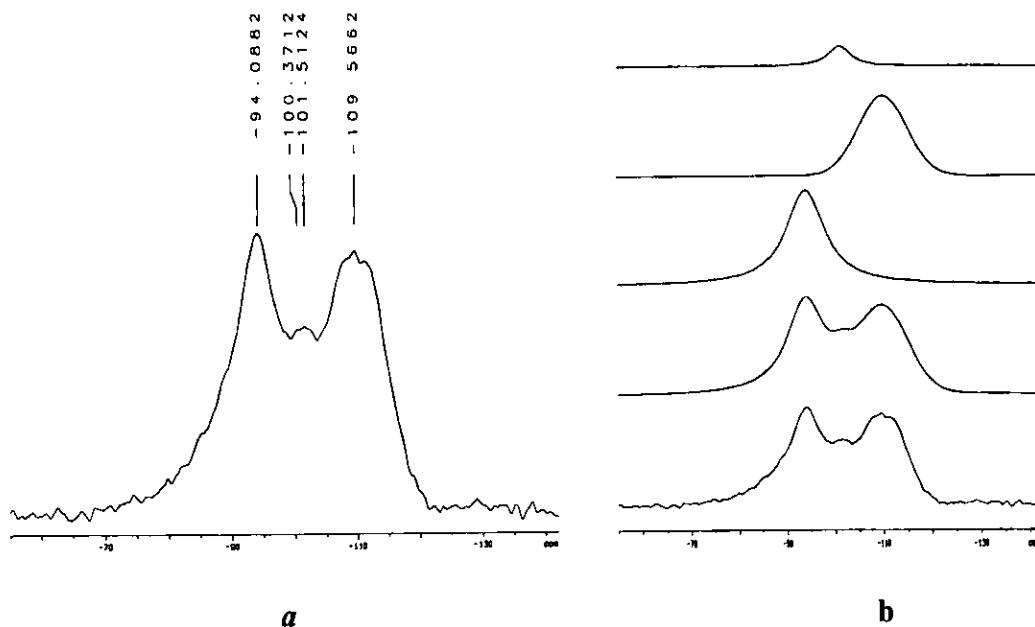


Figura 11. Espectro de RMN-MAS de ^{29}Si para TAFF, a) normal y b) por aplicación de una función Gaussiana.

1.6. Microscopía de barrido electrónico. Para concluir el estudio de la caracterización del TAFF, se procedió a investigar tanto el estado de agregación del material como la morfología de su superficie, lo anterior por medio de la SEM,⁷⁸ al respecto, en la Figura 12 se muestran las imágenes correspondientes a los siguientes aumentos: **a** x50, **b** x300, **c** x1500 y **d** x2000. En la primera ampliación (**a**) se detecta una diversidad de materiales, así como muy diferentes tamaños y formas de partículas; estas observaciones son fielmente reproducidas en la imagen **b**.

Por otro lado, mediante la resolución indicada en **c** se define un material de forma preferentemente esferoide, muy poroso, con diámetro y volumen pequeños. A su vez, con la ampliación x2000, se corrobora la morfología detallada en las líneas anteriores.

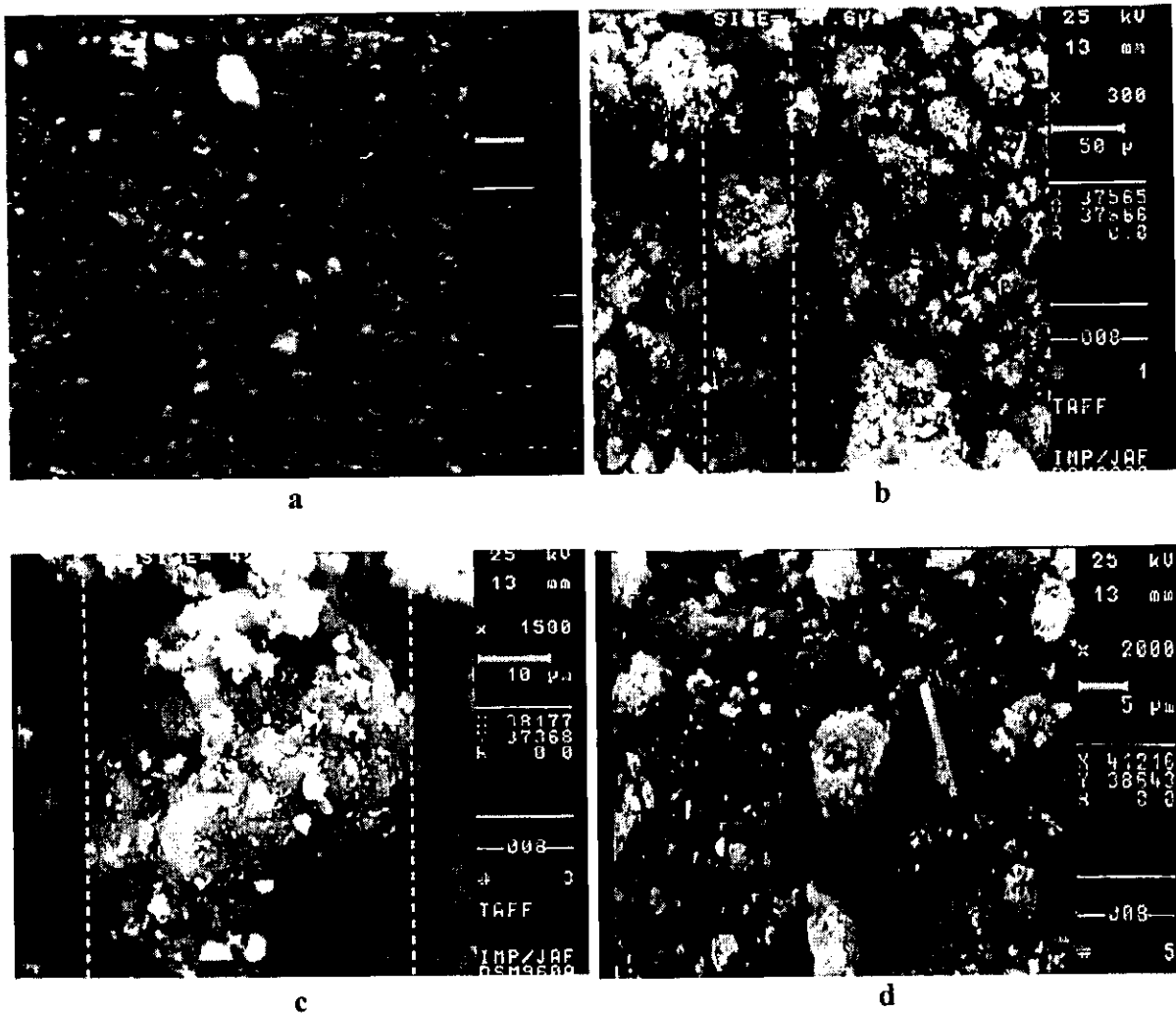


Figura 12. Imágenes de SEM para TAFF; a diferentes ampliaciones: a) x50; b) x300, c) x1500 y d) x2000.

1.7. Importancia de las propiedades estructurales y superficiales del TAFF.

En general, los resultados obtenidos mediante la serie de técnicas empleadas para analizar las diferentes muestras de Tonsil, fueron consistentes entre sí. En consecuencia se puede establecer que por un lado el TOE no ha tenido modificaciones después de casi veinte años, y por el otro existe un alto grado de confiabilidad en emplear indistintamente cualquiera de las presentaciones de la bentonita (TOE y TAFF).

Sin embargo, para el caso particular del Tonsil Actisil FF, actual presentación comercial de la arcilla y principal material de estudio en este trabajo de tesis y por ende para investigaciones posteriores, se resaltan en los párrafos siguientes algunos de los resultados obtenidos mediante los diversos análisis que se le realizaron. Es conveniente mencionar, que lo anterior se consideró como un requisito para hacer énfasis en las propiedades superficiales y estructurales del **TAFF**, y por ende tener claridad para explicar su forma de participación en un determinado proceso catalítico, sobre todo en los tres estudios que posteriormente se discuten, los cuales complementan este trabajo de tesis.

Así, en una primera aportación, se evidenció la naturaleza bentonítica de la arcilla y por ende la presencia de una montmorillonita; esto, mediante el conjunto de los resultados obtenidos por difracción y fluorescencia de rayos-X, fortalecidos a su vez con los correspondientes datos de RMN ^{29}Si y ^{27}Al . Por consiguiente, dado el carácter montmorillonítico del **TAFF**, es válido asignarle a este material propiedades catalíticas análogas a otras bentonitas.⁷¹

Asimismo, resultó relevante la presencia de sitios ácidos de Lewis y de Brønsted-Löwry (Tabla 11), demostrada mediante los diversos experimentos que por IR se realizaron con la arcilla, ya que éstos son fiel reflejo de las correspondientes caracteres catalíticos del Tonsil.

De singular importancia son las propiedades determinadas tanto por microscopía de barrido electrónico como mediante la adsorción de nitrógeno empleando las isothermas de BET; es decir, la heterogeneidad y textura del material, así como el área superficial específica ($198 \text{ m}^2/\text{g}$), además del volumen ($0.032 \text{ cm}^3/\text{g}$) y diámetro de poro (77.8 \AA). Al respecto, el **TAFF** presenta valores de área superficial específica y de diámetro de poro más grandes que la mayoría de las bentonitas o montmorillonitas conocidas (*vide supra*), como puede observarse en la tabla antes indicada. Este patrón superficial permite en primer lugar proponer al Tonsil en estudio como un catalizador-montmorillonítico con buen potencial de superficie de contacto, y con una selectividad potencial para tener interacción con moléculas de hasta 77.8 \AA de diámetro. Complementariamente, y en relación a los

valores de las distancias intercapas de este material, $3.21 \text{ \AA} \leq d \leq 13.7 \text{ \AA}$, es factible determinar el tamaño de una molécula o la dimensión de una región de esta última, que podrá reaccionar entre los espacios intercapas del catalizador en estudio.

Tabla 11. Propiedades superficiales para diversos materiales montmorilloníticos.

Catalizador	S (m²/g)	Vp (cm³/g)	Dp (Å)	pH	AIL	AIB
HUNG	31	0.040	51	7	---	---
BAVA	88	0.197	44	7	---	---
KIO	229	0.320	56	4.5	1.91	2.23
KO	268	0.380	57	5.5	---	---
KPIO	169	0.300	71	1.8	0.42	2.32
KS	322	0.465	58	3.0	1.02	1.76
KSF	9	0.011	50	1.5	0.59	2.35
KSF/O	117	0.215	74	1.3	0.61	3.09
TAFF	198.7	0.032	77.8	3.0	2.52	0.25

HUNG bentonita Húngara; BAVA bentonita Bávara; S Área superficial específica; Vp volumen de poro; Dp diámetro promedio del poro; pH en suspensión (10% agua); AIL y AIB acidez de Lewis y Brönsted en función de las intensidades relativas de las bandas infrarrojas determinadas mediante piridina adsorbida a 393 °K.

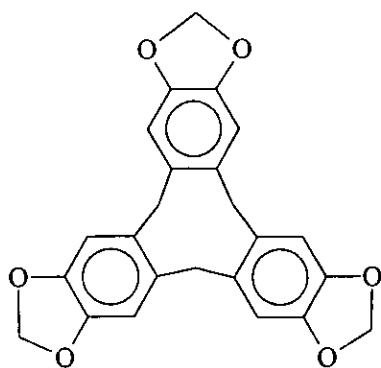
Además, con los datos obtenidos vía los análisis térmicos se pueden establecer de antemano para el Tonsil las siguientes condiciones térmicas de trabajo: para eliminarle agua adsorbida o intercalada, 81-110 °C; y, para no tener una deshidratación estructural del catalizador se deberá evitar realizar reacciones cuya temperatura sea del orden de los 850 °C o mayor.

Resumiendo, a raíz de la determinación de la serie de propiedades estructurales y superficiales del TAFF, se hace notorio el potencial que tiene este material para ser empleado como un catalizador del tipo de un ácido de Lewis, y/o de Brönsted-Lowry, comportamiento mostrado en investigaciones anteriores, y por ende utilizado con conocimiento del mismo, para la realización de los tres estudios catalíticos que forman parte del complemento de esta tesis, cuyos resultados se discuten en los puntos siguientes de este capítulo.

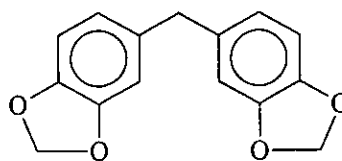
2. Síntesis y caracterización del ciclotripiperotrileno

Una vez analizado el TAFF, y después de comprobar sus propiedades catalíticas (AIB y AIL) mediante el estudio de los resultados correspondientes, se procedió en una segunda etapa de esta tesis a validar su carácter catalítico mediante su empleo para llevar a cabo la obtención de moléculas pertenecientes a la clase de los CVTs.

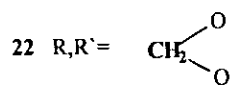
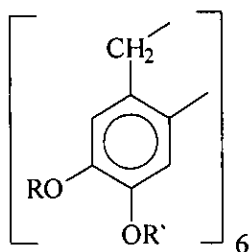
Para abordar la discusión en esta parte de la investigación fue necesario remontarse a un trabajo publicado por André Collet en 1987 que contiene 113 citas, sobre cicloveratrilenos y criptofanos;¹⁷ en ese documento al igual que en el publicado por A. S. Lindsey¹⁸ y más recientemente por R. Cruz-Almanza y colaboradores,³³ se hizo alusión a la obtención del ciclotripiperotrileno (**20**) por un grupo de investigadores italianos integrado por T. Garofano y A. Oliverio.³⁴ Sin embargo después de una minuciosa revisión de los artículos originales así como de otros relacionados al tema⁷⁹ se encontró que tanto la síntesis como la caracterización de la molécula **20** no estaban descritas. En este sentido, al estudiar el contenido del artículo de Garofano y Oliverio y comparar los resultados con otras publicaciones (*vide supra*), resultó que dichos autores sólo informaron de la condensación del 1,2-metilendioxi-benceno (pirocatequina) con dos aldehídos alifáticos (fórmico y acético). De la reacción con aldehído fórmico se informó de la obtención del 4,5,4',5'-bis(metilendioxi)difenilmetano (**21**) y de un producto macrocíclico **22**, que corresponde a la condensación de seis moléculas de pirocatequina con seis de formaldehído; al respecto, las propiedades que se mencionaron para el ciclohexapiperotrileno **22** fueron: prácticamente insoluble en los disolventes orgánicos comunes, muy poco soluble en ácido acético glacial, cristaliza de nitrobenzono en forma de agujas blancas, punto de fusión mayor a 300 °C. Por la información mencionada con anterioridad fue factible establecer que existía una inadecuada interpretación de los datos en la literatura correspondientes a la síntesis y caracterización de **20**; de tal forma que la preparación y caracterización del CPT surgieron como un reto importante a resolver en esta parte del trabajo, objetivo satisfactoriamente cubierto.



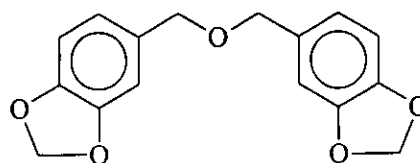
20



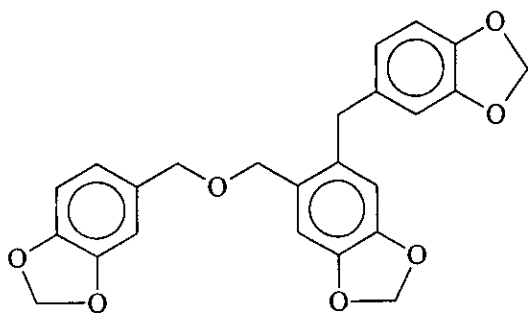
21



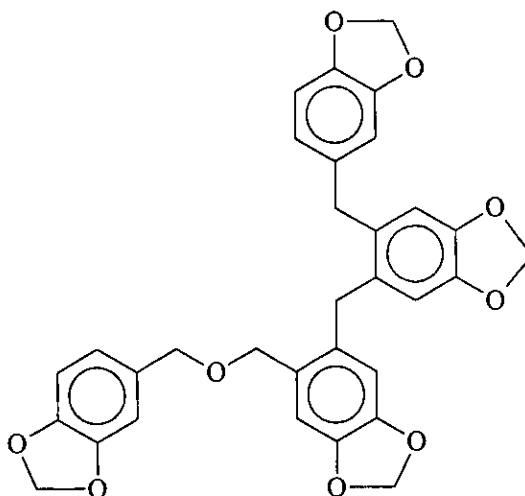
23 R,R' = Me



24



25

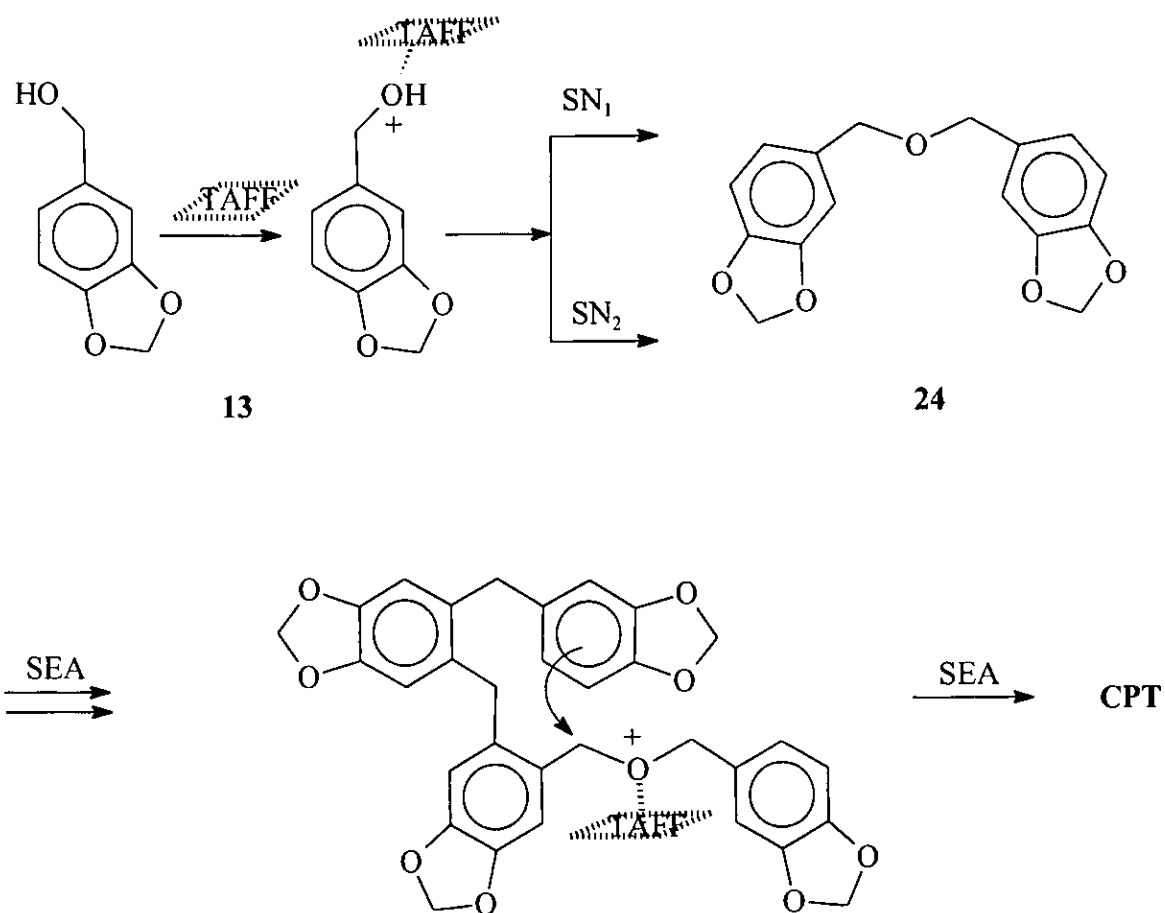


26

2.1. Síntesis del ciclotripiperotrileno (CPT). A raíz del interés generado como consecuencia de la revisión bibliográfica para obtener y caracterizar adecuadamente al CPT, en este trabajo se efectuaron diversos experimentos, empleando alcohol piperonílico (**13**) como sustrato, cloruro de metileno, tetrahidrofurano o 1, 4-dioxano como disolvente, en condiciones ácidas suaves (TAFf) o fuertes (HCl), resultados que se presentan y discuten a continuación.

TAFf como catalizador. Recordando que el objetivo primordial en este trabajo es el uso del TAFf como especie catalítica, se recurrió a su empleo como tal, fue así que cuando el alcohol 3,4-metilendioxi-bencílico se trató con la arcilla en relación 1:1 en peso, empleando CH₂Cl₂ o THF como disolvente a temperatura ambiente durante 4 h, después de varios intentos no se detectó la presencia del compuesto de interés (**20**); al respecto sólo se pudieron identificar una serie de moléculas (**24-26**) previamente obtenidas bajo las mismas condiciones de reacción.³³ Sin embargo, cuando se modificaron las condiciones de reacción empleando el alcohol **13** y TAFf en relación 1:4 en peso con los mismos disolventes, durante 6 h de reacción, además de los compuestos **21**, **24-26** mencionados en la investigación, en esta ocasión se detectó la presencia de **20** con un 5 % de rendimiento. Al respecto, conviene mencionar que se consideró la presencia del CPT, pensando en que probablemente éste fuese muy insoluble y que en consecuencia una vez separados los productos solubles en los disolventes de cada reacción (CH₂Cl₂, THF) o los empleados para lavar (*n*-hexano, AcOEt, Me₂CO) el residuo sólido (TAFf), **20** quedase mezclado con la arcilla. Por consiguiente sobre dicha mezcla se realizó un análisis por espectrometría de masas EMIE, obteniéndose un resultado muy importante, que confirmó la presencia de la molécula esperada. Como consecuencia de lo anterior, se procedió a ensayar con diversos disolventes para extraer al producto, encontrándose que el DMSO en caliente, fue el adecuado para este propósito. Por otro lado, desde el punto de vista mecanístico, se propuso que la obtención de **20** debe estar precedida por la presencia del éter piperonílico (**24**) como producto intermediario (Esquema 10); lo anterior, de acuerdo con los resultados publicados por M. Salmón³² y R Cruz-Almanza,³³ para explicar la formación de moléculas análogas al

CPT y CVT a partir de los correspondientes alcoholes bencílicos utilizando a la arcilla como catalizador.



Esquema 10

Así mismo, es necesario mencionar que se complementó la evidencia de la actividad catalítica del TAFF al cumplir con dos requerimientos necesarios para corroborar la acción de un catalizador: por un lado, varios experimentos realizados sin Tonsil no proporcionaron ninguna transformación del alcohol piperonílico; por el otro, se llevó a cabo la formación de 20 al emplear TAFF reciclado, esto, mediante un tratamiento previo que consistió en una serie de lavados del catalizador con distintos disolventes orgánicos, culminando con una activación térmica del material a 100 °C durante cuatro horas:

Sistema HCl/1,4-dioxano. Dado que la literatura¹⁷ correspondiente a la preparación del CVT y de algunos de sus análogos, recomienda el empleo de condiciones ácidas fuertes (Tabla 6), se procedió a la realización de diversos experimentos, que implicaron el tratamiento del alcohol **13** con el sistema HCl/1,4-dioxano; lo anterior a efecto de obtener la molécula objetivo. En la Figura 13 se resumió la serie de resultados obtenidos, en ésta, cada punto representa el promedio de tres experimentos independientes. El proceso requirió de condiciones suaves de temperatura (ambiental), a su vez respecto a las diferentes proporciones entre el ácido clorhídrico y el 1,4-dioxano (0.5/1, 1/1, 2/1, 3/1) el máximo rendimiento de reacción se obtuvo a las 6 horas, siendo excelente (92.5 %), y correspondiéndole una relación 3/1 (30 mL de HCl concentrado y 10 mL de disolvente).

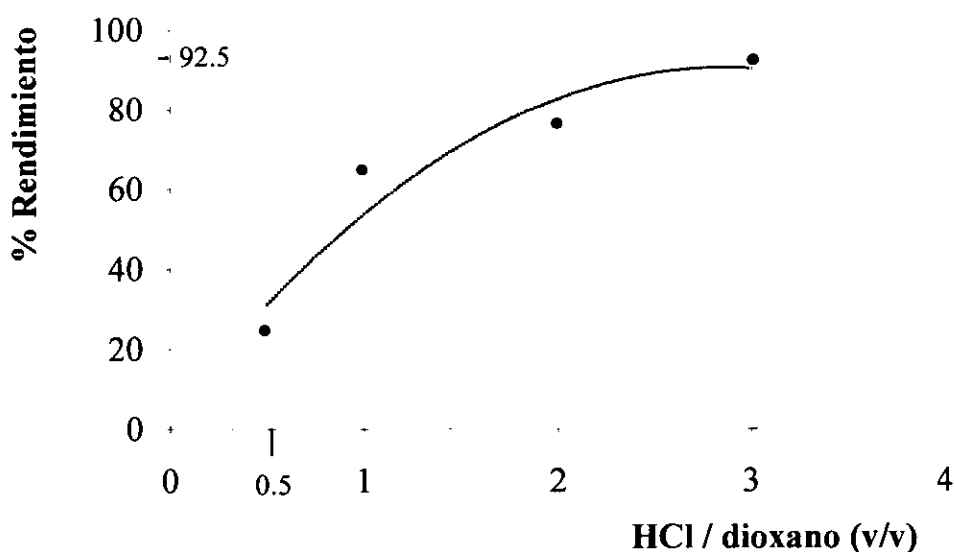


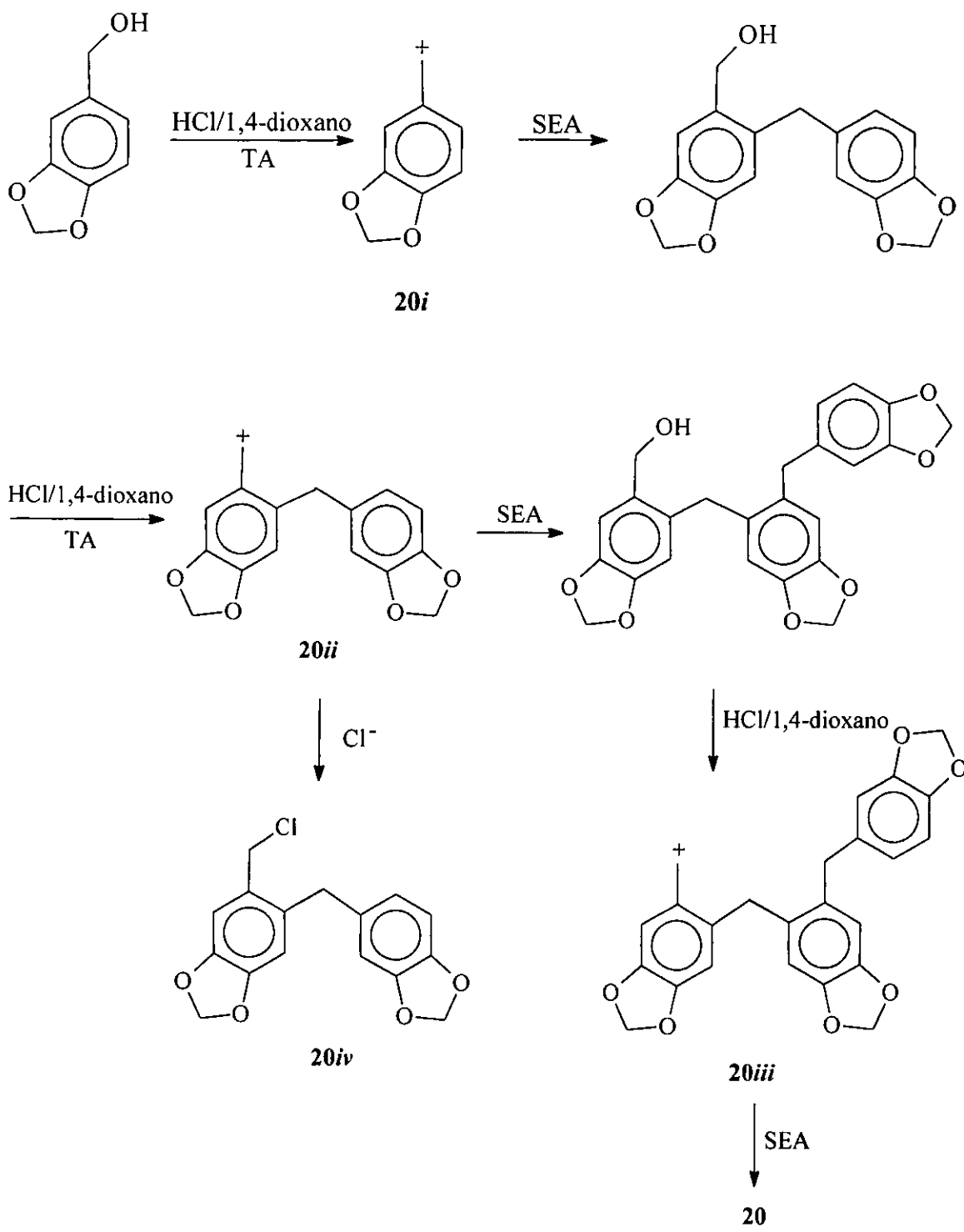
Figura 13. Rendimiento de reacción para la obtención del **CPT** con el sistema HCl/1,4-dioxano (v/v); 456 mg (1 mmol) de **1**; •5, •10, •20 y •30 mL de HCl y 10 mL 1,4-dioxano; 6 h.

Para explicar la obtención de **20**, mediante el empleo del sistema HCl/dioxano (3:1 v/v), se consideró apropiado sugerir el mecanismo de reacción representado en el Esquema 11. Como puede observarse, la obtención del **CPT** debe ser dependiente de la formación de una

serie de iones carbenio piperonílicos (**20i** - **20iii**) que en cierta medida explican el tiempo prolongado para la obtención del producto ciclotrioligomérico. Es conveniente mencionar que esta propuesta es adecuada, dado que por un lado es consistente con múltiples informes de la literatura,¹⁷ en los cuales se explica la formación del CVT y análogos en condiciones de catálisis ácida específica; y por otro lado, por que fue factible detectar la presencia del producto **20iv**, lo cual implica la captura de uno de los intermediarios de reacción sugeridos (**20ii**) mediante la adición de un ion cloruro.

Al respecto, en la Figura 14 se contempla el espectro de masas generado por impacto electrónico, del producto aislado (5 mg), el cual es consistente con la estructura de **20-iv**. Por un lado, el ion molecular m/z 304 (100) está acompañado de un ion de m/z 306 (33) asignado a $[M+2]^+$, indicativo de la presencia de un átomo de cloro en la molécula, de acuerdo a la respectiva contribución isotópica; además, los datos de alta resolución para M^+ m/z 304.3217 son congruentes con lo anteriormente discutido ya que corresponden a la composición elemental, $C_{16}H_{13}O_4Cl$, requerida; y complementariamente se observan picos importantes m/z 269 y 239 asignados a pérdidas apropiadas para la estructura sugerida, $[M-Cl]^+$ y $[M-Cl-CH_2O]^+$, respectivamente.

2.2. Caracterización del ciclotripiperotrileno. Como se mencionó anteriormente, en esta parte del trabajo se presentan y discuten tanto la formación del compuesto **20** así como su caracterización física y espectroscópica; en relación con el segundo aspecto el ciclotripiperotrileno resultó ser un sólido amorfo de color blanco, el cual se descompone por encima de los 300 °C, además es altamente insoluble en los disolventes orgánicos comunes, pero ligeramente soluble en el DMSO en caliente. Para la determinación de su estructura, se emplearon diversas técnicas espectroscópicas: espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear y espectrofotometría de absorción infrarroja. Además, complementariamente se obtuvo mediante el método semiempírico AM1⁸⁰ su estereoestructura de energía mínima mostrada en la Figura 15.



Esquema 11

[Mass Spectrum]
 Data : Dr-Miranda-Rene-072 Date : 09-Nov-99 01:09
 Sample: 4 horas
 Note : -
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
 RT : 0.94 min Scan# : (12,53) Temp : 80.2 deg.C
 BP : m/z 149.0000 Int. : 1027.82
 Output m/z range : 5.9347 to 566.1721 Cut Level : 0.00 %

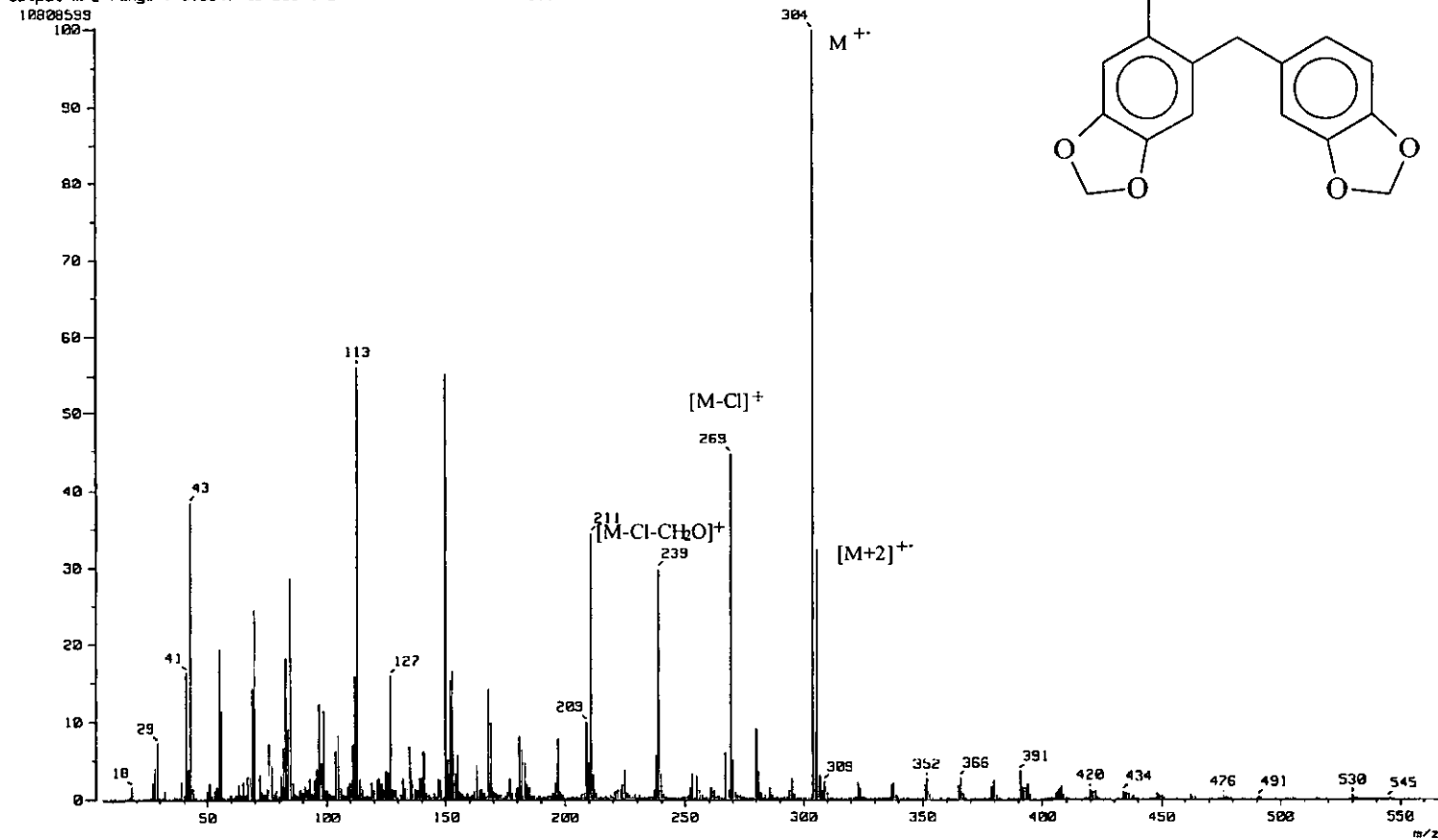


Figura 14. Espectro de masas determinado por impacto electrónico del producto 26iv.

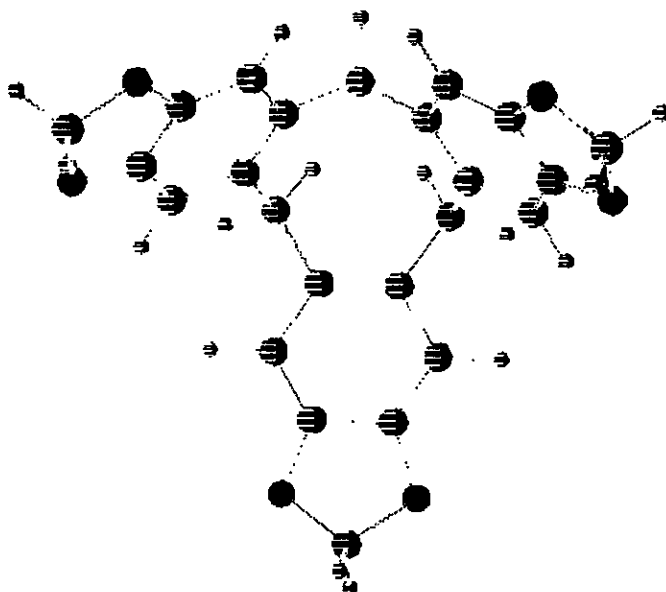


Figura 15. Estereoestructura del CPT obtenida mediante el método semiempírico AM1

Espectrometría de masas. Los datos de EMIE de **20** se observan en la Figura 16, de ésta se desea resaltar el fragmento **20a**, m/z 402 con abundancia relativa del 98.5 %, asignado inequívocamente como el ion molecular, dado que fue consistente con el peso molecular esperado; ésto se validó al correlacionarse con el valor adquirido por alta resolución, 402.1093 uma, es decir de esta manera se determinó la respectiva composición elemental del producto, $C_{24}H_{18}O_6$. Los picos seleccionados que permitieron sugerir la estructura fueron resumidos en la Tabla 12. En ésta, se contemplan no sólo las notaciones **20a-20d** de los fragmentos que se consideraron más importantes, sino también: las asignaciones respectivas M^+ , $[M-CH_3]^+$, $[M-CH_2O]^+$, y $[M-C_8H_7O_2]^+$; las composiciones elementales y las relaciones de masa a carga obtenidas por alta resolución, así como las abundancias relativas correspondientes. Como complemento para proponer adecuadamente la estructura del ciclotripiperotrileno mediante la EM, se sugirió el patrón de fragmentación representado en el Esquema 12, éste fue validado tanto por los datos de alta resolución mencionados anteriormente, así como mediante una serie de experimentos de tipo CID, empleando particularmente la técnica de iones entrelazados, como los que a manera de ejemplo se

muestran en la Figura 17. A su vez, en la Tabla 13 se presentan los datos por medio de los cuales se correlacionaron los iones padre, **20a-20d**, con sus respectivos iones hijo. Posteriormente, como resultado de vincular adecuadamente los resultados de las Tablas 12-13 resultó evidente que el patrón de fragmentación propuesto es congruente con la estructura asignada a la molécula **20**. Es decir, el compuesto **20** fue inicialmente ionizado por impacto electrónico generando el ion molecular **20a**, éste a su vez se fragmentó generando de manera independiente el pico base **20d** muy estable dada su naturaleza doblemente bencílica y bis-dioximetilen substituida, el fragmento con sistema de oxireno **20c** mediante la pérdida de CH₂O, y por otro lado se generó el ion **20b** como resultado de una desmetilación.

Tabla 12. Datos obtenidos por EMAR para el CPT.

Fragmento	Asignación	Composición Elemental	m/z observado (%ar)
20a	M ⁺	C ₂₄ H ₁₈ O ₆	402.1093 (98.5)
20b	[M-CH ₃] ⁺	C ₂₃ H ₁₅ O ₆	387.0836 (33.5)
20c	[M-CH ₂ O] ⁺	C ₂₃ H ₁₆ O ₅	372.0978 (32.7)
20d	[M-C ₈ H ₇ O ₂] ⁺	C ₁₆ H ₁₁ O ₄	267.0646 (100)

Tabla 13. Iones hijo de los fragmentos principales del CPT, formados por CID.

Fragmentos principales m/z	Iones hijo m/z (% ar)
402	387(33.5), 372 (32.7), 267 (100).
387	357 (5), 329 (3), 299 (8), 267 (100).
372	355 (6), 344(5), 313 (10), 202 (3).
267	332 (2), 215 (6).

[Mass Spectrum]
 Date : 03-Jun-98 19:48
 Sample: JIEO
 Note : -
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 Spectrum Type : Normal Ion (MF-Linear)
 RT : 3.24 min Scan# : (65,97) Temp : 395.2 deg.C
 BP : m/z 267.0000 Int. : 56.50
 Output m/z range : 30.0000 to 456.1276 Cut Level : 0.00 %

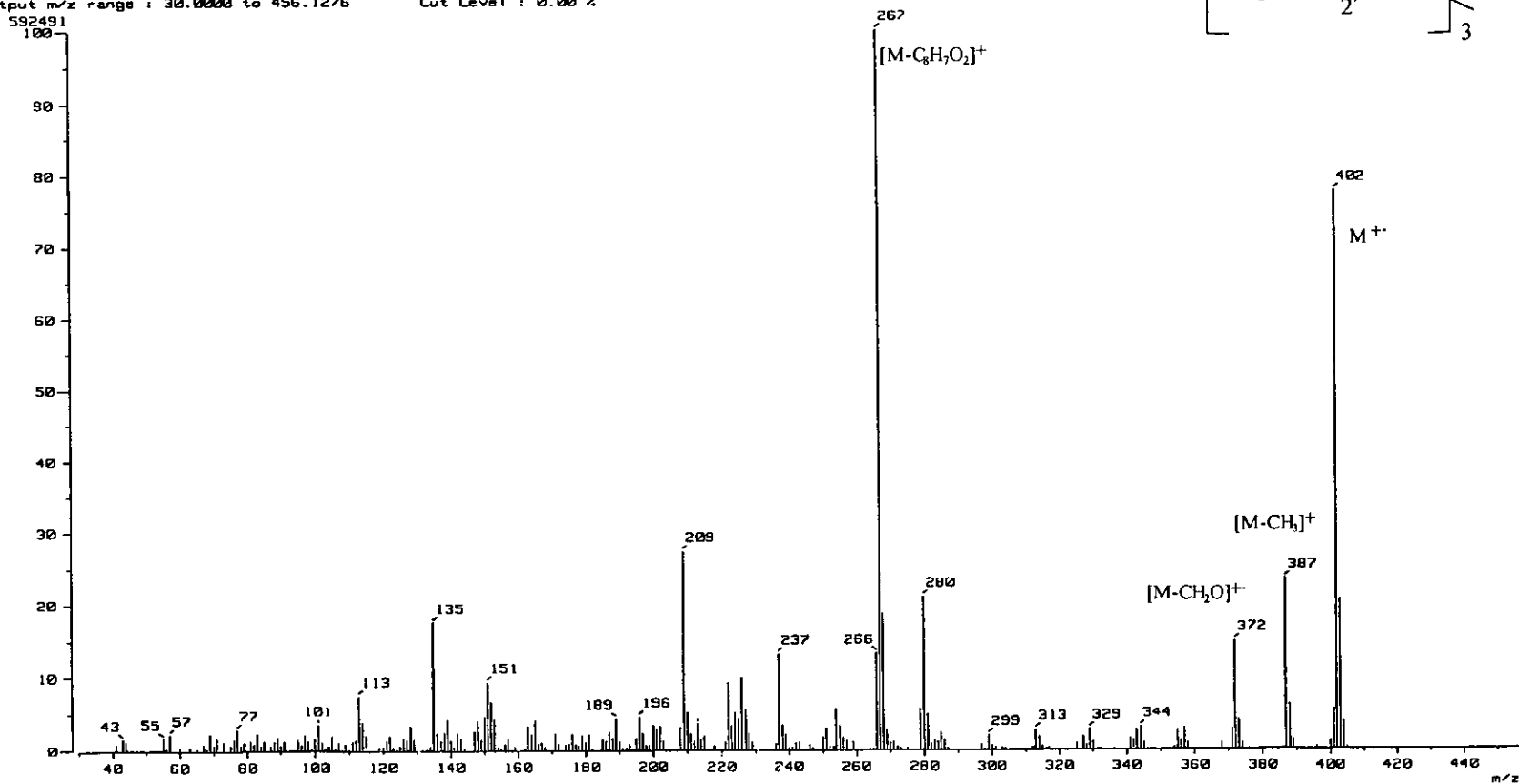
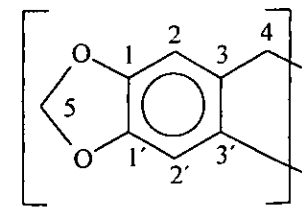
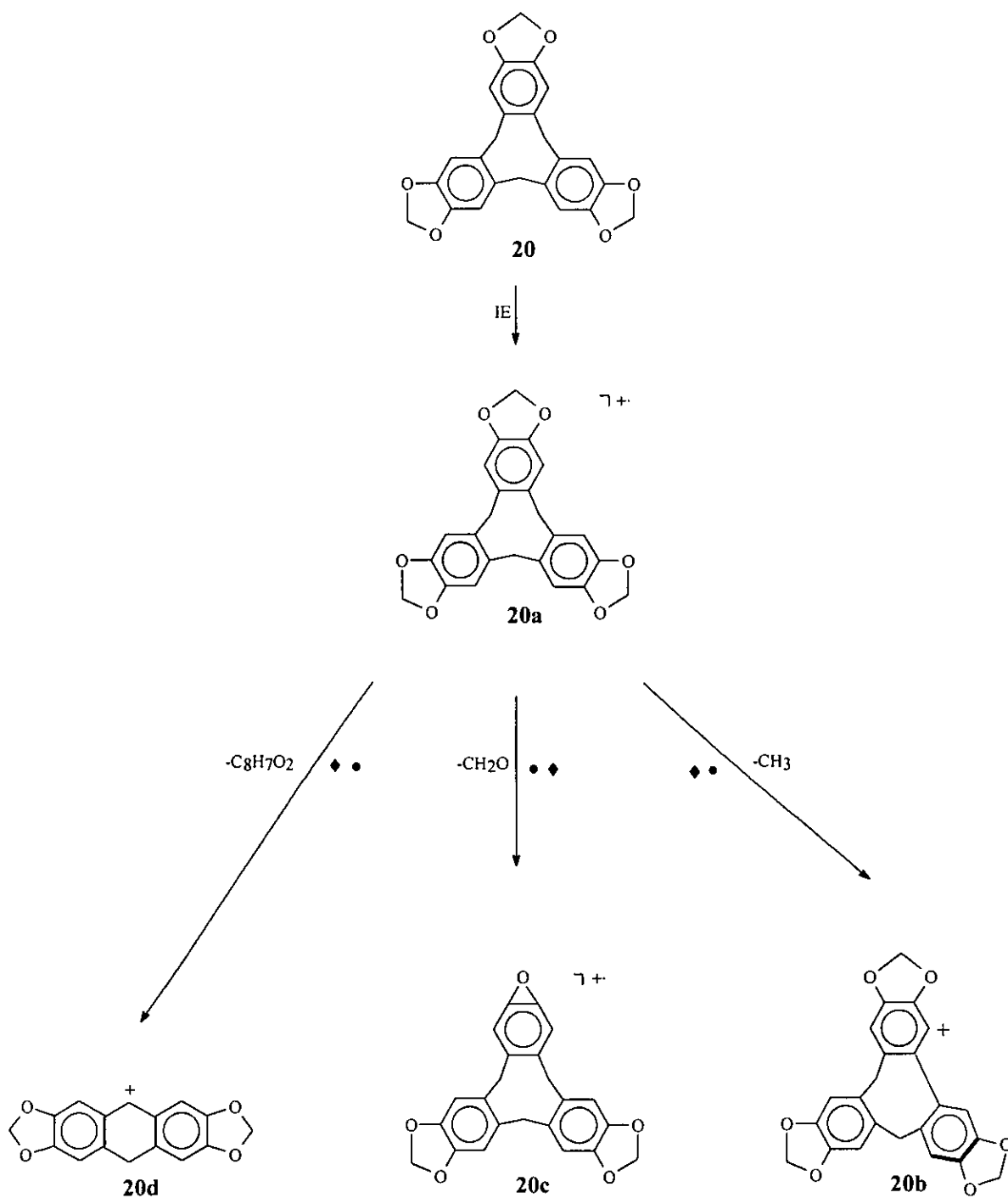


Figura 16. Espectro de masas del CPT generado por impacto electrónico



Esquema 12. Patrón de fragmentación propuesto para la formación de los principales iones del compuesto **20**. Trayectorias validadas mediante el empleo de *EMAR y *CID (iones entrelazados).

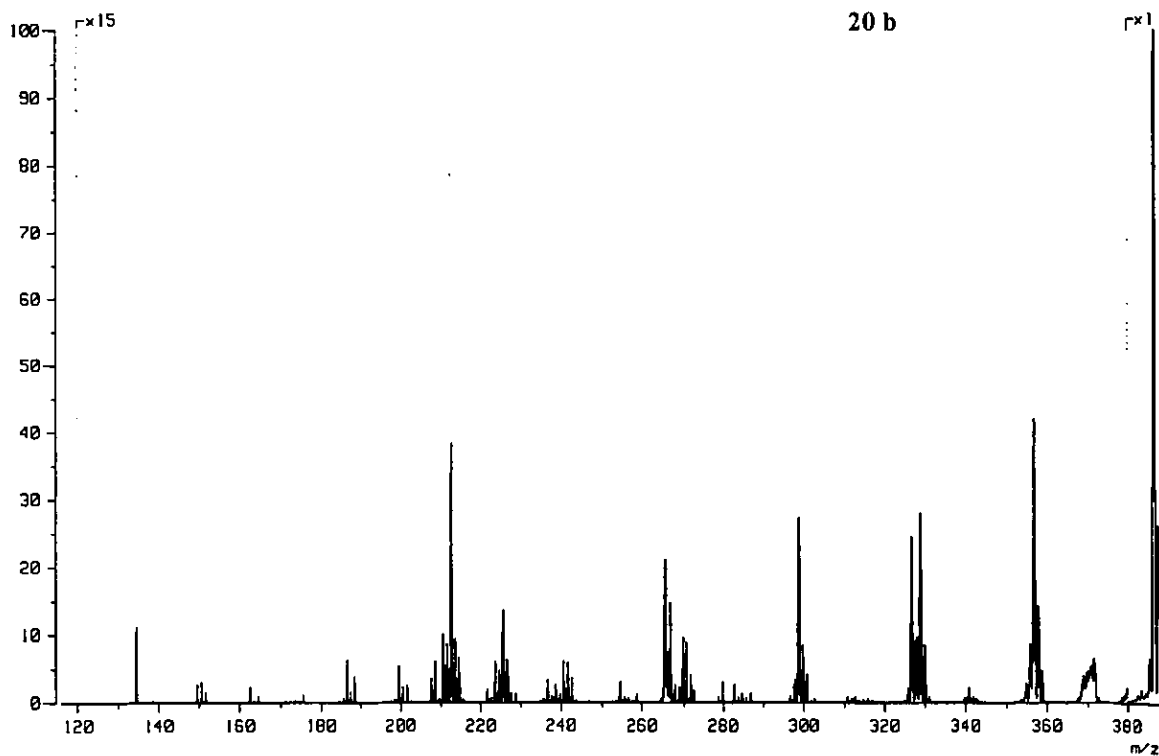
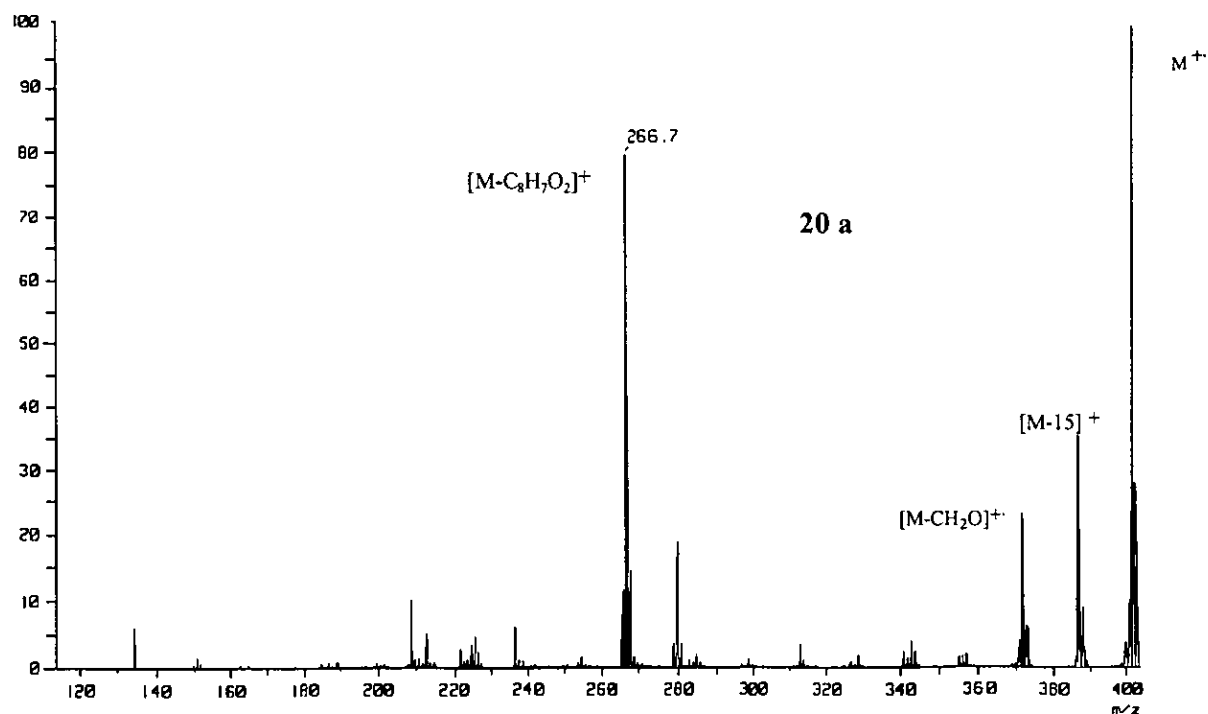
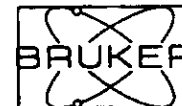
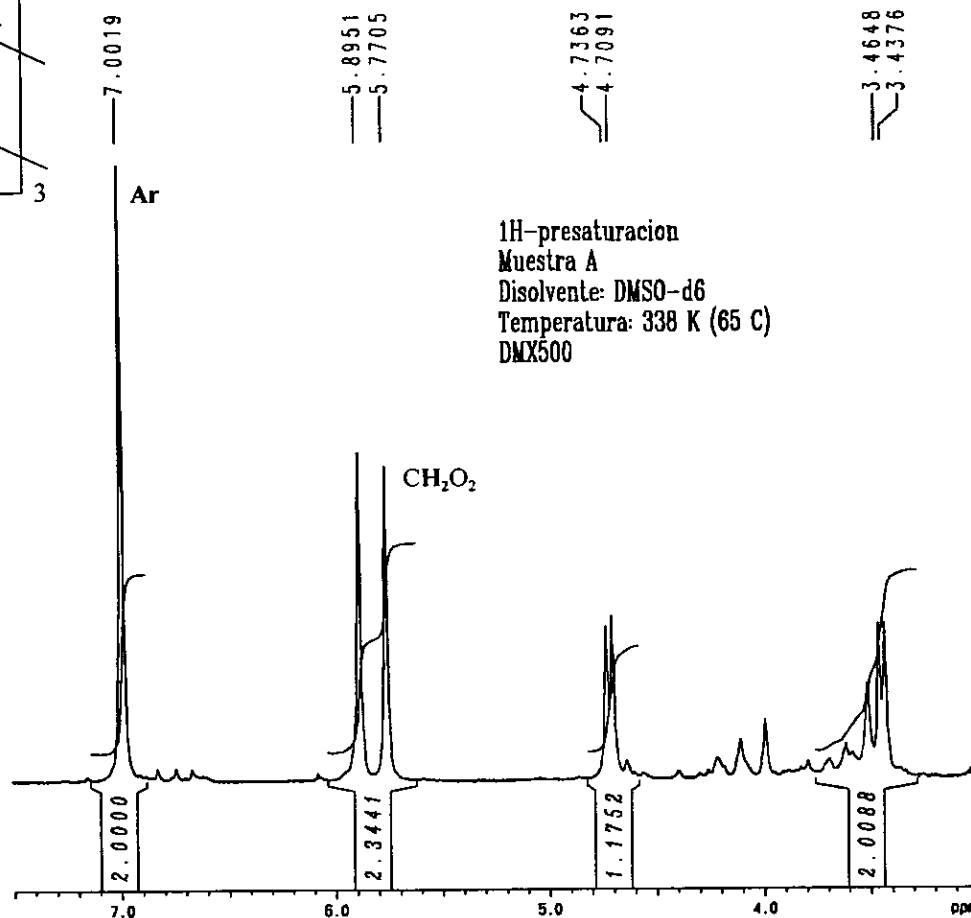
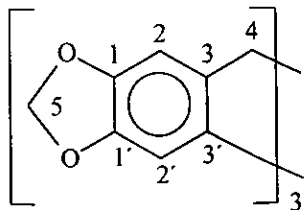


Figura 17. Iones hijo provenientes de los fragmentos 20a – 20b del CPT, generados por CID (iones entrelazados) a una relación B/E constante.

Resonancia magnética nuclear. Con el fin de confirmar la asignación estructural propuesta mediante los diferentes experimentos que por EM se realizaron para la molécula **20**, se procedió a un estudio de resonancia magnética nuclear utilizando diversos métodos (RMN ^1H , RMN ^{13}C / CP-MAS y HMQC). Al respecto, es adecuado mencionar que los resultados obtenidos con estos experimentos fueron consistentes con los adquiridos por EM. La información obtenida por RMN ^1H concuerda en forma adecuada con una estereo estructura C_3 , que implica una conformación de corona, ya que los datos correspondientes son consistentes con los publicados^{17, 19} para el CVT y congéneres. Al respecto, fue necesario realizar los estudios en DMSO- d_6 a 65 °C, dada la baja solubilidad del producto. Así, en la Figura 18 se observa el espectro respectivo con la siguiente información: presencia de dos señales dobles típicas de un sistema AB, en δ_{A} 4.72 y δ_{B} 3.45, con constantes de acoplamiento $J = 13.6$ Hz, e integración para seis protones; éste patrón de acoplamiento corresponde a la interacción de los protones bencílicos, donde la señal doble a campo más bajo fue debida al protón orientado hacia el centro de la conformación de corona de la molécula, característica acorde con lo publicado en la literatura (*vide supra*). Asimismo, se encuentra otro sistema AB, δ_{A} 5.89 y δ_{B} 5.77, con constantes de acoplamiento $J = 1$ Hz, también con integración para seis protones, que fue asignado a los hidrógenos del grupo dioximetilénico, y una señal simple en 7.00 ppm que igualmente integró para 6 hidrógenos, correspondientes a los protones arílicos.

A su vez el experimento de RMN ^{13}C , cuyos resultados se presentan en la Figura 19, fue determinado en estado sólido mediante la técnica de CP-MAS, esto, como ya se mencionó, fue necesario debido a la baja solubilidad del producto; mediante el espectro respectivo se obtuvo información, que fue un adecuado complemento para la determinación de la estructura de **20**: señales en 36.93 y 100.89 ppm correspondientes a los carbonos metilénicos tanto de la posición bencílica como de la del dioximetileno, C-4 y C-5 respectivamente, a su vez la señal en 109.70 ppm fue congruente para el carbono no sustituido del anillo aromático (C-2), y por último señales en 132.69 y 145.34 ppm que se asignaron a los carbonos cuaternarios del anillo aromático C-3 y C-1 respectivamente.



NAME	POelgado.A
EXPNO	2
PROCNO	1
USER	guest
OU	u
TD	36142
NS	32
DS	0
SW	12.016 ppm
SMH	6009.62 Hz
FW	248000.00 Hz
AO	3.007 sec
DN	83.200 usec
DE	4.500 usec
DR	18
SFO1	500.13 MHz
BF1	500.13 MHz
O1	1531.84 Hz
SFO2	500.13 MHz
BF2	500.13 MHz
O2	0.00 Hz
RD	0.000 sec
FW	0.00 usec
ALPH	su_zg
PULPROG	zgpg
NUCLEUS	off
DECNUC	off
SI	65836
SR	13.76 Hz
HZpPT	0.09 Hz
SW_p	6009.615 ppm
SSB	0
LB	0.20 Hz
GB	0.00 Hz
PHCO	200.12 degrees
PHC1	-1.60 degrees
ABSF1	10.000 ppm
ABSF2	0.000 ppm
WDW	EM

/u/data/guest/nmr/POelgado.A/2/pdata/1 unknown Fri Sep 12 13:28:41 1997

Figura 18. Espectro de RMN ¹H (500 MHz) del CPT, determinado en DMSO-d6 a 65 °C

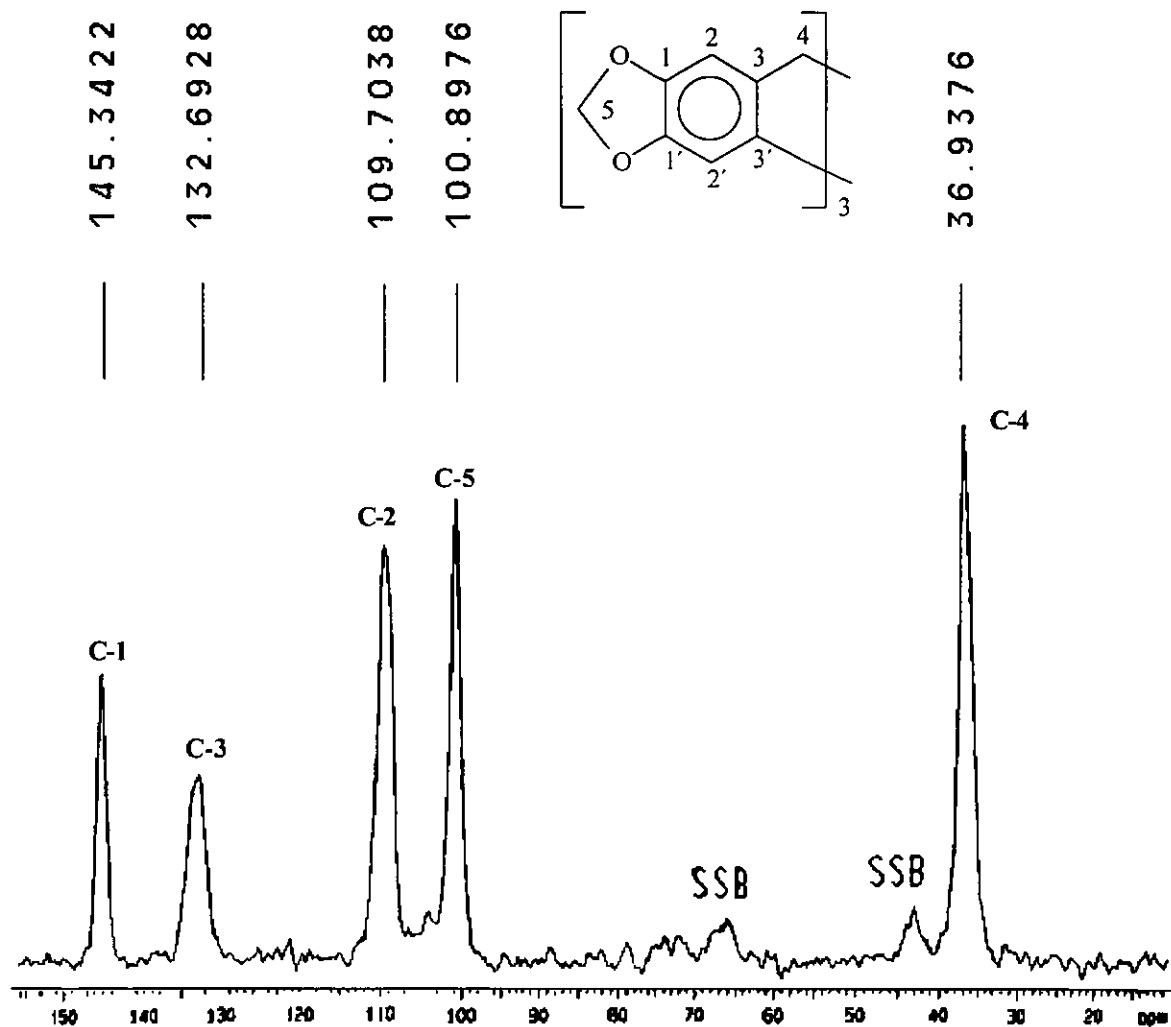


Figura 19. Espectro de RMN ^{13}C del CPT, obtenido en estado sólido mediante la técnica CP-MAS.

Adicionalmente se efectuó un experimento de correlación heteronuclear (HMQC) cuyos resultados fueron concluyentes con respecto a la estructura del CPT; éstos se muestran en la Figura 20 y en la Tabla 14. Como puede observarse, se establecieron en forma inequívoca las siguientes correlaciones, el sistema AB (δ_A 4.7 y δ_B 3.45 ppm) con C-4, el otro sistema AB (δ_A 5.89 y δ_B 5.77 ppm) con C-5 y el protón arílico en 7.00 ppm con C-2.

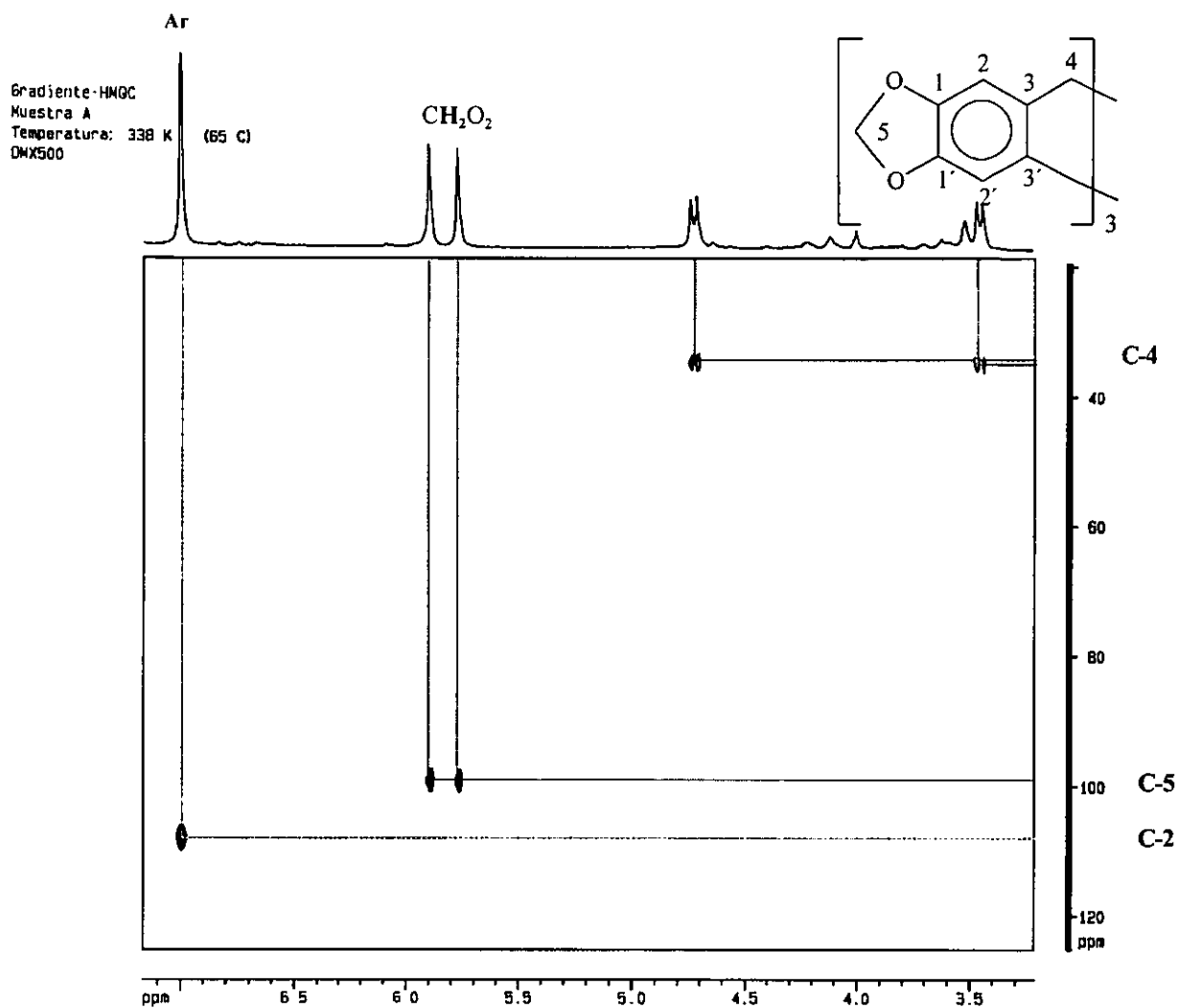


Figura 20. Experimento HMQC del CPT, determinado en DMSO-d₆ a 65 °C.

Tabla 14. Datos de HMQC para el CPT.

Asignación	Correlación ¹ H/ ¹³ C (δppm)
C-4	AB 4.723 y 3.451 /36.937
C-5	AB 5.895 y 5.77/100.897
C-2,2'	7.001 / 109.703
C-3,3'	_____
C-1,1'	_____

CPT

Cálculos teóricos. Mediante el recurso de la química computacional, empleado en esta parte del trabajo se determinó la conformación de energía mínima, para el compuesto 20, previamente indicada en la Figura 15. Como puede verse, ésta es consistente con los datos espectroscópicos anteriormente discutidos así como con la información proporcionada en la literatura para compuestos análogos (CVTs). Asimismo, con este método se obtuvo una serie de parámetros fisicoquímicos de amplio interés para la caracterización de esta nueva molécula. Los datos correspondientes fueron resumidos en la Tabla 15, al respecto es conveniente tener presente que AM1 es un método confiable para la determinación de algunas propiedades fisicoquímicas de una molécula orgánica (*vide supra*).

Tabla 15. Parámetros fisicoquímicos del CPT adquiridos por el método semiempírico AM1.

Calor de formación	-107.70527 Kcal/mol
Energía Total	-5239.99428 eV ^a
Energía electrónica	-41246.19360 eV
Repulsión núcleo-núcleo	36006.19932 eV
Potencial de ionización	8.81466 eV
Peso molecular	402.403 g/mol.

^a1 eV \cong 23.063 Kcal.

Espectrofotometría de absorción infrarroja. Para complementar la caracterización del ciclotripiperotrileno se recurrió a la espectrofotometría de absorción en el infrarrojo, en el cual se presentaron las bandas que se asignan a continuación:

cm⁻¹	Intensidad	Observaciones
3010	Débil	Acortamiento =C-H
2906	Mediana y ancha	Acortamiento CH ₂
1503	Fuertes y finas	
1479		Acortamiento C=C
1250	Mediana y fina	Bamboleo =C-H
1240	Fuertes y finas	
1165		Acortamiento C-O-C

3. Benciltoluenos y oligómeros del tolueno

Dada la importancia industrial de los arilmetanos (ver introducción) así como el interés por aprovechar el carácter ácido de Lewis del Tonsil y por ende resaltar su actividad catalítica en reacciones de Friedel y Crafts, surgió el objetivo por desarrollar opciones diversas y nuevas para la formación de benciltoluenos y oligómeros del tolueno a diferentes niveles de tamaño, C₁₄-C₄₉ (Esquema 3), propósito cubierto adecuadamente durante el desarrollo experimental de esta parte de la tesis.

3.1. Benciltoluenos.

Obtención. En una primera fase, se llevó a cabo una serie de experimentos con el propósito de generar nuevas alternativas para la obtención de los benciltoluenos; como consecuencia, se obtuvieron los resultados que se resumieron en la Tabla 16. Al respecto, por primera vez se informa tanto el empleo de ultrasonido como fuente de energía para obtener las moléculas objetivo, así como el uso de una arcilla **pilareada (TAFF-Al⁺³)**, de la cual se emplearon ≈ 200 mg, mediante la inserción de Al⁺³ en los espacios interlaminares del material montmorillonítico.⁸¹ Es conveniente mencionar que se recurrió al uso de ultrasonido como fuente de energía debido a que existen trabajos publicados (apéndice) que recomiendan su empleo para controlar el grado de crecimiento en una polimerización, en consecuencia surgió un estudio comparativo entre dos fuentes de energía: la térmica y el ultrasonido. En general los rendimientos y tiempos de reacción fueron aceptables y por ende muy competitivos con otros datos a conocer previamente en la literatura (Tabla 6), sin embargo los resultados obtenidos térmicamente fueron los más favorecidos, siendo además necesario mencionar que bajo las condiciones de reacción aquí estudiadas no se obtuvieron entidades oligoméricas, lo cuál se demostró mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

Tabla 16. Alternativas para generar benciltoluenos mediante el empleo de TAFF y TAFF-Al³⁺ como catalizador.

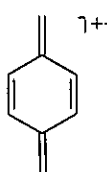
Experimento*	Reactivos	%Formación ^a (Tiempo h)	%Formación ^b (Tiempo h)
1	C ₇ H ₈ /PBr ₃	50(4)	20(4)
2	C ₇ H ₈ /PCl ₃	30(6)	15(6)
3	C ₇ H ₈ /C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	90(2)	62(2)
4	C ₇ H ₈ /C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	80(4) ^c	10(4)
5	C ₇ H ₈ /Br ₂	80(5) ^c	10(5)

a) Condiciones de reflujo del tolueno; b) ultrasonido como fuente de energía; c) temperatura ambiente, empleo de TAFF-Al³⁺ pilareado; *) los resultados son el promedio de tres experimentos.

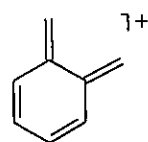
En particular, resalta el caso 3, ya que en él se obtuvieron los porcentajes de transformación más elevados, 90 % empleando energía térmica y 62 % con ultrasonido; además en estos dos experimentos se requirieron de tiempos de transformación más cortos. Asimismo, resultaron muy interesantes los experimentos 1, 2 y 5, ya que en estos, los productos finales de alquilación, sólo se pueden explicar mediante la formación previa de un haluro de bencilo, el que a su vez se pudo haber generado mediante un proceso vía radicales libres, como el propuesto con anterioridad para casos análogos⁵⁵⁻⁵⁷ y que además está de acuerdo con una propiedad muy importante de las arcillas, la transferencia de electrones.⁸² Como apoyo a lo antes mencionado, se efectuó el seguimiento del experimento 5 mediante CGEM, detectándose la formación de bromuro de bencilo (subproducto), y su posterior transformación al producto de alquilación.

Identificación. La mezcla de benciltoluenos fue primeramente analizada por CGEM; al respecto, se determinó una relación *para/orto* 1:1.5, mediante los tiempos de retención y el porcentaje del área bajo las curvas en el cromatograma de gases respectivo, y por correlación con lo informado en la literatura.⁸³ Asimismo, se efectuaron cálculos con el método semiempírico AM1, cuyos resultados referentes a la regioselectividad de la reacción son discutidos en páginas posteriores (punto 3.3), en conjunto con los obtenidos para los respectivos oligómeros.

Con relación a los espectros de masas de los compuestos **14**, éstos presentaron entre sí marcada analogía, tanto en la fragmentación como en la abundancia relativa de cada uno de los iones, resultados congruentes dada la relación estructural de los compuestos analizados. Al respecto, el pico con m/z 182 con abundancia relativa del orden del 80 %, asignado al ion molecular, es consistente con el peso molecular de los dos isómeros, a su vez el pico base para ambos compuestos de m/z 167 fue asignado al ion $[M-Me]^+$, presentándose también los fragmentos m/z 91 propuestos para el ion tropilium, además de los iones típicos del anillo bencénico. Sin embargo, fueron de interés muy particular los fragmentos m/z 104, con abundancias relativas del 26 y 5 %, proponiéndoseles de manera correspondiente las estructuras *p*-quinoide *pq* y *o*-quinoide *oq*; dicho de otra forma, al *p*-benciltolueno le debe corresponder el fragmento más abundante debido a que los sistemas *p*-quinoideales suelen ser termodinámicamente más estables.⁸⁴



pq



oq

De manera complementaria, los datos de RMN 1H permitieron corroborar la presencia de las moléculas mencionadas, dado que se presentaron en 2.2 y 2.3 ppm dos señales simples pertenecientes a los metilos de los isómeros *para* y *orto* respectivamente; además las inherentes a los metilenos doblemente bencílicos en 3.9 y 3.98 ppm, correspondientes a las entidades *orto* y *para*, así como una señal múltiple centrada en 7.2 ppm asignada a los protones aromáticos.

Cinética. Es conveniente recordar que para tener un conocimiento amplio de un proceso catalítico en particular, se deben optimizar los parámetros cinéticos más comunes, tales como: la concentración de reactivos, el tiempo, la temperatura y la cantidad de catalizador o inhibidor, entre otros. De esta manera, se procedió a realizar un estudio para cumplir con los requisitos antes mencionados; esto, para el ejemplo 3, dado que resultó ser el más eficiente de la serie de experimentos realizados.

En primer lugar, se determinó la cantidad de arcilla requerida para obtener el porcentaje de formación máximo de los productos, empleándose de manera comparativa dos fuentes de energía, térmica y ultrasonido. Lo anterior se realizó utilizando diferentes cantidades de arcilla y manteniendo constantes los siguientes parámetros: el tiempo 4 h, y la concentración de reactivos, 10 mL de tolueno anhidro y 1.265 g de cloruro de bencilo. Los resultados obtenidos se presentan en las curvas correspondientes a la Figura 21, en donde el valor de cada punto fue el promedio de tres experimentos. Como puede verse, independientemente de la fuente de energía, las transformaciones máximas fueron del 90 y 60 % mediante el empleo de 250 mg de la arcilla.

Una vez determinada la cantidad más apropiada de catalizador con ambas fuentes de energía, se realizó un procedimiento similar para determinar lo correspondiente con el tiempo, llevándose a cabo una serie de experimentos con los parámetros siguientes: tiempo 0.5-4 h, catalizador 250 mg, y concentración de reactivos 10 mL de tolueno y 10 mmol de cloruro de bencilo. Con los resultados, promedio de tres eventos, se generaron los gráficos de la Figura 22; mediante éstos se pudo establecer que el tiempo óptimo para el proceso fue aproximadamente de dos horas, utilizando indistintamente energía térmica o ultrasonido.

Posteriormente, se realizó lo correspondiente con la temperatura; en la Figura 23, se resumieron los resultados adquiridos, en ésta se observa una tendencia clara hacia el incremento del porcentaje de formación de los productos con el aumento de la temperatura, llegándose al máximo de formación de productos cuando se emplearon condiciones de reflujo del tolueno.

Además de los parámetros estudiados para optimizar el proceso 3, se llevó a cabo la evaluación del efecto de la variación en la concentración de piridina, determinándose de esta manera la inhibición de los sitios ácidos de Lewis necesarios para promover la formación del ion carbenio requerido como electrófilo para realizar la alquilación. Como puede observarse, la curva (Figura 24) es representativa de la tendencia de la inhibición en la formación de los productos como consecuencia del aumento en la concentración del azabenceno. De manera complementaria, se enfatizó la actividad catalítica del TAFB, realizando los experimentos correspondientes a la ausencia y al reciclado de la bentonita; los resultados fueron satisfactorios, no se presentó formación de productos en ausencia de

la arcilla, y por el otro lado, después de tres reciclados continuó manifestándose la actividad catalítica del Tonsil.

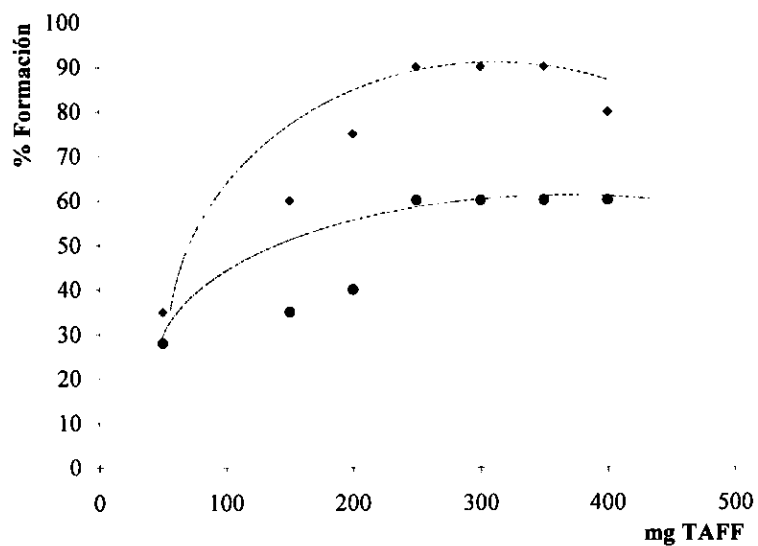


Figura 21. Producción de benciltoluenos con respecto a la cantidad del catalizador (10 mL de C_7H_8 anh., 1.265 g de cloruro de bencilo, 4 horas; \blacklozenge reflujo, \bullet ultrasonido).

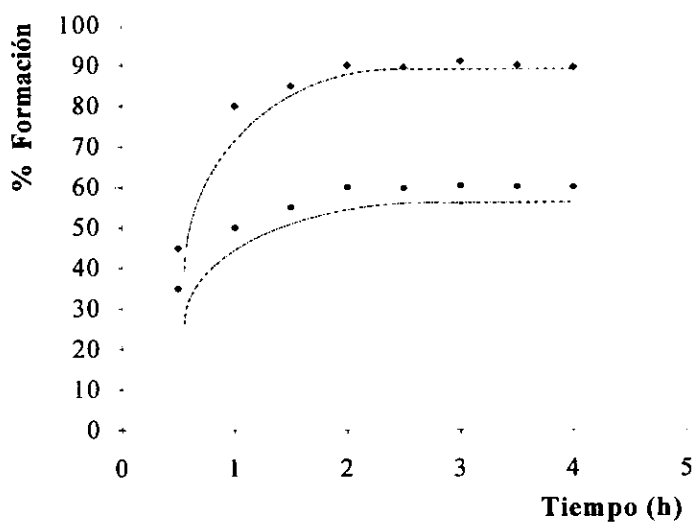


Figura 22. Dependencia de la promoción de benciltoluenos con respecto al tiempo (10 mL de C_7H_8 anh., 1.265 g de cloruro de bencilo, 250 mg de TAFF; \blacklozenge reflujo, \bullet ultrasonido).

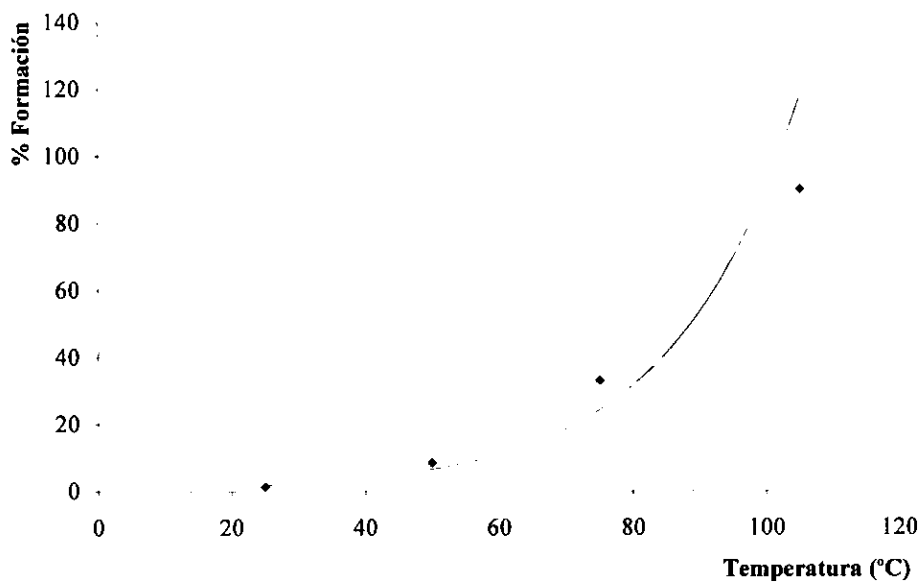


Figura 23. Efecto de la temperatura en la formación de *o* y *p*-benciltoluenos (10 mL de C_7H_8 anh., 1.265 g de cloruro de bencilo, 250 mg de TAFF, 2 h).

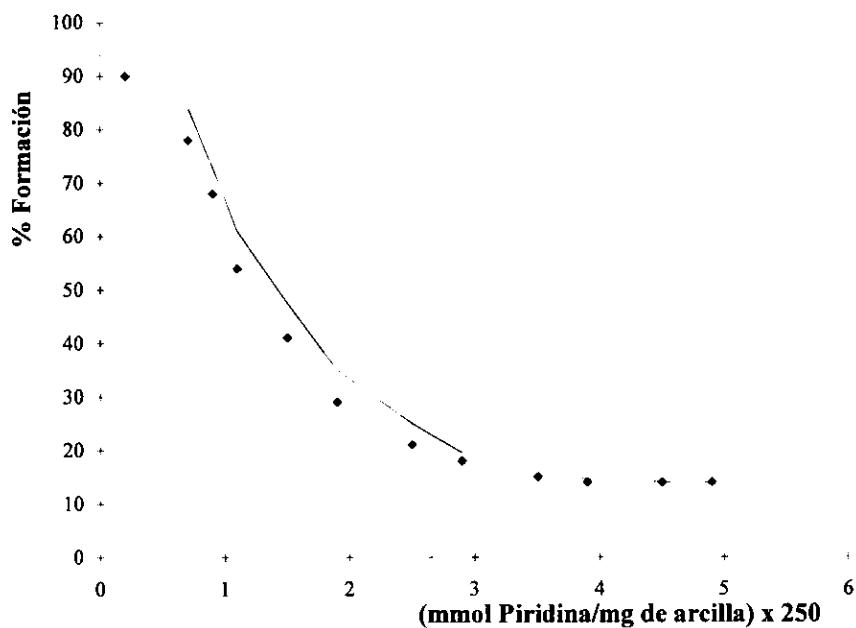


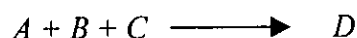
Figura 24. Efecto de la concentración de la piridina en la formación de *o* y *p*-benciltoluenos (10 mL de C_7H_8 anh., a reflujo, 1.265 g de cloruro de bencilo, 2 h, 250 mg TAFF).

Para determinar que la reacción estudiada es de pseudo primer orden, se utilizó el método integral gráfico. Por lo consiguiente, se emplearon las áreas de integración obtenidas mediante el seguimiento del desarrollo de la alquilación por cromatografía de gases, ya que éstas proporcionaron una relación directa de la variación de la concentración de los reactivos y de los productos en función del tiempo. La ecuación integrada con la cual se obtuvo una recta como resultado gráfico, fue la correspondiente a una reacción de primer orden:

$$-\ln \frac{[A_0]}{[A]} = Kt.$$

Sin embargo, se asignó el pseudoprimer orden debido a que para establecer la ecuación, se recurrió al empleo del método de aislamiento de Ostwald llevándose a cabo las siguientes consideraciones:

- i) En la reacción participaron tres especies, A = cloruro de bencilo, B = tolueno; C = **TAFF**, mediante las cuales se formaron los productos regioisoméricos $D = o$ y p benciltoluenos:



- ii) A raíz de lo anterior, la rapidez de la reacción para obtener los benciltoluenos fue expresada en forma diferencial:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^{\alpha} [B]^{\beta} [C]^{\delta}$$

- iii) Pero como el tolueno en este caso se encuentra en exceso, y además el catalizador no se consumió, se asumió que $[B]^{\beta}$ y $[C]^{\delta}$ son constantes, entonces la ecuación anterior quedó reducida de la siguiente manera:

$$-\frac{d[A]}{dt} = K_1[A]$$

La cual por integración proporcionó la ecuación que se indica a continuación:

$$-Ln \frac{[A_0]}{[A]} = K_1 t$$

En donde: $[A] = a - x$ $a = 100\%$ de concentración inicial de A
 $[A_0] = a$ $x = \%$ de formación de D al tiempo t .

Por consiguiente al trazar los valores de $Ln [A_0]/[A]$ con respecto al tiempo, se generó la gráfica indicada en la Figura 25, consistente como ya se mencionó para una reacción de pseudoprimer orden.

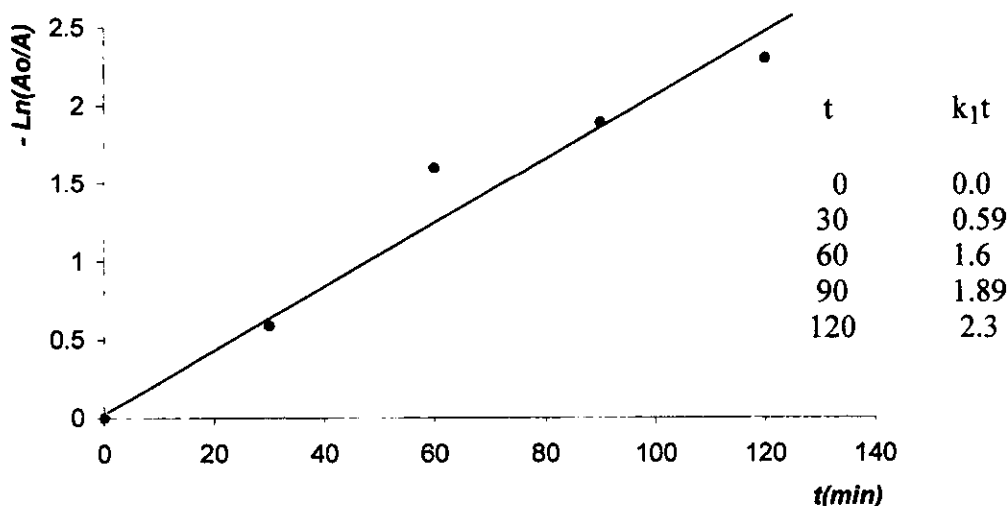


Figura 25. Gráfico indicativo del pseudo primer orden para la reacción de obtención del *orto* y *para*-benciltoluenos empleando: TAFF como catalizador, cloruro de bencilo como substrato, y tolueno como reactivo-disolvente.

3.2. Oligómeros del tolueno.

Obtención. A raíz de consultar la literatura, se conoció que son pocos los métodos publicados, en relación con la obtención de oligómeros del tolueno (trímeros, tetrameros y pentámeros), resaltando el hecho de que las aplicaciones de estas especies implican

patentes (Tabla 6), vigentes en su mayoría. Por lo anterior, queda sustentado el interés para llevar a cabo la obtención de este tipo de moléculas empleando como catalizador a la arcilla bentonítica en estudio. Primeramente se enfocó la investigación hacia el uso del ultrasonido como fuente de energía debido a que, como se mencionó anteriormente (*vide supra*), este medio es apropiado para controlar el crecimiento de un polímero. Los resultados obtenidos en diferentes experimentos fueron indicativos de que el método sonoquímico no es recomendable para el objetivo contemplado, ya que tan sólo se detectaron trazas del trímero en algunos de los casos estudiados (Tabla 17). Como consecuencia de lo anterior, se llevaron a cabo una serie de pruebas de una manera más convencional: empleo de energía térmica, diversas proporciones de reactivos, diferentes cantidades de catalizador y tiempos de reacción diferidos. De esta forma se encontró que las condiciones óptimas para promover hasta en un 30 % la formación de oligómeros del tipo **15** fueron las siguientes: se inició el proceso con una relación equimolar de sustrato y reactivo (43.4 mmol de tolueno / 43.4 mmol de cloruro de bencilo) en presencia de 500 mg de **TAFF** durante 90 minutos a temperatura de reflujo del tolueno; y, de manera diferida, en dos ocasiones más, se adicionaron las mismas proporciones de reactivos y catalizador para un total de cinco horas.

Tabla 17. Empleo de ultrasonido como fuente de energía y **TAFF** como catalizador para la formación de oligómeros del tolueno.

Sustrato/Reactivo (ml/ml)	TAFF (mg)	t (h)	Formación ^d (%)
5/5 ^a	300	5	0
10/1 ^a	300	5	*
5/5 ^b	500	5	0
10/1 ^b	500	5	* ^c
5/5 ^b	500	12	* ^c

* Trazas de trímeros; a) Sustrato: C₇H₈, reactivo: C₆H₅CH₂Cl; b) sustrato: benciltoluenos, reactivo: C₆H₅CH₂Cl; c) disolvente: C₆H₅NO₂; d) determinados por CGEM.

Sin embargo, con respecto a la formación de los oligotoluenos C₂₈-C₄₉, el método resultó adecuado debido a que en la mezcla de reacción correspondiente no se detectó la presencia de dímeros y trímeros C₁₄-C₂₁, lo cual se confirmó al analizar el espectro de masas de la mezcla de reacción (Figura 26), y el respectivo cromatograma de gases. Como consecuencia, se pudo argumentar que la transformación del tolueno y/o los *orto* y *para*

benciltoluenos utilizados como sustratos fue total. A su vez, al analizar el método utilizado, resaltan en primer lugar, las cantidades diferidas de reactivos y catalizador y posteriormente lo correspondiente a los tiempos. De esta manera se puede inferir el siguiente control de crecimiento, dímeros > trímeros >> C₂₈-C₄₉; dicho de otra manera, los resultados antes discutidos dan idea del control de formación de los dímeros, no así para los trímeros, y una producción incontrolada de oligómeros C₂₈-C₄₉. Asimismo, es adecuado hacer evidente que después de revisar la literatura, ésta es la primer ocasión en que se informa de oligómeros C₄₂ y C₄₉ y pocos los casos relacionados con C₂₈-C₃₅.

Identificación mediante espectrometría de masas (ie, cid, ar). La separación de los oligómeros, en conjuntos (C₂₈-C₄₉), no fue posible por métodos cromatográficos convencionales (CC, y GC y HPLC), en consecuencia, para detectarlos e identificarlos se procedió a realizar un estudio por espectrometría de masas. Para ello en primer lugar se efectuó el análisis de los trímeros del tolueno (**15**), empleando el sistema CG-EM y los correspondientes datos de alta resolución. En la Figura 27 se presenta el cromatograma de gases que dio indicio de la formación de estas moléculas, esto en el intervalo de tiempos de retención de 26-28 minutos. A su vez, en las Figuras 28-32 se presentan los espectros de masas de los compuestos de acuerdo a los respectivos tiempos de retención. Al analizar estos espectros se observó en todos ellos al fragmento m/z 272 con abundancias relativas muy considerables (45-82 %) que fueron indicativas de una alta estabilidad de las moléculas estudiadas; estos picos fueron asignados inequívocamente a los iones moleculares (**15a-f**; Esquema 13) previa validación con los datos de alta resolución y de composición elemental, indicados en la Tabla 18. Asimismo se pudo confirmar la relación isomérica existente mediante la presencia de los iones **15g-k**, pudiéndose sugerir con restricciones lógicas dos grupos principales de estructuras, con base a estos cinco iones que se consideraron claves. Las conectividades propuestas para **15a** y **15b** resultaron apropiadas, ya que con ellas es factible proponer los fragmentos, por cierto muy abundantes (85-100 %), **15g-15i** y **15h-15j** respectivamente. Por otro lado, con los sistemas **15c-15f** pueden explicarse los picos de m/z 181.

[Mass Spectrum]
 Data : Dr-Miranda-R-068 Date : 17-Jul-98 10:02
 Sample: tribenzeno
 Note : -
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 Spectrum Type : Normal Ion (MF-Linear)
 RT : 2.18 min Scan# : (60,120) Temp : 251.7 deg.C
 BP : m/z 91.0000 Int. : 290.53
 Output m/z range : 33.0000 to 654.3383 Cut Level : 0.00 %

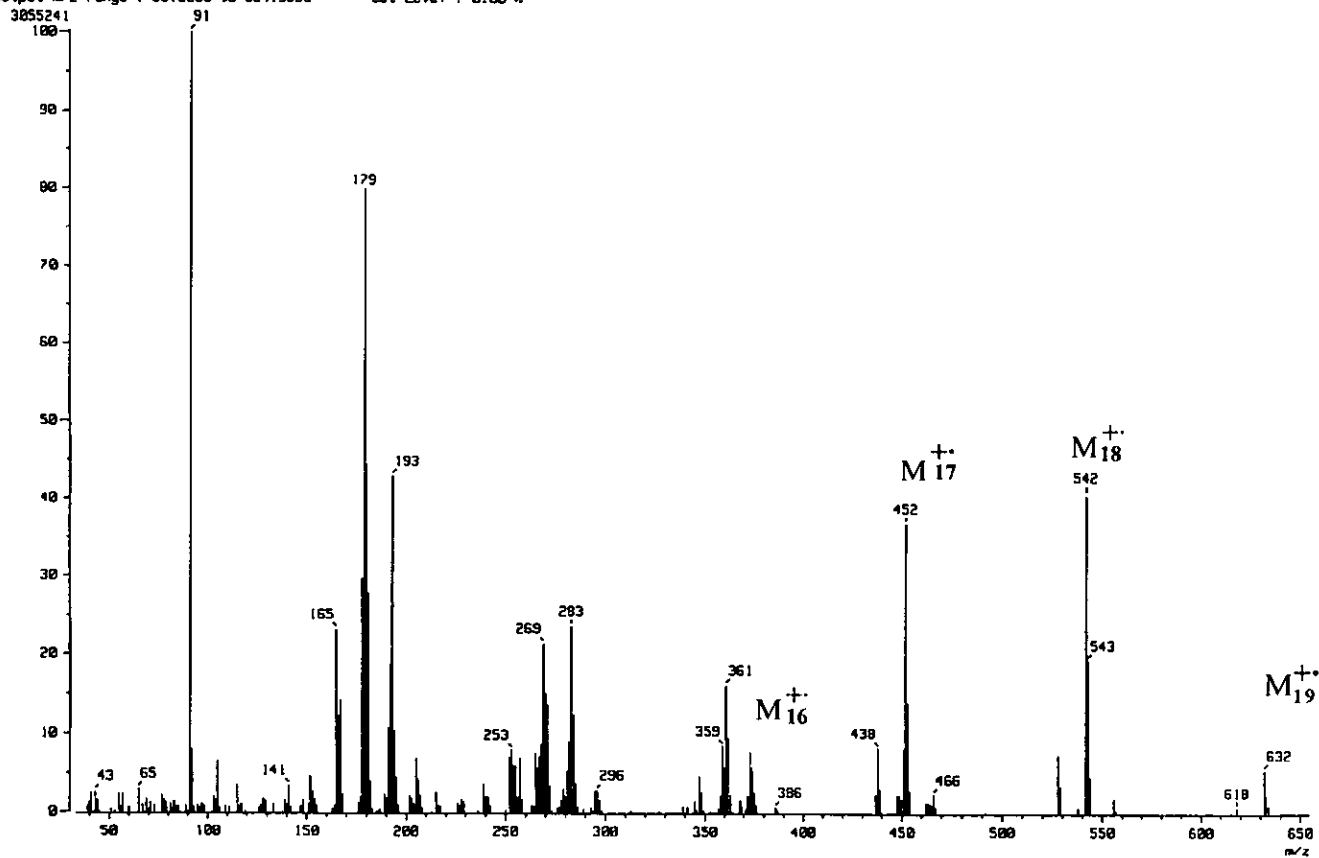


Figura 26. Espectro de masas determinado por IE para la mezcla de oligómeros bencílicos.

Tabla 18. Datos obtenidos por EMAR para los oligotoluenos 15-19.

Oligómeros	Composición elemental	m/z observado (estimado)	Asignación
Trímeros	C ₂₁ H ₂₀	272.1570 (272.1565)	M ₁₅ ⁺
Tetrámeros	C ₂₈ H ₂₆	362.2034 (362.2035)	M ₁₆ ⁺
Pentámeros	C ₃₅ H ₃₂	432.2495 (452.2504)	M ₁₇ ⁺
Hexámeros	C ₄₂ H ₃₈	542.2548 (542.2974)	M ₁₈ ⁺
Heptámeros	C ₄₉ H ₄₄	632.3362 (632.3443)	M ₁₉ ⁺

A su vez, la presencia de oligómeros de cuatro a siete unidades de tolueno también se evidenció como consecuencia del estudio que por espectrometría de masas se realizó a la mezcla de reacción. En el espectro, Figura 26, resaltan los picos indicados como M₁₆⁺, M₁₇⁺, M₁₈⁺ y M₁₉⁺, a los cuales de acuerdo a su correspondiente valor de m/z se les consideró como los iones moleculares de cada conjunto de oligómeros C₂₈-C₄₉. Para validar lo anterior, se les analizó por medio de alta resolución confirmándose el peso molecular y como complemento se determinó su composición elemental (Tabla 18); al respecto, es interesante resaltar que de conjunto a conjunto, se manifestó una relación de multiplicidad X7 para átomos de carbono y X6 para hidrógeno, situación por demás congruente para la diferencia de un bencilo entre cada uno de ellos. Posteriormente, con cada ion molecular se realizó un experimento CID-iones entrelazados (Figuras 33-37), generándose en casi todos ellos, iones hijos comunes *l-q*, que permitieron validar no sólo la presencia de cada grupo de oligómeros, sino también su relación estructural. Los iones *l-q* fueron asignados en cada espectro y además se resumieron para mayor objetividad en el Esquema 14. Sin embargo, es conveniente enfatizar que tanto los fragmentos *m*, *p* y *q* así como el ion molecular, además de estar presentes en todos los espectros también fueron generados con altos valores de abundancia relativa. Al respecto, *q* fue asignado para el ion tropilium, y para *p* resultó congruente sugerir estructuras *orto* y *para*-quinoidales. Finalmente se debe mencionar que de acuerdo a la literatura no existe ningún informe que contemple una identificación de oligómeros, presentes en una mezcla de reacción, como la aquí discutida.

[TIC]
Data : Dr-Miranda-R062
Sample: final
Note : 5 horas
Inlet : GC
Ion Species : Normal Ion

Date : 12-Apr-98 15:54
Ion Mode : EI+
TIC Range : m/z 33 to 650

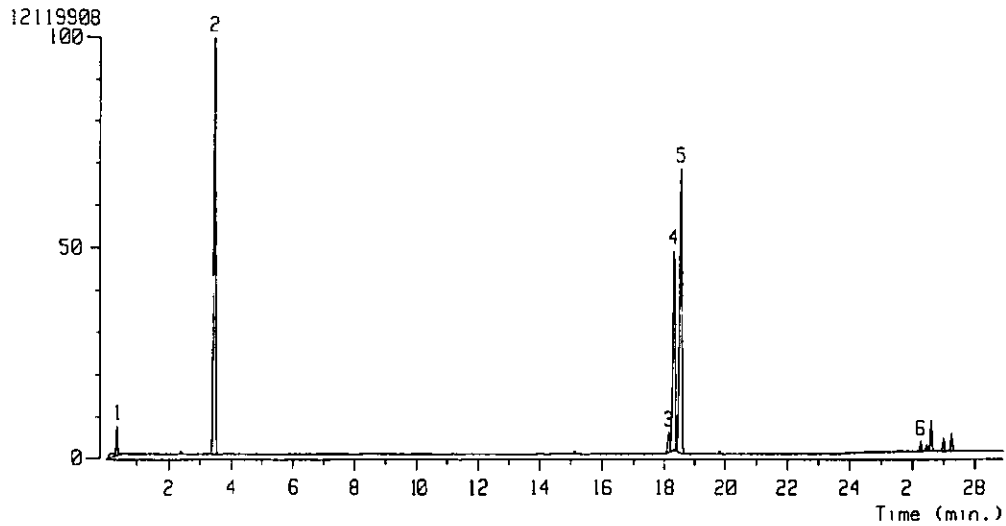


Figura 27. Cromatograma de gases de la mezcla de reacción para obtener trimeros del tolueno.

[Mass Spectrum]
Data : Dr-Miranda-R062
Sample: final
Note : 5 horas
Inlet : GC
Spectrum Type : Normal Ion (MF-Linear)
RT : 26.27 min
Scan# : 2288-2279-2284
SP : m/z 179.0000
Output m/z range : 33.0000 to 300.0000
Date : 12-Apr-98 15:54
Ion Mode : EI+
Temp : 8.0 deg.C
Int. : 7.85
Cut Level : 0.00 %

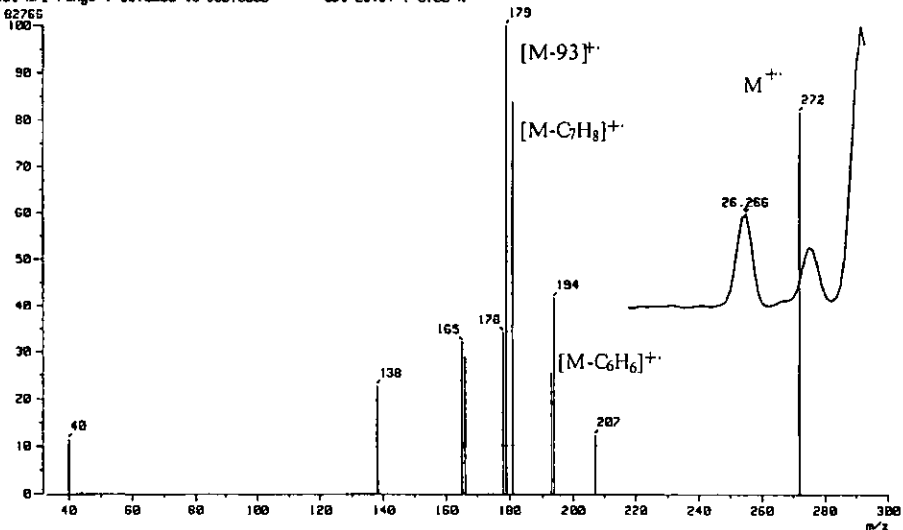


Figura 28. Espectro de masas obtenido por impacto electrónico para el trímero de tolueno con tiempo de retención de 26.26 min.

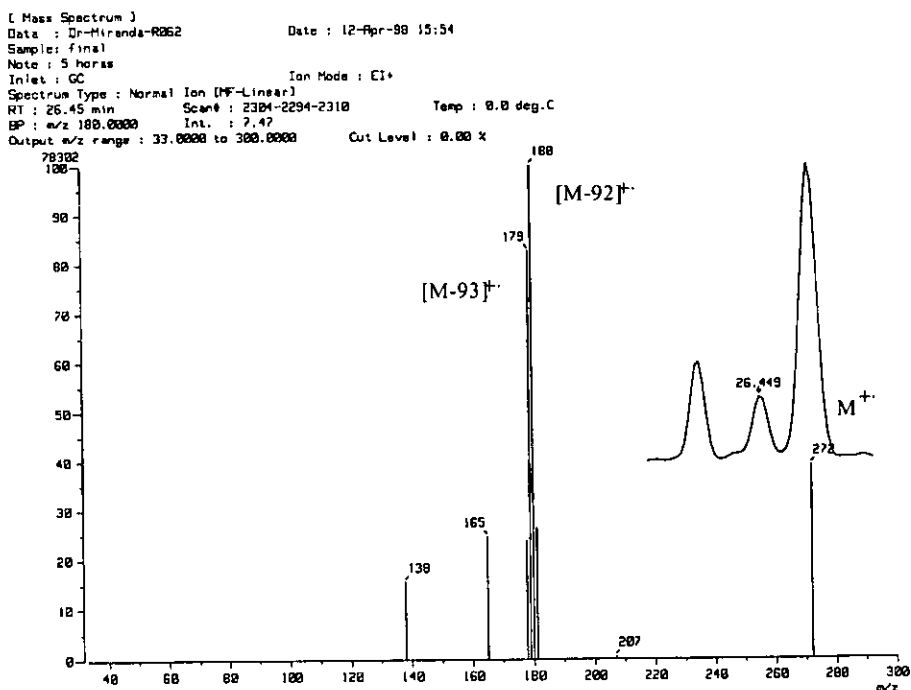


Figura 29. Espectro de masas obtenido por impacto electrónico para el trímero de tolueno con tiempo de retención de 26.44 min.

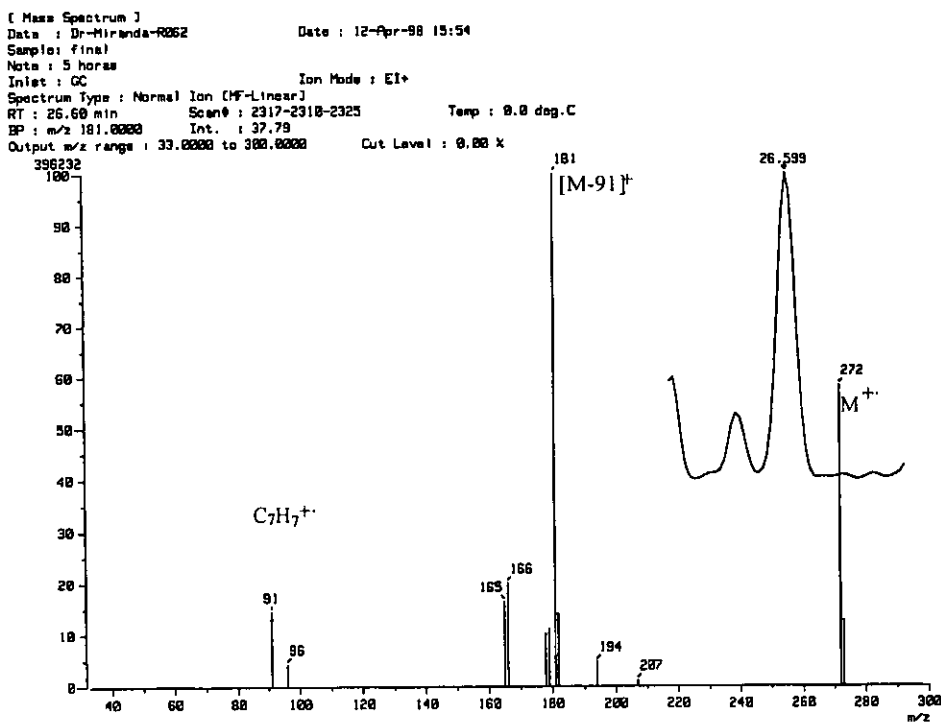


Figura 30. Espectro de masas obtenido por impacto electrónico para el trímero de tolueno con tiempo de retención de 26.59 min.

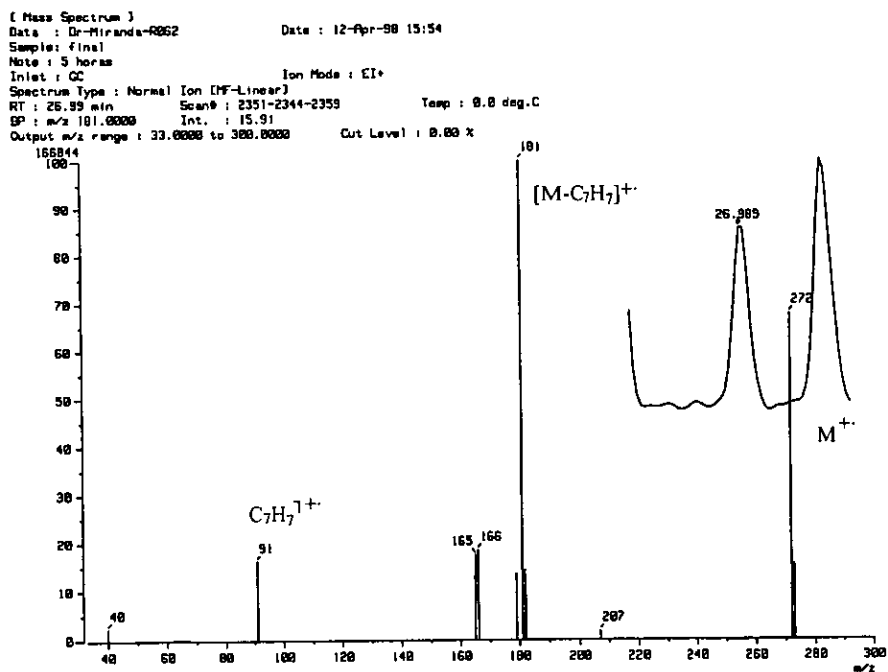


Figura 31. Espectro de masas generado por impacto electrónico para el trómero de tolueno con tiempo de retención de 26.98 min.

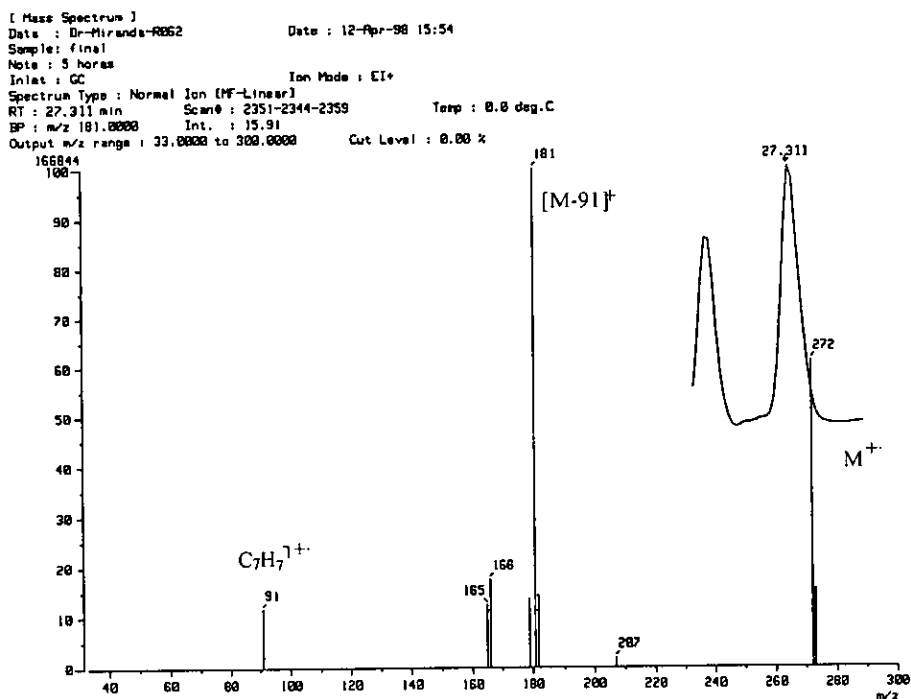
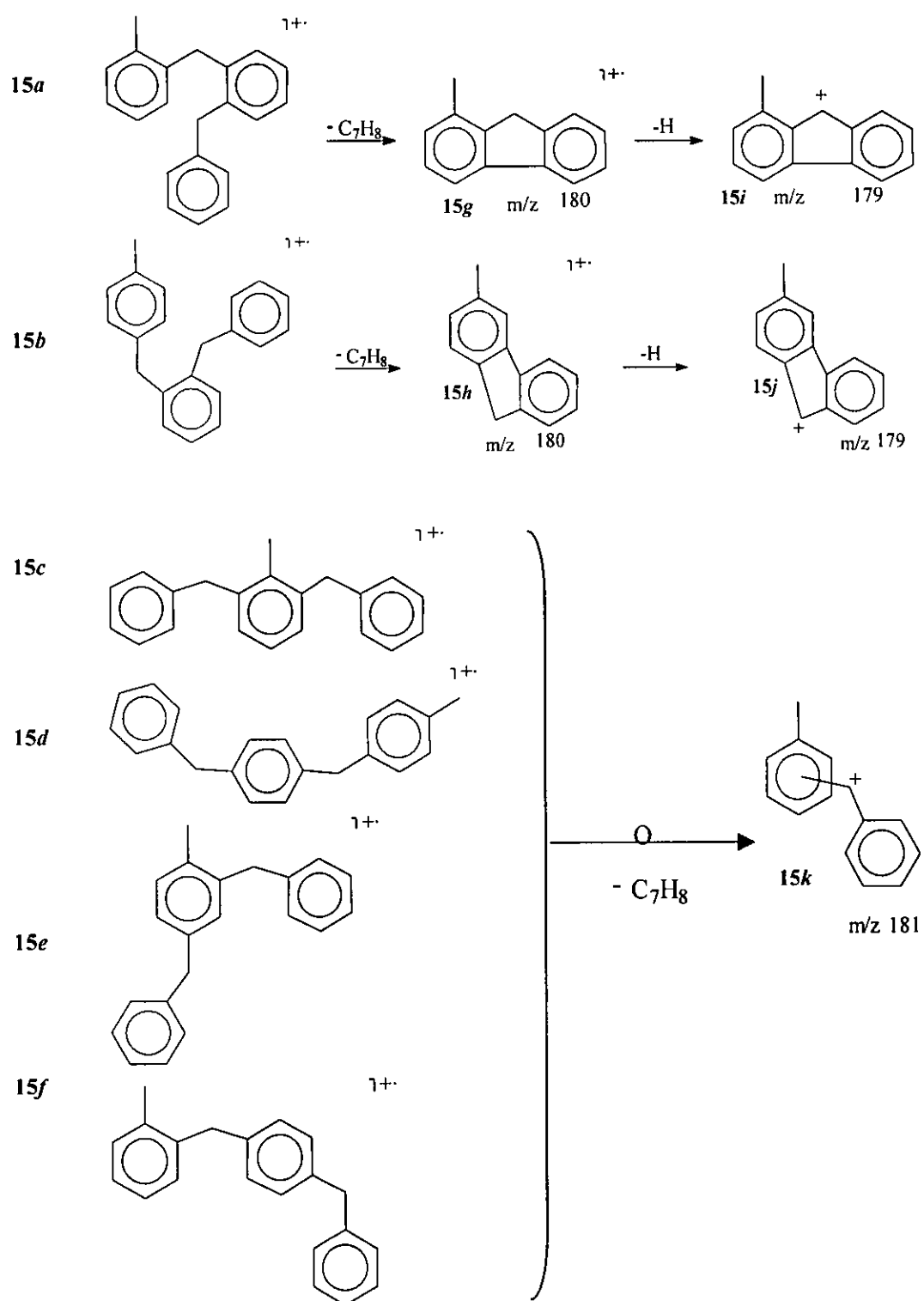
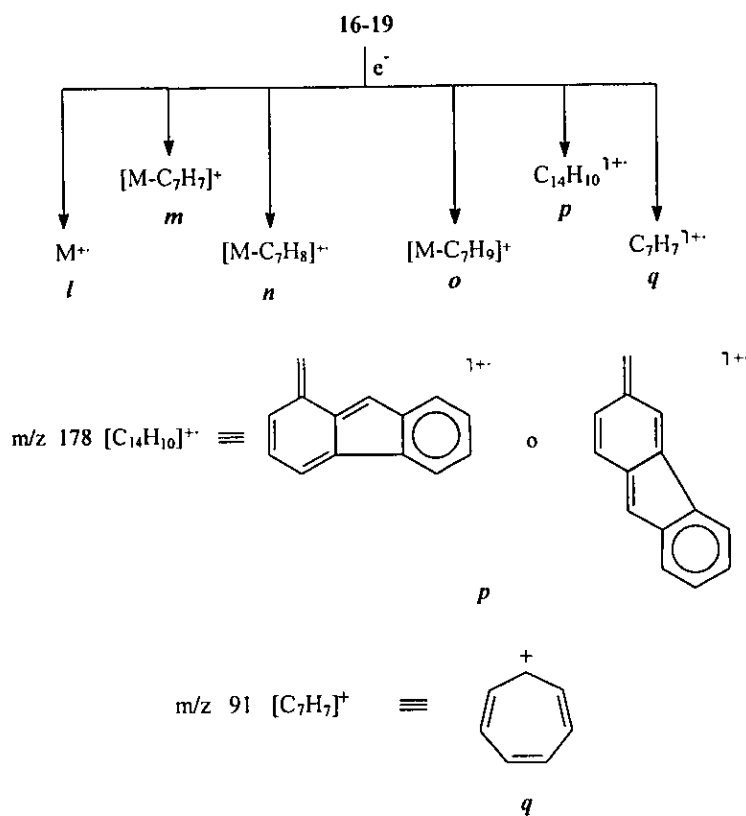


Figura 32. Espectro de masas obtenido por impacto electrónico para el trómero de tolueno con tiempo de retención de 27.31 min.



Esquema 13. Trayectorias de fragmentación propuestas para explicar los iones típicos (m/z : 179, 180, 181) de los isómeros **15**.



Esquema 14. Fragmentos comunes en EMIE para los oligotoluenos 16-19.

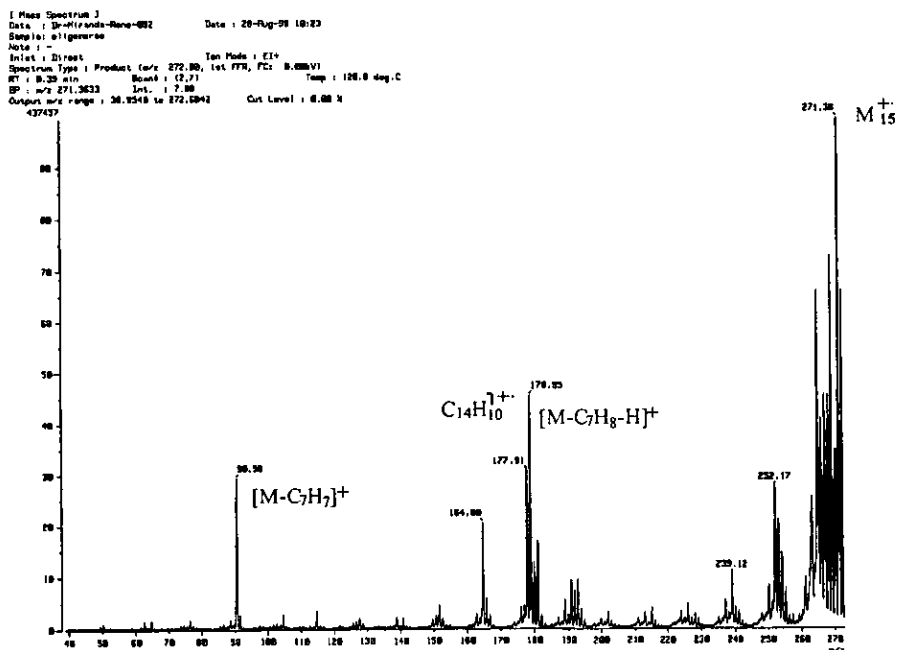


Figura 33. Espectro de masas obtenido por CID (iones entrelazados) para el ion molecular de los trimeros del tolueno.

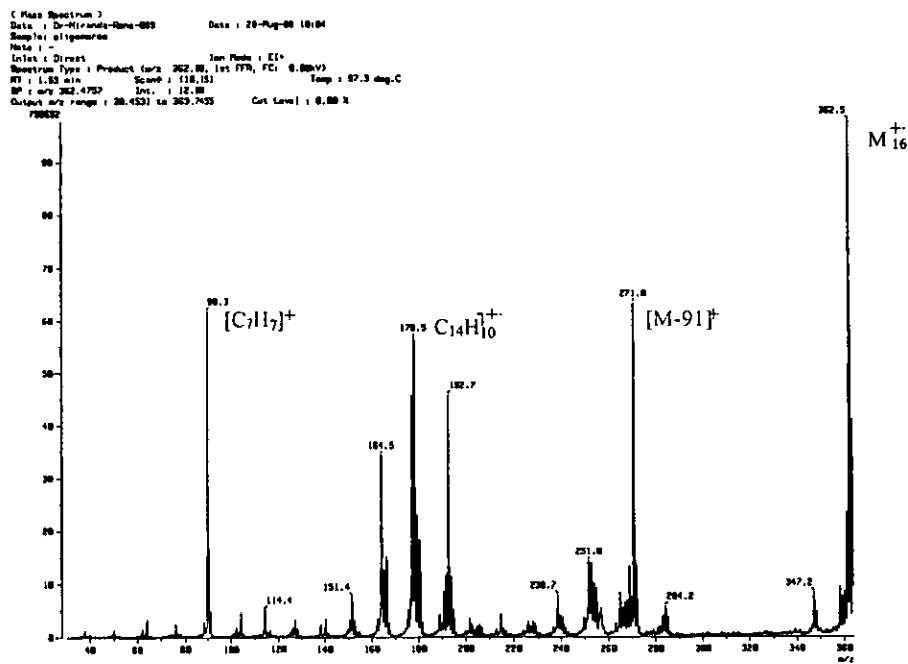


Figura 34. Espectro de masas obtenido por CID (iones entrelazados) para el ion molecular de los tetrámeros del tolueno.

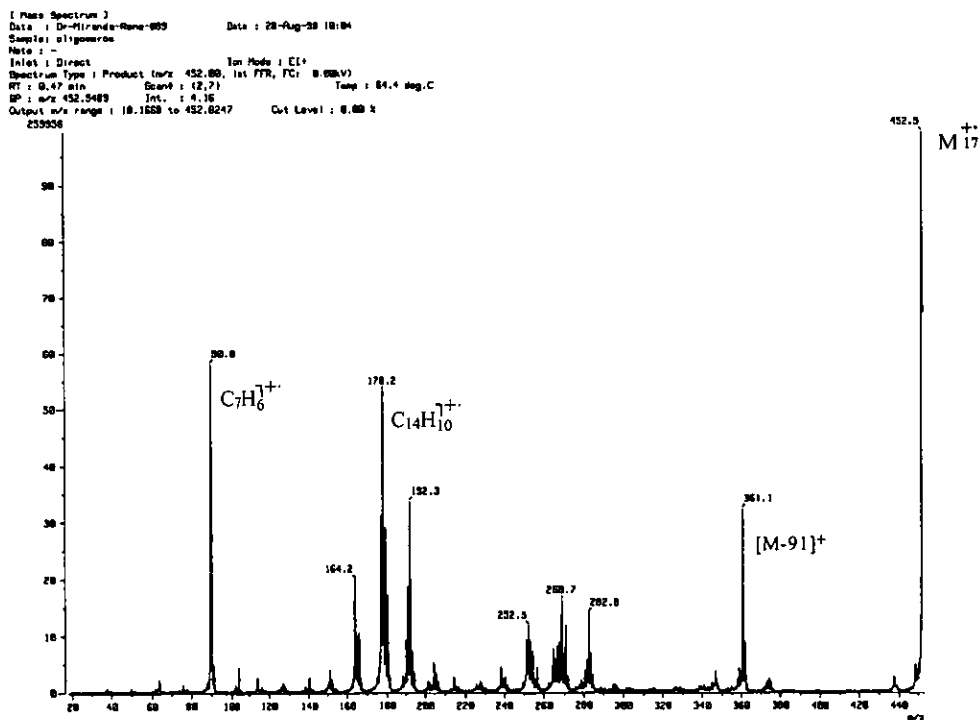


Figura 35. Espectro de masas obtenido por CID (iones entrelazados) para el ion molecular de los pentámeros del tolueno.

[Mass Spectrum]
 Data : D:\Hfrans\Hexa-058 Date : 28-Aug-98 18:08
 Sample: oligomero
 Note : -
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 Spectrum Type : Product (m/z 542.88, Int FFR, FC: 0.00V)
 RT : 1.54 min Scan# : (8,121)
 BP : m/z 89.6259 Int. : 1.29
 Output m/z range : 25.3285 to 545.4579 Cut Level : 0.00 %

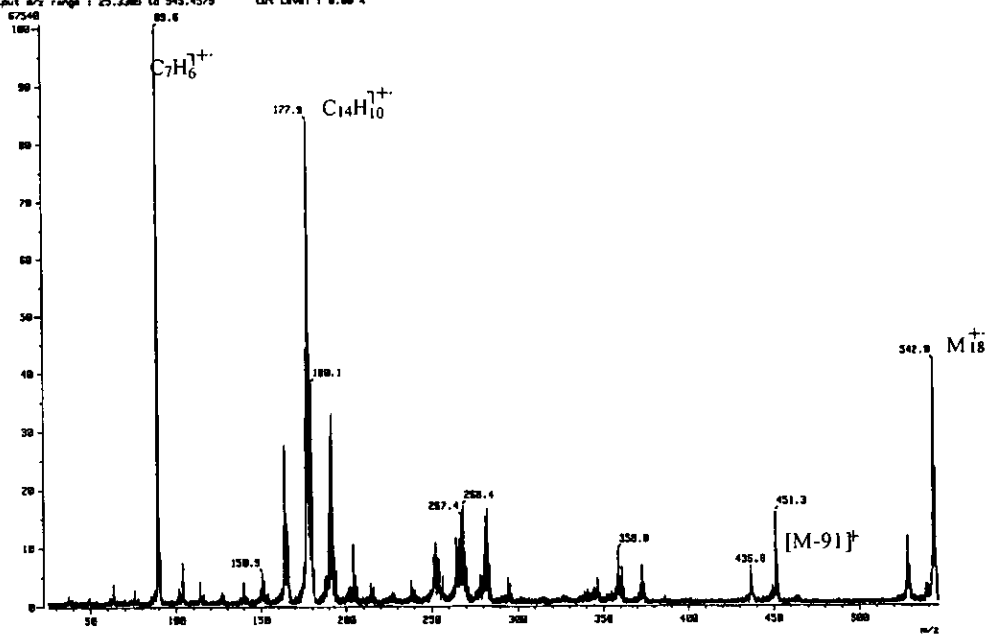


Figura 36. Espectro de masas obtenido por CID (iones entrelazados) para el ion molecular de los hexámeros del tolueno.

[Mass Spectrum]
 Data : D:\Hfrans\Hexa-058 Date : 28-Aug-98 18:08
 Sample: oligomero
 Note : -
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 Spectrum Type : Product (m/z 632.80, Int FFR, FC: 0.00V)
 RT : 0.34 min Scan# : (2,7)
 BP : m/z 177.8335 Int. : 0.27
 Output m/z range : 32.8928 to 635.1992 Cut Level : 0.00 %

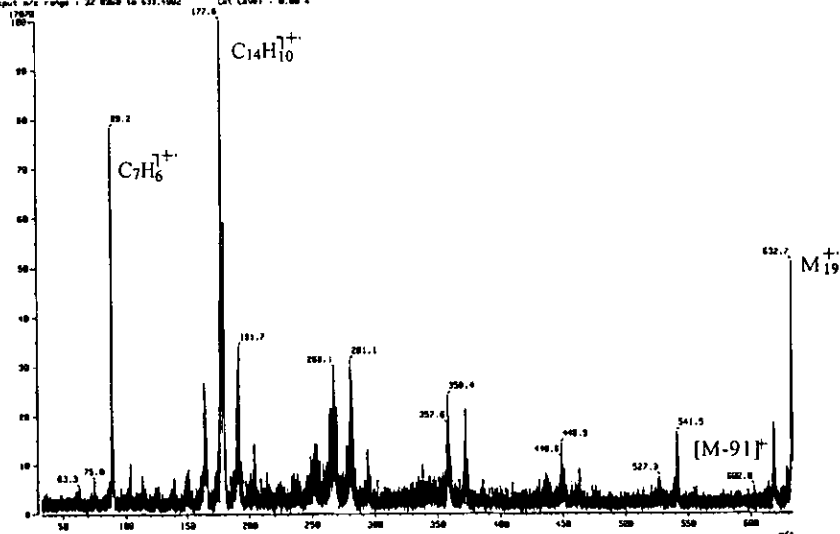


Figura 37. Espectro de masas obtenido por CID (iones entrelazados) para el ion molecular de los heptámeros del tolueno.

3.3. Estudio de la regioselectividad en la formación de polibencilos, mediante química computacional empleando el método semiempírico AM1. Dada la probable diversidad de regioisómeros para un determinado grupo de oligotoluenos, surgió la duda con respecto a la posición más favorecida que cada nueva unidad bencílica ocuparía, después de cada reacción de SEA. Fue así que para sugerir las trayectorias de crecimiento más apropiadas, se llevó a cabo un estudio con Química Computacional utilizando el método semiempírico AM1, el cual como ya se mencionó, está considerado como un buen método para estudiar compuestos orgánicos.⁸⁰

Así, a cada uno de los compuestos analizados, se le aplicó un procedimiento de optimización global de su geometría, obteniéndose las respectivas estereoestructuras de energía mínima, las cuales en conjunto con los correspondientes valores de las cargas de Mulliken (CM) se presentan en la Figura 38. De manera complementaria en la Tabla 19, se muestran las energías totales calculadas para las moléculas en su geometría de mínima energía, así como las energías de los orbitales HOMO y LUMO en conjunto con las diferencias entre ellos; como es sabido, todos estos valores pueden constituir índices energéticos importantes para relacionarlos con la reactividad. Asimismo, en las Figuras 39-40 se presentan en forma acotada las distribuciones de los correspondientes orbitales frontera.

Tabla 19. Conjunto de energías de arilmetanos, calculadas mediante el método semiempírico AM1.

Compuesto	Energía total eV	HOMO eV	LUMO eV	ΔE (LUMO- HOMO) eV
14 - 3	-1984.7959	-9.2183	0.3857	9.6041
14 - 4	-1984.8497	-9.1201	0.3637	9.4849
15 - 1	-2963.3577	-9.2002	0.3955	9.5957
15 - 2	-2963.4391	-9.0421	0.3986	9.4407
15 - 3	-2963.3691	-9.2557	0.4170	9.6727
15 - 4	-2963.4504	-9.1366	0.3033	9.4399

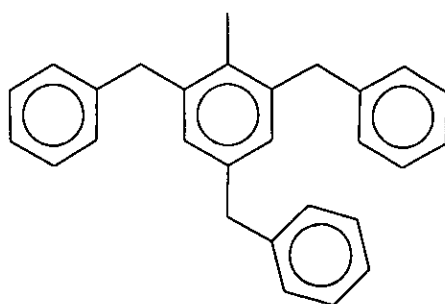
Dado lo anterior, se estableció la regioselectividad del proceso, analizando y correlacionando los diferentes resultados, de acuerdo a la discusión que se presenta en los párrafos siguientes.

Benciltoluenos. En primer lugar, el ion carbenio bencílico (**14-2**) formado a partir del cloruro de bencilo mediante la acción de los sitios ácidos de Lewis del TAFF, debió interaccionar con el tolueno (**14-1**) siguiendo una reacción de SEA, generando como productos los benciltoluenos **14-3** y **14-4** predominando teóricamente éste último. Al respecto, el ion **14-2** debió participar mediante el núcleo de carbono (bencílico) cuya CM es la del valor positivo más alto (0.125) y al cual le corresponde la distribución mayor LUMO, con los núcleos de carbono del tolueno con CM de menor valor (-0.131 *orto*, -0.135 *para*) los cuales también presentaron previo acotamiento los HOMO de distribución mayor. Sin embargo, de acuerdo al menor valor de CM del carbono de la posición *para*, debió de predominar la formación del producto respectivo, aspecto en cierta medida congruente, dada su menor energía (-1984.8497 eV). Sin embargo, experimentalmente esto último no fue representativo debido tal vez a la poca diferencia de contenido energético (0.0538 eV) con respecto al isómero *orto*.

Dibenciltoluenos. Para sugerir los productos principales de SEA entre el ion **14-2** y los benciltoluenos obtenidos en la primera etapa de la oligomerización, se efectuó un análisis análogo al realizado para explicar la preferencia de formación de los *orto* y *para* benciltoluenos. Así, al comparar los valores de energía del HOMO de cada sustrato, le correspondió un poco de más reactividad al isómero *para* (-9.1201 eV) con respecto al *orto* (-9.2183 eV), situación consistente con el menor valor $\Delta E_{(LUMO-HOMO)}$ 9.4849 eV del isómero *para*. A su vez, como los contenidos energéticos de varios de los posibles dibenciltoluenos (Tabla 19) no presentaron diferencias muy significativas, desde este punto de vista, no fue apropiado plantear una ruta para proponer a un producto principal. Por consiguiente, para esta etapa fue adecuado sugerir que la formación de la mezcla de productos regioisoméricos **15-1** y **15-2** fue gobernada preferentemente por los valores de sus CM en sinergismo con sus contribuciones mayores de HOMO así como de las

respectivas $\Delta E_{(LUMO-HOMO)}$. Así, en relación al substrato **14-3** los núcleos de carbono mas apropiados para interactuar con el electrófilo debieron ser aquellos con los valores máximos de CM: -0.130, -0.132 y -0.131; sin embargo, se descartó al carbono con CM -0.131 debido a su poca distribución HOMO con respecto a los dos carbonos restantes. Análogamente, el regioisómero **14-4** debió reaccionar preferentemente mediante el carbono *orto* al metilo, debido a que éste carbono presenta uno de los valores máximos de CM, una de las distribuciones HOMO mayores, y porque el substrato respectivo es más reactivo debido a su menor valor en $\Delta E_{(LUMO-HOMO)} = 9.4849$ eV.

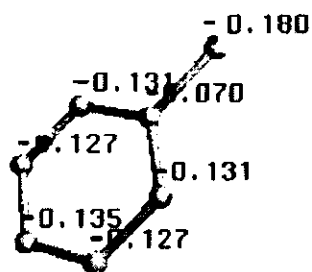
Oligómeros mayores. Posteriormente, a raíz de que la trayectoria preferida para la obtención de los trimeros implicó la formación de **15-1** y **15-2** como productos principales, fue apropiado sugerir como producto mayoritario a **16-1** en la etapa subsecuente de oligomerización, debido a que, tanto el carbono en posición *para* al metilo de **15-1** como el correspondiente carbono en *orto* de **15-2** presentaron los valores de CM, y las distribuciones HOMO, óptimas.



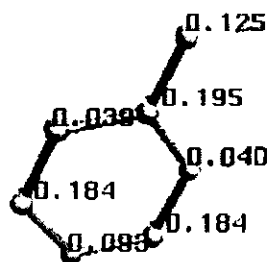
16-1

Sin embargo, es adecuado indicar que entre los dos isómeros contemplados, **15-2** debió ser el más reactivo debido a su mayor valor de energía HOMO (-9.0421 eV) y a su menor diferencia de energía LUMO-HOMO (9.4407 eV).

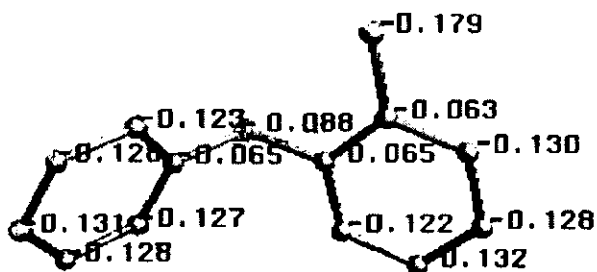
Regioselectividad global. En términos generales, los valores CM, las distribuciones HOMO mayores, así como los datos de energía (producto, HOMO, LUMO, $\Delta E_{\text{LUMO/HOMO}}$) fueron parámetros apropiados para sugerir las trayectorias adecuadas de crecimiento de los oligómeros bencílicos estudiados. En otras palabras, la inserción de cada nueva unidad bencílica debió realizarse en el o los anillos aromáticos que presentaron los carbonos con mayor valor de CM, la distribución HOMO mayoritaria, los valores más altos de energía de HOMO, así como los más bajos en $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$, para generar los productos más estables. En consecuencia, las diferentes reacciones de SEA se debieron realizar en los anillos aromáticos que contienen al grupo metilo en conjunto con el mayor número de sustituyentes bencílicos, guiando el proceso en forma preferente hacia moléculas con estructura dendrítica.⁸⁵



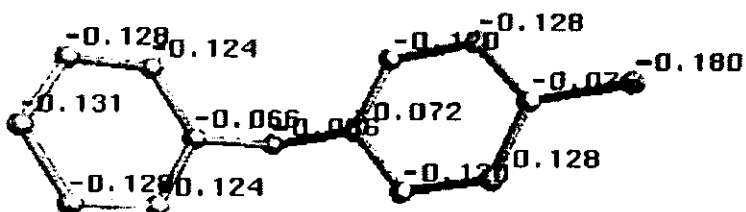
14-1



14-2

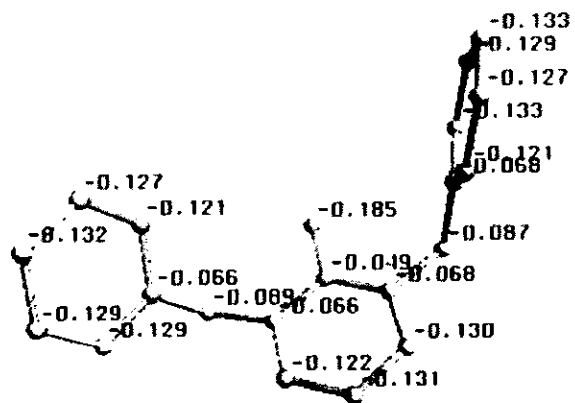


14-3

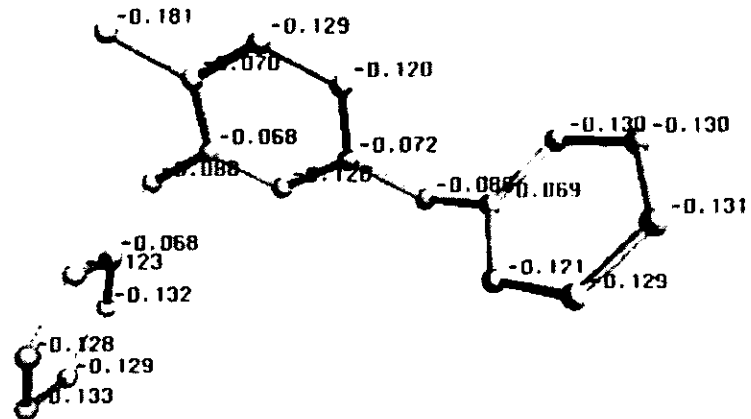


14-4

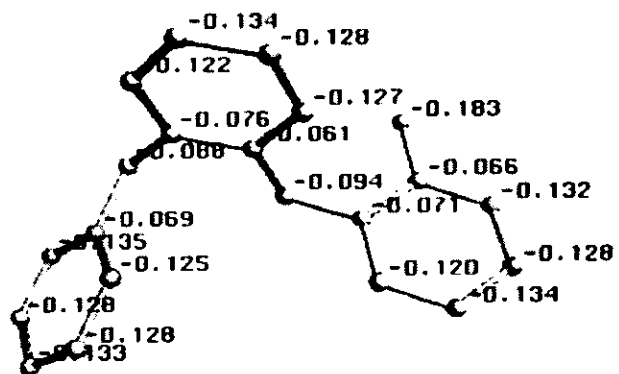
Figura 38. Estereoestructuras de energía mínima y/o cargas de Mulliken para: ion carbenio bencílico (14-1); tolueno (14-2); *orto*-benciltolueno (14-3); *para*-benciltolueno (14-4); 2,6-dibenciltolueno (15-1); 2, 4-dibenciltolueno (15-2); 2-bencil-(2-bencil)tolueno (15-3); 4-bencil-(2-bencil)tolueno (15-4).



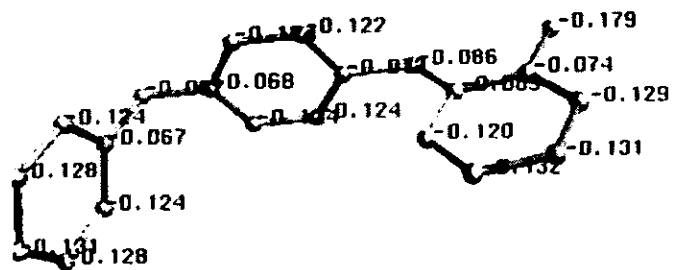
15-1



15-2

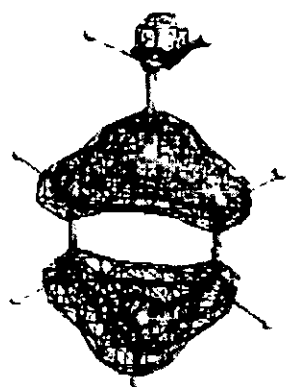


15-3

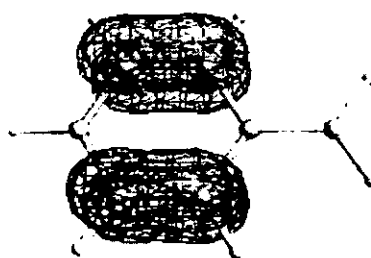


15-4

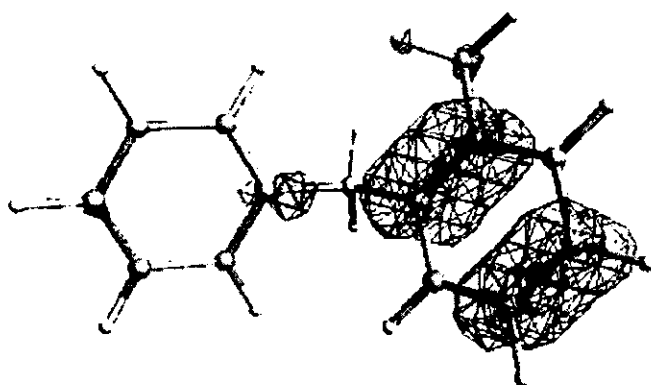
Figura 38. Continuación.



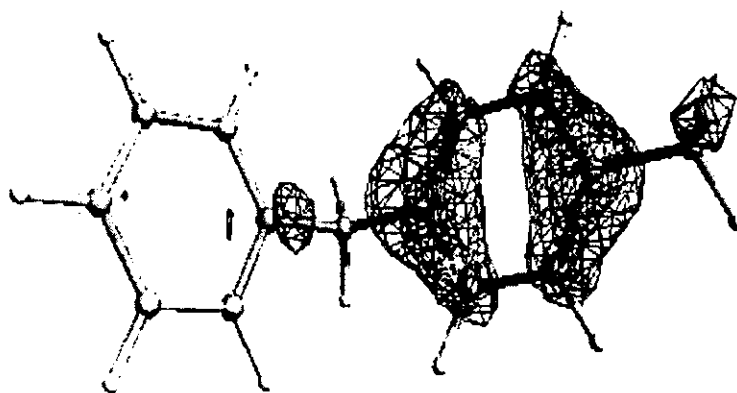
14-1



14-2

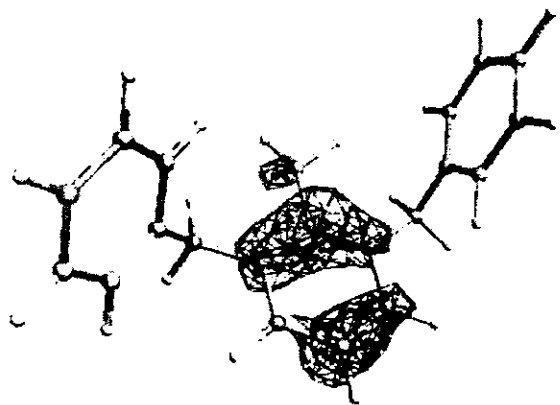


14-3

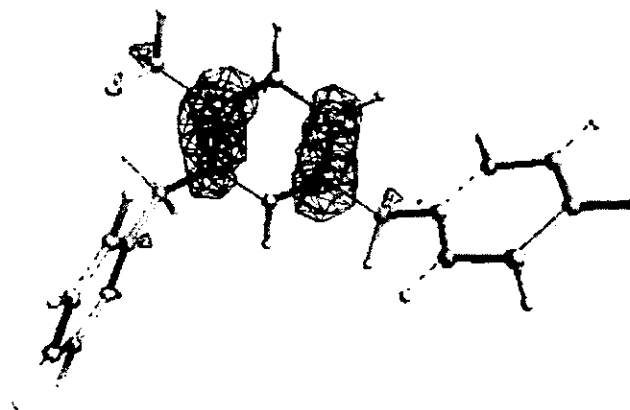


14-4

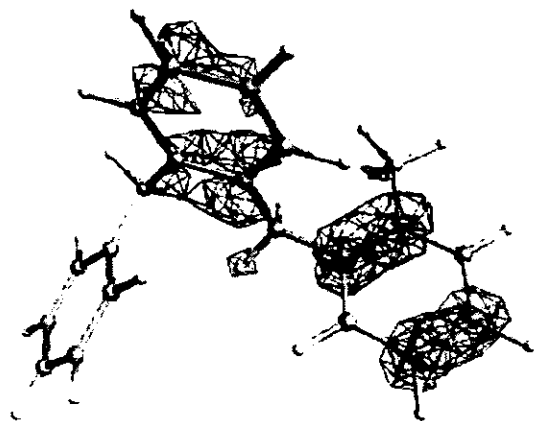
Figura 39. Distribuciones HOMO mayoritarias para: ion carbenio bencílico (14-1); tolueno (14-2); *orto*-benciltolueno (14-3); *para*-benciltolueno (14-4); 2,6-dibenciltolueno (15-1); 2,4-dibenciltolueno (15-2); 2-bencil-(2-bencil)tolueno (15-3); 4-bencil-(2-bencil)tolueno (15-4).



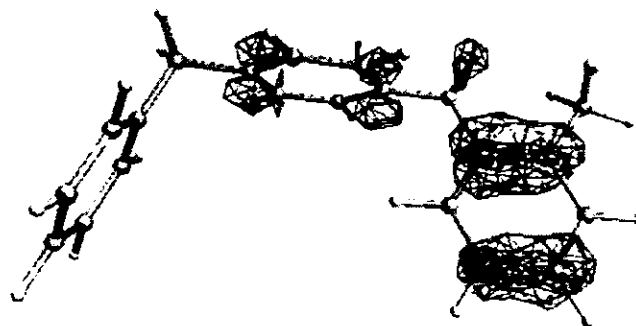
15-1



15-2

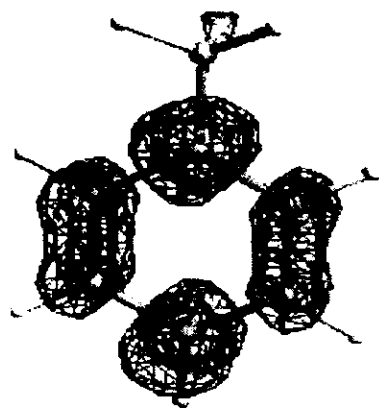


15-3

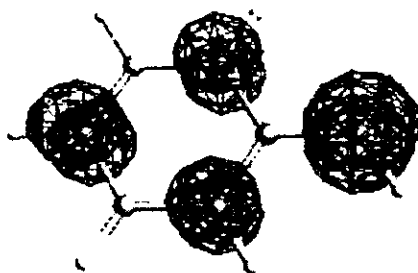


15-4

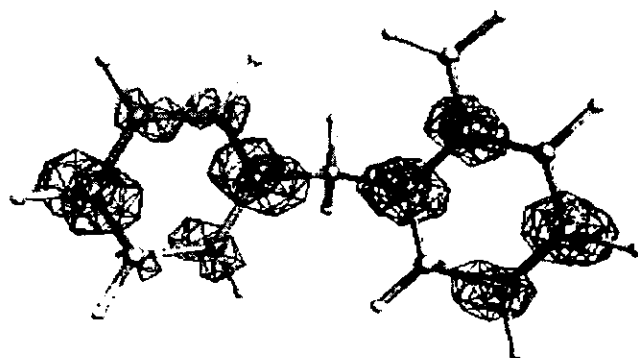
Figura 39. Continuación.



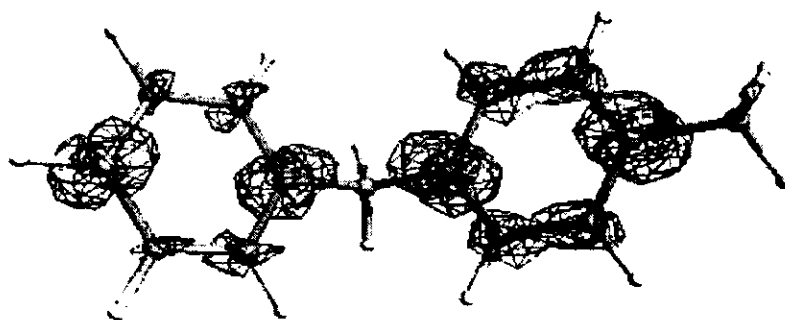
14-1



14-2

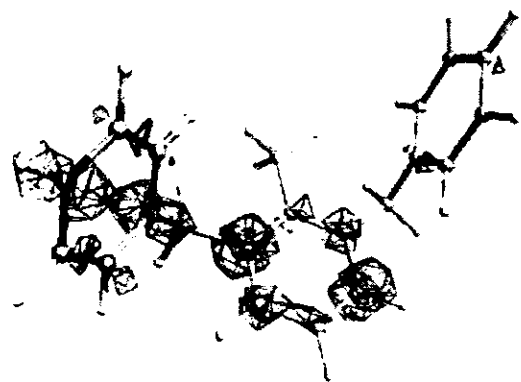


14-3

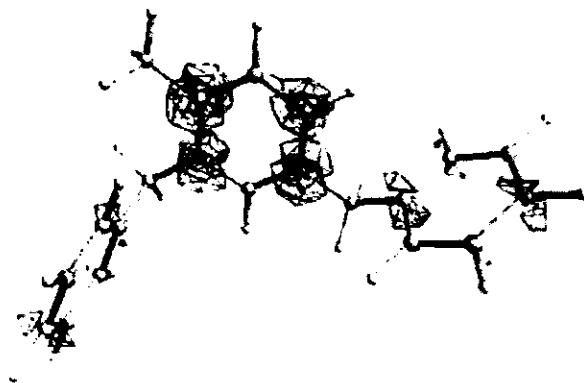


14-4

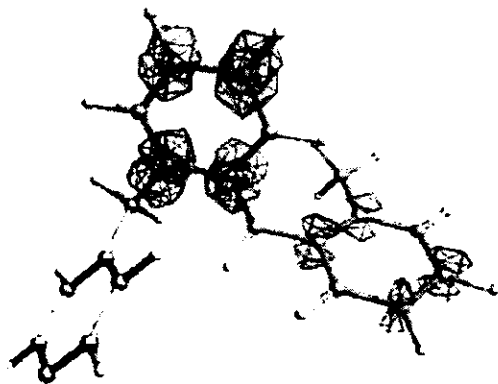
Figura 40. Distribuciones LUMO mayoritarias para: ion carbenio bencílico (14-1); tolueno (14-2); *orto*-benciltolueno (14-3); *para*-benciltolueno (14-4); 2,6-dibenciltolueno (15-1); 2,4-dibenciltolueno (15-2); 2-bencil-(2-bencil)tolueno (15-3); 4-bencil-(2-bencil)tolueno (15-4).



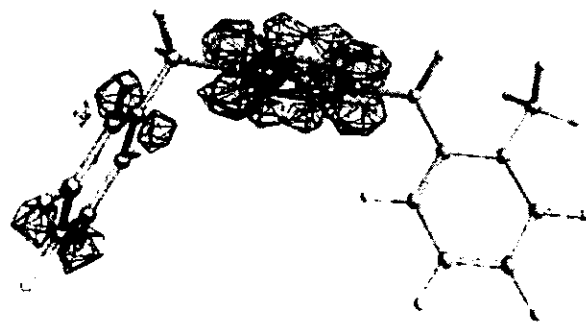
15-1



15-2



15-3



15-4

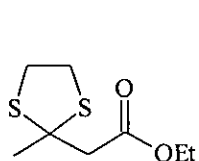
Figura 40. Continuación.

4. DITIOACETALES

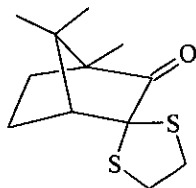
4.1. Obtención. Para concluir con la serie de objetivos propuestos en esta tesis y en consecuencia ratificar la capacidad catalítica del TAFF previamente demostrada mediante los estudios analíticos realizados a la arcilla en la primera parte del trabajo, fue que en esta etapa del mismo, se llevó a cabo una serie de reacciones en las cuales se empleó al Tonsil para promover la condensación entre múltiples substratos carbonílicos con diferentes mercaptanos. A raíz de lo anterior se generó una alternativa nueva para la formación de diferentes tipos de compuestos pertenecientes a la clase de los S.S-acetales.⁸⁶ En forma preliminar se trataron diversas cetonas con 1,2-etanditiol en presencia de la arcilla bentonítica como catalizador, obteniéndose satisfactoriamente los correspondientes 1,3-ditiolanos **27-32**, cuyos resultados fueron resumidos en la Tabla 20. Posteriormente, contando con el antecedente de que el TAFF resultó ser buen catalizador, en la formación de los 1,3-ditiaciclopentanos, surgió el interés por generalizar el método llevándose a cabo la formación de otros tipos de ditioacetales. De esta manera se obtuvo una serie de 1,3-ditianos, monosustituidos y disustituidos en posición dos (**33-43**), siendo los resultados correspondientes los indicados en la Tabla 21, estos productos también fueron obtenidos mediante la acción catalítica del TAFF, empleando como substratos a diferentes aldehídos y cetonas, pero en presencia de propan-1,3-ditiol como entidad nucleofílica, en condiciones de reflujo del disolvente; y de manera complementaria, al realizar experimentos con características análogas a las antes mencionadas, pero empleando bencilmercaptano y *n*-butanotiol como nucleófilos, se prepararon los ditioacetales acíclicos **44-47**.

Tabla 20. Ditiolanos obtenidos mediante catálisis heterogénea con TAFF como catalizador.

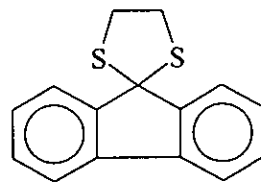
Compuesto	Rendimiento (%)	Punto de fusión (°C)	Tiempo (h)
27	75	125-127	4
28	80	198-200	5
29	90	210-212	2
30	99	aceite	3
31	60	130-131	5
32	90	aceite	2



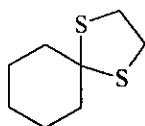
27



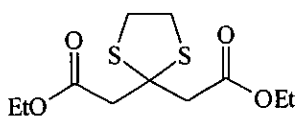
28



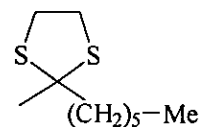
29



30



31

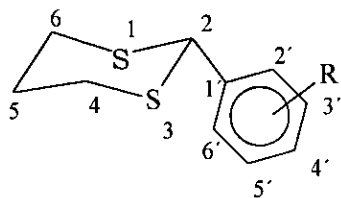


32

Tabla 21. Promoción con TAFF de 1,3-ditanos sustituidos en posición 2.

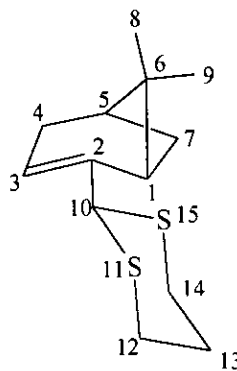
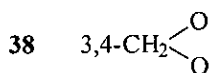
Compuesto	^a Rendimiento (%)	^b Pf o Peb. (°C)	Tiempo (h)
33	90	68-69 (70-71) ^d	3
34	95	81-82 (84-85) ^d	3
35	95	142-143 (144-145) ^d	3
36	90	122-124 (123-125) ^d	3
37	60	Aceite ^d	3
38	90	85-86 (84-86) ^d	3
39	60	Aceite ^c p. eb. 110 100 mmHg	3
40	95	50-51 ^c	5
41	90	Aceite ^c p. eb. 90 100 mm Hg.	5
42	90	Aceite (p. eb. 110 760 mm Hg) ^d	5
43	95	Aceite ^d	5

a) Producto aislado puro; b) sin corregir; c) producto nuevo; d) Lit. ⁸⁶⁻⁹⁸

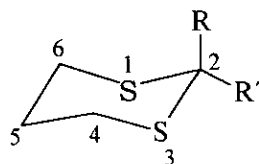


R

- 33 H
- 34 4-Cl
- 35 4-NO₂
- 36 2-NO₂
- 37 2-OMe

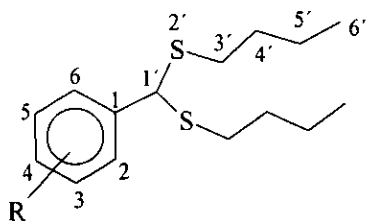


39



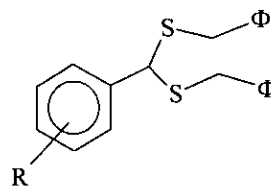
R **R'**

- 40 4-F ϕ Me
- 41 4-MeO ϕ Me
- 42 ϕ ϕ
- 43 Me Et



R

- 44 4-Cl
- 45



R

- 46 4-Cl
- 47

Aspectos particulares del método propuesto. En general, las reacciones procedieron con rendimientos buenos y en tiempos relativamente cortos, éstos resultados compiten con los correspondientes a otros procedimientos descritos con anterioridad,⁸⁷⁻⁹⁶ y que en páginas posteriores se discuten en forma particular. Desde el punto de vista técnico, el trabajo realizado fue muy simple, como lo demuestran las etapas realizadas para la obtención de los productos: un simple reflujo hasta concluir la reacción (*ccd*); eliminación del Tonsil por filtración empleando una cama de celita; un tratamiento sucesivo con NaOH 10 % y agua; secado de la fase orgánica para proceder finalmente a la eliminación del disolvente a presión reducida. En la mayoría de los casos se obtuvieron compuestos puros, como se confirmó por *ccd* y mediante los respectivos espectros de RMN y EM, sin embargo, con algunos de ellos fue necesario recurrir a una purificación por *cc*. Asimismo, esta nueva opción para obtener ditioacetales resultó en lo general cuantitativa, y muy adecuada a escala preparativa; resaltando también su conveniencia desde el punto de vista económico, dado el costo bajo de la arcilla (Tabla 1). Además, esta alternativa es recomendable en el sentido de su generalidad validada mediante el gran número de ejemplos presentados en conjunto con la diversidad de los mismos, asimismo porque resalta de manera importante el factor ecológico a favor del material empleado, esto último en comparación con los catalizadores utilizados en los métodos discutidos más adelante.

Adicionalmente, se hizo énfasis en el carácter catalítico del Tonsil, mediante una serie de experimentos realizados con la β -alcanforquinona como sustrato y 1,2-etanditiool como reactivo ya que por medio de ellos se demostró que el TAFF puede ser reciclado. Sin embargo, debe comentarse que se observó un envejecimiento del mismo después de emplearlo por tercera ocasión; lo anterior se suplementó con una serie de pruebas en las cuales no se manifestó reacción alguna debido a la ausencia de la arcilla u otro catalizador.

Como complemento es apropiado argumentar que desde el punto de vista mecanístico, la formación de los S.S-acetales debe estar promovida por el Tonsil Actisil FF mediante la interacción de sus sitios ácidos de Lewis y/o de Brönsted-Löwry con el grupo carbonilo de los sustratos, incrementándose de esta manera el carácter electrofílico de éste, y en

consecuencia, haciéndolo más reactivo al ataque nucleofílico del mercaptano en turno, tal y como se indica en el Esquema 15.



Esquema 15. Activación del carácter electrofílico del grupo carbonilo mediante los sitios ácidos de Lewis (**L**) y de Brønsted-Löwry (**BL**) del Tonsil Actisil FF.

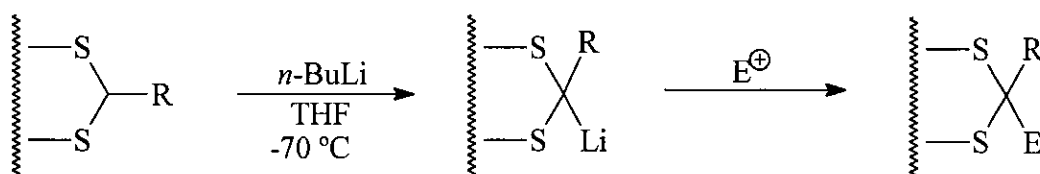
Análisis comparativo con otros métodos. En la Tabla 22 se presentan en forma condensada los procedimientos a los cuales se puede recurrir para llevar a cabo la preparación de una gama amplia de compuestos, pertenecientes a la clase de los S.S-acetales. Como puede observarse, hay diversidad de sustratos así como de reactivos y catalizadores.

Entre los diferentes métodos contemplados, los etiquetados como 1-4 están considerados como los más convencionales, los cuales a su vez tienen la siguiente serie de características comunes con respecto al aquí propuesto (11): los sustratos empleados son compuestos carbonílicos, y en algunos casos también O.O-acetales, aspecto que en conjunto con la diversidad de mercaptanos utilizados permiten validar estos procedimientos como generales, además en estos casos también se requiere de la presencia de un catalizador ácido de Lewis y/o de Brønsted-Löwry. En relación con los rendimientos de reacción, éstos compiten entre sí, no así en cuanto a los tiempos de reacción, particularmente al referirse a las opciones 1 y 2. Pero con respecto a la temperatura, los procedimientos 1-4 requieren de condiciones más suaves al compararlas con el caso que implica el empleo del TAFF. Vinculado con los métodos anteriormente comentados por lo que a la catálisis se refiere, es el caso 5, que presenta ciertas ventajas con respecto al procedimiento 11, en cuanto a los tiempos y las temperaturas de la reacción, sin omitir su generalidad de acuerdo a la diversidad de sustratos empleados, pero con el inconveniente de requerir ácido fórmico como catalizador y como medio de la reacción, es decir en exceso.

Tabla 22. Alternativas para obtener compuestos pertenecientes a la clase de los S.S-acetales.

Método	Substratos	Catalizador o reactivo	Medio	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Rendimiento (%)	Referencias
1	Aldehídos y cetonas	HCl _(g)	CHCl ₃ anh. C ₆ H ₆ anh.	1-15	TA	-----	87-88
2	Aldehídos y cetonas	HCl _(g) /ZnCl ₂ anh.	CHCl ₃ anh. C ₆ H ₆ anh.	1-15	TA	75-83	88-90
3	Aldehídos, cetonas y O.O-acetales	Ac PTS	CHCl ₃ anh. C ₆ H ₆ anh.	3	55-70	20-90	92
4	Aldehídos, cetonas y O.O-acetales	BF ₃ ·Et ₂ O	CHCl ₃ anh. THF anh.		TA	60-95	88-90
5	Aldehídos, cetonas y O.O-acetales	HCOOH	HCOOH	0.5-1.5	TA	-----	93
6	1,3-ditianos, 1,3-ditianos y S.S.-acetales acíclicos	<i>n</i> -BuLi	THF anh.	0.6-15	-20, -70	70-95	88-90
7	Ácidos carboxílicos	1,3,2-ditiaborinano/SnCl ₂ /Me ₂ S	THF	3.5-20	TA	59-90	94
8	Éteres	UF ₆	1,1,2-triclorotrifluoroetano (Freón 113), CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃	1-1.25	0	17-83	95
9	Aldehídos, cetonas y O.O-acetales	KSF	C ₇ H ₈	3-6	105	13-93	69
10	Diiodometano	$\Phi_2P \text{---} P\Phi_2 \text{---} Pt^{+2} Cl_2^-$	Me ₂ CO	24	46	66-73	96
11	Aldehídos y cetonas	TAFF	C ₇ H ₈	3	105	60-95	116, 154

Por otro lado, existe un grupo de métodos, 6-9, discutidos por separado debido a que no corresponden a procesos catalíticos, sino que implican la conversión de los substratos, diferentes a los involucrados en el caso 11, en una secuencia de dos o más pasos mediante el empleo de reactivos convencionales como el *n*-butillitio (6) y otros no convencionales como el 1,3,2-ditiaborinano (7), el hexafluoruro de uranio (8) y el complejo de fosfina platino II (9). En particular resalta el caso 6, el cual se distingue de la alternativa 11, primeramente porque los substratos son S,S-acetales y segundo porque éstos son transformados en dos etapas (Esquema 16) a múltiples opciones de ditioacetales substituidos en el carbono base de los dos heteroátomos dependiendo del electrófilo, esto último es una de las razones por las cuales este método es ampliamente utilizado.

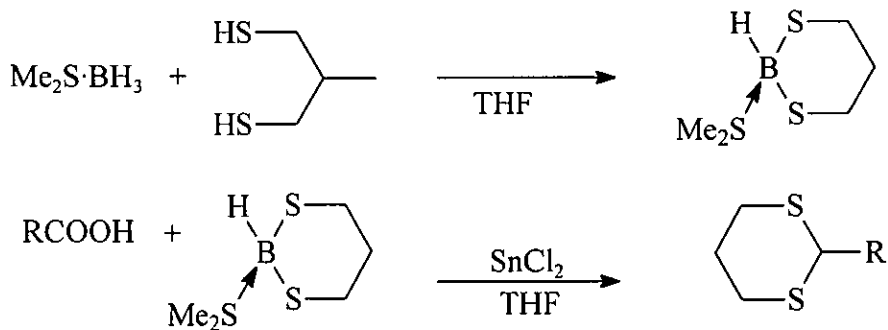


Esquema 16

Es adecuado mencionar que este proceso es recomendable utilizarlo con 1,3-ditianos, pero es inconveniente para 1,3-ditiolanos debido a que los derivados litiados de estos últimos suelen descomponerse con facilidad liberando etileno y ditiocarbonato de litio. Asimismo el método procede en lo general con rendimientos buenos, pero tiene como inconveniencia la diversidad de sus tiempos de reacción debido a que la etapa de litiación depende de factores estereoelectrónicos del substituyente en posición dos.

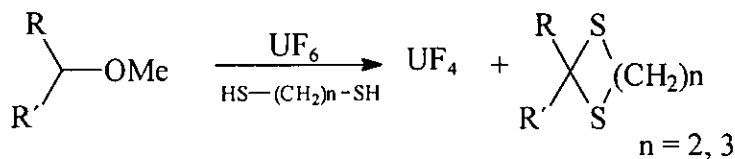
En relación al método 7, que a diferencia del 11 utiliza ácidos carboxílicos como substratos compite adecuadamente en rendimientos, sin embargo presenta inconveniencias importantes: el sistema 1,3,2-ditiaborinano/sulfuro de dimetilo requiere de una semana para su preparación además de condiciones especiales para almacenarse, los tiempos de transformación de los substratos suelen ser prolongados, aunado al hecho de que el proceso

se realiza en dos etapas (Esquema 17), pudiendo encontrarse en la segunda, la presencia de alcoholes derivados del ácido como subproductos.



Esquema 17

A su vez, el método 8, adolece de grandes desventajas con respecto al propuesto en este trabajo de tesis, tales como la poca accesibilidad tanto del reactivo, hexafluoruro de uranio, así como del disolvente empleado, lo limitado en cuanto a los substratos, metil y bencil éteres (Esquema 18), así como por los rendimientos bajos con que se obtienen los productos, sin omitir el hecho de que el número de ejemplos proporcionados limita su generalidad.



Esquema 18

Entre los procedimientos más recientemente propuestos para llevar a cabo la obtención de dithioacetals está el que emplea como reactivo a un compuesto de coordinación de fosfina platino II, éste se encuentra indicado como método 10 en la tabla. Al respecto las principales objeciones que lo hacen poco recomendable en comparación con el indicado como 11 es que los substratos y reactivos son muy limitados.

El último método (9) por comparar, es interesante debido al empleo de la montmorillonita **KSF** como catalizador, la cual pertenece a la misma clase de materiales de el **TAFF**. Como era de esperarse las condiciones de temperatura así como el tiempo y los rendimientos de reacción entre dos métodos (9 y 11) fueron similares. Sin embargo, es necesario hacer notar que existen ventajas muy importantes al emplear al Tonsil como especie catalítica. En primera instancia la relación de las cantidades empleadas de cada uno de los materiales de valor grande, **KSF/TAFF** = ca 7, lo cual corresponde a un factor que magnifica la diferencia de costos entre estos procedimientos, **KSF/TAFF** = 22.30/1.35 (USD/Kg). En segundo lugar, es importante mencionar que esta diferencia de cantidades es indicativa de que el Tonsil es un catalizador más activo, debido a que tiene un poder mayor de contacto con los substratos carbonílicos. Este argumento, se valida al comparar entre sí las propiedades superficiales de los dos catalizadores mostrados en la Tabla 11, en donde se observa que los valores del área superficial, volumen y diámetro de poro del Tonsil son mucho mayores, tal y como se indica a manera de resumen a continuación:

	S (m ² g ⁻¹)	Vp (cm ³ g ⁻¹)	Dp (Å)
KSF	9	0.0011	50
TAFF	198.7	0.032	77

Finalmente, se consideró necesario hacer énfasis, en dos de las ventajas principales que muestra el Tonsil con respecto a los catalizadores o reactivos empleados en los métodos con los cuales fue comparado; éstas, hacen del uso del Tonsil una opción muy recomendable. Por un lado, el costo muy bajo del Tonsil así como su accesibilidad; y sobresaliendo de manera especial, su bondad en lo concerniente a la problemática de la contaminación ambiental, debido a que el Tonsil es de origen natural y de nula toxicidad. Con respecto a esto último, resulta apropiado comentar el interés de muchos químicos por desarrollar lo que en la actualidad se conoce como *química verde*.

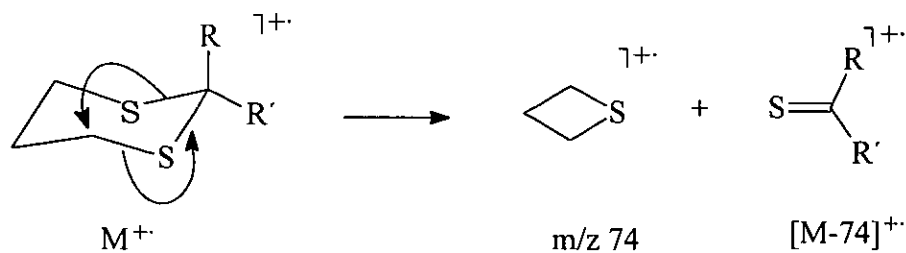
4.2. Identificación o caracterización de 1,3-ditianos. La identificación de los ditiaclohexanos conocidos⁸⁶⁻⁹⁸ y la caracterización de los asignados como nuevos (39, 40 y 41), previa consulta en la literatura, se realizaron mediante: métodos físicos; espectroscópicos, particularmente espectrometría de masas (IE, AR, CID), resonancia magnética nuclear (¹H, ¹³C, APT, DEPT, HETCOR, NOE); y el método semiempírico AM1. La discusión de los resultados, se realizó analizando primeramente los aspectos generales que permitieron corroborar la naturaleza ditioacetálica de los productos, y posteriormente se procedió al análisis y discusión en forma más amplia de los aspectos particulares de las tres moléculas propuestas como nuevas. Es conveniente mencionar que se consideró apropiado enfatizar en la discusión correspondiente de los 1,3-ditianos, debido a la mayor importancia que estos presentan con respecto a los otros tipos de S,S-acetales: esto es, además de su empleo en la química de los grupos protectores, sobresale su aplicación en procesos *umpolung* así como por lo interesante de su aspecto conformacional.

Aspectos generales. En primera instancia, se obtuvieron los espectros de masas de los productos, por impacto electrónico. Una vez asignados los iones moleculares, se validaron los pesos moleculares respectivos mediante alta resolución, y como consecuencia se determinó su composición elemental. Prácticamente, todos los compuestos presentaron fragmentos comunes, que fueron atribuidos a la naturaleza heterocíclica de las especies orgánicas en estudio: [M-33]⁺, [M-43]⁺, [M-65]⁺, [M-74]⁺, [M-75]⁺ y m/z 74. En particular el ion [M-74]⁺ fue asignado al radical catiónico de un tiocarbonilo, considerado como uno de los más importantes para comprobar el esqueleto base de los ditianos. Este, estuvo presente en todos los espectros analizados, además de que, siempre le correspondió una ponderable abundancia relativa, llegando a ser en muchos casos el pico base. Otra razón de su importancia, es la vinculación que tiene con el ion m/z 74, de acuerdo a la trayectoria de fragmentación representada en el Esquema 19 propuesta por Bowie y White,⁹⁸ y que fue validada con los datos obtenidos en este trabajo de CID-iones entrelazados Figura 41 y los correspondientes de alta resolución para [M-74-H]⁺: m/z 165.7963 (C₇H₄O₂NS).

La estructura básica de los ditianos, se confirmó mediante los resultados generados por RMN ^1H y por correlación con los datos publicados ⁹⁹ para este sistema. Así, después de analizar los espectros de los productos monosustituídos, se determinaron tanto los patrones como algunas de las constantes de acoplamiento de los núcleos de hidrógeno involucrados en el heterociclo, los cuales se agruparon de la siguiente manera: dtt 1.83-1.9 H_a -5; dtt 1.83-2.22 H_e -5, ddd 2.85-2.96 H_e -4, 6, dtt 2.92-3.15 H_a -4,6, s 4.6-5.91 H-2 / $J_{4a, 4e} \simeq J_{5a, 5e} = 13$ -14 Hz; $J_{4a, 5^a} = 12$ -10 Hz; $J_{4a, 5e} \simeq J_{4e, 5^a} = 2.6$ -3.4; $J_{4e, 5e} = 4$ -6 Hz.

Respecto a las estructuras anancoméricas de las entidades monosustituídas, éstas fueron propuestas con base en tres argumentos que en conjunto fortalecieron la asignación en posición axial de H-2. Por un lado, algunos informes en la literatura¹⁰⁰ así lo establecen. Sin embargo, para validar este aspecto se realizó primeramente un experimento NOE-directo (Figura 42) con **36**, una molécula que contiene en su estructura un grupo fuertemente electrotractor, para la cual se consideró la posibilidad de la presencia de efecto anomérico. El protón que se irradió fue H-2, observándose un incremento del 2.78 % en la abundancia de la señal correspondiente a H_a -4, 6 sin embargo, la interacción H-2-|||H- H_a -4,6 se evidenció mediante el NOE-diferencial indicado en la Figura 43. En consecuencia, H-2 se encuentra en posición axial, resultado que confirma la ausencia de efecto anomérico en las condiciones de trabajo (25 °C).

Complementariamente, a cada molécula, **33-39**, se le determinó su conformación de energía mínima empleando el método semiempírico AM1, obteniéndose las estereoestructuras mostradas en el Esquema 20, las cuales correlacionaron adecuadamente con los argumentos antes mencionados. Sin embargo, en los espectros correspondientes a las moléculas disustituídas, **40-43**, tanto los acoplamientos como los desplazamientos químicos se vieron modificados con respecto a los análogos monosustituídos, específicamente las señales correspondientes para H_a -4, 6 y H_e -5 que se agruparon con H_e -4, 6 y H_a -5 respectivamente, aspecto atribuido a un equilibrio dinámico.¹⁰¹



Esquema 19

[Mass Spectrum]
 Date : 03-Sep-98 00:47
 Sample: nitro
 Note : -
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 Spectrum Type : Product (m/z 241.00, 1st FFR, FC: 0.20kV)
 RT : 0.37 min Scan# : (2,7) Temp : 55.8 deg.C
 BP : m/z 241.0791 Int. : 38.98
 Output m/z range : 27.7835 to 242.1355 Cut Level : 0.00 x

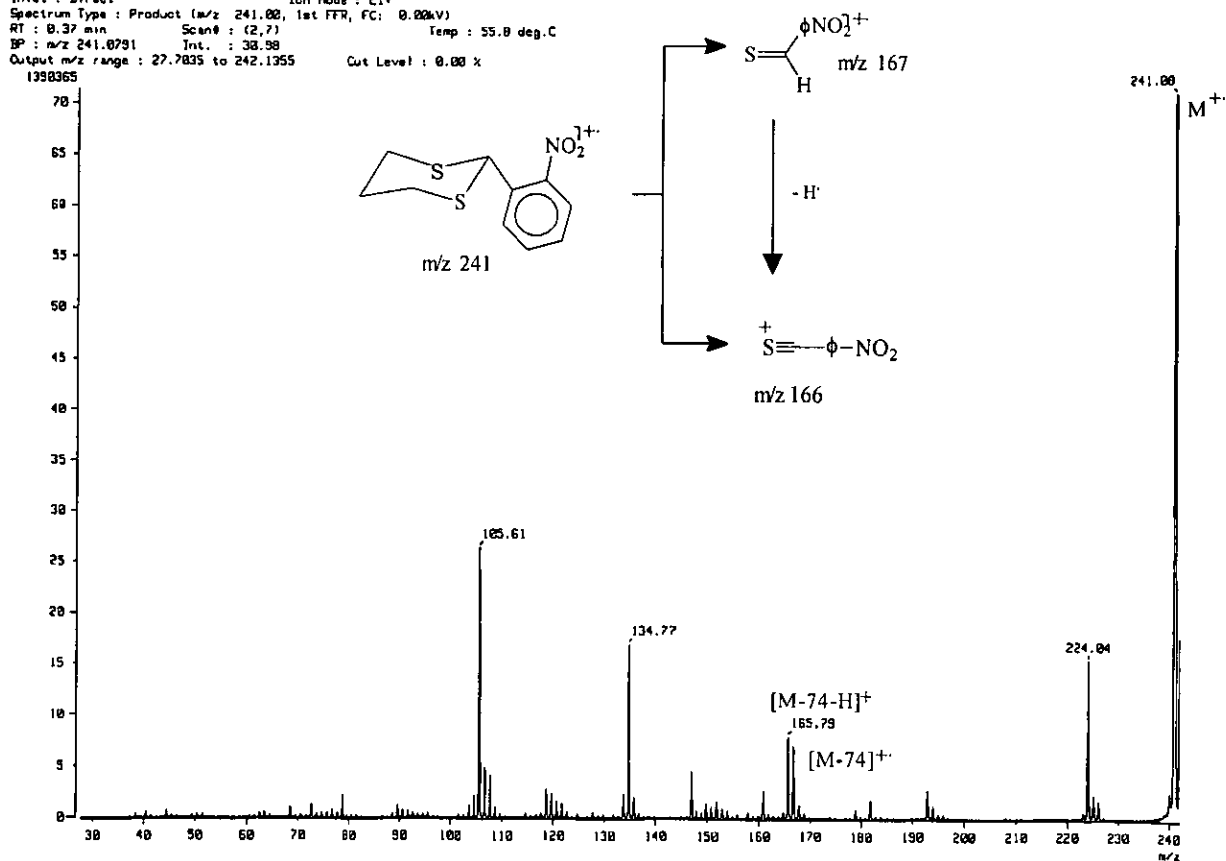


Figura 41. Espectro de masas obtenido por CID-iones entrelazados para el ion molecular del ditiono 36.

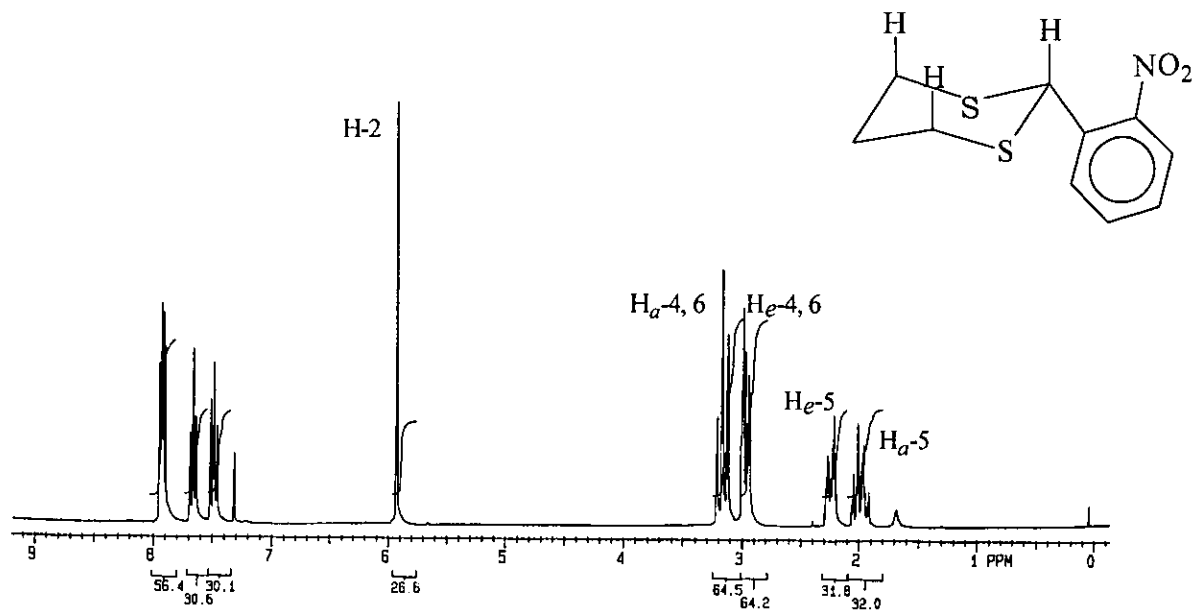


Figura 42. Espectro de RMN ¹H del 1,3-ditiano del *o*-nitrobenzalhído

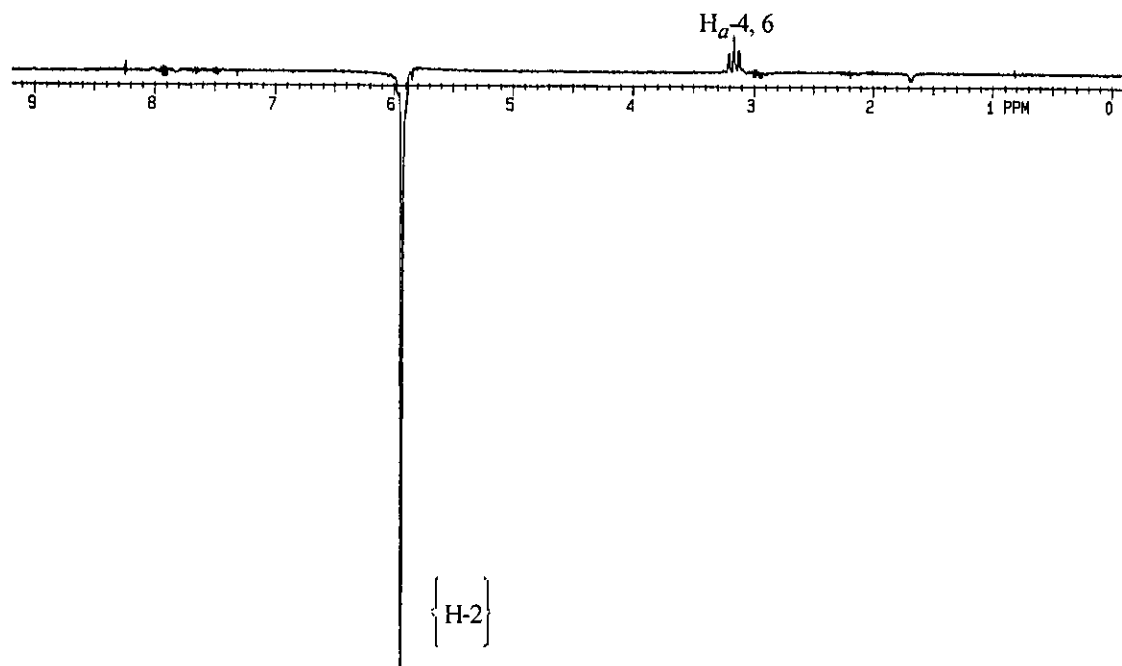
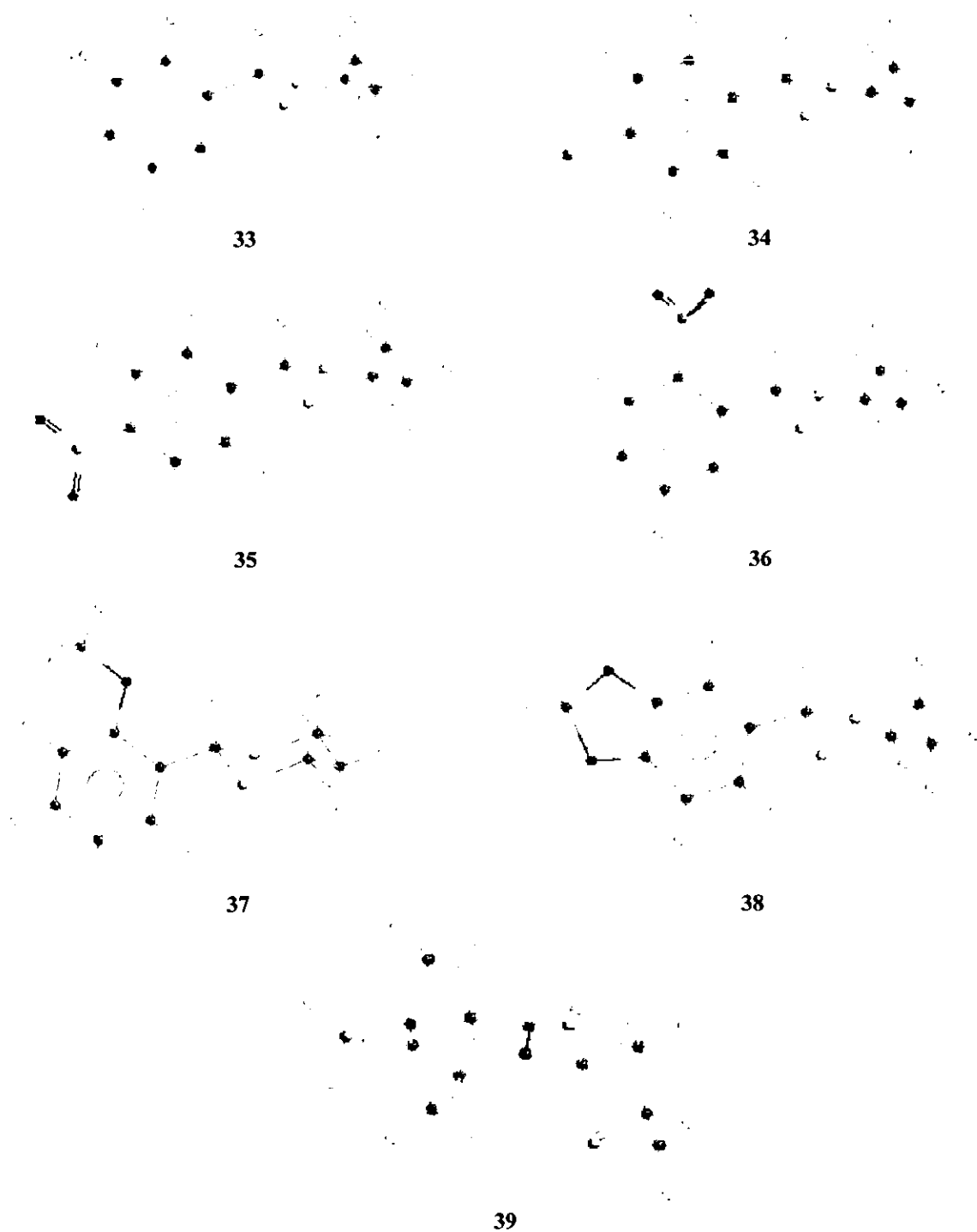
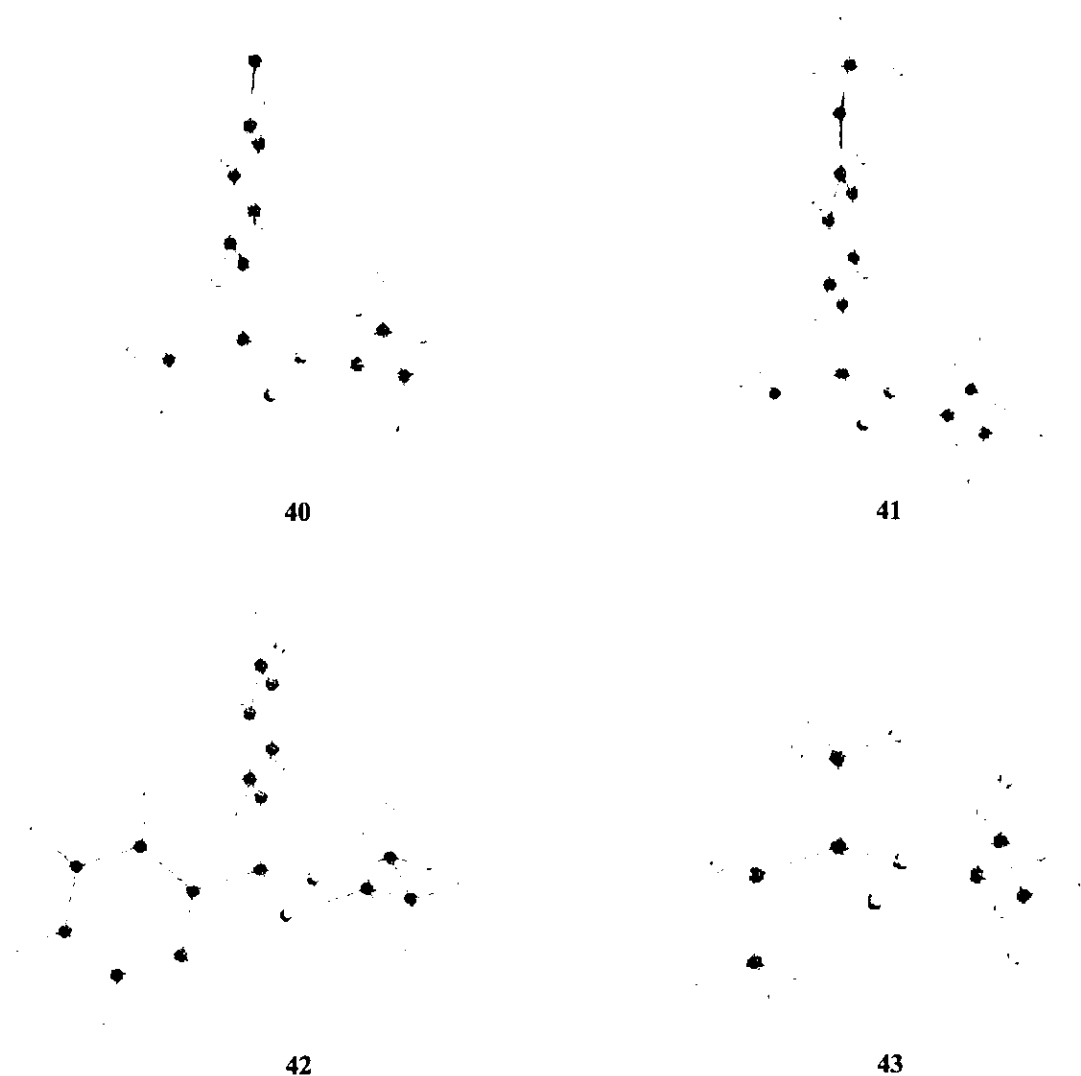


Figura 43. Experimento NOE-diferencial, para H-2 del 1,3-ditiano del *o*-nitrobenzalhído



Esquema 20. Estereoestructuras de ditanos monosustituidos determinadas por AM1.



Esquema 21. Estereoestructuras de ditianos disustituidos.

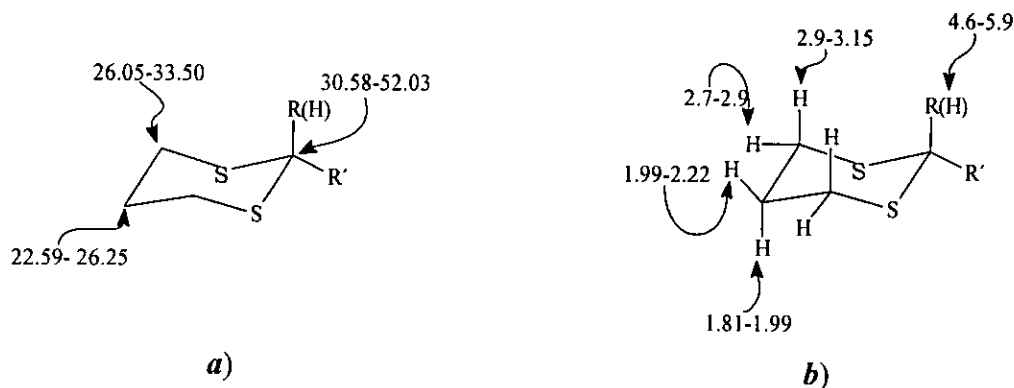
El empleo de cálculos teóricos para **40-43**, dio origen a las estereoestructuras mostradas en el Esquema 21, estas estuvieron de acuerdo con los resultados publicados para el 1-fenil-1-metilciclohexano.¹⁰²⁻¹⁰⁶ Asimismo, al comparar los valores respectivos de energía mínima de conformación entre cada uno de los dos estereoisómeros en equilibrio, Tabla 23, se obtuvieron diferencias mínimas entre ellas; en consecuencia fue posible validar la propuesta generada al analizar los respectivos datos de RMN ¹H.

Tabla 23. Datos para conformación de energía mínima para los ditianos **40-43** calculados por AM1.

Ditiano	Me axial (Kcal/mol)	Me ecuatorial (Kcal/mol)	ΔE_{me} (Kcal/mol)
40	18.914	18.062	0.852
41	20.826	20.173	0.653
42	*	*	*
43	11.090	8.944	2.146

* Conformeros equivalentes del 2,2-difenil-1,3-ditiano

Asimismo, se confirmó la presencia del sistema característico de los heterociclos **33-43**, a raíz de los datos proporcionados por los espectros desacoplados de RMN ^{13}C y en algunos casos en conjunto con experimentos de APT, DEPT y HETCOR. A manera de resumen, en el Esquema 22 fueron agrupados para mayor objetividad los intervalos correspondientes a los desplazamientos químicos de cada carbono (*a*) en la estructura base de los 1,3-ditianos, los cuales estuvieron de acuerdo con los ejemplos de la literatura,¹⁰⁷ asimismo se incluyeron de manera complementaria los respectivos datos para los núcleos de hidrógeno (*b*).



Esquema 22. Intervalos, en ppm, de los desplazamientos químicos en RMN de ^1H y ^{13}C para el sistema de 1,3-ditiano.

Aspectos particulares. La parte complementaria para la caracterización de los compuestos nuevos se llevó a cabo considerando dos grupos, estos en función de la naturaleza de los sustituyentes. Por un lado, las dos moléculas disustituidas **41** y **42** y por otro, el 1,3-ditiano del mirtrenal. En relación a los arilmetil-1,3-ditianos, primeramente se analizaron los

datos de espectrometría de masas, de alta resolución y por ende de composición elemental (Figura 44), que como ya se indicó con anterioridad, fueron consistentes con las moléculas indicadas. La presencia de estos compuestos se confirmó mediante los picos presentes en los espectros de masas respectivos, ya que con ellos se propuso un patrón de fragmentación (Esquema 23) común, el cual se comprobó con la información proporcionada en el trabajo de Bowi (*vide supra*) en conjunto con un experimento de CID-iones entrelazados demostrándose de esta manera el origen del pico $[M-74]^+$.

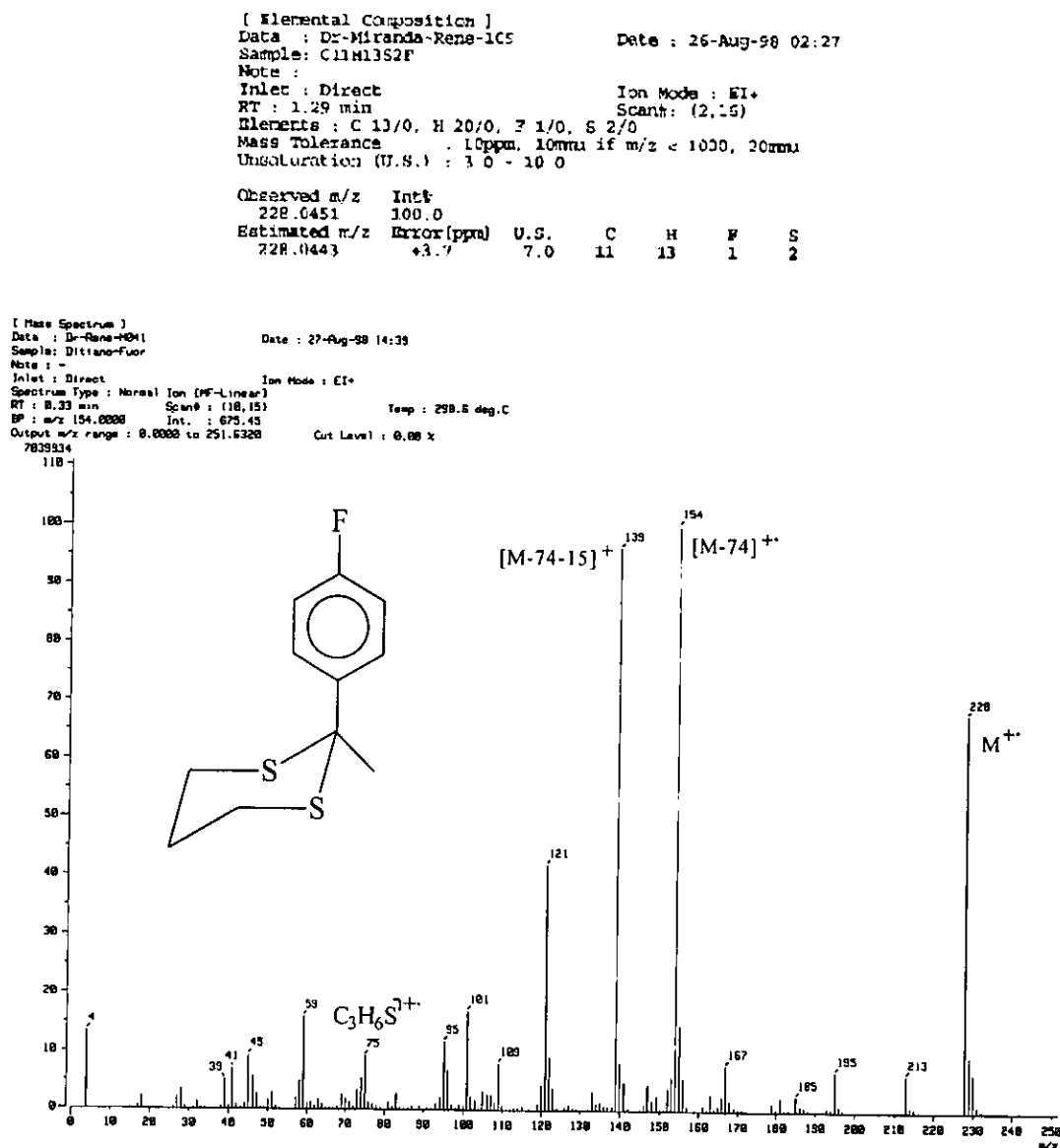
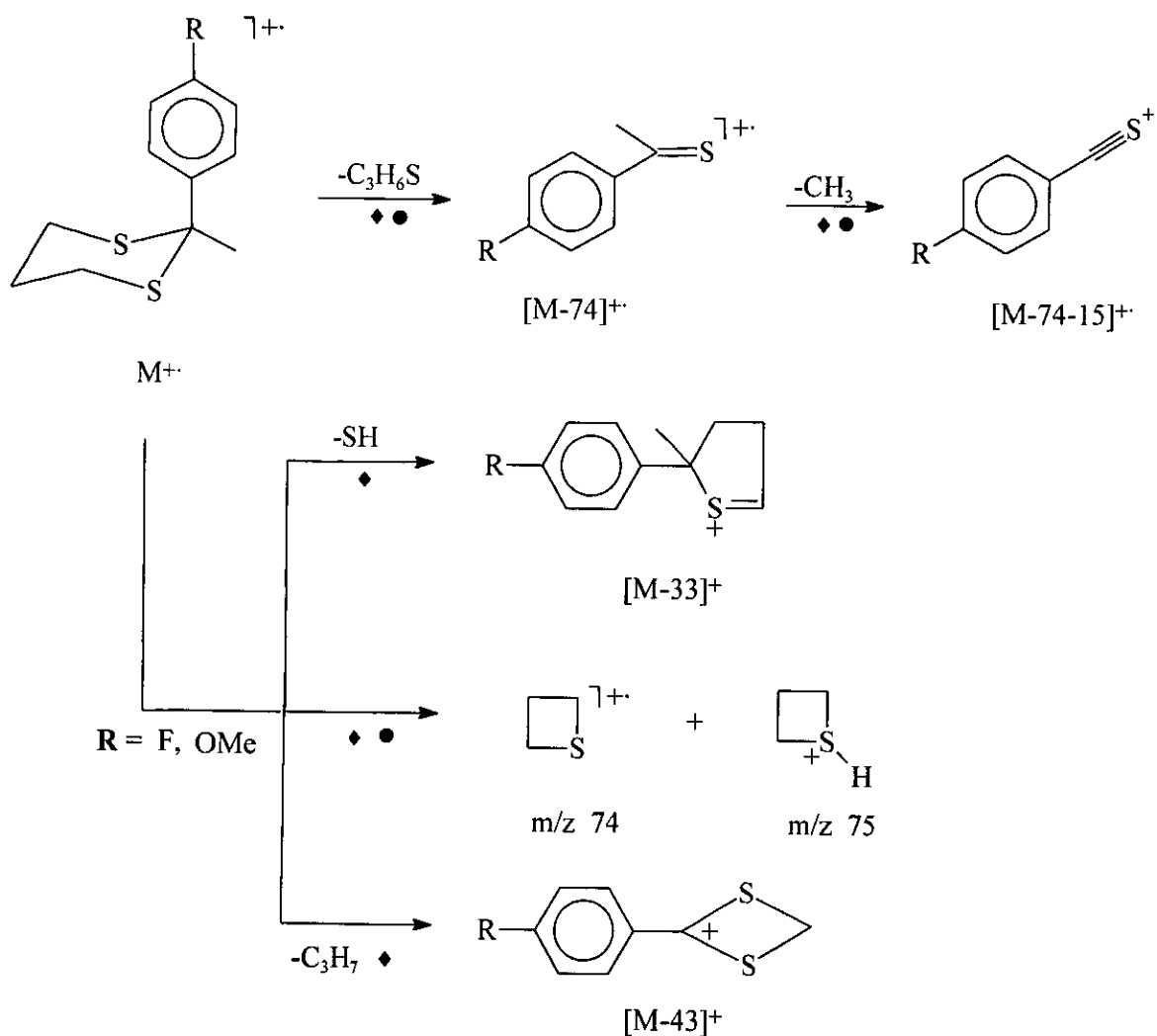


Figura 44. Espectro de masas obtenido por impacto electrónico, y datos de alta resolución del 1,3-ditiano 40.



Esquema 23. Patrón de fragmentación propuesto para los ditianos **41** y **42**; trayectorias validadas con datos de la literatura (\blacklozenge) y de (\bullet) CID-iones entrelazados.

Las estructuras se confirmaron mediante los datos de RMN 1H y RMN ^{13}C , vg Figuras 45 y 46. En los espectros de hidrógeno, además de las señales características del esqueleto del 1,3-ditiano, discutidas con anterioridad, se presentaron las correspondientes a los sistemas AA'BB' de los anillos aromáticos. Asimismo, en ambos espectros, se contempló una señal simple en 1.76 ppm cuya integración permitió la asignación del metilo en la posición dos del heterociclo, así como otra señal simple en 3.75 ppm correspondiente al metoxilo de **41**.

Por otro lado, al analizar los espectros de RMN ^{13}C se confirmaron las estructuras propuestas, ya que como era de esperarse, estuvieron presentes las señales a campo alto pertenecientes a los carbonos 4-6 del sistema de ditiano, en conjunto con las señales de C-2 en 53 ppm. De manera complementaria se observaron en la región de aromáticos las señales de los carbonos respectivos en **40** y **41**, además las de los metilos substituidos en C-2, 27.88 y 32.79 ppm. También es necesario comentar que los acoplamientos del núcleo de flúor en **40** con los átomos de carbono del anillo aromático se detectaron en 115.14, 129.65 y 161.17 ppm correspondiéndoles las siguientes constantes de acoplamiento, 20.8, 7.7 y 248.8 Hz, respectivamente, las cuales fueron asignadas a C-2', 6'; C-3', 5'; y C-4'.

Respecto al ditiano del mirtenal, su caracterización se realizó interpretando primeramente los datos presentes en la Figura 47. El peso molecular de 240.1002 uma, determinado a alta resolución, fue apropiado para la composición elemental esperada ($\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{S}_2$). Asimismo, con los picos presentes en el espectro de masas, se propuso la serie de iones representados en el Esquema 24, éstos validan la estructura sugerida para **39**, ya que correlacionan adecuadamente con lo informado en la literatura (*vide supra*) para análogos de la molécula estudiada.

Para confirmar la estructura del ditiano **39**, se analizaron los resultados de tres experimentos diferentes de la espectroscopia de resonancia magnética nuclear. En relación al espectro de RMN ^1H (Figura 48), se asignaron en forma directa, las señales siguientes: en 5.71 ppm una señal múltiple, correspondiente al protón vinílico; en 4.62 ppm se presentó la señal simple del hidrógeno base de los dos átomos de azufre; asimismo se detectaron las señales de los metilos (Me-9 y Me-8) en 1.32 y 0.89 ppm respectivamente; además en 1.20 ppm se observó una señal doble para H_α -7, determinándosele una constante de acoplamiento grande (10 Hz) debido al acoplamiento geminal con H_β -7.

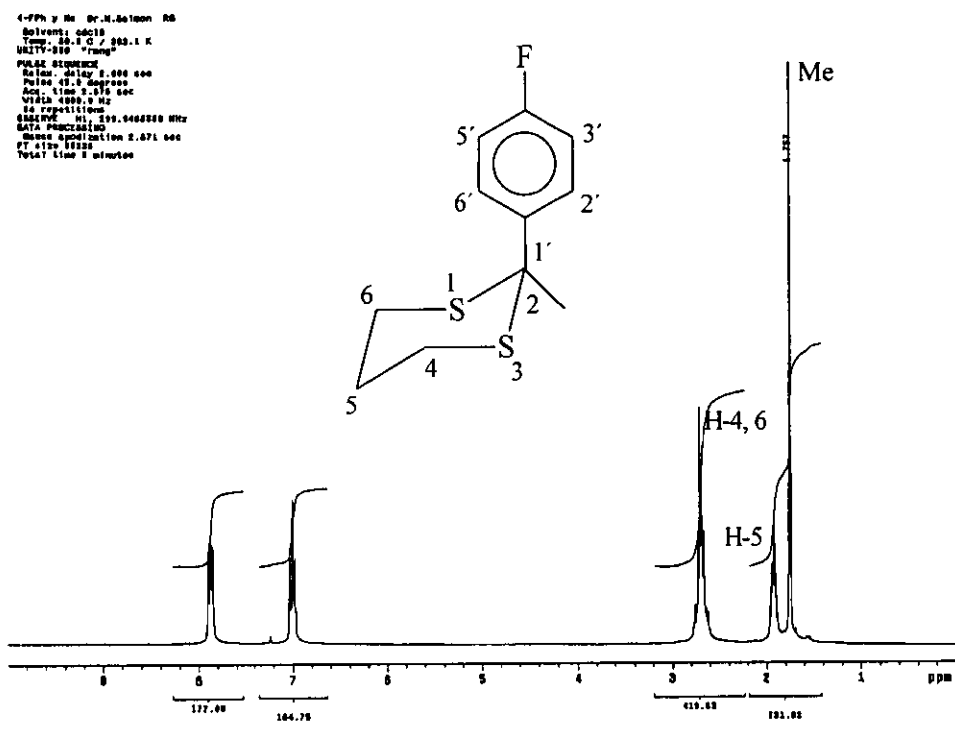


Figura 45. Espectro de RMN ¹H obtenido a 300 MHz (CDCl₃/TMS) del 1,3-ditiano 40.

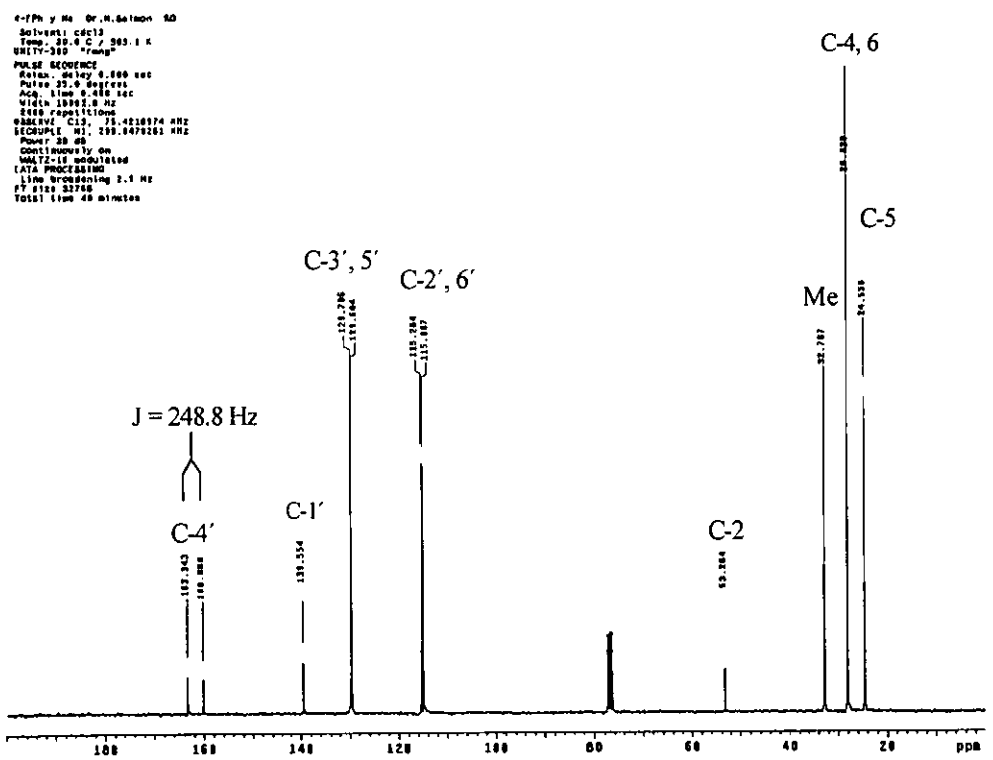


Figura 46. Espectro de RMN ¹³C obtenido a 75 MHz en CDCl₃/TMS del 1,3-ditiano 40.

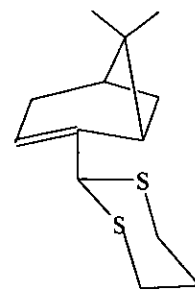
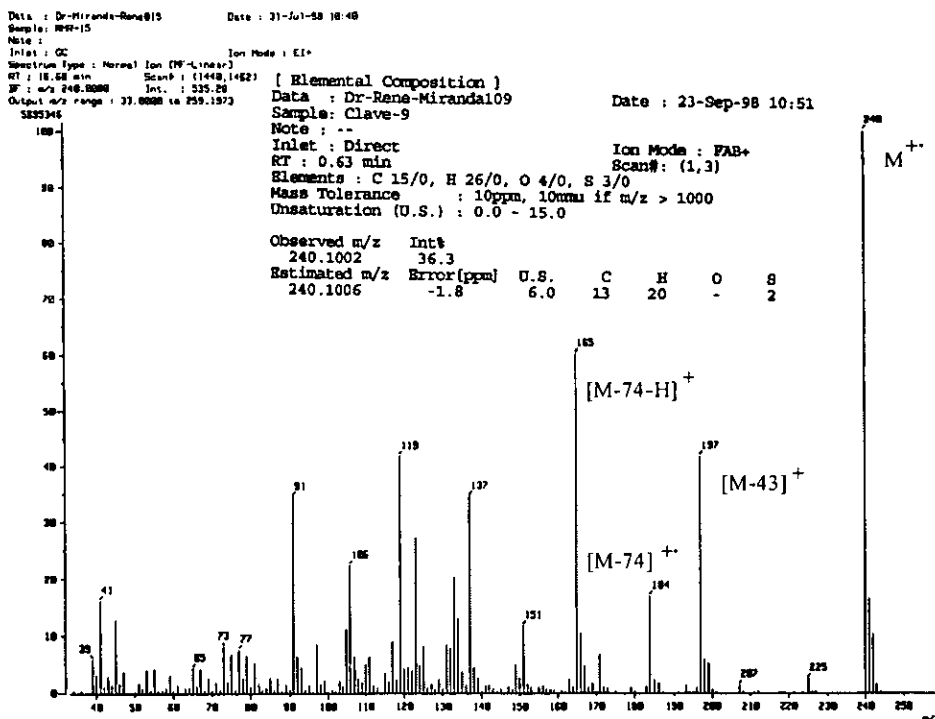
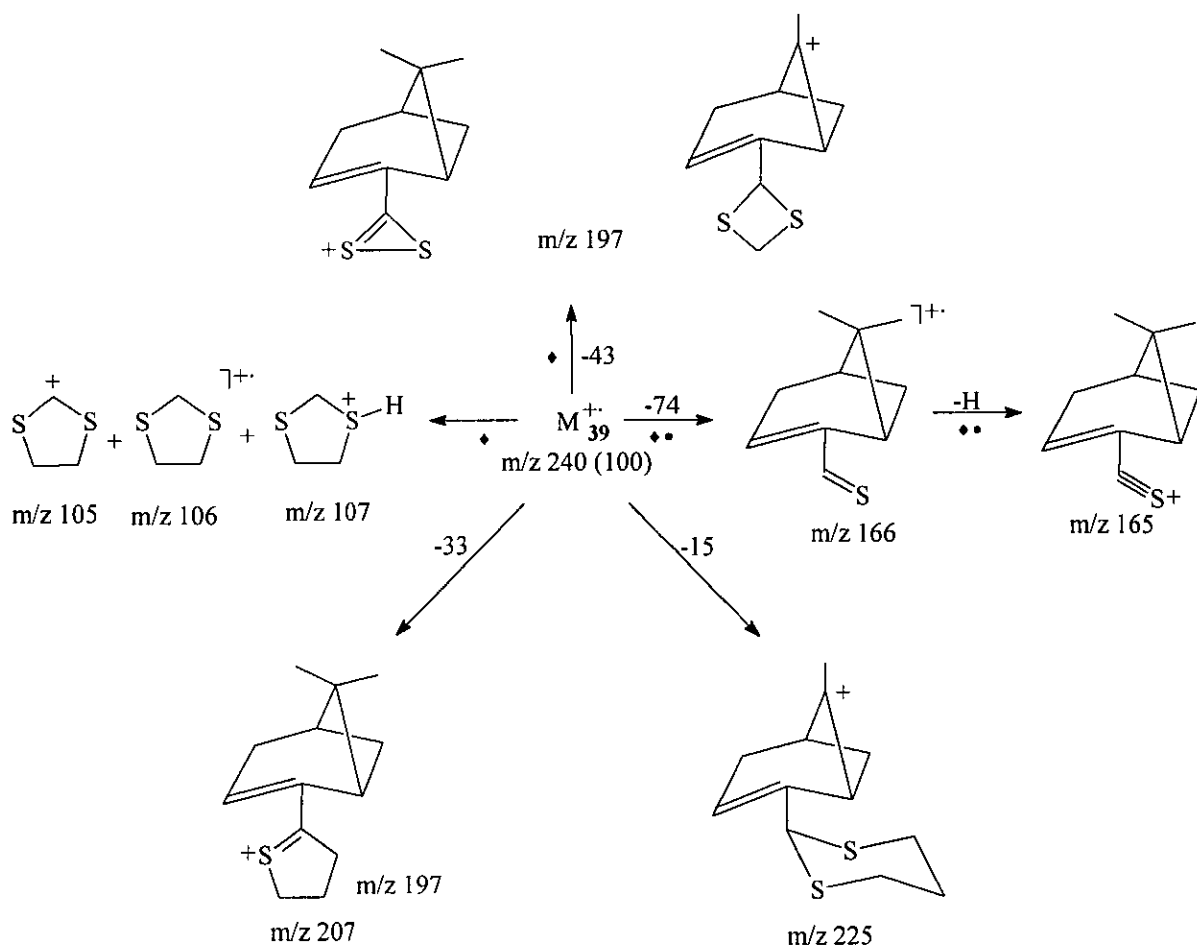


Figura 47. Espectro de masas obtenido por impacto electrónico, y datos de alta resolución para el 1,3-ditiano del (+)-mirtenal.

Sin embargo, para proponer la asignación de las señales múltiples, correspondientes a los núcleos de hidrógeno restantes, se recurrió al apoyo proporcionado por un experimento HETCOR, estas fueron las siguientes: en 2.92 ppm, con integración de 4 hidrógenos, los metilenos en posiciones 12 y 14; un grupo de señales centradas en 2.35 y 2.11 ppm que integraron para tres y dos protones, que respectivamente se asignaron a H-1, H-5, H-7_e, y el metileno en 13; y por último, la señal centrada en 1.84 ppm, cuya integración correspondió a dos hidrógenos, pertenecientes al metileno en posición cuatro. En forma complementaria, mediante el experimento APT (Figura 49) en conjunto con el de HETCOR (Figura 50), mencionado anteriormente, se concluyó la confirmación de la estructura de **39** al asignarse apropiadamente las señales pertenecientes a los núcleos de carbono.

Respecto al esqueleto base del ditiano, las asignaciones consistentes con los otros ditianos fueron las siguientes: el metino C-10 en 52.03 ppm, y los metilenos C-12, 14 y C-13 en 30.62 y 25.81 ppm.

Finalmente, a los átomos de carbono del residuo del mirtenal les correspondió la siguiente asignación: carbono cuaternario C-2, 144.72 ppm; metino vinílico C-3, 121.05 ppm; metino cabeza de puente C-5, 40.31 ppm; metileno alílico C-4, 37.95 ppm; carbono cuaternario C-6, 31.61 ppm; metileno C-7 31.59 ppm; y los metilos Me-9 y Me-8 en 25.81 y 21.30 ppm respectivamente.



Esquema 24. Patrón de fragmentación propuesto para **39**; trayectorias validadas por (\bullet) CID-iones entrelazados y por correlación con lo informado en la (\blacklozenge) literatura.

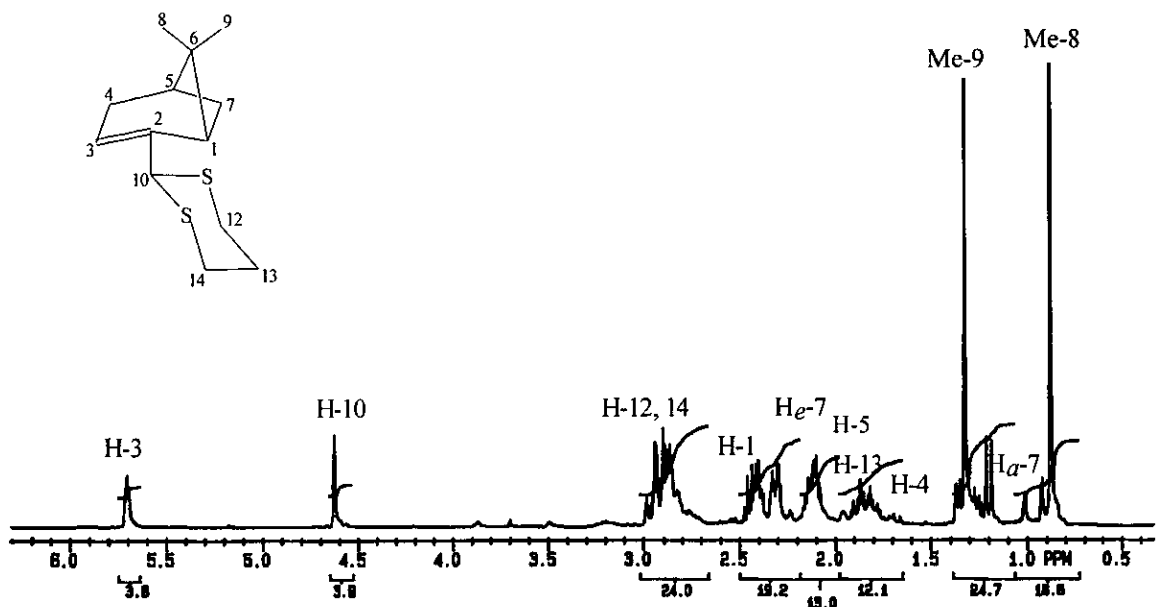


Figura 48. Espectro de RMN H^1 obtenido a 300 MHz ($CDCl_3/TMS$) para el 1,3-ditiano del (+)-mirtenal.

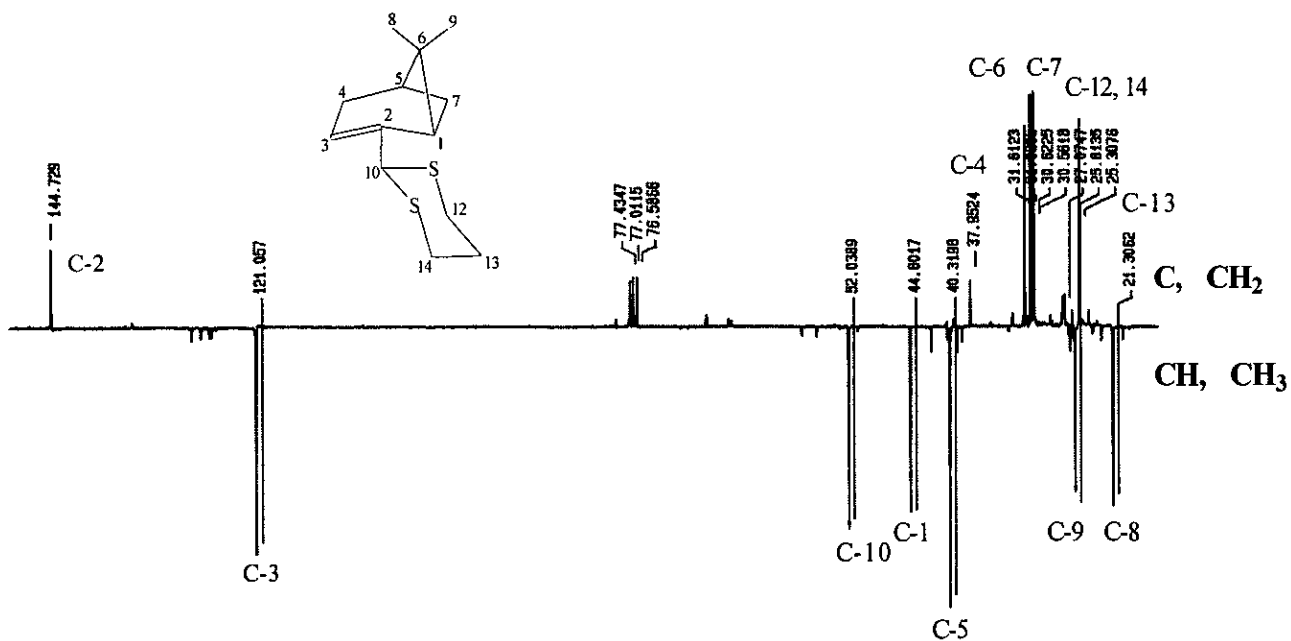
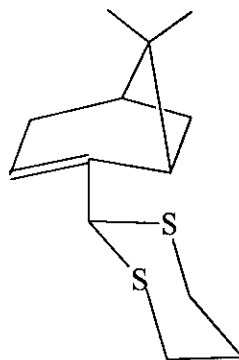
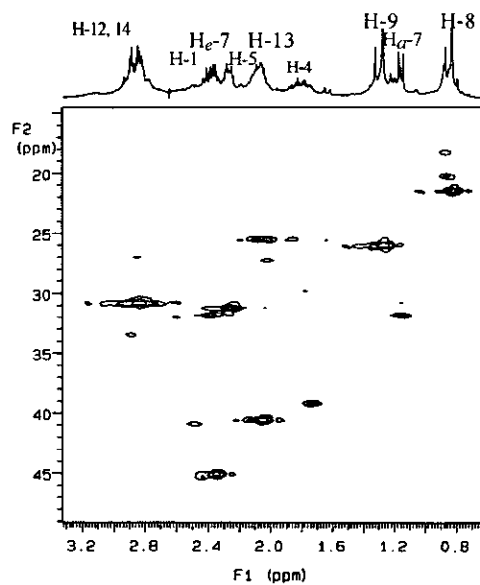
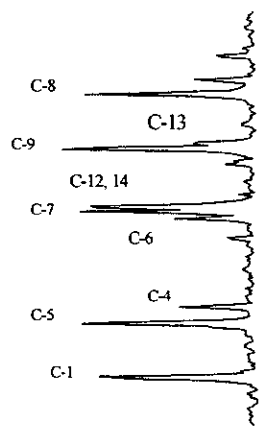


Figura 49. Experimento APT para el 1,3-ditiano del (+)-mirtenal.

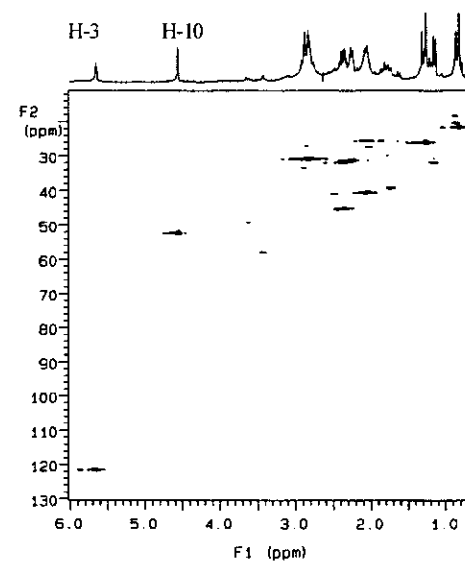
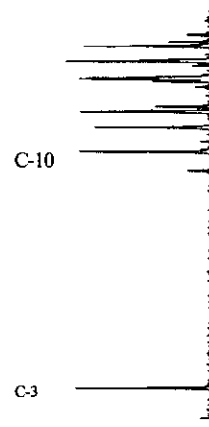


claves9 Dr. R. Miranda RG
Solvent: dmsd
Temp. 30.0 C / 303.1 K



a)

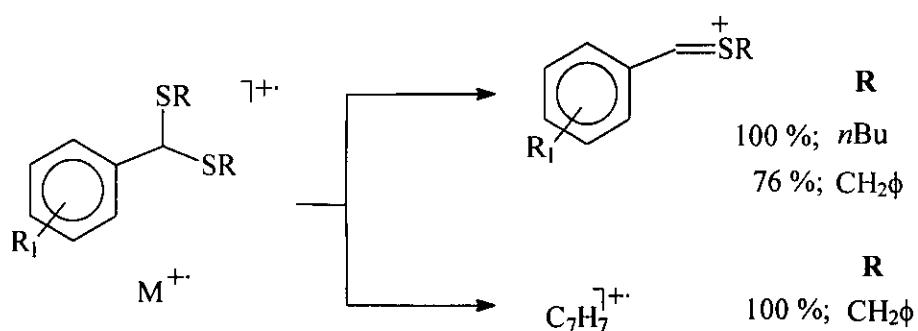
claves9 Dr. R. Miranda RG
Solvent: dmsd
Temp. 30.0 C / 303.1 K



b)

Figura 50. Experimento HETCOR para el 1,3-ditiano del (+)-mirtanal; a) 15-50 ppm, b) 20-130 ppm.

4.3. Ditioacetales acíclicos. La identificación de **44-47** fue evidente mediante una correlación con la literatura⁹⁷ tanto de sus propiedades físicas así como por el análisis de sus respectivos datos de EMIE y RMN ¹H. Así, en términos generales, los espectros de masas presentaron iones moleculares consistentes con los pesos moleculares esperados, siendo importante resaltar su baja abundancia relativa; ésta última, congruente con la formación de picos muy abundantes (76-100 %), correspondientes con la pérdida de un átomo de azufre y un bencilo o un butilo según el caso (Esquema 25).

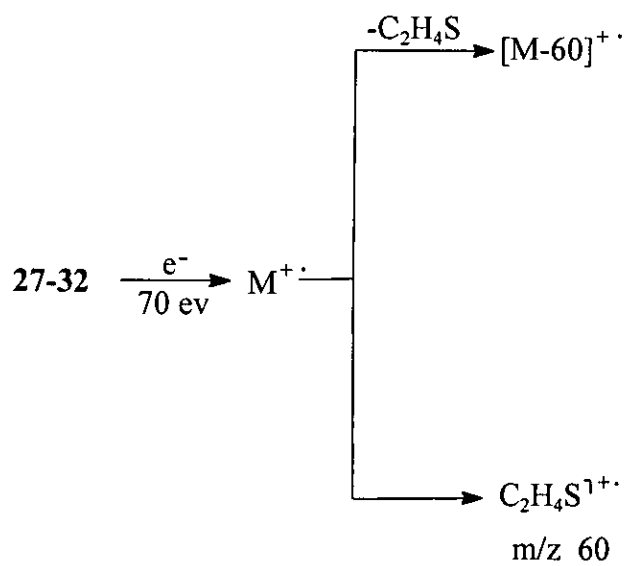


Esquema 25.

En forma complementaria, la información adquirida por RMN ¹H permitió confirmar la estructura de los ditioacetales acíclicos debido a que se llevaron a cabo asignaciones consistentes con las estructuras esperadas (parte experimental).

4.4. Identificación de 1,3-ditianos. Por último, cada una de las moléculas (**27-32**) pertenecientes a la serie de 1,3-ditiaciclopentanos, se identificó tanto por correlación de sus propiedades físicas con la literatura, pero en especial por los datos obtenidos mediante los espectros de masas determinados por impacto electrónico. Al respecto, todos los compuestos de este grupo, presentaron picos con abundancias relativas intensas asignados a los iones moleculares por corresponder a los pesos moleculares esperados para cada uno de ellos.

Además, en cada uno de los espectros de masas de los seis 1,3-ditiolanos obtenidos se detectaron fragmentaciones comunes a todos ellos, características del sistema heterocíclico en turno, tal y como se indica en el Esquema 26.



Esquema 26

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

1. Reactivos, disolventes y equipos

1.1. En las transformaciones químicas. Los disolventes empleados, fueron los siguientes:

- Tolueno, benceno, 1,4-dioxano y DMSO 98 %; Merck
- Cloruro de metileno al 97 %; Aldrich
- THF grado cromatográfico; Omni Solv.
- Disulfuro de carbono grado analítico; Productos Químicos Monterrey

Por otro lado, a los diferentes reactivos empleados no se les realizó ningún tratamiento previo; el listado de ellos con su consiguiente especificación es el siguiente:

- Cloruro de bencilo 97 %; Merck
- Alcohol piperonílico 98% Aldrich
- Bencilmercaptano y *n*-butilmercaptano 99 %; Aldrich
- 1,2-etanditíol 98 %; Sigma
- 1,3-propanditíol 98 %; Merck
- Al⁺³ - polioxication; Reheis Co.
- Los sustratos carbonílicos 98-99 %; Merck
- Tonsil Actisil FF; Química Sumex

Para el seguimiento del desarrollo de las reacciones se emplearon cromatofolios de aluminio cubiertos de gel de sílice 60 F254 con 0.25 mm de espesor con revelador, Merck Co., utilizando como reveladores, disolución de CeSO₄ al 1% en H₂SO₄ 2N, vapores de yodo o luz ultravioleta (lámpara Cole Parmer 9815 series Lamps: 365 nm, 254 nm). Las cromatografías en columna se efectuaron utilizando gel de sílice 60 Merck 70-230 Mesh ASTM como soporte.

1.2. Caracterización del TAFF. Los espectros de RMN-MAS para ²⁷Al y ²⁹Si fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker ASX 300; para realizar los análisis térmicos ATG y ATD se

determinó en un equipo Perking Elmer-7; los experimentos de absorción en la región infrarroja se realizaron en un espectrofotómetro Nicolet 170-SX (FTIR); por otro lado, los difractogramas de rayos X se adquirieron en un equipo Siemens D-5005; para la determinación de SEM se empleó un microscopio de barrido electrónico Zeiss Germany DSM 960; las propiedades superficiales de la arcilla se evaluaron con los datos adquiridos en un instrumento Micrometrics ASAP 2000.

1.3. Caracterización de los productos. Los puntos de fusión fueron determinados en un equipo Fisher-Johns acoplado a un termopar Fluke 52 ^{K/J}, y no fueron corregidos; los espectros de absorción infrarroja se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 552; los diversos experimentos de espectrometría de masas fueron realizados en un espectrómetro JEOL JMS AX 505 HA, finalmente, las determinaciones de RMN se realizaron tanto en un espectrómetro Varian Gemini (300 MHz) como en un Bruker AS X 300.

2. Caracterización de la arcilla

2.1. Resonancia magnética nuclear en estado sólido. Los espectros de RMN en estado sólido para la arcilla, se obtuvieron mediante el empleo de una sonda para MAS de 4 mm, a 78.21 MHz para ²⁷Al y 56.62 MHz para el ²⁹Si, utilizando un campo magnético externo de 7.4 Tesla. La magnitud de rotación de la muestra fue de 8 y 12 KHz para ²⁹Si y ²⁷Al, respectivamente.

2.2. Microscopía de barrido electrónico. Para el estudio por SEM, se empleó un detector situado a un ángulo de 35 ° con respecto a la muestra. La cuantificación se logró por comparación de los picos simulados por computadora en un análisis sin muestra; ésta fue inicialmente adherida sobre grafito como soporte y después se bañó con vapores de oro en una cámara de vacío a 10⁻⁶ Hpa. Finalmente se procedió al análisis de la arcilla mediante un barrido con electrones acelerados a 25 KV.

2.3. Difracción y fluorescencia de rayos X en polvo. La identificación de los componentes de la bentonita estudiada se logró por difracción de rayos X utilizando para ello la radiación del Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) en presencia de un filtro de níquel. Los difractogramas respectivos se adquirieron en un intervalo de ángulo 2θ de 2 a 80° , con una rapidez de barrido de 2° min^{-1} . Los tres análisis de fluorescencia de rayos X que posteriormente se promediaron, se obtuvieron en un adaptador con un tubo de rodio; para la determinación de aluminio y silicio se empleó PET₂₀₀ (pentaeritritol) como cristal analizador, y para los elementos restantes FLi₁₀₀.

2.4. Espectrofotometría de absorción infrarroja empleando el método de la piridina. Por un lado se adquirió el espectro de absorción en el infrarrojo para la arcilla natural empleando pastilla de KBr; después se obtuvo el espectro mediante la técnica de la piridina, de la siguiente manera: La muestra se sometió inicialmente al vacío (10^{-6} mm Hg) a una temperatura de 150°C durante una hora, después se dejó enfriar a temperatura ambiente por una hora, manteniéndose el vacío. Acto seguido, la muestra se bañó con piridina anhidra por un periodo de media hora; después, la piridina remanente se eliminó al vacío, por último se procedió a determinar la serie de experimentos de IR a diferentes temperaturas, 25, 100, 200, 300, 400 y 500°C .

2.5. Análisis térmicos. Los análisis térmicos (ATG y ATD) se adquirieron en un intervalo de temperatura de $20\text{-}848^\circ \text{C}$ empleando 15 mg de muestra con un flujo de aire de 10 ml min^{-1} ; a su vez se empleó una rapidez de calentamiento de $15^\circ \text{C min}^{-1}$ para ATD y de $10^\circ \text{C min}^{-1}$ para ATG.

2.6. Área superficial, volumen y diámetro de poro. Las propiedades superficiales de la arcilla, se midieron mediante el método de isothermas para monocapa de Brunauer-Emmet-Teller empleando nitrógeno como gas de adsorción; los resultados obtenidos son el promedio de los valores adquiridos para tres lotes diferentes de arcilla.

3. Purificación de disolventes y reactivos

3.1. Etanol. El etanol (98%), se mezcló con CaO (cal viva) antes de someterse a reflujo por un periodo de 24 horas, acto seguido, el etanol anhidro, se destiló (585 mm Hg) y almacenó en un recipiente con atmósfera de N₂.

3.2. Cloruro de metileno. El diclorometano se trató primero con H₂SO₄ concentrado hasta que la fase ácida permaneció incolora; acto seguido, se lavó consecutivamente el disolvente con NaHCO₃ 5% y con agua. Posteriormente se secó con CaCl₂, para finalmente destilarse en presencia de CaH₂. El disolvente seco, se almacenó en un recipiente color ámbar con atmósfera de N₂, y en presencia de malla molecular.

3.3. Tetrahidrofurano. El THF se percoló inicialmente a través de una columna empacada con Al₂O₃, después el disolvente se sometió a reflujo en presencia de KOH bajo corriente de N₂ por un periodo de 24 h. Posteriormente se destiló el disolvente y a reflujo en presencia de Na^o por un tiempo de acuerdo a lo indicado por la benzofenona. El THF anhidro se destiló directamente del matraz en que se realizó el reflujo.

3.4. Benceno y tolueno. Estos hidrocarburos aromáticos se purificaron hasta grado anhidro mediante tratamientos análogos al del THF, omitiéndose el reflujo en presencia de KOH.

3.5. Piridina. A 100 mL de piridina se le adicionaron 2 g de KOH (NaOH o CaO); ésta mezcla se sometió a reflujo durante 3 h, se destiló a ≈105 °C (585 mm Hg); ésta, se almacenó en un recipiente ámbar con atmósfera de N₂ en presencia de hojuelas de KOH.

4. Obtención de ciclotripiperotrileno

4.1. Evaluación catalítica del TAFF, para una relación 1:4 en peso con respecto al alcohol piperonílico. Se mezclaron 300 mg de alcohol piperonílico y 1.2 g de TAFF con 20 mL de CH₂Cl₂ o THF anhidros, la mezcla se agitó vigorosamente a temperatura ambiente hasta la

desaparición total del sustrato, lo cual se realizó en aproximadamente 6 h; el desarrollo de la reacción se siguió por *ccf* empleando sílice como fase fija y como eluyente el sistema *n*-hexano /AcOEt en una relación 7:3. La mezcla de reacción resultante se filtró al vacío empleando una cama de celita, el sólido se lavó sucesivamente con *n*-C₆H₁₄, CHCl₃ y EtOH, el filtrado obtenido se secó con Na₂SO₄ anhidro y la mezcla de disolventes fue evaporada, para después purificarla por *cc* (flash) de esta manera se obtuvieron cuatro compuestos: el éter **24** (19%), dos oligómeros lineales **25** (16 %), y **26** (6 %), además el correspondiente diarilmetano **21** (4 %). Por otro lado, el sólido remanente (celita + TAFF + producto) fue tratado con DMSO caliente (3x10 mL) al evaporar el disolvente se obtuvo **20** (5 %), como un sólido amorfo de color blanco, que no funde y descompone por encima de los 300 °C.

4.2. Evaluación catalítica del TAFF para una relación 1:1 en peso con respecto al alcohol piperonílico. Se mezclaron 300 mg de alcohol piperonílico y 300 mg de TAFF con 20 mL de CH₂Cl₂ o THF anhidros. Después de un tratamiento análogo al efectuado anteriormente, se aislaron los productos **24** (8%), **25** (16%) y **26** (6%).

4.3. Obtención de CPT mediante el sistema HCl/1,4-dioxano. Se disolvieron 456 mg (3 mmol) de alcohol piperonílico en un sistema formado por 30 mL de HCl concentrado y 10 mL de 1,4-dioxano; la mezcla se agitó vigorosamente a temperatura ambiente, durante 6 h, hasta la aparición de un sólido blanco. El producto se filtró y lavó sucesivamente con *n*-C₆H₄, CHCl₃ y EtOH en frío y en caliente, obteniéndose 372 mg para un 92.5 % de rendimiento de producto puro.

4.4. Evaluación del sistema HCl/1,4-dioxano. A continuación se presentan de manera resumida los diversos ensayos que se realizaron a efecto de lograr las condiciones óptimas para obtener CPT mediante el sistema HCl/1,4-dioxano; los resultados obtenidos fueron el promedio de tres eventos.

♦ *Temperatura ambiente, agitación magnética, 6h.*

- HCl/1,4-dioxano v/v 0.5:1 **CPT** 25 %
- HCl/1,4-dioxano v/v 1:1 **CPT** 65 %
- HCl/1,4-dioxano v/v 2:1 **CPT** 75 %
- HCl/1,4-dioxano v/v 3:1 **CPT** 92.5 %

♦ *Temperatura ambiente, agitación magnética, HCl/1,4-dioxano 3:1 v/v.*

- 1 h no se detectó producto
- 2 h no se detectó producto
- 3 h no se detectó producto
- 4 h no se detectó producto
- 5 h no se detectó producto
- 6 h Se aisló producto puro, con un 92.5 % de rendimiento.

5. Obtención de benciltoluenos y oligómeros del tolueno

5.1. Obtención de benciltoluenos en condiciones térmicas. Se preparó una mezcla de 20 mL de C_7H_8 anhidro (disolvente y reactivo) con 2 ml de cloruro de bencilo en presencia de 300 mg de catalizador. La mezcla resultante se sometió a reflujo (105 °C/585 mm hg) con agitación magnética durante 4 horas; concluida la reacción, la cual se determinó por *ccf* (SiO_2 *n*-hexano/AcOEt 9:1), se llevó a cabo una filtración empleando celita como ayuda filtro. El tolueno y el cloruro de bencilo remanentes se eliminaron a presión reducida para posteriormente purificar los benciltoluenos por *cc*.

5.2. Método sonoquímico* para la obtención de benciltoluenos. Este método fue análogo al anterior, substituyendo el tratamiento térmico y la agitación magnética por irradiación con ultrasonido mediante una sonda ultrasónica.

5.3. Obtención de benciltoluenos mediante el uso de TAFF- Al^{+3} .

♦ *Preparación del TAFF- Al^{+3} .* Se suspendieron 100 mg de arcilla en 10 mL de H_2O bidestilada, a la suspensión se le añadieron 20 mg de Al^{+3} -polioxicación; la mezcla resultante se sometió a reflujo por 15 h, acto seguido se enfría a temperatura ambiente, por espacio de una semana. El material se filtró y secó a 100 °C por 12 h; éste fue tratado a 400 ° C durante 4 h, para estudiarse por las siguientes técnicas analíticas: difracción de rayos X, BET (N_2) y fluorescencia de rayos X.

* Sonoquímica: para una breve descripción de esta área de la química ver apéndice.

♦ *Benciltoluenos*. A 50 ml de C_7H_8 anhidro (Na^{ϕ}/ϕ_2CO) se le adicionaron *ca* 0.8 g (5 mmol) de Br_2 , a la solución se le añadieron 10 mg de **TAFF- Al^{+3}** , la mezcla de reacción se sometió a agitación magnética a TA. El seguimiento de la reacción se efectuó tanto por *ccf* (SiO_2 ; *n*-hexano/ $AcOEt$ 9:1; UV, I_2) como por CGEM; hasta la desaparición total del producto intermediario de la reacción ($C_6H_5CH_2Br$). Posteriormente la mezcla se filtró sobre una cama de celita, se lavó con $NaHCO_3$ 5 % (3x10 mL) y la fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro. El tolueno remanente se eliminó a presión reducida y se purificó el residuo por *cc*. El producto obtenido en un 80 % de rendimiento, corresponde a la mezcla de benciltoluenos.

5.4. Promoción de trímeros del tolueno. Se mezclaron 4.6 mL (0.0434 mol) de tolueno anhidro con 5 mL (0.0434 mol) de cloruro de bencilo y 500 mg de **TAFF** como catalizador, la mezcla se sometió a reflujo y con agitación constante. A los 90 minutos de reacción se adicionaron las mismas cantidades de reactivos y catalizador permaneciendo en reflujo, 40 minutos más; acto seguido se agregaron las mismas cantidades de tolueno, cloruro de bencilo y catalizador. La reacción permaneció en reflujo hasta un total de 5 horas.

5.5. Promoción de tetrámeros-heptámeros del tolueno. A 10 mL (0.09409 mol) de tolueno anhidro, se le adicionaron 10.8 mL de (0.09409 mol) de cloruro de bencilo, con 500 mg de Tonsil Actisil FF activado como catalizador, la mezcla se dejó en reflujo y con agitación constante. Concluidas dos horas de reacción, se agregaron 500 mg más de catalizador y 10.8 mL de cloruro de bencilo, esto último, se repitió otras dos veces, con periodos parciales de reacción de dos horas a reflujo hasta un total de 8 horas. La mezcla de reacción se filtró en un embudo Büchner empleando como ayuda filtro una capa de celita, y tolueno para ayudar a la filtración, los residuos de reactivos se eliminaron a presión reducida.

5.6. Estudio cinético para la obtención de benciltoluenos mediante el sistema tolueno/cloruro de bencilo/TAFF. A efecto de optimizar el proceso más adecuado para obtener benciltoluenos, se realizó un estudio cinético mediante el cual se determinó la dependencia de la reacción con respecto al catalizador, al tiempo, a un inhibidor y a la temperatura.

El porcentaje de formación de los productos se determinó inicialmente por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CGEM), el resto de las determinaciones se efectuó solo por cromatografía de gases; cada uno de los experimentos realizados se repitieron 3 veces y los resultados proporcionados son un promedio de estos mismos.

◆ *Formación de dímeros con respecto a diferentes cantidades del catalizador (10 mL de C₇H₈ anh., 1.265 g de cloruro de bencilo, 4 horas de reacción)*

• 50 mg TAFF/reflujo ((c))	35 (28) % de formación
• 150 mg TAFF/reflujo ((c))	60 (35) % de formación
• 200 mg TAFF/reflujo ((c))	75 (40) % de formación
• 250 mg TAFF/reflujo ((c))	90(60) % de formación
• 300 mg TAFF/reflujo ((c))	90.6 (60) % de formación
• 350 mg TAFF/reflujo ((c))	90.2 (61) % de formación
• 400 mg TAFF/reflujo ((c))	79.8 (60) % de formación

◆ *Dependencia de la reacción con respecto al tiempo (10 mL de C₇H₈, 1.265 g de cloruro de bencilo, 250 mg de TAFF).*

• 0.5 h /reflujo ((c))	45 (35) % de formación
• 1.0 h /reflujo ((c))	80 (50) % de formación
• 1.5 h /reflujo ((c))	85 (55) % de formación
• 2.0 h /reflujo ((c))	90 (60) % de formación
• 2.5 h /reflujo ((c))	89.5 (59.7) % de formación
• 3.0 h /reflujo ((c))	91 (60.3) % de formación
• 3.5 h /reflujo ((c))	90 (60.1) % de formación
• 4.0 h /reflujo ((c))	89.5 (60) % de formación

◆ *Comprobación del efecto catalítico de la arcilla, empleando piridina como inhibidor competitivo (10 mL de C₇H₈, 1.265 g de cloruro de bencilo, 250 mg de TAFF, 2 h, condiciones de reflujo. Para demostrar la acción del TAFF como catalizador, se realizaron varios experimentos en los cuales se recurrió a la piridina como inhibidor; ésta se utilizó en las relaciones 0.274, 0.549, 0.8241, 1.17, 1.175, 2.31, 4.63, 6.95 y 9.26 mmoles de Py/g TAFF respectivamente.*

♦ *Efecto de la temperatura sobre la formación de benciltoluenos (10 mL de C₇H₈, 1.265 g. de cloruro de bencilo, 250 mg de TAFF, 2 h de reacción, 585 mm Hg).*

- | | |
|------------------------|---------------------|
| • Temperatura ambiente | 1.3 % de formación |
| • 50 °C | 8.5 % de formación |
| • 75 °C | 33.0 % de formación |
| • 105 °C | 90.0 % de formación |

6. Formación de ditioacetales

6.1. Obtención de 1, 3-ditiolanos. Utilizando 10 mL de tolueno anhidro como disolvente, se mezclaron y sometieron a reflujo por 2 a 3 horas, 0.005 moles del substrato carbonílico, 0.006 moles de 1,2-etanditioil y 150 mg de TAFF. El avance de la reacción se controló por *ccf* sobre gel de sílice, empleando como eluyente el sistema *n*-hexano/AcOEt 7:3 y como revelador CeSO₄ en H₂SO₄ 2N al 1 %. Concluido el proceso, la mezcla de reacción se filtró empleando una cama de celita; el filtrado resultante se lavó con disolución de NaOH 10 % (3 x 10 mL) y se secó con Na₂SO₄ anhidro antes de filtrarse. Al filtrado obtenido, se le eliminó el disolvente a presión reducida, para finalmente purificar el producto por *cc*.

Compuesto 27. Cristales incoloros; rendimiento 75 %; punto de fusión 125-127 °C; **EMIE** m/z (ar %): 206 (40.3) [M]⁺, 191 (7) [M-15]⁺, 177 (15) [M-29]⁺, 146 (100) [M-60]⁺, 60 (10) [C₂H₄S]⁺.

Compuesto 28. Agujas amarillas; rendimiento 80 %; punto de fusión 198-200 °C; **EMIE** m/z (ar %): 242 (12.5) [M]⁺, 227 (7) [M-15]⁺, 182 (100) [M-60]⁺, 43 (60) [C₃H₇]⁺.

Compuesto 29. Cristales de color crema; rendimiento 90 %; punto de fusión 210-212 °C; **EMIE** m/z (ar %): 256 (100) [M]⁺, 196 (65.6) [M-60]⁺, 60 (30) [C₂H₄S]⁺.

Compuesto 30. Aceite; rendimiento 99 %; **EMIE** m/z (ar %): 174 (70) [M]⁺, 159 (10) [M-15]⁺, 114 (100) [M-60]⁺, 60 (18) [C₂H₄S]⁺, 43 (125) [C₃H₇]⁺.

Compuesto 31. Cristales incoloros; rendimiento 60 %; punto de fusión 130-131 °C; **EMIE** m/z (ar %): 278 (10) [M]⁺, 249 (40) [M-29]⁺, 233 (12) [M-45]⁺; 218 (100) [M-60]⁺.

Compuesto 32. Aceite; rendimiento 90 %; **EMIE** m/z (ar %): 204 (12) [M]⁺, 189 (20) [M-15]⁺, 144 (100) [M-60]⁺, 43 (57) [C₃H₇]⁺.

6.2. Obtención de β-alcanforquinona. Una mezcla de 6 mL de Ac₂O, 6 g de SeO₂ se obtuvieron a reflujo con agitación intensa durante 2 h. Transcurrido el tiempo antes mencionado, se adicionaron otros 10 g de SeO₂ manteniendo el reflujo por otras 2 h; este último proceso se repitió por una ocasión más. Concluida la reacción (*ccf*, *n*-hexano/AcOet 8:2) se dejó enfriar la mezcla resultante, para posteriormente tratarla con una disolución de NaOH 30 % hasta alcanzar un pH ≈ 7, procediendo después a colectar el producto mediante una filtración al vacío; por último, la alcanforquinona se recristalizó dos veces de Me₂CO, obteniéndose 8.54 g de producto puro. Cristales amarillos; pf 198 °C; **EMIE** m/z (% ar): 166 (9.7) M⁺, 138 (31.5) [M-CO]⁺, 110 (9.7) [M-2CO]⁺, 95 (100) [M-2CO-Me]⁺; **RMN** ¹H: 0.90 (s, 3H, Me-8); 1.0 (s, 3H, Me-10), 1.1(s, 3H, Me-9).

6.3. Obtención de 1,3-ditianos. Se mezclaron y sometieron a reflujo por aproximadamente 3 horas en presencia de 10 mL de tolueno anhidro, 0.005 moles de substrato carbonílico, 0.006 moles de 1, 3-propanditiol y 150 mg de TAFF. El desarrollo de la reacción se siguió por *ccf* (SiO₂; *n*-hexano/AcOEt 7:3; CeSO₄ al 1 % en H₂SO₄ 2N). Los ditianos se separaron y purificaron de manera análoga como se hizo con los 1,3-ditiolanos.

Producto 33. Rendimiento 90 %; punto de fusión, 68-69 °C; peso molecular [composición elemental]: 196.038^a/196.0380^b [C₁₀H₁₂S₂]; **EMIE** m/z (ar %): 196 (100) [M]⁺, 163 (5) [M-33]⁺, 153 (12) [M-43]⁺, 131 (36) [M-65]⁺, 122 (83) [M-74]⁺; **RMN** ¹H: 7.49-7.28 (m, 5H, Ar-H), 5.19 (s, 1H, H-2), 3.07 (ddd, 2H, H_a-4, 6), 2.92 (ddd, 2H,

a) Observados; b) estimados; c) productos nuevos.

Valores de las constantes de acoplamiento para los sistemas de 1,3-ditianos: J_{4a, 4c} ≈ J_{5a, 5c} = 13-14 Hz; J_{4a, 5a} = 12-10 Hz; J_{4a, 5c} ≈ J_{4c, 5a} = 2.6-3.4; J_{4c, 5c} = 4-6 Hz;

H_e-4, 6), 2.2 (dt, 1H, H_e-5), 1.95 (dt, 1H, H_a-5); **RMN** ¹³C: 25.05 (C-5), 32.04 (C-4, 6), 51.42 (C-2), 127.69 (C-2', 6'), 128.38 (C-3', 5'), 128.67 (C-4'), 139.05 (C-1').

Producto 34. Rendimiento 95 %; punto de fusión, 81-82 °C; peso molecular [composición elemental]: [C₁₀H₁₁S₂Cl]; **EMIE** m/z (ar %): 232 (40) [M+2]⁺, 230(100) M⁺, 197 (5) [M-33]⁺, 187 (7) [M-43]⁺, 165 (22) [M-65]⁺, 156 (71) [M-74]⁺; **RMN** ¹H: 7.49-7.30 (AA'BB', 4H, Ar-H), 5.18 (s, 1H, H-2), 3.06 (ddd, 2H, H_a-4, 6), 2.93 (ddd, 2H, H_e-4, 6), 2.19 (dt, 1H, H_e-5), 1.95 (dt, 1H, H_a-5).

Producto 35. Rendimiento 95 %; punto de fusión 142-143 °C; peso molecular [composición elemental] 241.0235^a/241.0231^b [C₁₀H₁₁O₂NS₂]; **EMIE** m/z (ar %): 241 (100) [M]⁺, 208 (3) [M-33]⁺, 176 (12) [M-65]⁺, 167 (12) [M-74]⁺; **RMN** ¹H: 7.95 (AA'BB', 4H, Ar-H), 5.26 (s, 1H, H-2), 3.08 (ddd, 2H, H_a-4, 6), 2.96 (ddd, 2H, H_e-4, 6), 2.21 (dt, 1H, H_e-5), 1.95 (dt, 1H, H_a-5); **RMN** ¹³C: 26.01 (C-5), 32.51 (C-4, 6), 51.90 (C-2), 125.60 (C-2', 6'), 132.00 (C-3', 5'), 147.15 (C-1').

Producto 36. Rendimiento 90 %; punto de fusión 122-124 °C; peso molecular [composición elemental]: 241.0226^a/241.0231^b [C₁₀H₁₁O₂NS₂]; **EMIE** m/z: (ar %) 241 (22) [M]⁺, 167 (12) [M-74]⁺, 166 (42) [M-74-H]⁺, 106 (100) [C₃H₆S₂]⁺; **RMN** ¹H: 7.95 (dd, 1H, J_{o, m}, H-3'), 7.90 (dd, 1H, J_{o, m}, H-6'), 7.65 (ddd, 1H, J_{o, m}, H-5'), 7.45 (ddd, J_{o, m}, H-4'), 5.91 (s, 1H, H-2), 3.11 (ddd, 2H, H_a-4,6), 2.92 (ddd, 2H, H_e-4,6), 2.22 (dt, 1H, H_e-5), 1.97 (dt, 1H, H_a-5); **RMN** ¹³C: 24.40 (C-5), 32.50 (C-4, 6), 45.90 (C-2), 122.90 (C-4'), 128.90 (C-5'), 132.81 (C-6'), 134.20 (C-3'), 148.32 (C-1').

Producto 37. Rendimiento 60 %; aceite; peso molecular [composición elemental]: 226.0292^a/226.0486^b [C₁₁H₁₄OS₂]; **EMIE** m/z (ar %): 226 (100) [M]⁺, 193 (5) [M-33]⁺, 161 (6) [M-65]⁺, 152 (51) [M-74]⁺; **RMN** ¹H: 7.61 (dd, 1H, J_{o, m}, H-6'), 7.27 (ddd, 1H, J_{o, o, m}, H-4'), 6.98 (ddd, 1H, J_{o, o, m}, H-5'), 6.89 (dd, 1H, J_{o, m}, H-3'), 5.72 (s, 1H, H-2), 3.88 (s, 3H, OMe), 3.10 (ddd, 2H, H_a-4, 6), 2.89 (ddd, 2H, H_e-4, 6), 2.21 (dt, 1H, H_e-5),

1.98 (dt, 1H, H_a-5); **RMN** ¹³C: 26.15 (C-5), 33.01 (C-4, 6), 44.15 (C-2), 56.45 (-OMe), 110.62 (C-3'), 121.85 (C-5'), 127.95 (C-2'), 129.85 (C-6'), 131.2 (C-4'), 156.15 (C-1').

Producto 38. Rendimiento 90 %; punto de fusión 85-86 °C; peso molecular [composición elemental]: 240.0293^a/240.0279^b [C₁₁H₁₂O₂S₂]; **EMIE** m/z (ar %): 240 (90) [M]⁺, 207 (3) [M-33]⁺, 197 (5) [M-43]⁺, 175 (8) [M-65]⁺, 166 (100) [M-74]⁺; **RMN** ¹H: 6.95 (dd, 1H, J_{o, m}, H-6'), 6.91 (d, 1H, J_m, H-2'), 6.74 (d, 1H, J_o, H-5'), 5.93 (s, 2H, CH₂O₂), 5.07 (s, 1H, H-2), 3.15 (ddd, 2H, H_a-4, 6), 2.91 (ddd, 2H, H_e-4, 6), 2.19 (dt, 1H, H_e-5), 1.92 (dt, 1H, H_a-5); **RMN** ¹³C: 25.05 (C-5), 32.16 (C-4, 6), 51.17 (C-2), 101.25 (-CH₂O₂), 108.38 (C-2', 5'), 121.32 (C-6'), 132.81 (C-3', 4'), 147.95 (C-1').

Producto 39. Rendimiento 60 %; aceite; peso molecular [composición elemental]: 240.1002^a /240.1006^b [C₁₃H₂₀S₂]; **EMIE** m/z (ar %): 240 (100) [M]⁺, 225 (4) [M-15]⁺, 207 (3) [M-33]⁺, 197 (46) [M-43]⁺, 166 (11) [M-74]⁺, 165 (62) [M-74-H]⁺; **RMN** ¹H: 5.71 (m, 1H, H-3), 4.62 (s, 1H, H-10), 2.92 (m, 4H, H-12, 14), 2.41 (m, 1H, H-1), 2.31 (m, 1H, H_e-7), 2.11 (m, 3H, H-5, 13), 1.84 (m, 2H, H-4), 1.32 (s, 3H, Me-9), 1.20 (d, 1H, H_a-7, J = 10 Hz), 0.89 (s, 3H, Me-8); **RMN** ¹³C: 144.72 (C-2), 121.06 (C-3), 52.03 (C-10), 44.80 (C-1), 40.31 (C-5), 37.95 (C-4), 31.61 (C-6), 31.03 (C-7), 30.62 (C-12, 14), 27.07 (C-9), 25.81 (C-13), 21.30 (C-8).

Producto 40. Rendimiento 95 %; punto de fusión 50-51 °C; peso molecular [composición elemental]: 228.0451^a /228.0443^b [C₁₁H₁₃FS₂]; **EMIE** m/z (ar %): 228 (67) [M]⁺, 213 (7) [M-15]⁺, 195 (8) [M-33]⁺, 185 (5) [M-43]⁺, 154 (100) [M-74]⁺, 139(96) [M-74-15]⁺; **RMN** ¹H: 7.99-7.15 (AA'BB', 4H, Ar-H), 2.69 (m, 4H, H-4,6), 1.92 (m, 2H, H-5), 1.76 (s, 3H, Me); **RMN** ¹³C: 24.56 (C-5), 28.04 (C-4, 6), 32.79 (Me), 53.28 (C-2), 115.14 (C-2', 6'; J = 20.8 Hz), 129.65 (C-3', 5'; J = 7.7 Hz), 139.55 (C-1'), 161.17 (C-4'; J = 248.8 Hz).

Producto 41. Rendimiento 90 %; aceite; peso molecular [composición elemental]: 240.0641^a /240.0643^b [C₁₂H₁₆OS₂]; **EMIE** m/z (ar %): 240(81) [M]⁺, 225(11)[M-15]⁺,

207 (15)[M-33]⁺, 197 (3) [M-43]⁺, 166(100) [M-74]⁺, 151(75) [M-74-15]⁺; **RMN ¹H**: 7.80-6.32 (AA'BB', 4H, Ar-H), 3.75 (s, 3H, OMe), 2.65 (m, 4H, H-4, 6), 1.87 (m, 2H, H-5), 1.76 (s, 3H, C₂-Me); **RMN ¹³C**: 22.59 (C-5), 24.51 (C-4, 6), 27.88 (C₂-Me), 53.14 (C-2), 54.99 (OMe), 113.46 (C-3', 5'), 128.75 (C-2', 6'), 135.49 (C-1'), 158.30 (C-4').

Producto 42. Rendimiento 90 %; aceite; punto de ebullición 110 °C; peso molecular [composición elemental]: 272.0720^a /272.0693^b [C₁₆H₁₆S₂]; **EMIE m/z** (ar %): 272 (46) [M]⁺, 229 (3) [M-43]⁺, 211 (8) [M-61]⁺, 198 (100) [M-74]⁺, 165 (95), 121 (45) [M-74-77]⁺; **RMN ¹H**: 7.90-7.15 (m, 10H, Ar-H), 2.78 (m, 4H, H-4, 6), 1.99 (m, 2H, H-5); **RMN ¹³C**: 24.34 (C-5), 29.23 (C-4, 6), 62.65 (C-2), 127.41-129.18 (Ar).

Producto 43. Rendimiento 95 %; aceite; peso molecular [composición elemental]: 162.0546^a /162.0537^b [C₇H₁₄S₂]; **EMIE m/z** (ar %): 163(7) [M+H]⁺, 147(7) [M-15]⁺, 133 (3) [M-29]⁺, 119 (3) [M-43]⁺, 106 (100) [C₃H₆S₂]⁺; **RMN ¹H**: 2.70 (m, 4H, H-4, 6), 1.81 (m, 4H, H-5 y CH₂Me), 1.45 (s, 3H, C₂-Me), 0.89 (t, 3H, CH₂Me); **RMN ¹³C**: 8.74 (CH₂Me), 25.04 (C-5), 26.06 (CH₂-Me), 26.82 (C₂-Me), 33.92 (C-4, 6).

6.4. Obtención de ditionales acíclicos. Se mezclaron y sometieron a reflujo por aproximadamente 3 horas en presencia de 10 mL de tolueno anhidro, 0.005 moles de sustrato carbonílico, 0.012 moles de *n*-BuSH o de C₆H₅CH₂SH y 150 mg de TAFF. El desarrollo de la reacción se siguió por *ccf* (SiO₂; *n*-hexano/AcOEt 7:3; CeSO₄ al 1 % en H₂SO₄ 2N). Los ditionales acíclicos, se separaron y purificaron de manera análoga como se hizo con los 1,3-ditianos.

Compuesto 44. Rendimiento 75 %; aceite; **EMIE m/z** (ar %): 304 (0.3) [M+2]⁺, 302 (1) [M]⁺, 247 [M+2-57]⁺, 245 [M-57]⁺, 215 (33) [M+2-SBu]⁺, 213 (100) [M-S-Bu]⁺, 157 (24) [C₇H₅SCl]⁺; **RMN ¹H**, 7.45-7.20 (AA'BB', 4H, Ar-H), 4.82 (s, 1H, CHS.S), 2.54 (m, 4H, 2CH₂S), 0.88 (t, 6H, 2CH₃).

Compuesto 45. Rendimiento 70 %; aceite; EMIE m/z (ar %): 312 (1) $[M]^+$, 255 (3) $[M-57]^+$, 223 (100) $[M-SBu]^+$, 167 (28) $[M-SBu-56]^+$; RMN 1H : 7.01 (d, 1H, J_m , H-2), 6.86 (dd, 1H, J_o, m , H-6), 6.72 (d, 1H, J_o , H-5), 5.95 (s, 2H, CH_2O_2), 4.79 (s, 1H, CHS.S), 2.54 (m, 4H, $2CH_2S$), 1.49 (m, 8H, $2CH_2CH_2$), 0.88 (t, 6H, $2CH_3$).

Compuesto 46. Rendimiento 80 %; punto de fusión: descompone; EMIE m/z (ar %): 372 (1) $[M+2]^+$, 370 (3) $[M]^+$, 281 (2) $[M+2-91]^+$, 279 (6) $[M-91]^+$, 249 (25) $[M+2-SCH_2\phi]^+$, 247 (76) $[M-SCH_2\phi]^+$, 91(100) $[C_7H_7]^+$; RMN 1H : 7.35-7.10 (m, 14H, Ar-H), 4.42 (s, 1H, CHS.S), 3.67 (AB, 4H, $J=13, 5$ Hz, $2CH_2\phi$).

Compuesto 47. Rendimiento 80 %; punto de fusión 66-68 °C; EMIE m/z (ar %): 380 (1) $[M]^+$, 289 (7) $[M-91]^+$, 257 (100) $[M-SCH_2\phi]^+$; 91 (90) $[C_7H_7]^+$; RMN 1H 7.41-6.63 (m, 13H, Ar-H), 5.83 (s, 2H, CH_2O_2), 4.36 (s, 1H, CHS₂), 3.64 (AB, 4H $J=13, 5$ Hz, $2CH_2\phi$).

CONCLUSIONES

En el presente trabajo de tesis, se realizaron diferentes estudios que implicaron el uso del Tonsil Actisil FF, una arcilla bentonítica de origen nacional; mediante ellos, se obtuvieron múltiples resultados que implican nuevas e interesantes aportaciones a una línea de investigación iniciada hace dos décadas. Como consecuencia de lo anterior, a continuación se presentan en forma resumida las conclusiones correspondientes.

- ◆ Se realizó por primera vez un estudio extenso del Tonsil, empleándose diversas técnicas analíticas, de esta manera se adquirió un conocimiento amplio de esta arcilla. Es conveniente resaltar que el estudio se realizó de manera comparativa entre dos presentaciones comerciales, **TOE vs TAFF**, siendo la segunda la que actualmente se encuentra en el mercado; al respecto no se encontraron diferencias relevantes entre ambas presentaciones, por lo que se recomienda emplearlas indistintamente.
 - Mediante la difracción de rayos X, se corroboró la naturaleza bentonítica del Tonsil, así como la presencia de cuarzo y cristobalita, que son otros de los componentes principales de la arcilla.
 - Al analizar los termodifractogramas del Tonsil, resaltó su naturaleza montmorillonítica, pero con un alto grado de desleimiento.
 - Después de interpretar los espectros de RMN-MAS de la arcilla, se evidenciaron los diversos ambientes químicos que rodean al silicio (tetraédrico) y al aluminio (octahédrico y tetraédrico); los datos obtenidos fueron congruentes con los publicados para otros materiales montmorilloníticos.

- Los resultados obtenidos por fluorescencia de rayos X proporcionaron la composición elemental del **TAFF**, demostrándose la presencia de un alto contenido de metales, en especial aluminio; estos permitieron avalar el carácter ácido de Lewis de la bentonita estudiada.
 - Con los estudios de espectrofotometría de absorción infrarroja, particularmente al emplear el método de coordinación con la piridina, se corroboró la dualidad ácida de Lewis y Brönsted-Löwry, de la arcilla.
 - A su vez, con los resultados obtenidos al medir las propiedades superficiales del Tonsil (área superficial, volumen y diámetro del poro, así como la textura de la superficie), se podrán explicar los procesos catalíticos en que se utilice la bentonita, mediante la propuesta de mecanismos de reacción apropiados.
- ◆ Después de determinar las propiedades superficiales y estructurales del **TAFF**, y en consecuencia resaltar su capacidad catalítica, particularmente como ácido de Lewis y de Brönsted-Löwry, se validaron sus propiedades catalíticas mediante una serie de estudios cuyos aspectos relevantes, se presentan de manera resumida a continuación; al respecto, los resultados de tres de ellos fueron publicados, encontrándose a la fecha otros dos en etapa de revisión.
- Aprovechando la capacidad catalítica (Lewis/Brönsted) del **TAFF** se sintetizó por primera vez y en un sólo paso el ciclotripiperotrilenio, una molécula nueva. Es necesario mencionar que como consecuencia de esta investigación se corrigió una serie de interpretaciones inadecuadas con relación a la síntesis y caracterización del **CPT**, dadas a conocer en la literatura durante el periodo de 1963 a 1997.

- Por otro lado, mediante un estudio sistematizado que se realizó para obtener *orto* y *para* benciltoluenos así como una serie de oligotoluenos C₂₁-C₄₉, se enfatizó nuevamente en el carácter catalítico como ácido de Lewis del Tonsil; lográndose cierto control de crecimiento de los productos: dímeros > trímeros >>> C₂₈-C₄₉.
- Como complemento del estudio referido con anterioridad, se analizaron las mezclas de los productos obtenidos empleándose diversas técnicas (ie, ciones entrelazados, emar) de la espectrometría de masas, lográndose de esta forma, identificar y caracterizar a los oligotoluenos presentes.
- En relación a las mezclas de reacción antes mencionadas, fue posible proponer una preferencia de crecimiento de los polímeros, es decir una regioselectividad en cada una de las etapas de incremento de unidades bencílicas, gobernadas por un sinergismo del grupo metilo y de los bencilos presentes, lo cuál se realizó mediante un estudio de química computacional empleando el método semiempírico AM1. Para tal efecto, se adquirieron y analizaron para un conjunto de moléculas seleccionadas a criterio, los datos correspondientes a: conformaciones de energía mínima, cargas de Mulliken, distribuciones mayoritarias y valores de energía HOMO-LUMO, así como los contenidos de energía de cada molécula estudiada.
- Además, se logró resaltar una vez más el sinergismo catalítico proporcionado por la acidez de Brönsted-Lewis en conjunto con las propiedades superficiales (S, Dp, Vp) del TAFF, ya que se generó una alternativa nueva para la formación de ditioacetales. Esta opción es recomendable dada la generalidad observada por medio de los múltiples ejemplos presentados, y en particular por la ventaja ecológica que presenta con respecto a los catalizadores empleados en los métodos publicados con anterioridad.

- ◆ Así mismo, y desde un punto de vista general, se convalidó el carácter catalítico del **TAFF**, ya que en los tres estudios catalíticos realizados en esta tesis, se llevaron a efecto una serie de experimentos correspondientes a la ausencia y al reciclado del Tonsil. Los resultados obtenidos fueron los esperados, no transformación de los substratos y formación de productos de manera respectiva.

- ◆ A manera de conclusión general, misma que surgió de los resultados obtenidos de las investigaciones realizadas en esta tesis en conjunto con los adquiridos en trabajos anteriores, se debe considerar al Tonsil como un catalizador ácido de Lewis y de Brönsted-Löwry muy versátil, apropiado por su origen natural para realizar química verde, lo cual es requerido en la actualidad dada la creciente problemática de contaminación ambiental.

- ◆ De forma complementaria se desarrolló un método alternativo y excelente (92.5 % de rendimiento a TA) para la preparación del **CPT**. Lo anterior mediante un proceso de catálisis ácida específica, utilizando el sistema HCl/1,4-dioxano en una relación volumétrica 3:1.

- ◆ Finalmente, la importancia de los resultados obtenidos en esta tesis, se ha puesto de manifiesto mediante la siguiente serie de artículos.

- Tres publicados:
 - * Catalytic Promotion Of Piperonyl Alcohol To Trimethylendioxy-orthocyclophane By Bentonitic Earth Or By Hydrochloric Acid, R. Miranda, J. Escobar, F. Delgado, M. Salmón, A. Cabrera, *J. Mol. Cat., A. Chemical*, **150**, 299, (1999).
 - * Mass Spectrometric, Detection And Identification Of *ortho*, *para*-Benzyltoluenes And Oligotoluenes, R. Miranda, F. Delgado, L. Velasco, J. Pérez, M. Salmón, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **14**, 188, (2000).
 - * Preparation Of Dithiolanes By Bentonitic Earth Catalysis, R. Miranda, H. Cervantes, P. Joseph-Nathan, *Synth. Commun.*, **20**, 153, (1990).

- Uno en prensa:
 - * A General Alternative To Obtain S.S-Acetals Using TAFF, A Bentonitic Clay, As The Catalyst, R. Miranda, R. Osnaya, R. Garduño, F. Delgado, C. Álvarez, M. Salmón, *Synth. Commun.*, **in press**, (2000).

- Uno en revisión:
 - * Characterization Of TAFF, A Bentonitic Clay And Its Application As Catalyst In The Obtention Of Oligotoluenes, R. Miranda, H. Ríos, M. Salmón, J. A. Cogordán, F. Delgado, M. Castro, *J. Applied Cat.*, **under review**, (2000).

APÉNDICE

1. Veinte años de investigación con Tonsil

En el área de la catálisis, se detecta un vasto interés por el desarrollo de nuevos catalizadores, tanto para la solución de problemas ambientales, así como para su empleo en la síntesis orgánica, aspectos que en ocasiones suelen yuxtaponerse.¹⁰⁰ El interés por estas aplicaciones también se refleja por el empleo de arcillas como catalizadores, área de investigación de actualidad y de continuo crecimiento, como lo demuestra el gran cúmulo de publicaciones a nivel internacional con este tipo de materiales. Por otro lado, desde hace años se han venido empleando en forma amplia, reactivos adsorbidos, es decir, soportados en materiales inorgánicos. Entre las principales ventajas que se manifiestan con esta opción,¹⁰⁹ está el hecho de que la mayoría de los procesos efectuados bajo estas condiciones son: rápidos, limpios, proceden con buenos rendimientos de reacción, requieren de condiciones suaves y la separación de los componentes en la mezcla de reacción suele limitarse a una simple filtración.

La efectividad de los reactivos soportados se explica sobre la base de la combinación de diversos factores:¹¹⁰ incremento del área superficial efectiva, presencia de poros que permiten una mayor interacción entre sustrato y reactivo, es decir, las condiciones entre ellos se limitan a dos dimensiones de la superficie del soporte, repercutiendo en una disminución de la energía de activación del proceso.

Entre los primeros trabajos sobre este campo, Wheeler¹¹¹ informó de un nuevo método para la obtención de azocompuestos por oxidación de anilinas, mediante el empleo de bióxido de magnesio soportado en grafito. En un sentido estricto, se reconoce como el punto de partida de los estudios en ésta área al reactivo de Fetizón-Golfier,¹¹² empleado inicialmente para la oxidación de alcoholes; así, hasta la fecha, existe una gran cantidad de publicaciones sobre el empleo de reactivos soportados, que tratan muchas y diferentes transformaciones de grupos funcionales. En general, el uso de dicho tipo de sistemas se había limitado, principalmente para la celita, la sílice, el carbón activado, la alúmina, el

grafito y la montmorillonita K10. En vinculación con las dos áreas antes indicadas (catálisis, reactivos soportados) y dados los objetivos planteados para este trabajo de tesis, es muy oportuno mencionar que desde hace cerca de dos décadas, se ha venido empleando al Tonsil en múltiples y diversos trabajos de investigación, publicados o en vía de publicación*, mediante los cuales se ha puesto en evidencia, tanto la capacidad catalítica del material aquí estudiado, así como su versatilidad como soporte de reactivos inorgánicos.

2. Sonoquímica. La *Sonoquímica* es el conjunto de métodos y técnicas que tienen como principio fundamental el empleo de ondas de ultrasonido** en reacciones químicas. Es hasta 1880 cuando al describirse el efecto piezoeléctrico por Curie, que se inicia el uso del ultrasonido; en 1917, se da a conocer la primera aplicación comercial y en la década de los 40, se generan las primeras publicaciones,^{155, 156} **principalmente en el campo de los polímeros**. Al efectuarse en 1986 “*The First International Symposium in Sonochemistry*,¹⁵⁷ *The Royal Society of Chemistry, (UK)*”, permitió a diversos grupos de investigación compenetrarse en el estudio y el empleo del ultrasonido en: **síntesis orgánica**, química inorgánica, química organometálica, **química de polímeros** y algunos aspectos de la **catálisis**. En la actualidad el químico se interesa por el ultrasonido de poder, que comprende un intervalo de frecuencia de 20 a 100 kHz, ya que éste provee de una forma alterna de energía para la modificación de la reactividad química, la cual es diferente a las usadas comúnmente. El ultrasonido es un disturbio ondular provocado por el movimiento vibratorio de los cuerpos en medios elásticos, al número de estas vibraciones se le conoce como frecuencia.¹⁵⁸ El equipo empleado en los laboratorios de investigación corresponde a una sonda ultrasónica,¹⁵⁹ en la cual el generador de energía convierte 50/60 Hz de una línea de voltaje a 20 kHz de energía eléctrica. La alta frecuencia generada es transmitida a un transductor piezoeléctrico, donde es cambiada a vibraciones mecánicas, las cuales son intensificadas por la sonda creando ondas de presión en el seno de la reacción.

* Ver citas 4-6, 32, 33, 106-147.

** Ondas de sonido que presentan frecuencias superiores a las que percibe el ser humano.

La *cavitación* es el fenómeno principal que se manifiesta en un líquido cuando este se encuentra bajo la influencia del ultrasonido, ésta se efectúa cuando la onda acústica, origina una presión capaz de fragmentar el líquido, en partes muy puntuales creando un vacío y produciendo en consecuencia las denominadas burbujas de cavitación. Dichas burbujas con una concentración alta de gases son muy inestables, y en consecuencia, mediante un proceso de compresión colapsan violentamente. La desaparición de una microcavidad es de aproximadamente 10^{-6} segundos, generándose temperaturas de miles de grados y presiones de cientos de atmósferas, todas ellas muy puntuales.¹⁶⁰ En el caso de sistemas heterogéneos líquido-sólido, éstos representan un aspecto importante en sonoquímica, dado que tales efectos son mejor comprendidos. Para el caso de sólidos, durante el colapso de burbujas de cavitación,¹⁶¹ su forma se modifica severamente y el líquido golpea violentamente la superficie del sólido, resultando al final del colapso, una erosión en la superficie;^{162, 163} de esta manera, la acción de la cavitación sobre el sólido provoca dos situaciones:

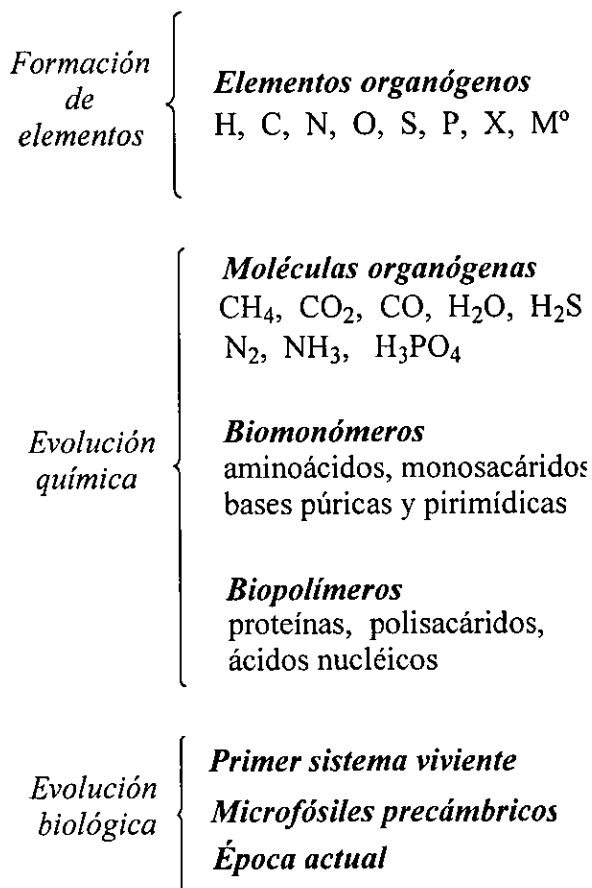
- El impacto puede dispersar el sólido pero limpia su superficie.
- El impacto es capaz de remover una partícula pequeña del sólido, y debido a su tamaño reacciona rápidamente en fase homogénea.¹⁶⁴

Para resaltar la importancia de la sonoquímica, a continuación se listan algunas de sus aplicaciones más sobresalientes:

- Obtención de mezclas homogéneas de aleaciones.
- Con fines de limpieza de material de laboratorio.
- Para soldar plásticos por el calentamiento que producen las frecuencias a 33 c/seg.
- En medicina, para determinar la velocidad y el flujo de la circulación en la sangre.
- **Durante diversos procesos de polimerización, a efecto de controlar el crecimiento de las cadenas.**

3. Las arcillas y el origen de la vida

¿Cómo se originó la vida?, esta pregunta es una de las más importantes que el hombre se ha hecho desde hace milenios. Sin embargo, en un sentido más estricto, se debe hacer alusión al origen de la materia viva. Múltiples son las teorías con fundamento científico que han surgido al respecto,¹⁶⁵ éstas han coincidido en un punto común, el cuál contempla primeramente la necesidad de una evolución química, para que aparecieran las moléculas necesarias que finalmente generaron la vida (Esquema 27).



Esquema 27

En conexión con lo antes mencionado, es factible resaltar una vez más la importancia catalítica de las arcillas, lo anterior a raíz de la teoría que sobre el origen de la vida propuso J. D. Bernal,¹⁶⁶ en el año de 1951:

La concentración de productos requeridos para la evolución química y por ende para la creación de materia viva, pudo estar en dependencia de la adsorción de los reactivos sobre la superficie de las arcillas (Figura 51) depositadas en las aguas marinas.

Es conveniente mencionar que esta teoría, se ha fortalecido intensamente, aspecto que se demuestra por medio de la abundante literatura científica que se ha generado al respecto.¹⁶⁷



Figura 51 Las arcillas pudieron haber sido los promotores clave para la creación de sistemas vivos, es decir aquellos que son capaces de reproducirse a expensas de su energía interna.

REFERENCIAS

1. P. Lazlo, *Preparative Chemistry Using Supported Reagents*, Academic, San Diego Cal., 1987; P. Lazlo, A. Cornelis, *Aldrichimia Acta*, **21**, 97 (1988); P. Lazlo, *J. Phys. Org. Chem.*, **11**, 36 (1998);
2. K. Smith, *Solid Supports and Catalysis in Organic Synthesis*, Prentice Hall, San Francisco, 1992;
3. A. Mc Killop, D. W. Young, *Synthesis*, 401, (1979).
4. M. Salmón, G. Penieres, R. Miranda, C. Álvarez, *J. Heterocyclic Chem.*, **18**, 1475, (1981).
5. M. Salmón, E. Ángeles, R. Miranda, *Synth. Commun.*, **16**, 1827, (1986).
6. M. Salmón, E. Ángeles, R. Miranda, *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, **17**, 1188, (1990).
7. *Recent Topics from the Chemical Literature the Applied High Lights of Chemistry and Industry*, 26, (1991); *The Janssen Chimica Catalog and Hand Book of Fine Chemicals for Research and Industry*, **23**, 317.37, (1993-1997).
8. A. B. Searlle, *Refractory Materials*, Griffin, London, (1924).
9. J. M. Domínguez, O. Guzmán, A. Montoya, P. Del angel, I. Schifter, *M.R.S. Proc. Fall Meet*, U.S.A., Boston MA (1990).
10. A. Montoya, J. M. Domínguez, A. Gómez, I. Schifter, *M.R.S Proc. Fall Meet*, U.S.A., Boston MA (1990).
11. E. Houdry, W. F. Burt, A. E. Pew., W. Peters., *Nat. Pet. News*, **48**, R570-R580 (1938); S. Marshall, *Pet. Refiner.*, **31**, 263, (1952); T. H. Milliken, A. G. Oblad, G. A. Mills, *Clay and Clay Miner*, **1**, 314 (1955); R. M. Barrer, "Zeolites and Clay Mineralls as Molecular Sieves"; Academic Press, New York (1978); R. M. Barrer, D.M. Mc Leod, *Trans. Farad. Soc.*, **51**, 1290, (1955); W. M. Meier, *Proc. 7th. Intl. Zeol. Cong.*, Ed. Murakami-Kodansha/Elsevier, 13 (1986); J. V. Smith, W.J. Dytrych, *Nature*, **309**, 607 (1984); H. Ming-Yuan, L. Zhonghui, M. Enze, *Catal. Today*, **2**, 321 (1988).
12. L. De Pablo, *Clay and Clay Miner.*, 36, (1990).
13. J. M. Thomas, *Scientific American*, **112**, (1992).

14. P. Lazlo, *J. Phys. Org. Chem.*, **11**, 36, (1998).
15. P. C. Wright, *J. Geol. Soc. Aust.*, **15**, 347, (1968).
16. Tonsil Actisil FF, se adquiere de Tonsil Mexicana S.A. de C.V., Av. Insurgentes Sur 1971, CP. 01020, México D. F.
17. A. Collet, *Tetrahedron*, **43**, 5725, (1987)
18. A. S. Lindsey, *Chem. Ind. (London)*, 823, (1963); A. S. Lindsey, *J. Chem. Soc.*, 1685, (1965).
19. A. M. Liquori, F. Bertinotti, V. Carelli, A. M. Nardi, *Ric. Sci. Suppl.*, **22**, 65, (1952); A. Goldup, A. B. Morrison, G. W. Smith, *J. Chem. Soc.*, 3864, (1965); B. Miller, B. D. Gesner, *Tetrahedron Lett.*, 3351, (1965); S. Cerrini, E. Giglio, F. Mazza, N. V. Pavel, *Acta Cryst.*, **B35**, 2605, (1979).
20. G. M. Robinson, *J. Chem. Soc.*, **102**, 266, (1915).
21. B. Umezawa, O. Hoshino, H. Hara, J. Sakakibara, *Chem. Pharm. Bull.*, **16**, 177, (1968); B. Umezawa, O. Hoshino, H. Hara, K. Ohyama, S. Mitsubayashi, J. Sakakibara, *Chem. Pharm. Bull.*, **17**, 2240, (1969).
22. T. Garofano, *Ann. Chim. (Rome)*, **48**, 125, (1958).
23. J. Bergman, S. Höberg, J. O. Lindström, *Tetrahedron*, **26**, 3347, (1970).
24. J. F. Manville, G. E. Troughton, *J. Org. Chem.*, **38**, 4278, (1973).
25. T. Sato, K. Uno, M. Kainosho, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 579, (1972).
26. T. Sato, K. Uno, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **I**, 895, (1973).
27. J. Canceill, A. Collet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1145, (1983).
28. J. Malthête, A. Collet, *New. J. Chim.*, **9**, 151, (1985); M. Levelut, J. Malthête, A. Collet, *J. Physique*, **47**, 351, (1986).
29. A. Collet, *Inclusion Compounds*, **Vol 2**, Academic Press, London, (1984).
30. F. Menger, M. Takeshita, J. F. Chow, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5938, (1981).
31. J. Conceill, L. Lacombe, A. Collet, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6993, (1985).

32. M. Salmón, N. Zavala, A. Cabrera, J. Cárdenas, R. Gaviño, R. Miranda, M. Martínez, *J. Mol. Cat.*, **104**, 127, (1995).
33. R. Cruz-Almanza, I. Shiba-Matzumoto, A. Fuentes, M. Martínez, A. Cabrera, J. Cárdenas, M. Salmón, *J. Mol. Cat., A: Chemical*, **126**, 161, (1997).
34. T. Garofano, A. Oliveiro, *Ann. Chim.*, (Rome), **47**, 896, (1957); *Chem. Abstr.*, **52**, 2826g, (1957); H. Erdtman, F. Haglid, R. Ryage, *Acta Chem. Scand.*, **18**, 1249, (1964).
35. Nippon Shokubai Kagaku Kygo, Co. Ltd, *Jpn. Kokai*, Tokkio Koho, **J.P. 58**, 201.742, (1983); *Chem. Abstr.*, **100**, 174479m.
36. J. Markett, H. Hagen, *Ger. Offen.*, DE 3.241.449, (1984); *Chem Abstr.*, **101**, 191403v.
37. J. H. Lamneck Jr, P.H. Wise, *Matl Advis. Comm. Aeronaut. Tech. Notes.*, **17**, 2230, (1950).
38. N. Berger, P. Jay, *IEE Trans. Electr. Insul.*, **E.J.-21**, 59, (1986); W. Edler, S. Friedewald, *Eur. Pat. Appl.*, 170054, (1986); *Chem. Abstr.*, **104**, 1712584, (1986).
39. C. Friedel, J. Crafts, *Ann. Chim.*, **1**, 449, (1984).
40. W. Hartman. P. Ross, *Org. Synth.*, **14**, 34, (1943).
41. *Chem. Abstr.*, **33**, 7745, (1939).
42. *Chem. Abstr.*, **49**, 12391d, (1955).
43. F. A. Vingiello, Q. Sih-Gwan, J. Sheridan, *J. Org. Chem.*, **26**, 3202, (1961).
44. T. Ando, Kawate, T. Ichihara, J. Hanafusa, *Chemistry Lett.*, 725, (1984).
45. *Chem. Abstr.*, **77**, 101092b, (1972).
46. *Chem. Abstr.*, **84**, 105173w, (1976).
47. Adams, Bachman, Fieser, *Organic Reactions*, **III**, John Wiley, New York, 1-82, (1956).
48. Bredereck, Lehmann, Schonfeld, Frtzche, *Angew. Chem.*, **52**, 445, (1939).
49. *Chem. Abstr.*, **53**, 10122h, (1959); A. Prajsnar, *Roczniki Chem.*, **32**, 1283, (1958).
50. *Chem. Abstr.*, **108**, 133788h, (1988).
51. *Chem. Abstr.*, **113**, 131707k, (1990); Klinkmann, Herzhoff, Burmeister, (BAYER A-G), *Ger. Offen.* DE 3, 836, 780 (Cl.C07C15/16), 03 may 1990, Appl. 28 oct. (1988).

52. *Chem. Abstr.*, **115**, 158688h, (1991); Commandeur, Missos, (ATOCHEM S.A.), Eur. Pat. Appl. EP 435, 735 (Cl.C07C15/16), 03 jul. 1991, Fr. Appl. 89/17, 365, 28 Dec. 1989.
53. *Chem. Abstr.*, **118**, 191321t, (1993); Klein, Fiege, Kron, (BAYER A-G), Ger. Offen. DE 4, 125, 759, (Cl.C07C15/16, 04 feb. (1993), Appl. 03 aug. 1991.
54. *Chem. Abstr.*, **108**, 89307w, (1985); *Chem. Abstr.*, **108**, 133788h, (1988); *Chem. Abstr.*, **113**, 131707k, (1990); *Chem. Abstr.*, **115**, 158688h, (1991); *Chem. Abstr.*, **117**, p 7573g, 1992; *Chem. Abstr.*, **118**, 191321t, (1993).
55. E. Fisher, *Ber.*, **24**, 2683, (1831).
56. E. Fisher, *Ber.*, **27**, 3210, (1894).
57. E. Juaristi, *Introduction to Stereochemistry & Conformational Analysis*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1991)
58. P. J. Kociński, *Protecting Groups*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, (1994).
59. E. J. Corey, B. W. Erickson, *J. Org. Chem.*, **36**, 3553, (1971).
60. C. A. Réce, J. O. Rodin, R. G. Brownlee, W. G. Duncan, R. M. Silverstein, *Tetrahedron*, **24**, 4249, (1968).
61. J. Z. Goucotas, *Ph. D. Thesis*, Harvard University, (1964).
62. E. Vedejs, P. L. Fuchs, *J. Org. Chem.*, **36**, 366, (1971).
63. R. Miranda, A. Hernández, P. Joseph-Nathan, E. Ángeles, M. Salmón, A. Cabrera, *Analyst*, **115**, 1483, (1990); G. A. Arroyo, R. Miranda, F. Delgado, J. Tamariz, *Analytical Commun.*, **4**, 21, (1998).
64. D. Seebeach, E. J. Corey, *J. Org. Chem.*, **40**, 231, (1975); G. Wittig, P. Davos, G. Koenig, *Chem. Ber.*, **84**, 627, (1951).
65. E. Juaristi, G. Cuevas, *The Anomeric Effect*, CRC Press, Boca Ratón-Florida, (1995).
66. T. W. Greene, P. G. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, Wiley, New York, (1991); S. Kim, S. S. Kim, S. T. Lim, S. Shim, *J. Org. Chem.*, **52**, 2114, (1987); G. A. Olah, J. Welch, *J. Am. Chem Soc.*, **100**, 5396, (1978).
67. E. E. Campaigne, G. F. Schaefer, *Bol. Col. Quim.*, **9**, 25, (1952); S. Oae, W. Tagaki, A. Ohno, *Tetrahedron*, **20**, 417, (1964).

68. M. P. Bosch, F. Camps, J. Coll, A. Guerrero, T. Tatsuoka, J. Meinwald, *J. Org. Chem.*, **51**, 773, (1986).
69. B. Labiad, D. Villemin, *Synth. Commun.*, **19**, 31, (1989).
70. Bosch, J. M. Domínguez, J. Z. Rivera, E. Rouffinac, O. Guzmán, J. Tejeda, *Técnicas Experimentales en la Caracterización de Catalizadores*, México D. F., (1986).
71. T. Cseri, S. Békássy, F. Figueras, E. Cseke, L. C. de Menorval, R. Dutartre, *J. Appl. Catal.*, A General, **132**, 141, (1995); K. Onaka, T. Shinoda, Y. Izumi, E. Nolen, *Chemistry Lett.*, 117, (1993); K. Okada, K. Tanaka, J. Nayadaira, N. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **36**, 64, (1992).
72. A. Baiker, *Int. Chem. Eng.*, **25**, 16, (1985).
73. M. Hino, Ph D. Thesis, Hokkaido University (1982); H. Matsushashi, M. Hino, K. Arata, *Chem. Letter*, **1027** (1988); K. Arata, M. Hino, *Appl. Catal.*, **59**, 197, (1990).
74. F. Edith, H. Khatami, A. S. Herman, *Am. Chem. Soc. Advances in Chemistry Series*, Washington D. C, **106**, 435, (1984).
75. R. A. Van Santen, G.S. Kramer, *Chem. Rev.*, **95**, 637, (1995).
76. A. Baiker, *Int. Chem. Eng.*, **25**, 30, (1985); T. Daniels, *Thermal Analysis*, Kogan Page, London, (1973).
77. C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, W. J. Murphy, R. S. Ozvbko, D.A. Slack, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4435, (1984); C. A. Fyfe, J. M. Thomas, J. Klinowski, G. C. Gobbi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **22**, 259, (1983).
78. P. J. Groundy G. A. Jones, *Electron Microscopy in the Study of Materials*, Edward Arnold, London, (1976).
79. A. Oliverio, C. Casinovi, *Ann. Chim. (Rome)*, **42**, 168, (1952); A. Arcoleo, T. Garofano, *Ann. Chim. (Rome)*, **46**, 934, (1956); A. S. Lindsey, *Chem. Ind. (Lond)*, 823, (1963); H. Erdtman, F. Haglid, R. Ryhage, *Acta Chem. Scand.*, **18**, 1249, (1968); T. Garofano, *Ann. Chim. (Rome)*, **48**, 125, (1958).
80. K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd, *Reviews in Computational Chemistry*, VCH Publishers, Cambridge, (1990), p. 45-78.
81. S. A. Gómez, J. Aguilar, P. Bosch, G. A. Fuentes, *Rev. Soc. Quim. Mex.*, **36**, 64, (1992).
82. D. H. Solomons, *J. Catal.*, **31**, (1968).

83. K. L. Nelson, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5605, (1951); L. M. Stock, A. Himoe, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4605, (1961).
84. J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4th ed, John Wiley & Sons, New York, (1992), p. 509-512.
85. G. R. Newcome, C. N. Moorfile, F. Bockle, *Dendritic Molecules*, Verlag Sgesellschaft, Berlin, (1996).
86. Tioacetales, término empleado para referirse a los O.S-acetales o monotioacetales, los cuales tienen como estructura $R_2C(OR')(SR')$; por ende, a los ditioacetales o S.S-acetales les corresponde la estructura $R_2C(SR')_2$; *Pure and Applied Chemistry*, **67**, 1371, (1995); R. Ponico, W. H. Powell, J. C. Richer, *A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds*, (1993); B. T. Gröbel, D. Seebach, *Synthesis*, 357, (1977).
87. W. Autenrieth, K. Wolff, *Ber.*, **32**, 1375, (1899)
88. D. Seebach, *Synthesis*, 17, (1969)
89. D. Seebach, E. J. Corey, *J. Org. Chem.*, **40**, 231, (1975).
90. J. Apsimon, A. Holmes, *Heterocycles*, **6**, 762, (1977).
91. D. J. Cram, M. Cordon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1810, (1955).
92. D. L. Coffen, K. C. Bank, P. E. Garret, *J. Org. Chem. Soc.*, **34**, 605, (1969).
93. E. L. Eliel, V. S. Rao, F. G. Riddell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 3583, (1976)
94. P. O'Neill, A. F. Hegarty, **52**, 2114, (1987).
95. G. A. Olah, J. Welch, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 5396, (1978).
96. P.C.B. Page, S. S. Klair, M. P. Brown, C. S. Smith, S. J. Maginn, S. T. Mulley, *Tetrahedron*, **48**, 5933, (1992).
97. W. Autenrieth, K. Wolff, *Chem. Ber.*, **32**, 1375, (1899); Y. G. Mazover, *J. Gen. Chem.*, **19**, 843, (1949); Y. G. Mazover, *J. Gen. Chem.*, **19**, 849, (1949); D. Seebach, B. W. Erickson, G. Singh, *J. Org. Chem.*, **31**, 4303, (1966); D. Seebach, *Synthesis*, 17, (1969); D. Seebach, H. F. Leitz, V. Ehrig, *Chem. Ver.*, 108, 1924, (1975); F. E. Ziegler, *Tet. Lett.*, 4643, (1975); Y. Kamitori, M. Hojo, R. Masudo, T. Kimura, J. Yoshida, *J.*

- Org. Chem.*, **51**, 1427, (1986); P. O'Neill, A. F. Hegarty, *J. Org. Chem.*, **52**, 2114, (1987); J. Apsimon, A. Olmes, *Heterocycles*, **6**, 762, (1977).
98. J. H. Bowie, P. Y. White, *Org. Mass. Spectrom.*, **2**, 611, (1969).
99. E. J. Corey, B. W. Erickson, *J. Org. Chem.*, **36**, 3553, (1971).
100. N. L. Allinger, M. T. Tribble, *Tet. Lett.*, 3259, (1971); D. J. Hodgson, U. Rychlewaska, E. L. Eliel, M. Monoharan, D. E. Knox, E. M. Olefirowicz, *J. Org. Chem.*, **50**, 4838, (1985).
101. F. R. Jensen, C. H. Bushweller, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3223, (1969); M. E. Squillacote, J. M. Neth, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 198, (1987).
102. F. R. Jensen, C. H. Bushweller, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4279, (1966).
103. T. Schaefer, C. Beaulieu, R. Sebastian, *Can. J. Chem.*, **69**, 503, (1991).
104. N. L. Allinger, M. Tribble, *Tetrahedron Lett.*, 3259, (1971).
105. E. L. Eliel, M. Manoharan, S. G. Levine, A. Ng, *J. Org. Chem.*, **50**, 4978, (1985).
106. T. Schaefer, J. P. Kunkel, R. W. Schurko, G. M. Bernard, *Can. J. Chem.*, **72**, 1722, (1994); H. Fink, I. Stahi, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **C41**, 151, (1985); H. Keller, H. Lehner, *Liebigs Ann. Chem.*, 595, (1978).
107. E. L. Eliel, V. S. Rao, F. G. Riddell, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3583, (1976); H. Köhler, C. Tschierske, H. Zäschke, E. Kleinpeter, *Tetrahedron*, **46**, 4241, (1990).
108. R. E. Grim, *Clay Mineralogy*, McGraw Hill Book Company, Inc., New York, (1953).
109. A. McKillop, D. Young, *Synthesis*, **401**, (1979); A. McKillop, D. Young, *Synthesis*, **481**, (1979).
110. P. Lazlo, *Preparative Chemistry Using Supported Reagents*, Academic Press, Inc., San Diego, (1987); P. Lazlo, *Science*, **235**, 1473, (1987).
111. C. Weeler, D. González, *Tetrahedron*, **20**, 189, (1964).
112. M. Fetizon, M. Golfier, C. R. *Acad. Sci. Ser. C.*, 267, 900, (1968); M. Fetizon, M. Golfier, J. Louis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 1102, (1969).
113. C. Álvarez; A. C. Cano, V. Rivera, C. Márquez, *Synth. Commun.*, **17**, 279, (1987).

114. A. C. Cano, F. Delgado, A. A. Córdoba, C. Márquez, C. Álvarez, *Synth. Commun.*, **18**, 2051, (1988).
115. A. Ortega, E. Maldonado, *Heterocycles*, **29**, 635, (1989).
116. R. Miranda, H. Cervantes, P. Joseph-Nathan, *Synth. Commun.*, **20**, 153, (1990).
117. R. Miranda, E. Trejo, A. Cano, *Rev. Latinoamer. Quim.*, **21**, 144, (1990).
118. R. Cruz Almanza, F. J. Pérez-Flores, M. Ávila, *Synth. Commun.*, **20**, 1125, (1990).
119. A. Cabrera, N. Rosas, C. Márquez, M. Salmón, E. Ángeles, R. Miranda, R. Lozano, *Gazz. Chim. Ital.*, **121**, 127, (1991); *Ibid*, *Rev. Soc. Quim. Mex.*, **36**, 8, (1990).
120. C. Álvarez, F. Delgado, O. García, S. Medina, C. Márquez, *Synth. Commun.*, **21**, 619, (1991).
121. F. Delgado, C. Álvarez, O. García, G. Penieres, C. Márquez, *Synth. Commun.*, **21**, 2137, (1991).
122. M. Domínguez, G. Pieza, S. Pérez, C. Pérez, R. M. Pérez, *Rev. Soc. Quim. Mex.*, **36**, 226, (1992).
123. F. Delgado, A. C. Cano, O. García, J. Alvarado, L. Velazco, C. Álvarez, H. Rudler, *Synth. Commun.*, **22**, 2125, (1992).
124. A. Cabrera, D. Vázquez, L. Velasco, M. Salmón, J. L. Arias, *J. Mol. Cat.*, **75**, 101, (1992).
125. E. Maldonado, C. L. Márquez, A. Ortega, *Phytochemistry*, **31**, 2527, (1992).
126. O. García, F. Delgado, A. Cano, C. Álvarez, *Tet. Lett.*, **34**, 623, (1993).
127. L. A. Martínez, O. García, F. Delgado, C. Alvarez, R. Patiño, *Tet. Lett.*, **34**, 5293, (1993).
128. R. Camarena, A. Cano, F. Delgado, N. Zúñiga, C. Alvarez, O. García, *Tet. Lett.*, **34**, 6857, (1993).
129. R. Cruz-Almanza, F. Pérez-Flores, J. Cárdenas, C. Vázquez, A. Fuentes, *Synth. Commun.*, **24**, 1009, (1994).
130. R. Miranda, J. M. Aceves, H. Corona, J. M. Domínguez, A. Cabrera, M. Salmón, *Synth. Commun.*, **24**, 727, (1994).

131. M. Salmón, N. Zavala, M. Martínez, R. Miranda, R. Cruz, J. Cárdenas, R. Gaviño, A. Cabrera, *Tet. Lett.*, **35**, 5797, (1994).
132. E. Ángeles, A. Ramírez, I. Martínez, E. Moreno, *J. Chem. Ed.*, **71**, 533, (1994).
133. R. Sanabria, R. Miranda, V. Lara, F. Delgado, *Synth. Commun.*, **24**, 2805, (1994).
134. R. Sanabria, R. P. Castañeda, R. Miranda, A. Tobón, F. Delgado, L. Velasco, *Oppi Briefs*, **27**, 480, (1995).
135. R. Cruz-Almanza, F. Pérez-Flores, L. Breña, E. Tapia, R. Ojeda, A. Fuentes, *J. Heterocyclic Chem.*, **32**, 219, (1995).
136. F. Delgado, J. Tamariz, G. Zepeda, M. Landa, R. Miranda, J. García, *Synth. Commun.*, **25**, 753, (1995).
137. A. Cabrera, J. Peón, L. Velasco, R. Miranda, A. Salmón, M. Salmón, *J. Mol. Cat.*, **104**, L5, (1995).
138. G. Penieres, O. García, K. Franco, O. Hernández, C. Alvarez, *Heterocyclic Commun.*, **2**, 353, (1996).
139. G. Penieres, R. Miranda, J. G. García, J. M. Aceves, F. Delgado, *Heterocyclic Commun.*, **2**, 401, (1996).
140. R. Miranda, J. M. Aceves, C. Gutiérrez, R. Martínez, F. Delgado, A. Cabrera, M. Salmón, *Heterocyclic Commun.*, **3**, 147, (1997).
141. M. Salmón, M. Pérez-Luna, C. López-Franco, E. Hernández, R. A. Álvarez-Ramírez, A. López-Ortega, J. M. Domínguez, *J. Mol. Cat.*, **122**, 169, (1997).
142. M. Salmón, E. Mariano, E. Ángeles, A. Ramírez, G. García de la Mora, *J. Mol. Cat.*, **109**, L85, (1996).
143. G. Penieres, A. Flores, G. Mendoza, C. Álvarez, O. García, J. M. Aceves. *Heterocyclic Commun.*, **3**, 507, (1997).
144. M Jiménez, O. García, A. O. Navarro, J. L. Eusebio, C. Álvarez, G. Penieres, R. Gutiérrez, *Steroids.*, **62**, 500, (1997).
145. M. Vargas, G. A. Arroyo, R. Miranda, F. Delgado, J. M. Aceves, B. Velasco, *Heterocyclic Commun.*, **4**, 22, (1998).
146. R. Miranda, B. Velasco, J. J. Mejía, *Amer Lab. News*, **30**, 25, (1998).

147. G. Penierres, V. Soto, C. Álvarez, O. García, J. G. García, *Heterocyclic Commun.*, **4**, 31, (1998).
148. G. Penierres, J. G. López, O. García, R. Gutiérrez, G. Espinoza, C. Alvarez, *Synth. Commun.*, **en prensa**, (1997).
149. E. Obrador, M. Castro, J. Tamariz, G. Zepeda, R. Miranda, F. Delgado. *Synth. Commun.*, **28**, 4649, (1998).
150. R. Miranda, J. Escobar, F. Delgado, M. Salmón, A. Cabrera, *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **150**, 299, (1999).
151. J. M. Aceves, M. Vargas, R. Garduño, R. Miranda, M. Salmón, C. Álvarez, *J. Appl. Cat.*, **en revisión**, (1999).
152. R. Miranda, H. Ríos, F. Delgado, J. A. Cogordan, M. Salmón, *J. Appl. Cat.*, **en revisión**, (2000).
153. M. Salmón, J. A. Cogordan, A. Cabrera, M. I. Medrano, M. Vargas, R. Gaviño, R. Miranda, *J. Mol. Cat.*, **en revisión**, (2000).
154. R. Miranda, R. Osnaya, R. Garduño, F. Delgado, C. Álvarez, M. Salmón, *Synth. Commun.*, **en prensa**, (2000).
155. A. Weister, *J. Chem. Educ.* **28**, (1948).
156. H. Mark, *J. Acoust. Soc. Am.* **16**, 183, (1945).
157. Special Edition Covering: *The R. S. C. Sonochemistry Symposium*, (1986); *Ultrasonics*, **25**, (1987).
158. J. L. Lunche, *L. Actualité Chimique*, **21**, (1986).
159. T. J. Mason, *Lab. Prac.*, **13**, 1, (1984).
160. T. J. Mason, *Ultrasonics*, **24**, 245, (1986).
161. K. S. Suslik, *Modern Synthetic Methods*, **4**, 1, (1986).
162. W. Hentchel, *Ultrasonics*, **23**, 260, (1985).
163. P. Lorimer, J. Mason, *Chem. Soc. Rev.*, **16**, 231, (1987); *Ibid*, **16**, 276, (1987).
164. K. S. Suslick, P. F. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7342, (1981).

165. M. Paech-Horowitz, *Angew. Chem. Internat. Edit. Engl.*, **12**, 349, (1973); S. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2351, (1955); A. I. Oparin, *L'Origine et l'Evolution de la Vie*, 2^e éd. Fr. Éd. Mir, Moscou, (1967); A. Schwart, C. Ponnampereuma, *Nature*, **218**, 443, (1968); M. Calvin, *Science*, **130**, 1170, (1959).
166. J. D. Bernal, *The Physical Basis of Life*, Routledge and Kegan Paul, London, (1951).
167. A. G. Cairns-Smith, H. Hartman, *Clay Minerals and the Origin of Life*, Cambridge University Press, London, (1986); *Workshop on Clays and the Origin of Life*, Glasgow University, 18-24 July, (1983); C. Ponnampereuma, A. Shimoyama, E. Friebele, *Origins of Life*, **12**, 9, (1982).

ARTICULOS

Reprinted from



JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS
A: CHEMICAL

Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 150 (1999) 299–305

Catalytic promotion of piperonyl alcohol to
trimethylenedioxyorthocyclophane by bentonitic earth, or by
hydrochloric acid

René Miranda ^{a,*}, Jorge Escobar ^a, Francisco Delgado ^b, Manuel Salmón ^c,
Armando Cabrera ^c

^a Departamento de Ciencias Químicas, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, CP 54740, Mexico

^b Departamento de Química Orgánica, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Prolongación Carpio y Plán de Ayala, Casco de Santo Tomás, Mexico, D.F. CP 11340, Mexico

^c Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, Mexico, D.F., Mexico

Received 15 October 1998; received in revised form 15 December 1998; accepted 5 May 1999



JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL

Editor-in-Chief:

Prof. E.G. Derouane
Leverhulme Centre for Innovative
Catalysis
Department of Chemistry
The University of Liverpool
P.O. Box 147
Liverpool L69 3BX
UK
Fax: (+44-151)7943589
derouane@liverpool.ac.uk

Editors:

Prof. J.-M. Basset
Laboratoire C.O.M.S.
CPE Lyon – UMR CNRS 9986
43 bd du 11 Novembre 1918
69616 Villeurbanne Cedex
France
Fax: (+33)472431793
basset@coms1.univ-lyon1.fr

Prof. Y. Moro-oka
Tokyo Institute of Technology
Research Laboratory of Resources
Utilization
Nagatsuta-cho 4259, Midori-ku
Yokohama 226, Japan
Fax: (+81-45)9245226
ymorooka@res.titech.ac.jp

Prof. W. Marconi
Chemistry Department
University of Rome "La Sapienza"
Piazzale Aldo Moro 5
00185 Rome, Italy
Fax: (+39-6)49913692
marconichim@uniroma1.it

Prof. F. Zaera
Department of Chemistry
University of California at Riverside
Riverside, CA 92521-0403
USA
Fax: (+1-909)7873962
jmca@ucr.edu

Editorial Board

C. Botteghi (*Venice, Italy*)
M. Boudart (*Stanford, CA, USA*)
F. Ciardelli (*Pisa, Italy*)
A. Corma (*Valencia, Spain*)
B. Comils (*Frankfurt am Main,
Germany*)
R.H. Crabtree (*New Haven, CT, USA*)
A.R. Dias (*Lisboa, Portugal*)
E. Drent (*Amsterdam, Netherlands*)
J.H. Espenson (*Ames, IA, USA*)
R.J. Finke (*Fort Collins, CO, USA*)
M.L.H. Green (*Oxford, UK*)

G.L. Haller (*New Haven, CT, USA*)
W.A. Herrmann
(*Garching/München, Germany*)
I.T. Horváth (*Budapest, Hungary*)
Y. Iwasawa (*Tokyo, Japan*)
E.N. Jacobsen (*Cambridge, MA,
USA*)
R. Jordan (*Iowa City, IA, USA*)
W. Keim (*Aachen, Germany*)
D. Mansuy (*Paris, France*)
T.J. Marks (*Evanston, IL, USA*)

B. Meunier (*Toulouse, France*)
I.I. Moiseev (*Moscow, Russian
Federation*)
S. Murahashi (*Osaka, Japan*)
K. Nomura (*Nara, Japan*)
R. Noyori (*Nagoya, Japan*)
T.J. Pinnavaia (*East Lansing, MI,
USA*)
R. Sánchez Delgado (*Caracas,
Venezuela*)
R. Ugo (*Milan, Italy*)

Scope

The general objective of the *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* is to examine the molecular and atomic aspects of catalytic activation and reaction mechanisms in *catalysis by metal complexes*, and *heterogeneous* and *biochemical catalysis*. The *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* emphasizes the features and interpretations common to these three main fields of catalysis.

– *Chemical and Metal Complex Catalysis*: basic mechanisms in homogeneous catalysis; homogeneous catalysis in organic and polymer synthesis; molecular and mechanistic aspects of polymerization; anchored or grafted metal complex catalysis when the active site properties are accentuated; systems involving two or more catalytic species; mechanistic and selectivity aspects of metal complex catalysis; coding processes: electrophoto- and laser-catalysis; stereochemical aspects; in situ geometry of active species.

– *Molecular Aspects of Heterogeneous Catalysis*: structural and mechanistic information at the atomic and molecular level: catalysts, catalyst characterization and catalytic processes under real or simulated working conditions; new routes to the molecular engineering of heterogeneous catalysts; 'heterogenized' homogeneous catalysis when the support properties are emphasized; surface science from the catalytic point of view.

– *Biomimetic Catalysis*: enzyme analogues; photobiocatalysis; membrane-bound systems; catalytic aspects of photosynthesis.

Since the scopes of the Elsevier journals *Applied Catalysis* and *Journal of Molecular Catalysis* (outlined in the Scope, inside front cover of each issue) are complementary, an appropriate choice for submission to either journal could be borderline, in which case the advice of one of the Editors should be sought.

Types of contribution

- Letters (maximum 1500 words; will receive preferential treatment in editorial processing)
- Original Papers
- Invited Subject Reviews
- Book Reviews
- Conference Announcements and News

Frequency

The journal appears semi-monthly.

Catalytic promotion of piperonyl alcohol to trimethylenedioxyorthocyclophane by bentonitic earth, or by hydrochloric acid

René Miranda ^{a,*}, Jorge Escobar ^a, Francisco Delgado ^b, Manuel Salmón ^c,
Armando Cabrera ^c

^a *Departamento de Ciencias Químicas, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, CP 54740, Mexico*

^b *Departamento de Química Orgánica, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Prolongación Carpio y Plán de Ayala, Casco de Santo Tomás, Mexico, D.F. CP 11340, Mexico*

^c *Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, Mexico, D.F., Mexico*

Received 15 October 1998; received in revised form 15 December 1998; accepted 5 May 1999

Abstract

The cyclooligomerization of piperonyl alcohol (**1**) afforded trimethylenedioxyorthocyclophane (**2**), a novel product, which was promoted by the catalytic action of a commercial bentonitic earth, Tonsil Actisil FF, as well as by hydrochloric acid in 1, 4-dioxane. The structure of **2** was established by ¹H, ¹³C NMR and HMQC experiments (DMSO-d₆ and in the solid state), and by the corresponding mass spectrometric data (EI, CID and HR). © 1999 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Heterogeneous catalysis; Bentonite clay; Trimethylenedioxyorthocyclophane; Oligomerization; Cyclotrimeratrilene analogues

1. Introduction

The strong driving force to self-condensation of benzylic alcohols bearing electron-donating groups via electrophilic aromatic substitution, provides a common route to obtain cyclotrimeratrilene CVT and analogues [1]; thus, several reports have been performed in order to inform about the synthesis of tri, tetra, penta and hexaorthocyclophanes [2–8].

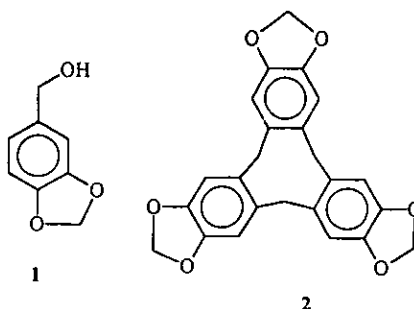
In our research programme [9–11], a commercial bentonitic clay ¹ has played an interesting role as an active catalytic agent, moreover and of particular interest for this work, we have previously

* Corresponding author. Fax: +52-525-6232037; E-mail: garroyo@servidor.unam.mx

¹ Tonsil Actisil FF (TAFF), commercial mexican bentonitic clay available from Tonsil Mexicana S.A. de C.V., Mexico City, Mexico at US\$ 0.95/kg. Examined with X-ray fluorescence, this clay proved to have the following composition (in %): SiO₂, 74.5; Al₂O₃, 9.3; MgO, 0.4; Fe₂O₃, 1.3; CaO, 4.0; K₂O, 0.4; TiO₂O, 9.7 (110°C). The clay showed a specific surface area of 190 m²/g; an interlayer distance typical of a montmorillonite 15 Å (2θ = 7) was obtained. When X-ray thermodiffractograms were run, the laminar structure was found to be unstable above 150°C. Quartz and cristobalite are also important components in the clay composition.

described the cyclic and linear oligomerization of 3, 4, 5-trimethoxybenzyl alcohol to the corresponding cyclotrimertrilene analogue [12]. It could be stated that these class of compounds are interesting structures since they furnish cavities for the inclusion of suitable guest species [13].

In this work, we studied the behavior of **1** under the influence of the named clay and also by means of strong acid conditions (HCl/1,4-dioxane) in order to promote the formation of trimethylenedioxy-orthocyclophane (cyclotripiperotrilene, CPT) **2**. At the end point of the named experiments the target molecule was isolated, even quantitatively when HCl was employed.



It is convenient to mention that, Collet, in a review of cycloveratrilenes and cryptophanes [1], as well as in a previous paper by Lindsey [14], included the structure of **2** as synthesized by an Italian group [15,16]. However, after an exhaustive search in the literature as well as by the study of the original articles mentioned by various authors [7,8,13,14,17–21], we concluded that the structure assigned was a result of a misinterpretation of the reported data. Thus, the aim of this paper is to offer two catalytic procedures for the one pot synthesis of the CPT, as well as its full characterization by physical and spectroscopical means. Moreover, it is appropriate to establish that previous attempts to obtain **2** under various conditions proved futile [8] leading in one case only to the formation of compound **7** by condensation of 6 moles of **1**, in addition to the diarylmethane **6** [15,16].

2. Results and discussion

Various and similar experiments performed with the bentonite and piperonyl alcohol lead up to the following results: When **1** was treated with the clay in 1:1 w/w ratio employing methylene chloride or tetrahydrofuran as solvents at room temperature during 4 h, only the compounds **3–5** were isolated in 19, 16, and 6% yield, respectively. However, when the relation was modified 1:4 w/w ratio using the same solvents in addition to **3–5** (27%) and **6** (4%), the novel molecule **2** was also isolated in 5% yield. Thus, as expected under the employment of the clay to promote the cyclooligomerization of **1** to cyclotripiperotrilene, the precursor is **3** as it was previously reported [7,8]. At this point, an interesting fact was observed when **1** was treated with a mixture of HCl/1, 4-dioxane 3:1 v/v ratio at room temperature, the starting material was totally consumed (6 h) as detected by thin layer chromatography, under these conditions, **2** was isolated in 92.5% yield. It is worth-mentioning that in a set of similar experiments the substrate was treated with HCl/1, 4-dioxane at different ratios producing the expected molecule at lower yields (Fig. 1). Furthermore, analogous experiments performed under lower reactions times (1–5 h) proved to be futile in order to obtain the target

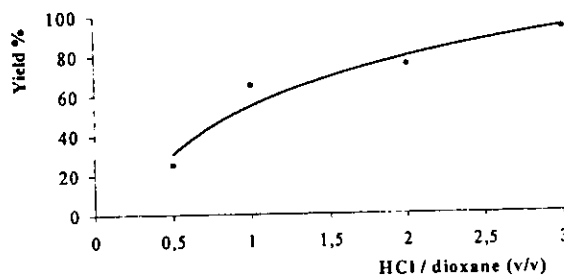
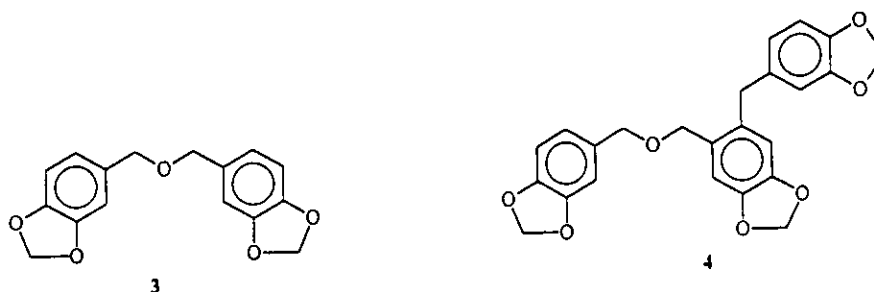


Fig. 1. Promotion of CPT using various ratios of HCl/1,4-dioxane (v/v): 456 mg (1 mmol) of **1**; 5, 10, 20, and 30 ml of HCl and 10 ml 1,4-dioxane; 6 h. Each point is the average of three events.

molecule. After all these results, we envisaged that the optimum conditions corresponds to the 3:1 ratio of HCl/1, 4-dioxane (v/v) during 6 h at room temperature.



Consequently, the oligomerization of piperonyl alcohol as reported by Cruz-Almanza et al. [8], must proceed through the ether intermediate **3** under the use of the bentonitic clay, and when the mineral acid HCl in 1,4-dioxane is used, the driving force to produce **2** should be a carbenium intermediate, followed by a successive electrophilic aromatic substitution leading to the target compound.

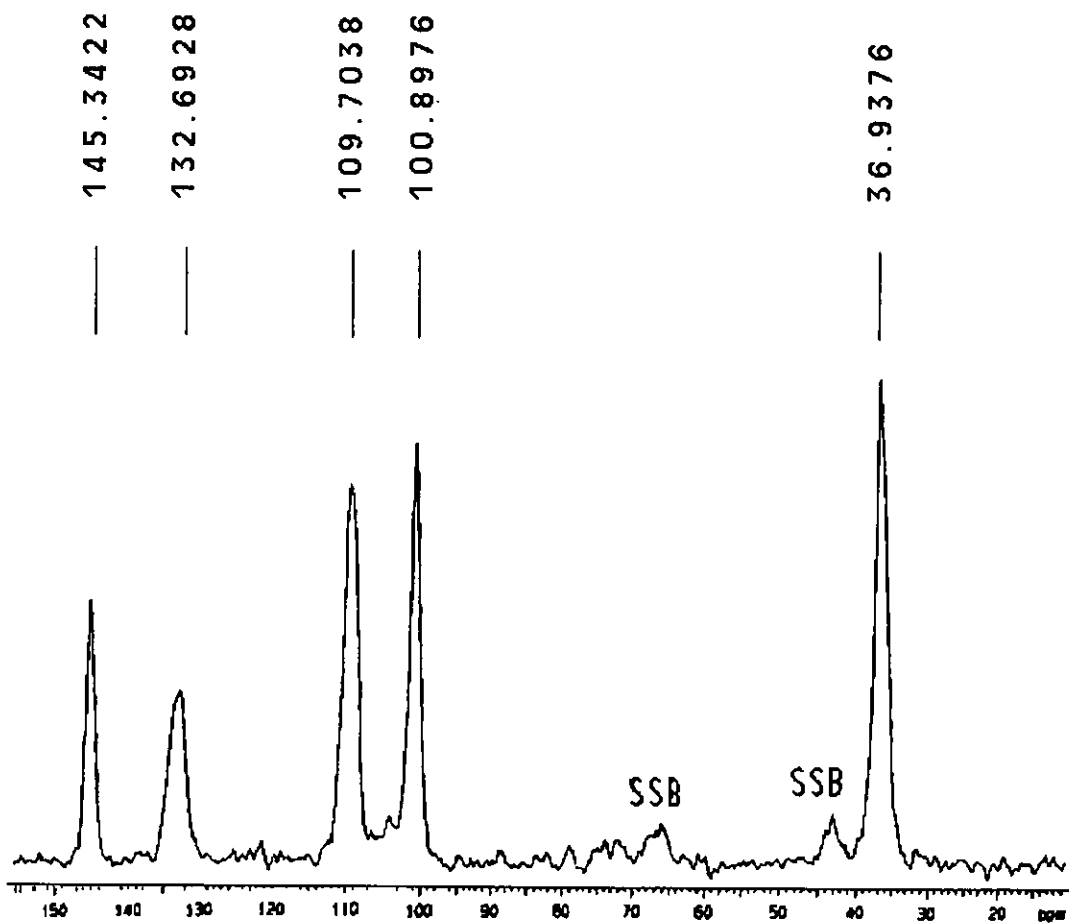
In other words, it seems that when the clay is used the reaction goes through an interlamellar pathway which promotes the formation of open oligomers (steric hindrance), this last and the high initial concentration of piperonyl alcohol must give mainly the precursor **3**. On the other hand, under the presence of a strong proton media, the formation of this species is avoided, and without “cavity restrictions” the reaction should proceed by a carbocation providing **2**.

For the structural attribution of the target molecule, we envisaged that the high resolution data of the main fragments originated by EIMS as well as the CID-daughter peaks [22] for such ions (Table 1), were in agreement with the orthocyclophane moiety; in addition, an interesting fact was that the molecular radical ion **a** led directly to the fragments **b–d**.

Table 1
Daughter ions of the main fragments generated by linked-scans and high resolution data from molecule **2**

Fragment	Assignment	Composition	m/z observed (% ra)	Daughter ions (m/z) ^a
a	$M + \cdot$	$C_{24}H_{18}O_6$	402.1093 (98.5)	387, 372, 267
b	$[M-CH_3]^+$	$C_{23}H_{15}O_6$	387.0836 (33.5)	357, 329, 299, 267
c	$[M-CH_2O]^+$	$C_{23}H_{16}O_5$	372.0978 (32.7)	355, 344, 313, 202
d	$[M-C_8H_7O_2]^+$	$C_{16}H_{11}O_4$	267.0646 (100)	332, 215

^aAcquired by CID (Linked-scans at constant B/E).

Fig. 2. CP-MAS, ^{13}C NMR (solid state) of CPT.

As expected, the CPT a C_3 trimer in connection to its congeners, must have a rigid crown conformation, as it was established to its analogues by X-ray crystallography [23], and by ^1H NMR spectra showing a characteristic AB system of the methylene bridges [24]. This information is in agreement with **2**, since its ^1H NMR spectrum displays two typical doublet signals of an AB system at δ_{A} 4.723 ($J = 13.7$ Hz) and δ_{B} 3.451 ($J = 13.7$ Hz), both signals corresponding to the diastereotopic

Table 2
HMQC data of CPT

Assignments ^a	$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ Correlation δ (ppm)
C-4,4'	AB 4.723 and 3.451/36.937
C-5	AB 5.895 and 5.77
C-2,2'	7.001/109.703
C-3,3'	-
C-1,1'	-

^aSee Fig. 3 for assignments.

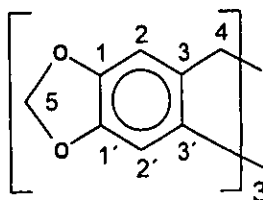


Fig. 3.

methylene protons, but, in particular, the first chemical shift is due to the protons located in the “centre” of the crown. Also, another AB system δ_A 5.895 ($J = 1.0$ Hz) and δ_B 5.77 ($J = 1.0$ Hz) assigned to the protons of the dioxymethylene group is present, as well as a singlet at 7.001 due to the two equivalent benzenoid protons. In addition to the ^1H , ^{13}C NMR in solid state (Fig. 2) analysis, the structure of **2** was clearly confirmed by the corresponding HMQC experiments (Table 2, Fig. 3).

3. Experimental

3.1. General remarks

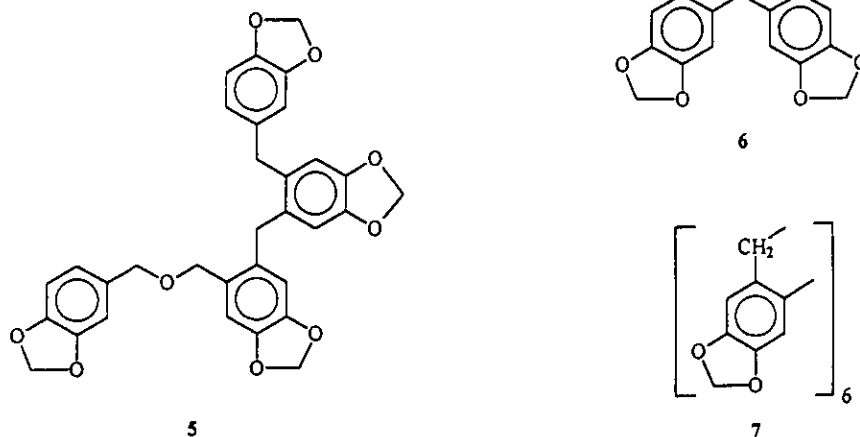
All melting points were determined with a Fisher–Johns apparatus and are uncorrected. ^1H NMR spectra were measured with a Varian Gemini (300 MHz) and a Bruker Mod. ASX300, (PROF 4 mm, CPMAS, $t = 25^\circ\text{C}$). The chemical shifts are expressed in ppm downfield from tetramethylsilane, used as the internal standard. Mass spectra experiments were acquired on a JEOL JMS AX505HA mass spectrometer. Thin layer chromatography was performed using Merck precoated *tlc* plates (silica gel 60 F254, 0.25 mm).

4. Oligomerization of piperonyl alcohol (**1**) with TAFF

4.1. General procedure

A suspension with 300 mg of **1**, 15 ml of methylene chloride or tetrahydrofuran and 1.2 g of TAFF (1:4 w/w ratio) was stirred vigorously at room temperature, until disappearance of the substrate during 6 h. The advancement of the reaction was monitored by *tlc*. Then the clay was isolated by filtration through celite and washed with several solvents. The combined filtrates were dried on anhydrous Na_2SO_4 and solvent evaporated under vacuum; the residue was chromatographed on a silica gel column using *n*-hexane/ethylacetate 7:3 as the eluent, affording **3–6** (vide supra). Finally, **2** was isolated 5% from the corresponding extraction of the solid residue with boiling DMSO.

Treatment of **1** with TAFF 1:1 w/w ratio, only ether **3** (19%), oligomers **4** (16%) and **5** (6%) were obtained. This alcohol with 1:4 clay w/w ratio: ether **3** (8%), oligomers **4** (13%), **5** (6%), biphenylmethane **6** (4%) and **2** (5%) were isolated.



5. Formation of trimethylenedioxyorthocyclophane (**2**) with HCl/1,4-dioxane

5.1. General procedure

A total of 456 mg of **1** was vigorously stirred at room temperature in the presence of 30 ml of concentrated HCl and 10 ml of 1,4-dioxane. The advancement of the reaction was determined by *tlc* until the disappearance of the substrate during 6 h and the appearance of a white powder. The resulting mixture was filtered in hot, the solid obtained was washed with *n*-hexane, CHCl₃ and EtOH, then it was dried under vacuum. Finally, **2** was isolated 372 mg (92.5%) as white amorphous powder; mp, decompose over 300°C; highly insoluble in common solvents; slightly soluble (hot) in DMSO.

Acknowledgements

We want to thank R. Garduño Monroy for technical assistance, F. Pérez-Flores and L. Velasco for obtaining the mass spectra, A. Gutierrez and R. Gaviño for running the NMR data. Contract/grants sponsor: DGAPA-UNAM; Contract/grants number: PAPIIT-IN-215598, PAPIIT-IN-500597 and CONACyT 25267-A are also appreciated.

References

- [1] A. Collet, *Tetrahedron* 43 (1987) 5725.
- [2] M.P. Carmody, M. Sainsbury, R.F. Newton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (1980) 2013.
- [3] E.R. Krajniak, R. Ritchie, W.C. Taylor, *Aust. J. Chem.* 26 (1973) 687.
- [4] T. Kametani, K. Yamaki, K. Ogasawara, *Yokugaku Zasshi* 89 (1969) 638.

- [5] T. Kametani, K. Yamaki, K. Ogasawara, Chem. Abstr. 71 (1969) 70384t.
- [6] C.A. Ferscher, M.T. Bogert, J. Org. Chem. 4 (1939) 71.
- [7] M. Martínez, P. Arroyo, F. Lara, G. Espinosa, S. Hernández, M.I. Chavez, M. Salmón, R. Cruz-Almanza, Tetrahedron 53 (1997) 17633.
- [8] R. Cruz-Almanza, I. Shiba-Matzumoto, A. Fuentes, M. Martínez, A. Cabrera, J. Cárdenas, M. Salmón, J. Mol. Catal. A: Chem. 126 (1997) 161.
- [9] M. Vargas, G.A. Arroyo, R. Miranda, J.M. Aceves, B. Velasco, F. Delgado, Heterocycl. Commun. 4 (1998) 21.
- [10] M. Salmón, N. Zavala, A. Cabrera, J. Cárdenas, R. Gaviño, R. Miranda, M. Martínez, J. Mol. Catal. 104 (1995) L127.
- [11] A. Cabrera, J. Peón, L. Velasco, R. Miranda, A. Salmón, M. Salmón, J. Mol. Catal. 104 (1995) L5, and cites therein.
- [12] M. Salmón, N. Zavala, M. Martínez, R. Miranda, R. Cruz, J. Cárdenas, R. Gaviño, A. Cabrera, Tetrahedron Lett. 35 (1994) 5797.
- [13] J. Canceill, L. Lacombe, A. Collet, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 6993.
- [14] A.S. Lindsey, J. Chem. Soc. (1965), 1685.
- [15] T. Garofano, A. Oliverio, Ann. Chim. 47 (1957) 896.
- [16] T. Garofano, A. Oliverio, Chem. Abst., 52, 2826g.
- [17] A. Oliverio, C. Casinovi, Ann. Chim. (Rome) 42 (1952) 168.
- [18] A. Arcoleo, T. Garofano, Ann. Chim. (Rome) 46 (1956) 934.
- [19] A.S. Lindsey, Chem. Ind. Lond. (1963), 823.
- [20] H. Erdtman, F. Haglid, R. Ryhage, Acta Chem. Scand. 18 (1968) 1249.
- [21] T. Garofano, Ann. Chim. (Rome) 48 (1958) 125.
- [22] R. Grahams-Cooks, CID: collision induced dissociation, J. Mass Spectrom. 30 (1995) 1215.
- [23] G.I. Birnbaum, D.D. Klung, A. Ripmeester, J.S. Tse, Can. J. Chem. 63 (1985) 3258.
- [24] R. Stevenson, Tetrahedron Lett. 33 (1992) 3591.

Mass spectrometric detection and identification of *ortho*, *para*-benzyltoluenes and oligotoluenes

René Miranda^{1*}, Francisco Delgado², Luis Velasco³, Javier Pérez³ and Manuel Salmón³

¹Departamento de Ciencias Químicas, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, CP 54740.

²Departamento de Química Orgánica, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Prolongación Carpio y Plan de Ayala, Casco de Santo Tomás, México, D.F. CP 11340

³Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, México, D.F.

Mass spectrometric detection and identification of *ortho*- and *para*-benzyltoluenes and oligotoluenes, C₂₁–C₄₉, in several reaction mixtures was performed. Thus, the corresponding electron impact spectra were acquired and analyzed, this in addition to constant B/E linked scans and high-resolution data. Copyright © 2000 John Wiley & Sons, Ltd.

Received 27 August 1999; Accepted 22 November 1999

In 1990 we reported the synthesis of *ortho*- and *para*-benzyltoluenes from toluene and bromine using a clay as the promotor, the first known example of two catalytic reactions within one system.¹ These C₁₄ molecules (Fig. 1) have important applications as insulating oil in high-voltage electrical devices, and possible fuels for aircraft engines.² The *ortho*-isomer, in particular, is the substrate in the synthesis of anthraquinones.³ In addition, the oligotoluenes C₂₁–C₃₅ are also an interesting mixture due to their employment⁴ as constituents of germicidal soaps, bactericides for *Tubercle bacilli* in vitro, as well as plasticizers among others. However it is worth mentioning that after a survey of the literature, and to our knowledge, there are no reports about the synthesis of oligotoluenes C₄₂–C₄₉; this in addition to the lack of a mass spectrometric study of all the target compounds, C₁₄–C₄₉.

Related to our research program⁵ on the use of TAFF, a commercial bentonite, as a catalyst or support, we were interested in the promotion of the announced molecules.⁶ Thus the aim of this paper is to inform about the detection and identification of these arylmethanes, C₁₄–C₄₉, in several reaction mixtures. In order to analyze these mixtures, a series of mass spectrometric studies was performed; in this sense electron impact mass spectrometry (EI-MS), linked-scans and high resolution experiments were achieved and the respective data analyzed. With the corresponding results, several fragmentation patterns are suggested and, of course, validated.

EXPERIMENTAL

Benzyltoluenes, toluene trimers and oligotoluene C₂₈–C₄₉ mixtures were recently obtained using a clay⁶ as the catalyst, and benzyl chloride and toluene as reagents. The

mass spectrometric analysis (EI-MS, linked scans and HRMS) were performed with JEOL (Peabody, MA, USA) JMS-SX 102 and JEOL JMS-AX 505 HA mass spectrometers, in positive ion mode. EI-MS data were acquired under standard conditions (70 eV) and the linked scans were run at constant B/E.

RESULTS AND DISCUSSION

The fragmentation patterns proposed for the toluene moieties under study are compiled in Schemes 1–3 and they are complementary to the observed key ions in the mass spectra. These structures are theoretical in principle, and were drawn up as a framework for the suggested fragmentations.

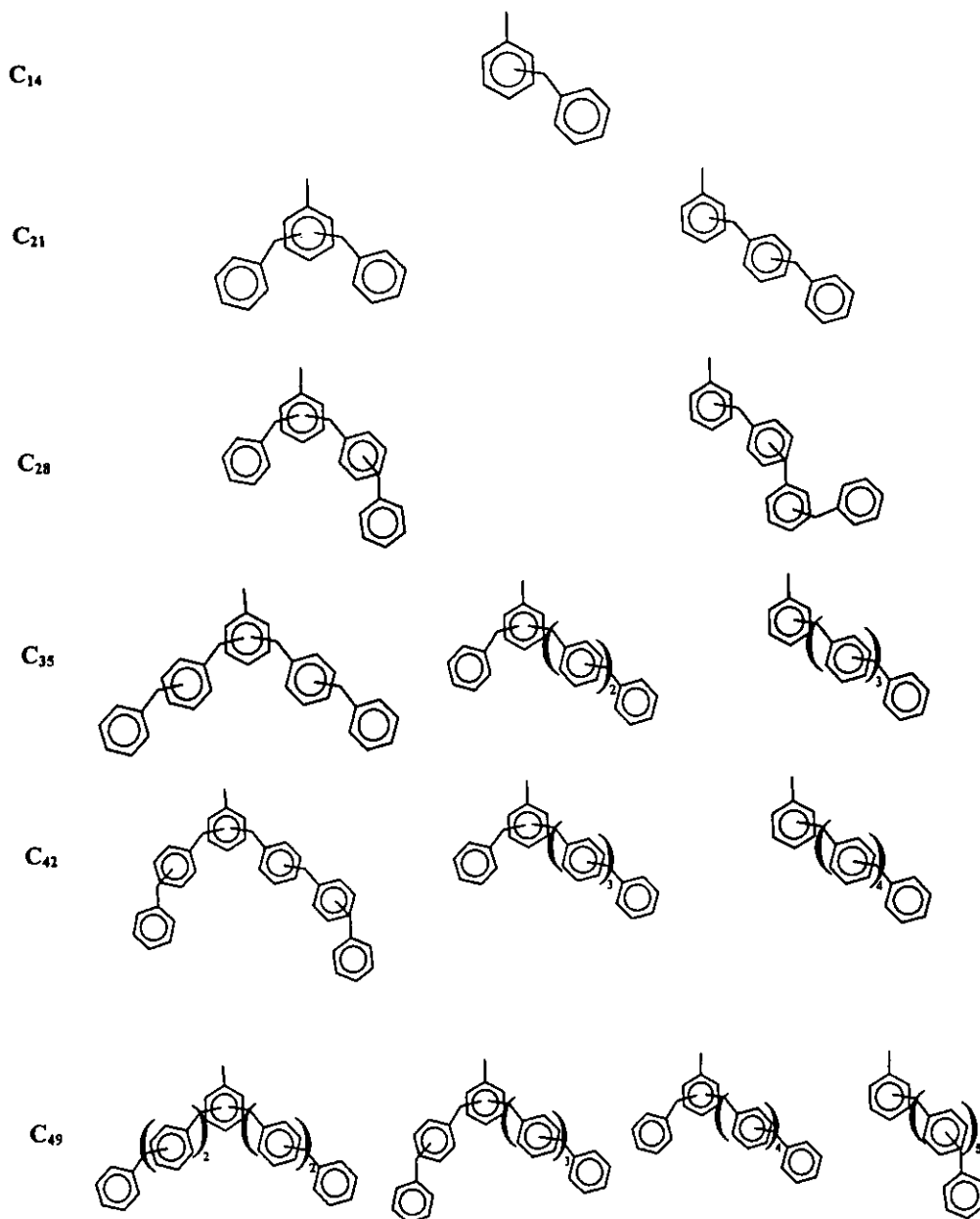
Part I

The mixture of *ortho*- and *para*-benzyltoluenes was firstly analyzed by gas chromatography/mass spectrometric (GC/MS), and the corresponding relationship *para/ortho* 1:1.5 was determined, by means of the respective retention times (18:32 and 18:56 min), percentage of area under the curves, and by correlation with the literature.⁷ The mass spectra of these two isomeric compounds (C₁₄), showed marked analogy both in the fragmentation and in the relative abundance of each ion (Table 1). The peak *m/z* 182 with relative abundances in the order of 80 %, assigned to the molecular ion, was consistent with the molecular weight of both regioisomers; in addition the base peaks at *m/z* 167 were due to a fragment [M-Me]⁺, and the ions *m/z* 91 were logically proposed for a tropilium moiety. However, of particular interest were the fragments *m/z* 104, with relative abundances of 26 and 5 %, which were represented as *para*- and *ortho*-quinonoid structures respectively (Scheme 1). These assignments were in agreement with the corresponding isomeric compounds because *p*-quinonoid systems are usually thermodynamically more stable⁸ than the *ortho* ones; in other words, the fragment *m/z* 104 with higher relative abundance (26) corresponds to the *p*-benzyltoluene,

*Correspondence to: R. Miranda, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México, Campo 1, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, C.P. 54740.

E-mail: garroyo@servidor.unam.mx

Contract/grant sponsor: DGAPA-UNAM; Contract/grant number: PAPIIT-IN 215598.

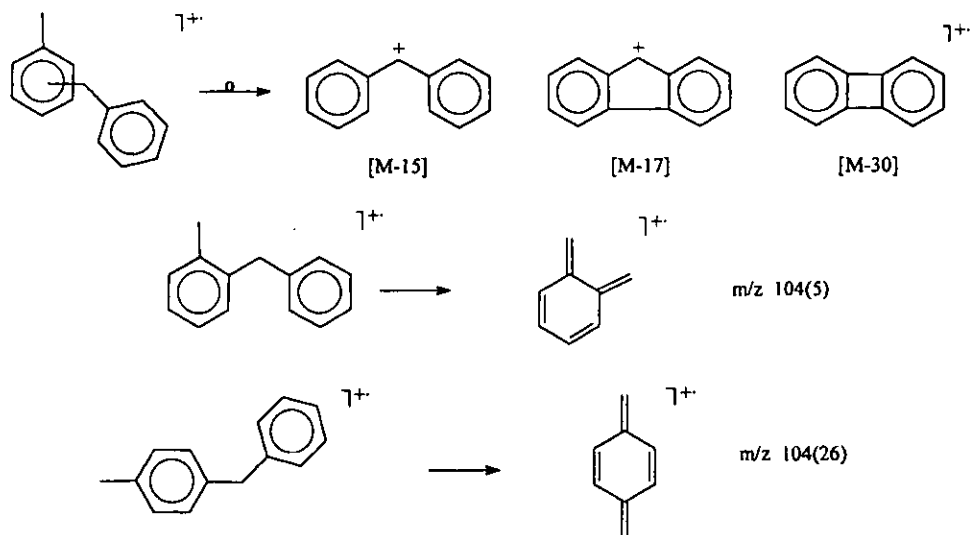
Figure 1. Structures of the C₁₄–C₄₉ compounds under study.Table 1. EI-MS data of *o*- and *p*-benzyltoluene

Isomer	M ⁺ (%)	[M – 15] ⁺ (%)	[M – 30] ⁺ (%)	[M – 17] ⁺ (%)	C ₈ H ₆ ⁷⁺ (%)	C ₇ H ₇ ⁷⁺ (%)
<i>ortho</i>	182 (80)	167 (100)	152 (15)	165 (32)	104 (26)	91 (15)
<i>para</i>	182 (88)	167 (100)	152 (8)	165 (32)	104 (5)	91 (8)

Table 2. GC/EI-MS of oligomers C₂₁

Retention time (min)	M ⁺ (%)	Ion (m/z) % relative abundance					
		g(180)	h(180)	i(179)	j(179)	k(181)	q(91)
26.26	82 ^a	85	—	100	—	—	—
26.44	42 ^b	—	100	—	86	—	—
26.59	58 ^c	—	—	—	—	100	15
26.98	70 ^d	—	—	—	—	100	18
27.31	62 ^{e,f}	—	—	—	—	10	17

a–f Suggested structures, see Scheme 2.



Scheme 1. Fragments proposed for the *ortho*- and *para*-benzyltoluene acquired by EI-MS.

Table 3. High-resolution data for oligotoluenes

Oligotoluenes	M^+	Elemental composition
C_{21}	272.1570 ^a	$C_{21}H_{20}$
	272.1565 ^b	
C_{28}	362.2034 ^a	$C_{28}H_{26}$
	362.2035 ^b	
C_{35}	452.2504 ^b	$C_{35}H_{32}$
	452.2496 ^a	
C_{42}	542.2974 ^a	$C_{42}H_{38}$
	542.2974 ^b	
C_{49}	632.3362 ^a	$C_{49}H_{44}$
	632.3443 ^b	

^a Observed.

^b Estimated.

providing the key for its identification from the *ortho*-isomer.

Part II

The analysis of the C_{21} molecules was performed using GC/MS and the corresponding high-resolution data are given in Tables 2 and 3. As can be seen, all the trimers showed the fragment m/z 272 with considerable relative abundances (45–82 %), demonstrating a high stability of the analyzed molecules; these peaks were unequivocally assigned to the molecular ions (Scheme 2; *a-f*), since they were validated by the high-resolution data and the corresponding elemental composition indicated in Table 3. The isomeric relationship

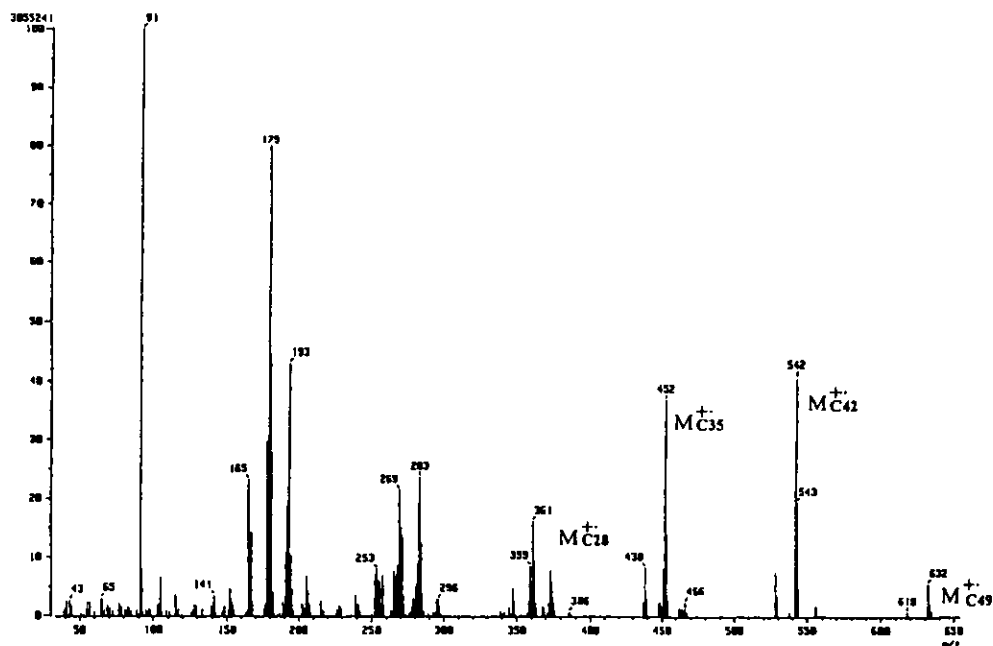
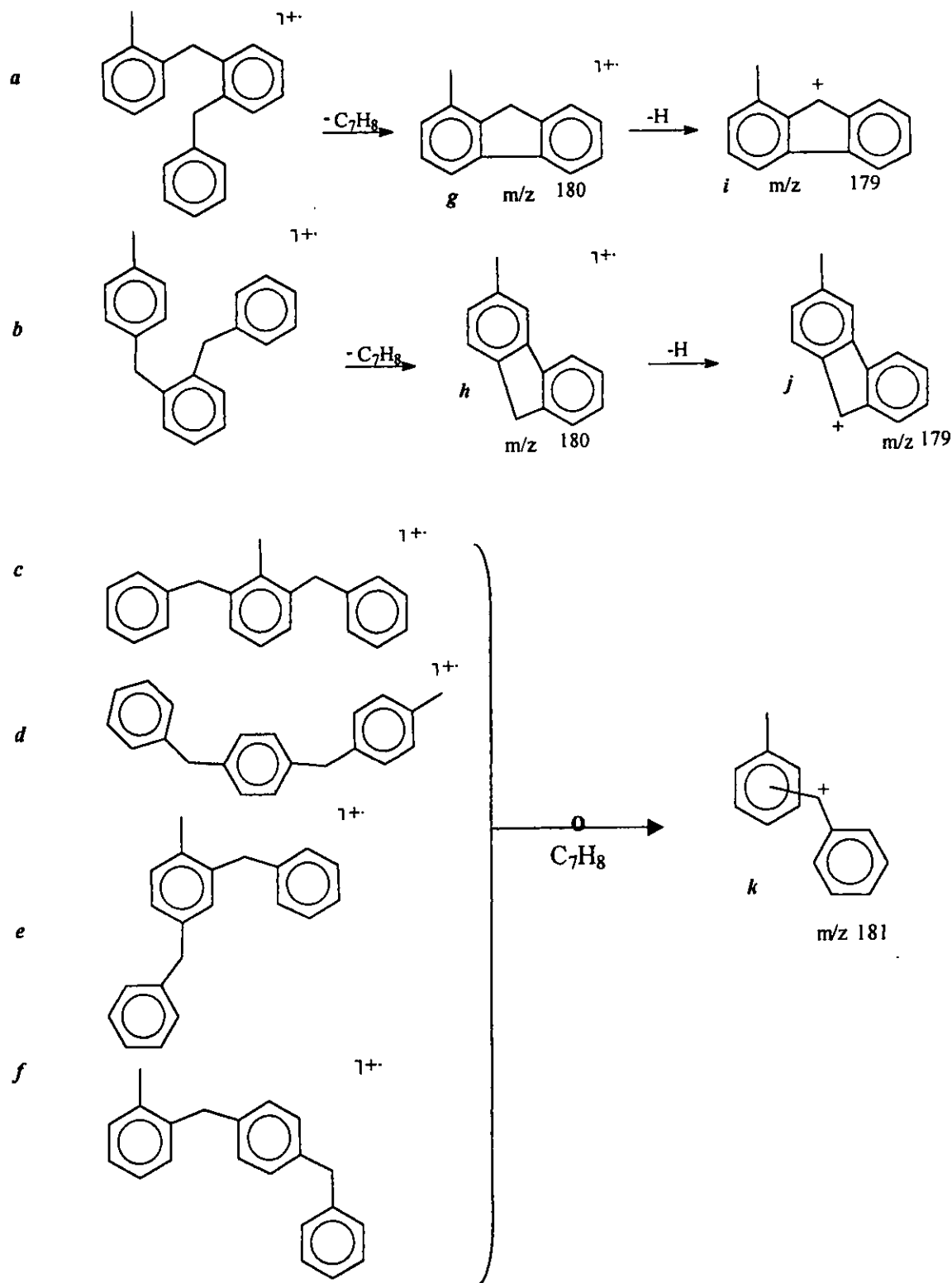


Figure 2. EI mass spectrum of the mixture of oligotoluenes C_{28} – C_{49} .



Scheme 2. Fragmentation patterns proposed to explain the common ion m/z : 179, 180, 181 in oligotoluene C_{21} ; pathways validated by linked scanning at constant B/E.

between the C_{21} molecules was confirmed by the presence of common ions $g-k$; in this sense we were able to suggest with logical restrictions two main structural groups ($a-b$; $c-f$) on the basis of these five ions considered as key fragments. Thus, in the first group, the proposed connectivity between a and b is appropriate, since only with them is

it feasible to suggest the ionic frameworks $g-i$ and $h-j$, respectively, with the highest relative abundances (85–100%). However the ions $c-f$ from the second group provided the best option to produce the base peak (k) at m/z 182, being necessary to suggest rearrangements in some cases.

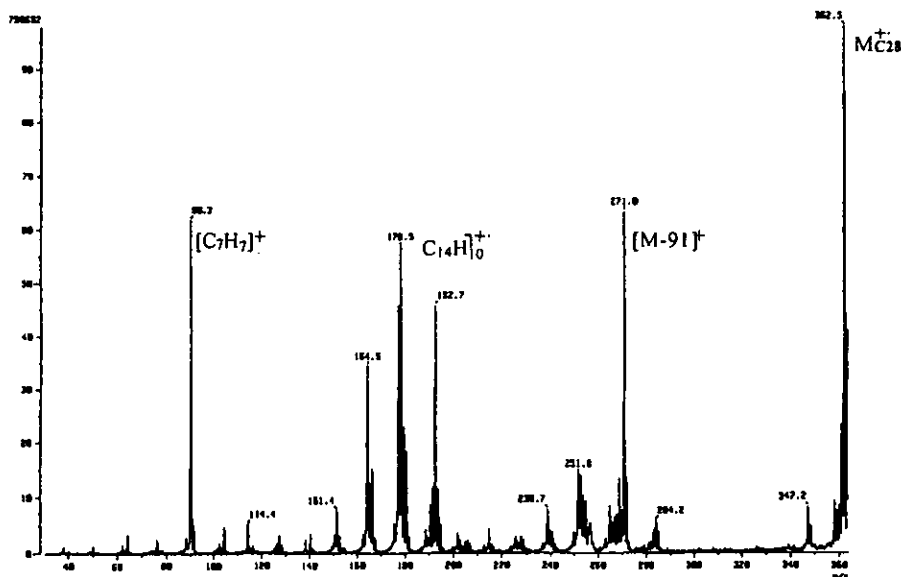


Figure 3. Linked-scan mass spectra at constant B/E of the molecular ion corresponding to oligotoluene C_{28} .

Part III

The separation of oligomers C_{28} – C_{49} from the reaction mixture was not possible by chromatographic methods. Initially, the presence of these oligotoluenes was suggested by the analysis of the EI experiment (Fig. 2); this spectrum displays a set of fragments $M_{C_{28}}^{+}$, $M_{C_{35}}^{+}$, $M_{C_{42}}^{+}$ and $M_{C_{49}}^{+}$. These peaks were considered to be the molecular ions of each oligomeric group according to the expected m/z values (362, 452, 542 and 632, respectively). Secondly, each molecular ion was confirmed by means of high-resolution experiments and, consequently, the corresponding elemental composition was available (Table 3).

It is interesting to note that between each group, the respective elemental composition showed appropriate multiplicities, $X7$ for carbon atoms and $X6$ for hydrogen; this fact is in agreement with the difference of a benzylic moiety between the groups. Moreover, for each molecular ion, a collision-induced dissociation (CID) linked-scan experiment was carried out, arriving at common daughter ions l – q (Scheme 3), the presence of which allowed

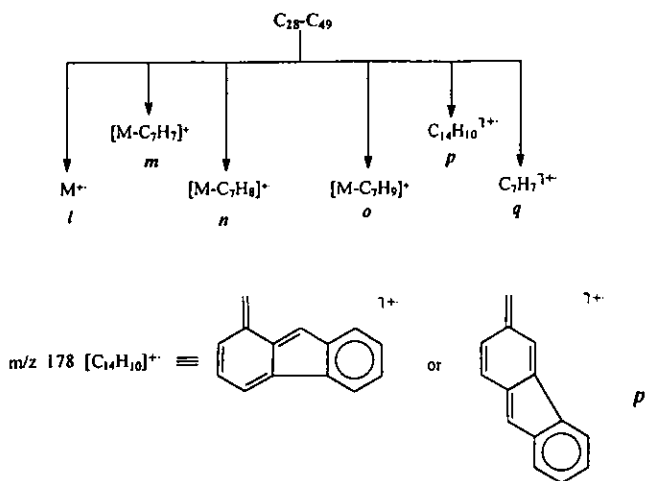
confirmation of the structural relationships between the oligotoluenes; in this sense, fragments m , p and q , as well as the molecular ion, in addition to being present in all the CID spectra (Fig. 3), were acquired in high relative abundance. Finally, *ortho*- and/or *para*-quinonoid moieties were properly assigned for the p ion.

Acknowledgements

The authors wish to thank DGAPA-UNAM (PAPIIT-IN215598) for financial support. Mr. Raymundo Garduño Monroy is also acknowledged for technical assistance.

REFERENCES

- Salmón M, Miranda R, Angeles E. *J. Chem. Soc., Chem Commun.* 1990; 1188; *High Lights Chem. & Ind.* 1991; 26; *The Janssen Chimica Catalog/Handbook of Fine Chemicals for Research and Industry*, 1993–1994; 23, 317, 37; Miranda R, Aceves JM, Corona-Cortés H, Domínguez JM, Cabrera A, Salmón M. *Synth. Commun.* 1994; 24: 727.
- Berger N, Jay P. *IEEE Trans. Electr. Insul.* 1986; EJ-21: 59; Lamneck JH, Wise PH. *Naatl, Adris, Comm. Aeronaut, Tech. Notes* 1950; 17: 2230.
- Nippon Shokubai Kagaku Kygo. Co. Ltd., *Jpn. Kokai, Tokkio Koho* 1983; J. P. 58, 201, 742; *Chem. Abstr.* 100 174479 m, 1984.
- Chem. Abstr.* 53, 10122h, 1959; *Prajsnar, Roczniki Chem.* 32, 1283, 1958; *Chem. Abstr.* 108, 133788h, 1988; *Chem. Abstr.* 113, 131707k, 1990; Klinkmann, Herzhoff, Burmeister, (Bayer A-G), Ger. Offen. DE 3, 836, 780 (C1.C07C15/16), 03 May 1990, Appl. 28 Oct. 1988; *Chem. Abstr.*, 115, 158688h, 1991; Commandeur, Missos, (Atochem S.A.), Eur. Pat. Appl. EP 435, 735 (C1.C07C15/16), 03 Jul. 1991, Fr. Appl. 89/17, 365, 28 Dec. 1989; *Chem. Abstr.*, 118, 191321i, 1993; Klein, Fiege, Kron, (Bayer A-G), Ger. Offen. DE 4, 125, 759, (C1.C07C15/16), 04 Feb. (1993), Appl. 03 Aug. 1991; *54. Chem. Abstr.*, 108, 89307w, 1985; *Chem. Abstr.*, 108, 133788h, 1988; *Chem. Abstr.*, 113, 131707k, 1990; *Chem. Abstr.*, 115, 158688h, 1991; *Chem. Abstr.*, 117, 7573g, 1992; *Chem. Abstr.*, 118, 191321i, 1993;
- Delgado F, Tamariz J, Zepeda G, Landa M, Miranda R, García J. *Synth. Commun.* 1995; 25: 753; Cabrera A, Peón J, Velasco L, Miranda R, Salmón A. *J. Mol. Catal.* 1995; 104: L5; Salmón M, Zavala N, Cabrera A, Cárdenas J, Gaviño R, Miranda R, Martínez M. *J. Mol. Catal.* 1995; 104: L127; Cruz Almanza R, Shiba I, Fuentes A, Martínez M, Cabrera A, Cárdenas J, Salmón M. *J. Mol. Catal.* 1997; 126: 169; Vargas M, Arroyo G A, Miranda R, Delgado F, Aceves JM, Velasco B. *Heterocyclic Commun.* 1998; 4: 21;



Scheme 3. Main fragments generated by linked scanning of oligotoluenes C_{28} – C_{49} .

- Miranda R, Escobar J, Delgado F, Cabrera A, Salmón M. *J. Mol. Cat. A. Chemical*, In press, 1999; and references cited therein.
6. Miranda R, Rios H, Delgado F, Cabrera A, Cogordan J A. *J. Appl. Cat.* 1999; in press.
7. Nelson KL, Brown HC. *J. Am. Chem. Soc.*, 1951; **73**: 5605; Stock L M, Himor A. *J. Am. Chem Soc.*, 1961; **83**: 4605.
8. March J. *Advanced Organic Chemistry* (4th edn.). John Wiley: New York, 1992; 509–512.

PREPARATION OF DITHIOLANES BY BENTONITIC
EARTH CATALYSIS

R. Miranda⁺, H. Cervantes^{**} and P. Joseph-Nathan^{*}
Departamento de Química del Centro de Investigación
y de Estudios Avanzados, Instituto Politécnico
Nacional, Apartado Postal 14-740, Mexico City,
07000 México.

Abstract: Treatment of ketones with ethanedithiol in the presence of bentonite as the catalyst affords dithiolanes. Reaction yields are good and work-up is very simple.

The increased interest in supported reagents¹ and a recent communication of the use of montmorillonite KSF as a catalyst in the synthesis of organosulphur synthons² prompts us to report our results on the condensation of ethanedithiol with carbonyl compounds in the presence of a bentonitic earth, which has been used

⁺ On Sabatical leave from FESC-Universidad Nacional Autónoma de México.

^{**} Present address. Universidad Autónoma Metropolitana. Azcapotzalco.

^{*} To whom correspondence should be addressed.

previously for oxirane ring opening⁵ and for the transformation of oximes into ketones^{4,5}.

The results of several experiments performed with ethanedithiol and some ketones in the presence of bentonite, using anhydrous toluene as the solvent, are summarized in table 1, showing that the corresponding dithiolanes are obtained in good yields.

In general, the pure compound was obtained, the work-up procedure is very simple and the bentonite is very cheap⁶. It is also worth mentioning that only one seventh of the amount of the catalyst is required in the case of bentonite, as compared to the used amount² of montmorillonite KSF and that the crude reaction mixture shows essentially one spot on tlc.


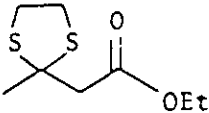
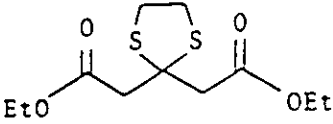
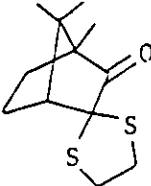
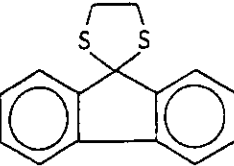
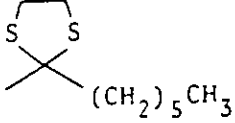
Experimental:

All reaction products were characterized by ¹H NMR spectroscopy recorded on a Varian EM-390 spectrometer and by comparison with samples obtained by a previously reported method⁷. Toluene was dried by distillation over sodium metal-benzophenone. Bentonite was dried at 250°C (24 h).

Dithiolane derivatives:

In a typical example 1.66 g (10 mmol) of camphorquinone and 1.2 g (12.7 mmol) of 1,2-ethanedithiol in

Table 1. Dithiolanes from ketones and ethanedithiol using bentonite.

KETONE	DITHIOLANE	YIELDS(%)	TIME(h)
cyclohexanone		99	3
ethyl acetoacetate		75	4
diethyl 1,3-acetonedicarboxylate		60	5
camphorquinone		80	5
9-fluorenone		90	2
octan-2-one		90	2

10 mL of anhydrous toluene were refluxed in the presence of 300 mg of activated bentonite during 5 h. The reaction was monitored by tlc (hexane/EtOAc 7:3), the reaction mixture was filtered over celite and the solution was washed with NaOH 5% (2 x 20 mL) and water (2 x 20 mL), and dried (Na_2SO_4). The solvent was removed under vacuum and the residue purified by column chromatography. Yield 80% (monodithiolane derivative).

References:

1. Laszlo, P. (ed.), "Preparative Chemistry Using Supported Reagents", Academic, San Diego, 1987; Laszlo, P. and Cornelis, A., *Aldrichimica Acta*, 1988, 21, 97.
2. Labiad, B. and Villemin, D., *Synth. Commun.*, 1989, 19, 31.
3. Salmón, M., Penieres, G., Miranda, R. and Alvarez, C., *J. Heterocycl. Chem.*, 1981, 18, 1475.
4. Salmón, M., Miranda, R. and Angeles, E., *Synth. Commun.*, 1986, 16, 1827.
5. Cano, A.C., Delgado, F., Córdoba, A.A., Márquez, C. and Alvarez, C., *Synth. Commun.*, 1988, 18, 2051.
6. "Tonsil Optimum Extra" (Mexican bentonite) is widely used by the industry, mainly as a filtering aid and decoloring agent of foodstuff oil. The used material consists approximately of: SiO_2 (72.5%), Al_2O_3 (13.0%), Fe_2O_3 (5.0%), MgO (1.5%), CaO (0.82%), moisture (8.5%), with pH 4-5. It is available from

Tonsil Mexicana, S.A., Insurgentes Sur 1971; 01020 Mexico City at US 0.70/Kg).

7. Gervais, H.P. and Rassat, A., Bull. Soc. Chim. France, 1961, 743.

(Received in USA 22 August 1989)

SYNTHETIC COMMUNICATIONS

An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry

Executive Editor:

MICHAEL H. KOLB
Chemical Development
Wyeth-Ayerst Research
401 North Middletown Road
Pearl River, NY 10965

Associate Editors:

C. J. MOODY
University of Exeter
Exeter, United Kingdom

S. IKEGAMI
Teikyo University
Sagamiko, Kanagawa, Japan

P. C. B. PAGE
Loughborough University
Leicestershire, United Kingdom

H. WYNBERG
Syncom BV
Groningen, The Netherlands

August 14, 2000

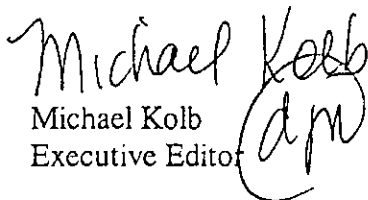
Manuel Salmon Salazar, Ph.D.
Instituto de Quimica, UNAM
Circuito Exterior Ciudad Universitaria
Delegacion Coyoacan 04510
Mexico D.F.

Dear Dr. Salazar:

Your manuscript, "A General Alternative to Obtain S,S-Acetais Using TAFF, A Bentonitic Clay, as the Catalyst," has been accepted for publication in *Synthetic Communications* and will tentatively appear in Volume 31 Number 10.

If you would like to order reprints, please complete the enclosed form and return to me at your earliest convenience.

Sincerely,


Michael Kolb
Executive Editor

MK:djn
Enclosure

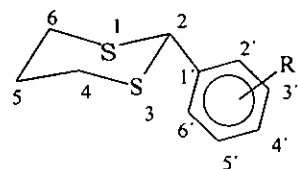


A GENERAL ALTERNATIVE TO OBTAIN S,S-ACETALS
USING TAFF, A BENTONITIC CLAY, AS THE CATALYST

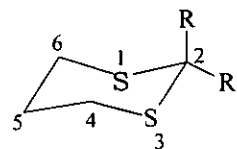
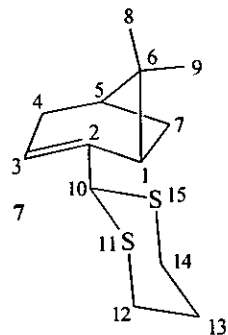
René Miranda^{1*}, Roberto Osnaya,¹ Raymundo Garduño,¹ Francisco Delgado,² Cecilio Álvarez² and Manuel Salmón³.

¹ Departamento de Ciencias Químicas, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México. Av. Primero de Mayo s/n, Cuautitlán Izcalli C.P. 54740, Estado de México, Méx. ² Departamento de Química Orgánica, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Prolongación Carpio y Plan de Ayala, Casco de Santo Tomás, México D.F., C.P. 11340. ³ Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán D. F., C.P. 04510, México

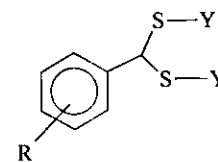
A one pot general alternative to prepare dithioacetals with excellent yields *via* the condensation of 1,3-propanedithiol and other alkyl mercapthanes with carbonylic compounds using a bentonitic earth as the catalyst is proposed. Also the acidic role of the clay in the reaction is discussed. The product structures were established by ¹H and ¹³C-NMR as well as by the corresponding EIMS and HRMS data.



	R
1	H
2	4-Cl
3	4-NO ₂
4	2-NO ₂
5	2-OMe
6	3,4-CH ₂ O



	R	R'
8	4-Fφ	Me
9	4-MeOφ	Me
10	φ	φ
11	Me	Et



	R	Y
12	4-Cl	<i>n</i> -Bu
13	3,4-CH ₂ O	<i>n</i> -Bu
14	4-Cl	CH ₂ φ
15	3,4-CH ₂ O	CH ₂ φ

A GENERAL ALTERNATIVE TO OBTAIN S.S-ACETALS USING TAFF, A BENTONITIC CLAY, AS THE CATALYST^{*}

René Miranda (1)^{*}, Roberto Osnaya (1), Raymundo Garduño (1), Francisco Delgado (2), Cecilio Álvarez (3) and Manuel Salmón (3).

(1) Departamento de Ciencias Químicas, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México. Av. Primero de Mayo s/n, Cuautitlán Izcalli C.P. 54740, Estado de México, México.

(2) Departamento de Química Orgánica, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Prolongación Carpio y Plan de Ayala, Casco de Santo Tomás, México D.F., C.P. 11340

(3) Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán D. F., C.P. 04510, México

Abstract. A one pot general alternative to prepare dithioacetals, with excellent yields, *via* the condensation of 1,3-propanedithiol, benzyl and *n*-butyl mercapthanes with several carbonylic compounds using a bentonitic earth as the catalyst is proposed. Also the acidic role of the clay in the reaction is discussed. The product structures were established by ¹H and ¹³C-NMR as well as by the corresponding EIMS and HRMS data.

Introduction.

The hydrolytic stability of dithioacetals and the highly specific conditions used for their removal from masked carbonyls has afforded invaluable applications in synthesis.¹ In this sense, there are important strategic reasons why cyclic S.S-acetals in general, and 1,3-

^{*} Corresponding author: Fax 00 52 5623 2056, e mail rgmonroy@servidor.unam.mx.

[†]To the memory of Professor Álvaro Leo Ramírez.

dithianes in particular attracted the attention of synthetic chemists.² For instance the above class of compounds, are easily metallated with alkyllithium solutions and the resulting carbanions employed as effective nucleophiles in C-C bond-forming reactions. In addition to its role in the synthon and umpolung concepts,³ another interesting fact for some 1,3-dithianes is the presence of the anomeric effect.⁴

The standard procedures to prepare 1,3-dithianes involves the Lewis or Brønsted acid catalyzed derivatization of carbonylic substrates or their corresponding O,O-acetals with 1,3-propane dithiols;⁵ also, the reaction of 1,3-propanedithiol with *gem*-diiodo alkanes affords the access to 1,3-dithiacyclohexanes.⁶ However the literature reports, provide scarce information for this purpose using montmorillonites.⁷

Related with our research program⁸ on the use of TAFF, a commercial bentonitic clay,⁹ as the catalyst or support of inorganic molecules, we have also provided in some cases alternatives to produce heterocyclic compounds;¹⁰ thus using this clay, the aim of this work deals with the results of a set of experiments performed to achieve a general alternative for the catalytic heterogeneous preparation of S,S-acetals.

Results and Discussion

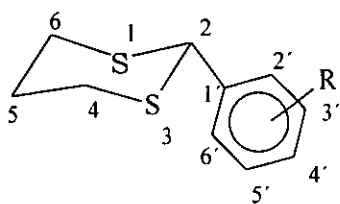
Chemical. The results of a set of reactions performed with 1,3-propanedithiol and various aldehydes and ketones using TAFF as catalyst are summarized in Table 1. As it can be

seen this material is a convenient catalyst for the synthesis of useful thio-organic molecules like the 1,3-dithianes **1-11** and several acyclic dithioacetals as **12-15** (Scheme 1). These results also demonstrated, that the reaction is applicable to aromatic and aliphatic aldehydes and ketones as well as aliphatic enones. In general, the condensation of thiols with carbonylic substrates were completed at low reaction times with very good yields in refluxing toluene. In addition, it is relevant to note several reaction advantages of this catalytic method over other reported procedures. It is preparative without azeotropic separation of water required, in general pure compounds are obtained, the work-up is easy, mild and remarkably inexpensive.¹⁹ Recourse to a natural, this environment-friendly clay offers a valuable alternative to the numerous efficient catalytic systems which have already been proposed for this type of reaction (*Vide supra*). Moreover, the generality of this alternative is well documented by the various examples (**1-15**) presented in this paper, together with those previously reported by us for several dithiolanes.²⁰ Furthermore, as it was previously mentioned there is scarce information about the employment of a montmorillonitic material to obtain S,S-acetals, in this sense only the KSF montmorillonite, from Süd Chemie, has been employed¹⁷ for such purpose. However it is worth mentioning that only one seventh of the amount of TAFF is required as compared to the amount of KSF, this must be due to the great difference of surface properties between both catalysts^{19, 21} (Table 2). From the mechanistic point of view, the catalytic action of TAFF should enhance the electrophilic character of the carbonylic substrates, facilitating the nucleophilic action of the thiol; this, might be due to the protonated and unprotonated active sites corresponding to the acidic Brönsted and Lewis character of the clay (Scheme 2).

Table 1. 2-substituted-1,3-dithianes obtained using TAFF as the catalyst.

Compound	^a Yield (%)	^b Melting or boiling point (°C)	Mol. Weight / Elemental composition	Time (h)
1	90	68-69 (70-71) ^{5, 8, 11, 15}	196.0380 ^c 196.0380 ^d C ₁₀ H ₁₂ S ₂	3
2	95	81-82 (84-85) ¹⁵	C ₁₀ H ₁₁ S ₂ Cl	3
3	95	142-143 (140-142) ⁸	241.0235 ^c 241.0231 ^d C ₁₀ H ₁₁ O ₂ NS ₂	3
4	90	122-124 (123-125) ^{1, 8}	241.0226 ^c 241.0231 ^d C ₁₀ H ₁₁ O ₂ NS ₂	3
5	60	123-125 (127-128) ⁸⁻¹¹	226.0292 ^c 226.0486 ^d C ₁₁ H ₁₄ OS ₂	3
6	90	85-86 (84-86) ¹³	240.0293 ^c 240.0279 ^d C ₁₁ H ₁₂ O ₂ S ₂	3
7	60	Oil ^e (bp 110/100mmHg)	240.1002 ^c 240.1006 ^d C ₁₃ H ₂₀ S ₂	3
8	95	50-51 ^e	228.0451 ^c 228.0443 ^d C ₁₁ H ₁₃ FS ₂	5
9	90	Oil ^e (bp 90/110mmHg)	240.0641 ^c 240.0643 ^d C ₁₂ H ₁₆ OS ₂	5
10	90	Oil (bp 110/110mmHg) ⁷	272.0720 ^c 272.0693 ^d C ₁₆ H ₁₆ S ₂	5
11	95	Oil ⁹	162.0546 ^c 162.0537 ^d C ₇ H ₁₄ S ₂	5

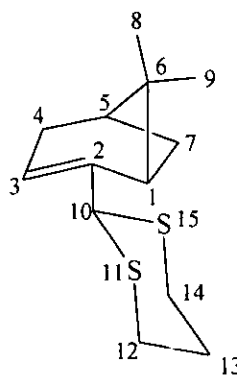
a) Isolated pure products; b) uncorrected; c) observed (HR); d) estimated; e) new products.



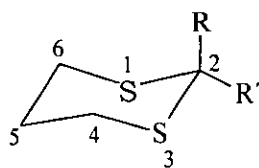
R

- 1 H
- 2 4-Cl
- 3 4-NO₂
- 4 2-NO₂
- 5 2-OMe
- 6 3,4-CH₂

$\begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$

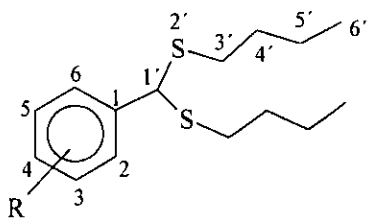


7



R \rightleftharpoons **R'**

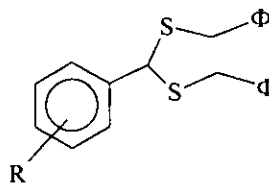
- | | | |
|-----------|--------------|--------|
| 8 | 4-F ϕ | Me |
| 9 | 4-MeO ϕ | Me |
| 10 | ϕ | ϕ |
| 11 | Me | Et |



R

- 12** 4-Cl
- 13** 3,4-CH₂

$\begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$

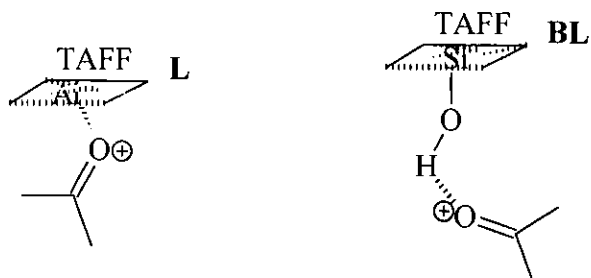


R

- 14** 4-Cl
- 15** 3,4-CH₂

$\begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$

Scheme 1



Scheme 2. Enhancement of the electrophilic character of a carbonylic substrate by means of TAFF: **L** as a Lewis and **BL** as acidic Brønsted-Lowry catalyst.

Table 2.- Comparative surface properties of montmorillonitic catalysts.

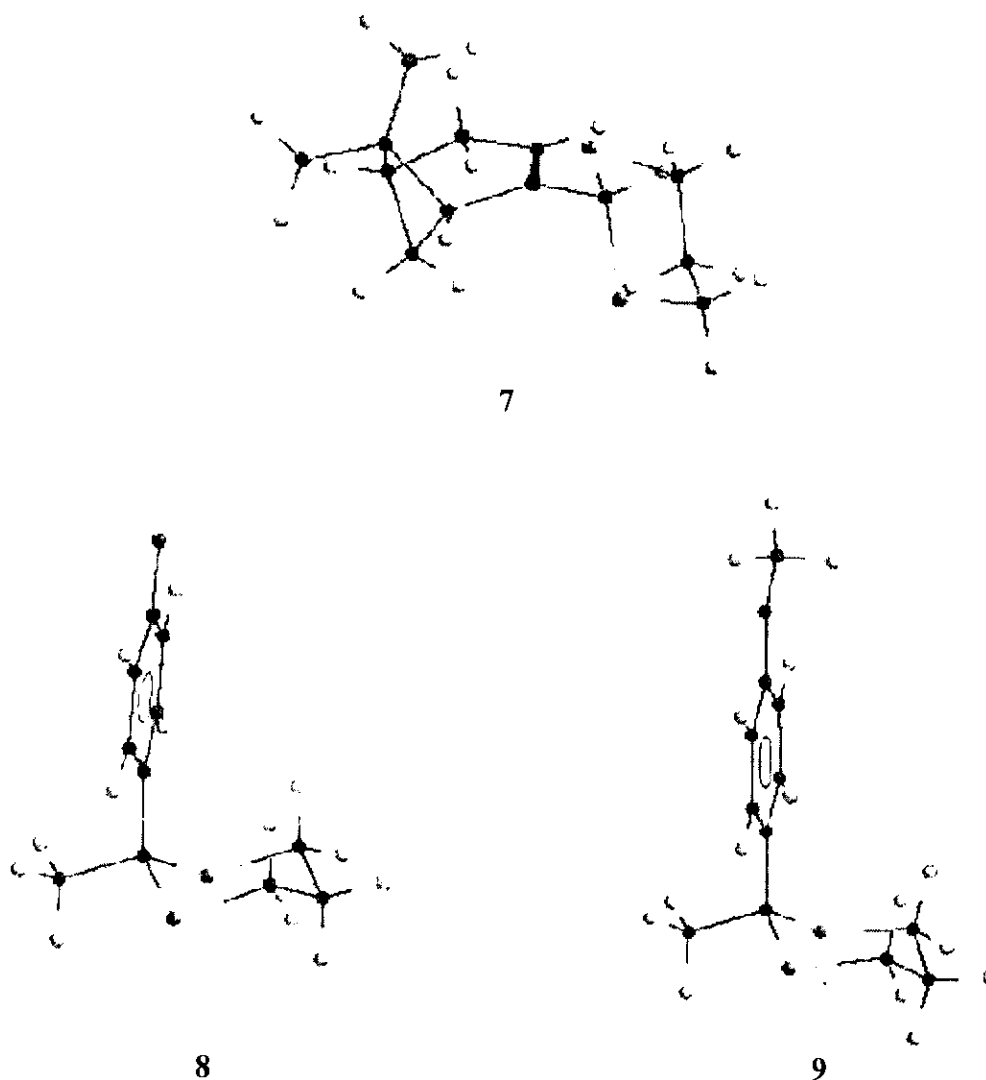
Catalyst	S (cm ² /g)	Pv (cm ² /g)	Dv (Å)	pH	L	BL
TAFF ⁹	198.7	0.032	77.8	3	2.52	0.25
KSF ¹¹	9.0	0.011	50	1.5	0.59	2.35

S specific surface area; Pv pore volume; Dv average pore diameter; pH in suspension (10% in water); L and BL Lewis and Brønsted acidity corresponding to the relative intensities of the infrared bands of adsorbed pyridine at 393 °K.

Characterization. For the structural attribution of the heterocyclic molecules, firstly, we envisaged by mass spectrometry, that the high resolution data of the molecular radical ions were in agreement with the exact molecular weights; this information is important since the mass measurement of an ion with sufficient accuracy, provides an unequivocal identification of its elemental composition. In addition, the respective dithiane mass spectra showed analogous fragments, suggesting a common fragmentation pattern: [M-33]⁺, [M-43]⁺, [M-65]⁺, [M-74]⁺, [M-75-H]⁺, [M-75-15]⁺ and C₃H₆S⁺.

When the corresponding nuclear magnetic resonance data was analyzed for the monosubstituted compounds (**1-7**) the 1,3-dithiane moieties became evident, since these S,S cyclic acetals showed analogous coupling patterns on ^1H NMR: dtt 1.81-1.99 ppm H_a -5, dtt 1.99-2.22 ppm H_e -5, ddd 2.7-2.9 H_e 4-6 and ddd 2.9-3.15 H_a -4,6 with coupling constant values of $J_{4a/4e} \sim J_{5a/5e} \sim 13-14$ Hz; $J_{4a/5a} = 10-12$ Hz; $J_{4a/5e} \sim J_{4e/5a} = 2.6-3.4$ Hz; $J_{4e,5e} = 4-6$ Hz; in addition these monosubstituted molecules showed anancomeric structures with H-2 in axial configuration as demonstrated by a set of NOE-diferential experiments. However the corresponding disubstituted compounds (**8-11**) are in a dynamic equilibrium as detected by ^1H NMR (H_a -4,6 collapsed with H_e -4,5 and H_a -5 with H_e -5). In general, the corresponding chemical shifts acquired by ^{13}C NMR were in agreement with the heterocyclic frame, showing signals between 22.59-26.2 and 26.05-33.5 corresponding to C-5 and C-4, 6; the C-2 signals appear between 30.58 and 46.95 ppm.

In addition to the NMR and MS data of the new molecules, semiempirical electronic structure calculations were carried out in order to obtain a more detailed characterization, thus the minimum energy conformations of compounds, **7**, **8** and **9** were achieved (Scheme 3) and compared with the ^1H NMR experimental results, obtaining good fitness. The computations were done using the Austin Method (AM1) parameterization,²² which has been previously reported to be good in order to obtain minimum energy conformations.



Scheme 3. Stereostructures of new 2-substituted-1,3-dithianes: myrthenyl (7); methyl, *p*-fluorophenyl (8); methyl, *p*-methoxyphenyl (9).

Experimental

General features. Toluene (Aldrich) was dried prior to use ($\text{Na}^0/\text{benzophenone}$). The carbonylic substrates and the mercaptanes employed were also purchased from Aldrich and used as received. The catalytic material was obtained from Tonsil Mexicana and analyzed prior to use with a Siemens D-5000 X-ray Diffractometer using the $\text{Cu K}\alpha_1$ radiation.

Purified products were characterized by spectroscopic means: ^1H NMR spectra were recorded in a Varian Gemini-300 spectrometer using CDCl_3 as solvent and TMS as internal reference; EIMS (70 ev) spectra and the HRMS data were obtained using JEOL MS AX 505 HA and MS-SM 102 mass spectrometers. Thin layer chromatographic analysis, were performed using Merck precoated plates (silica gel 60 F₂₅₄, 0.25 mm), for the corresponding column chromatographies (flash) silica gel Merck 230-400 mesh was employed. The melting points were determined in a Fisher-Johns apparatus and are uncorrected.

General procedure. 350 mg (2.3 mmol) of 3,4-methylene dioxybenzaldehyde, 5 mmol of benzylmercaptane or *n*-BuSH or 2.5 mmol of 1,3-propanedithiol were dissolved with 20 mL of anhydrous toluene and refluxed (105 °C/585 mmHg) in the presence of 250 mg of TAAF during 3 h. The reactions were monitored by *tlc* (*n*-hexane/EtOAc 7:3; CeSO_4 1 % 2N H_2SO_4), the reaction mixtures were filtered over celite and the resulting solutions washed with NaOH 10 % (3 X 20 mL) then water (3 X 20 mL) and dried (Na_2SO_4), finally the solvent was removed under vacuum and the residue, if necessary (*tlc*), was purified by column chromatography.

Acknowledgements. We thank Ing. Luis Velasco and MSc Javier Pérez for recording the MS experiments. Contract/grant sponsor: **DGAPA-UNAM**. Contract/grant number **PAPIIT-IN215598** and **CONACYT-UNAM** Contract/grant number **CONACyT 25267-A**.

References and notes

1. Luh, T. Y. *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 257,
2. Page, P. C. B. Van Niel, M. B. Prodger, J. C. *Tetrahedron*, **1989**, *45*, 7643.
3. Gröbel, B. T. Seebach, D. *Synthesis*, **1977**, 357; Seebach, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1979**, *18*, 239.
4. Juaristi, E. Tapia, J. Méndez, R. *Tetrahedron*, **1986**, *42*, 1253; E. Juaristi, G. Cuevas, *The Anomeric Effect*, CRC Press, Inc's, Boca Ratón, Florida, (1995).
5. Corey, E. and Seebach, D. *Org. Synth.*, **1975**, *40*, 231.
6. Olah, G. A. and Welch, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 5396.
7. Autenrieth, W. Wolff, K. *Chem. Ber.*, **1899**, *32*, 1375.
8. Bowie, J. H. And white, P. Y. *Org. Mass Spectrom.*, **1969**, *2*, 611.
9. Pihlaja, K. Jordan, D. M. Nikkila, A. and Nikander, H. *Adv. Mol. Relax. Proc.*, **1973**, *5*, 227.
10. Seebach, D. Erickson, B. W. And Singh, G. *J. Org. Chem.*, **1966**, *31*, 4303.
11. Seebach, D. *Synthesis*, **1969**, *17*.
12. Seebach, D. and Leitz, H. F. *V. Ehrig, Chem. Ver.*, **1975**, *108*, 1924.
13. Ziegler, F. E. *Tet. Lett.*, **1975**, 4643.
14. Kamitori, Y. Hojo, M. Masudo, R. Kimura, T. Yoshida, J. *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 1427.
15. O'Neill, P. Hegarty, A. F. *J. Org. Chem.*, **1987**, *52*, 2114.
16. Page, P. C. Klair, S. S., Brown, M. P. Smith, C. S. Maggin S. J., and Mulley, S. *Tetrahedron*, **1992**, *48*, 5933.

17. Labiad, B. Villemin, D. *Synth. Commun.*, **1989**, *19*, 31.
18. Miranda, R. Escobar, J. Delgado, F. Salmón, M. Cabrera, A. *J. Mol. Cat.*, **1999**, *150*, 299; Salmón, M. Cogordan, J. A. Medrano, M. I. Vargas, Y. M. Gaviño, R. Miranda, R. *J. Mol. Cat.*, **2000**, *in press*; Obrador, E. Castro, M. Tamariz, J. Zepeda, G. Miranda, R. Delgado, F. *Synth. Commun.*, **1998**, *28*, 4649; and references therein.
19. Tonsil Actisil FF (TAFF), a commercial mexican bentonitic clay, is easily available from Tonsil Mexicana S. A. de C. V. Mexico City, Mexico at US \$ 1.30/kg. Examined with X-ray fluorescence, this clay proved to have the following composition (in percent): SiO₂, 74.5; Al₂O₃, 9.3; MgO, 0.4; Fe₂O₃, 1.3; CaO, 4.0; K₂O, 0.4; TiO₂, 0.4; H₂O, 9.7. When X-ray thermodiffractograms were run, the laminar structure was found to be unstable above 150 °C. Quartz and cristobalite are also important components in the clay composition as observed by X-ray diffraction. The corresponding BET surface area was 198.718 m² g⁻¹ and the pore volume and average pore diameter were 32.04x10⁻² cm³ g⁻¹ and 77.8 Å, respectively. It is worth mentioning that a detailed characterization of the clay (²⁹Si and ²⁷Al MAS-NMR, SEM, IR-Py, DTA and TG, H₂O) is under review: R. Miranda, H. Ríos, M. Salmón, J. A. Cogordán, A. Cabrera, *J. Applied Catalysis*, **2000**.
20. Miranda, R. Cervantes, H. Joseph-Nathan, P. *Synth. Commun.*, **1990**, *20*, 153.
21. Cseri, T. Békássy, S. B. Figueras, F. Cseke, E. de Menorval, L. C. Dutartre, R. *J. Applied Catalysis. A: General*, **1995**, *132*, 141.
22. Lipkowitz, K. B. and Boyd, D. B. *Reviews in Computational Chemistry*, VHC Publishers, N. Y., **1991**, *2*, 313.

23. Spectroscopical and physical data of pure isolated products:

Compound 1. Yield 90 %; melting point: 68-69 °C; MW. [elemental composition]: 196.038^a/196.0380^b [C₁₀H₁₂S₂]; **EIMS** m/z (ra %): 196 (100) [M]⁺, 163 (5) [M-33]⁺, 153 (12) [M-43]⁺, 131 (36) [M-65]⁺, 122 (83) [M-74]⁺; **¹H-NMR**: 7.49-7.25 (m, 5H, Ar-H), 5.19 (s, 1H, H-2), 3.07 (ddd, 2H, H_a-4, 6), 2.92 (ddd, 2H, H_e-4, 6), 2.2 (dt, 1H, H_e-5), 1.95 (dt, 1H, H_a-5); **¹³C-NMR**: 25.05 (C-5), 32.04 (C-4, 6), 51.41 (C-2), 127.69 (C-2', 6'), 128.38 (C-3', 5'), 128.67 (C-4'), 139.05 (C-1').

Compound 2. Yield 95 %; melting point: 81-82 °C; MW [elemental composition] [C₁₀H₁₁S₂Cl]; **EIMS** m/z (ra %): 232 (40) [M+2]⁺, 230(100) M⁺, 197 (5) [M-33]⁺, 187 (7) [M-43]⁺, 165 (22) [M-65]⁺, 156 (71) [M-74]⁺; **¹H-NMR**: 7.49-7.30 (AA'BB', 4H, Ar-H), 5.18 (s, 1H, H-2), 3.06 (ddd, 2H, H_a-4, 6), 2.93 (ddd, 2H, H_e-4, 6), 2.19 (dt, 1H, H_e-5), 1.95 (dt, 1H, H_a-5).

Compound 3. Yield 95 %; melting point: 142-143 °C; M W [elemental composition]: 241.0235^a/241.0231^b [C₁₀H₁₁O₂NS₂]; **EIMS** m/z (ra %): 241 (100) [M]⁺, 208 (3) [M-33]⁺, 176 (12) [M-65]⁺, 167 (12) [M-74]⁺; **¹H-NMR**: 7.95 (AA'BB', 4H, Ar-H), 5.26 (s, 1H, H-2), 3.08 (ddd, 2H, H_a-4, 6), 2.96 (ddd, 2H, H_e-4, 6), 2.21 (dt, 1H, H_e-5), 1.95 (dt, 1H, H_a-5); **¹³C-NMR**: 26.01 (C-5), 32.51 (C-4, 6), 51.90 (C-2), 125.60 (C-2', 6'), 132.00 (C-3', 5'), 147.15 (C-1'), 147.50 (C-4').

Compound 4. Yield 90 %; melting point: 122-124 °C; MW. [elemental composition]: 241.0226^a/241.0231^b [C₁₀H₁₁O₂NS₂]; **EIMS** m/z (ra %): 241 (22) [M]⁺, 167 (12) [M-74]⁺, 167 (12) [M-74]⁺, 166 (42) [M-74-H]⁺, 106 (100) [C₃H₆S₂]⁺; **¹H-NMR**: 7.95 (dd, 1H, J_{o, m}, H-3'), 7.90 (dd, 1H, J_{o, m}, H-6'), 7.65 (ddd, 1H, J_{o, m}, H-5'), 7.45 (ddd, J_{o, m}, H-4'), 5.91 (s, 1H, H-2), 3.11 (ddd, 2H, H_α-4,6), 2.92 (ddd, 2H, H_ε-4,6), 2.22 (dtt, 1H, H_ε-5), 1.97 (dtt, 1H, H_α-5); **¹³C-NMR**: 24.40 (C-5), 32.50 (C-4, 6), 45.90 (C-2), 122.90 (C-4'), 128.90 (C-5'), 132.81 (C-6'), 134.20 (C-3'), 148.32 (C-1'), 148.48 (C-2').

Compound 5. Yield 60 %; Oil; MW. [elemental composition]: 226.0292^a/226.0486^b [C₁₁H₁₄OS₂]; **EIMS** m/z (ra %): 226 (100) [M]⁺, 193 (5) [M-33]⁺, 161 (6) [M-65]⁺, 152 (51) [M-74]⁺; **¹H-NMR**: 7.61 (dd, 1H, J_{o, m}, H-6'), 7.27 (ddd, 1H, J_{o, o, m}, H-4'), 6.98 (ddd, 1H, J_{o, o, m}, H-5'), 6.89 (dd, 1H, J_{o, m}, H-3'), 5.72 (s, 1H, H-2), 3.88 (s, 3H, OMe), 3.10 (ddd, 2H, H_α-4, 6), 2.89 (ddd, 2H, H_ε-4, 6), 2.21 (dtt, 1H, H_ε-5), 1.98 (dtt, 1H, H_α-5); **¹³C-NMR**: 26.15 (C-5), 33.01 (C-4, 6), 44.15 (C-2), 56.45 (-OMe), 110.62 (C-3'), 121.85 (C-5'), 127.95 (C-2'), 129.85 (C-6'), 131.2 (C-4'), 156.15 (C-1').

Compound 6. Yield 90 %; melting point: 85-86 °C; MW. [elemental composition]: 240.0293^a/240.0279^b [C₁₁H₁₂O₂S₂]; **EIMS** m/z (ra %): 240 (90) [M]⁺, 207 (3) [M-33]⁺, 197 (5) [M-43]⁺, 175 (8) [M-65]⁺, 166 (100) [M-74]⁺; **¹H-NMR**: 6.95 (dd, 1H, J_{o, m}, H-6'), 6.91 (d, 1H, J_m, H-2'), 6.74 (d, 1H, J_o, H-5'), 5.93 (s, 2H, CH₂O₂), 5.07 (s, 1H, H-2), 3.15 (ddd, 2H, H_α-4, 6), 2.91 (ddd, 2H, H_ε-4, 6), 2.19 (dtt, 1H, H_ε-5), 1.92 (dtt, 1H, H_α-5); **¹³C-NMR**: 25.05 (C-5), 32.16 (C-4, 6), 51.17 (C-2), 101.25 (-CH₂O₂), 108.38 (C-2', 5'), 121.32 (C-6'), 132.81 (C-3', 4'), 147.95 (C-1').

Compound 7. Yield 60 %; Oil; MW. [elemental composition]: 240.1002^a /240.1006^b [C₁₃H₂₀S₂]; **EIMS** m/z (ra): 225 (4) [M-15]⁺, 207 (3) [M-33]⁺, 197 (46) [M-43]⁺, 166 (11) [M-74]⁺, 165 (62) [M-74-H]⁺; **¹H-NMR**: 5.71 (m, 1H, H-3), 4.62 (s, 1H, H-10), 2.92 (m, 4H, H-12, 14), 2.41 (m, 1H, H-1), 2.31 (m, 1H, H_e-7), 2.11 (m, 3H, H-5, 13), 1.84 (m, 2H, H-4), 1.32 (s, 3H, Me-9), 1.20 (d, 1H, H_a-7, J = 10 Hz), 0.89 (s, 3H, Me-8); **¹³C-NMR**: 144.72 (C-2), 121.06 (C-3), 52.03 (C-10), 44.80 (C-1), 40.31 (C-5), 37.95 (C-4), 31.61 (C-6), 31.03 (C-7), 30.62 (C-12, 14), 27.07 (C-9), 25.81 (C-13), 21.30 (C-8).

Compound 8. Yield 95 %; melting point: 50-51°C; MW. [elemental composition]: 228.0451^a /228.0443^b [C₁₁H₁₃FS₂]; **EIMS** m/z (ra %): 228 (67) [M]⁺, 213 (7) [M-15]⁺, 195 (8) [M-33]⁺, 185 (5) [M-43]⁺, 154 (100) [M-74]⁺, 139(96) [M-74-15]⁺; **¹H-NMR**: 7.99-7.15 (AA'BB', 4H, Ar-H), 2.69 (m, 4H, H-4,6), 1.92 (m, 2H, H-5), 1.76 (s, 3H, Me); **¹³C-NMR**: 24.56 (C-5), 28.04 (C-4, 6), 32.79 (Me), 53.28 (C-2), 115.14 (C-2', 6'; J = 20.8 Hz), 129.65 (C-3', 5'; J = 7.7 Hz), 139.55 (C-1'), 161.17 (C-4'; J = 248.8 Hz).

Compound 9. Yield 90 %; Oil; MW. [elemental composition]: 240.0641^a /240.0643^b [C₁₂H₁₆OS₂]; **EIMS** m/z (ra %): 240(81) [M]⁺, 225(11)[M-15]⁺, 207 (15)[M-33]⁺, 197 (3) [M-43]⁺, 166(100) [M-74]⁺, 151(75) [M-74-15]⁺; **¹H-NMR**: 7.80-6.32 (AA'BB', 4H, Ar-H), 3.75 (s, 3H, OMe), 2.65 (m, 4H, H-4, 6), 1.87 (m, 2H, H-5), 1.76 (s, 3H, C₂-Me); **¹³C-NMR**: 22.59 (C-5), 24.51 (C-4, 6), 27.88 (C₂-Me), 53.14 (C-2), 54.99 (OMe), 113.46 (C-3', 5'), 128.75 (C-2', 6'), 135.49 (C-1'), 158.30 (C-4').

Compound 10. Yield 90 %; Oil; boiling point 110 °C; MW. [elemental composition]: 272.0720^a /272.0693^b [C₁₆H₁₆S₂]; **EIMS** m/z (ra %): 272 (46) [M]⁺, 229 (3) [M-43]⁺, 211 (8) [M-61]⁺, 198 (100) [M-74]⁺, 165 (95), 121 (45) [M-74-77]⁺; **¹H-NMR**: 7.90-7.15 (m, 10H, Ar-H), 2.78 (m, 4H, H-4, 6), 1.99 (m, 2H, H-5); **¹³C-NMR**: 24.34 (C-5), 29.23 (C-4, 6), 62.65 (C-2), 127.41-129.18 (Ar).

Compound 11. Yield 95 %; Oil; MW. [elemental composition]: 162.0546^a /162.0537^b [C₇H₁₄S₂]; **EIMS** m/z (ra %): 163(7) [M+H]⁺, 147(7) [M-15]⁺, 133 (3) [M-29]⁺, 119 (3) [M-43]⁺, 106 (100) [C₃H₆S₂]⁺ **¹H-NMR**: 2.70 (m, 4H, H-4, 6), 1.81 (m, 4H, H-5 y CH₂Me), 1.45 (s, 3H, C₂-Me), 0.89 (t, 3H, CH₂Me); **¹³C-NMR**: 8.74 (CH₂Me), 25.04 (C-5), 26.06 (CH₂-Me), 26.82 (C₂-Me), 33.92 (C-4, 6).

Compound 12. Yield 75 %; oil; **EIMS** m/z (ra %): 304 (0.3) [M+2]⁺, 302 (1) [M]⁺, 247 [M+2-57]⁺, 245 [M-57]⁺, 215 (33) [M+2-SBu]⁺, 213 (100) [M-S·Bu]⁺, 157 (24) [C₇H₅SCI]⁺; **¹H-NMR**, 7.45-7.20 (AA'BB', 4H, Ar-H), 4.82 (s, 1H, CHS.S), 2.54 (m, 4H, 2CH₂S), 0.88 (t, 6H, 2CH₃).

Compound 13. Yield 70 %; Oil; **EIMS** m/z (ra %): 312 (1) [M]⁺, 255 (3) [M-57]⁺, 223 (100) [M-SBu]⁺, 167 (28) [M-SBu-56]⁺; **¹H-NMR**: 7.01 (d, 1H, J_m, H-2), 6.86 (dd, 1H, J_o, m, H-6), 6.72 (d, 1H, J_o, H-5), 5.95 (s, 2H, CH₂O₂), 4.79 (s, 1H, CHS.S), 2.54 (m, 4H, 2CH₂S), 1.49 (m, 8H, 2CH₂CH₂), 0.88 (t, 6H, 2CH₃).

Compound 14. Yield 80 %; melting point: decompose; **EIMS** m/z (ra %): 372 (1) [M+2]⁺, 370 (3) [M]⁺, 281 (2) [M+2-91]⁺, 279 (6) [M-91]⁺, 249 (25) [M+2-SCH₂φ]⁺, 247 (76) [M-SCH₂φ]⁺, 91 (100) [C₇H₇]⁺; ¹H-NMR: 7.35-7.10 (m, 14H, Ar-H), 4.42 (s, 1H, CHS.S), 3.67 (AB, 4H, J= 13, 5 Hz, 2CH₂φ).

Compound 15: Yield 80 %; melting point: 66-68 °C; **EIMS** m/z (ra %): 380 (1) [M]⁺, 289 (7) [M-91]⁺, 257 (100) [M-SCH₂φ]⁺; 91 (90) [C₇H₇]⁺; ¹H-NMR: 7.41-6.63 (m, 13H, Ar-H), 5.83 (s, 2H, CH₂O₂), 4.36 (s, 1H, CHS₂), 3.64 (AB, 4H J= 13, 5 Hz, 2CH₂φ).

Characterization of TAFF a bentonitic clay, and its application as catalyst in the obtention of benzyltoluenes and oligotoluenes. †

René Miranda*^a, Hulme Ríos^a, Francisco Delgado^b, J. Antonio Cogordán^c, Manuel Salmón^c and Miguel Castro^d.

a).- *Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Campo 1, Universidad Nacional Autónoma de México Cuautitlán Izcalli, Estado de México, México, C.P., 54740.*

b).- *Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Prolongación Carpio y Plan de Ayala, Casco de Santo Tomás, México, D.F., C.P., 11340.*

c).- *Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, México, D.F., C. P., 04510.*

Abstract.- The preparation of oligomeric toluenes catalyzed with a bentonitic clay TAFF, using ultrasound and thermal energy, was performed and evaluated. When *ortho* and *para* benzyltoluenes were studied the oligomerization reaction was found to be dependent to the catalyst amount, the reaction time, the temperature and the presence of pyridine as competitive inhibitor. From the molecular structure calculation analysis at semiempirical AM1 level, is proposed the regioselectivity in the oligomerization pathway. Furthermore, a detailed study to characterize the clay was performed, thus several physicochemical properties of the clay were determined by means of: ²⁹Si and ²⁷Al MAS-NMR, X-ray diffraction, X-ray fluorescence, scanning electron microscopy, IR spectrophotometry, thermal analysis (DTA, TG-DTG), adsorption techniques (N₂-BET) and Hammett acidity (H₀).

Keywords: Benzyltoluenes, heterogeneous catalysis, oligotoluenes, bentonitic clay.

Introduction

Smectites (bentonites) are widely employed as catalysts in order to perform interesting organic transformation [1]. In earlier works we demonstrated the Lewis-Brønsted acidic properties of Tonsil Actisil FF (TAFF), a commercial bentonitic clay, which has shown considerable advantages over other common heterogeneous catalysts [2]. Additionally we have also employed this montmorillonitic material as an effective catalyst in the synthesis of *ortho* and *para* benzyltoluenes [3], being this procedure the first reported example of two catalysed reactions

* Corresponding author: Tel. 5623 2056, Fax 5873 0142, e-mail mirruval@servidor.unam.mx;

†To the memory of Professor Alvaro Leo R.

within one pot system, firstly involving a free radicals reaction and secondly an electrophilic aromatic substitution.

It is important to note that these benzyltoluenes are of industrial interest due to their application as insulating oils in high-voltage electrical devices and as components of high octane fuels for aircraft engines among many others [4]. Also it is worthy to mention that the common electrophilic aromatic substitution using typical Lewis acids, generally affords complex reaction mixtures requiring laborious work-up to isolate the final products [5]. Thus, the aim of this paper deals in a first instance with the potential of TAFF to induce selectively the formation of oligomeric toluene moieties, from two to seven units of toluene (Chart 1), together with the study of the *ortho* and *para* benzyltoluenes using the system toluene/benzylchloride/TAFF, under the effect of two different energy sources. In addition, the reaction dependence related to the amount of catalyst, the temperature, the time and the presence of pyridine as competitive inhibitor of the Lewis and the Brønsted-Löwry acidic centers for the benzyltoluenes preparation. Also, based on the preliminary results of the HOMO-LUMO distributions for the C₇-C₂₁ substrates acquired with the semiempirical method-AM1, we suggested a possible explanation for the regioselectivity of the reaction. Finally, for the first time a full characterization of the clay was made using several analytical techniques.

Results and Discussion

Benzyltoluenes.- The results of several experiments involved in the one pot synthetic options to prepare the dimeric C₁₄ molecules, are summarized in Table 1. In general the yields and reaction time were suitable and competitive with early reported procedures [3-5]. Moreover, it is worth to mention the employment of ultrasound [6] as energy source for the production of the target compounds. In general during the promotion of the dimers and according to the corresponding conditions, none oligomeric compounds were detected by GC-MS. Of particular interest was entry 3, which provided the highest transformation, 90 % employing thermal energy and 62 % with ultrasound, requiring lower reaction time.

Table 1.- Alternatives to produce benzyltoluenes using TAFF as the catalyst*.

Entries ^{a, b}	Reagents	%Formation ^a	%Formation ^b
		(Time h)	(Time h)
1	C ₇ H ₈ /PBr ₃	50(4)	20(4)
2	C ₇ H ₈ /PCl ₃	30(6)	15(6)
3	C ₇ H ₈ /C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	90(2)	62(2)
4	C ₇ H ₈ /C ₆ H ₅ CH ₂ Cl ^c	80(4)	10(4)
5	C ₇ H ₈ /Br ₂ ^c	80(5)	10(5)
6	C ₇ H ₈ /C ₆ H ₅ CH ₂ Cl ^d	0(10)	0(10)
7	C ₇ H ₈ /C ₆ H ₅ CH ₂ Cl ^d	10(5)	Trace(5)

a) Under reflux of toluene (reagent-solvent); b) ultrasound as the energy source; c) RT use of Al³⁺ doped clay; d) CS₂ as solvent; * the results are the average of three events.

Other interesting experiments were those corresponding to the entries 1 and 2, since the final isolated products were explained by means of a benzyl halide, as an intermediate, generated by a free radical pathway, as previously reported by Salmón *et al* [3]. Additional support for this pathway was provided during the evolution of experiment 2, when the process was monitored by GC-MS, the formation of benzyl bromide was detected, as well as its ulterior disappearance, providing the final regioisomeric products. In order to confirm the clay catalytic effect, the alkylation reaction between toluene and benzylchloride was carried out, using different amounts of pyridine; the results (Figure 1) suggested a coordination between the amine and the Al³⁺ as well as with other Lewis acidic centers on the montmorillonitic clay framework [7]. The best yields were obtained when the experimental condition were established to react 10 ml of toluene with 10 mmol of benzylchloride in 4 h using 250 mg of catalyst. In this sense, Figure 2 shows the plot of the catalyst concentration dependence for the benzyltoluenes formation when thermal and ultrasound were used. Additionally, to optimize the process reaction time, a set of experiments using 250 mg of TAFF were carried out; The best yield of the regioisomeric C₁₄ products was obtained with a reaction time of 2 h (Figure 3), and the optimum temperature at refluxing toluene (105 °C / 580 mmHg) (Figure 4).

Oligotoluenes. – The literature showed few published papers [8] in connection with the promotion of lower oligotoluenes (trimers, tetramers and pentamers). Consequently, this fact prompted us to carry out several experiments in order to promote this class of molecules, using

the bentonitic clay as catalyst. Thus, we focussed our research toward the use of ultrasound as the energy source, since it has been mentioned, that is appropriated to control the polymer grow [9]. However, these experimental results demonstrated that sonochemistry is not adequate to promote (C₂₁-C₄₉) oligotoluenes from toluene and benzylchloride in the presence of TAFF. Therefore, conventional reactions were carried out, using thermal energy, diverse reagents relationship, different catalyst quantities and reaction times. The best conditions found to obtain the highest conversion of C₂₁ oligomers were the following: the process was started with an equimolecular relationship of reagents (43.4 mmol toluene/43.4 mmol of benzylchloride) in presence of 500 mg of clay under reflux during 90 minutes, adding in two of occasions, the same amounts of reagents and catalyst continuing the reflux for five hours.

When dimers and trimers were used as substrates to obtain C₂₈-C₄₉ oligotoluenes a total conversion was observed by means of (GC-MS). Thus, according to the corresponding results it was feasible to suggest the formation of dimers < trimers << C₂₈-C₄₉; this fact, together with the results previously discussed, indicated an easy control to produce dimers, an a few controlled promotion of C₂₈-C₄₉ oligomers. Additionally, it is worth to mention that after a search in the literature, it seems that this is the first report to obtain the such oligomers.

The four groups of C₂₈-C₄₉ isomeric oligomers were not possible to isolate by conventional chromatographic methods (CC, GC, HPLC). However, their presence and corresponding isomeric structures were proposed after the analysis of the EIMS results, as well as by the high resolution MS data; thus, when the crude C₂₁ oligomer mixture was analyzed by GC-EIMS, in each spectrum the m/z 272, (45-82%) fragment was detected and assigned unequivocally to the molecular ion of each isomer, as confirmed by the corresponding high resolution data as well as by the elementary composition (Table 2).

Secondly, the presence of oligomers with four to seven benzylic units were also evidenciated from the mass spectrum study performed with the respective reaction mixture (Figure 5). The peaks indicated as M⁺_{C₂₈}, M⁺_{C₃₅}, M⁺_{C₄₂} and M⁺_{C₄₉}, were considered as the molecular ions for

each group of C₂₈-C₄₉ oligomers, based on the acquired high-resolution data as well as on their corresponding elementary composition summarized in Table 2.

Table 2. Elemental composition and high resolution data of oligotoluenes.

Observed m/z	Int%			
272.1570	74.3			
Estimated m/z	Error [ppm]	U.S.	C	H
272.1565	+2.0	12.0	21	20
Observed m/z	Int%			
362.2034	100.0			
Estimated m/z	Error [ppm]	U.S.	C	H
362.2035	-0.2	16.0	28	26
Observed m/z	Int%			
452.2496	89.1			
Estimated m/z	Error [ppm]	U.S.	C	H
452.2504	-1.8	20.0	35	32
Observed m/z	Int%			
542.2948	16.8			
Estimated m/z	Error [ppm]	U.S.	C	H
542.2974	-4.7	24.0	42	38
Observed m/z	Int%			
632.3362	2.2			
Estimated m/z	Error [ppm]	U.S.	C	H
632.3443	-12.8	28.0	49	44

Theoretical analysis of the regioselectivity during the electrophilic aromatic substitution pathway of polytoluenes. Analyzing the diversity of probable regioisomers for a selected set of oligotoluenes, emerged the doubt with respect to the position for each new benzylic unit during the EAS pathway. In order to suggest the most plausible route we decided to carry out a set of semiempirical electronic structure calculations, the corresponding computations were done with the AM1 parametrization, which has proved to be a good method to obtain minimum energy conformations and reasonable electronic structure properties for organic compounds [10]. All our calculations were made using the MNDO method in the suit of programs Unichem [11]. In a first instance, for each one of the analyzed molecules, a global geometry optimization procedure was applied; the acquired minimum energy conformations together with the calculated Mulliken charges are displayed in figure 6 and the corresponding total, HOMO and LUMO energies are reported in Table 3.

Table 3.- Computed energy values for oligotoluenes computed with MNDO.

Compound	Total energy eV	HOMO eV	LUMO eV	ΔE (LUMO- HOMO) eV
3	-1984.7965	-9.22	0.39	9.60
4	-1984.8497	-9.12	0.36	9.48
5	-2963.3577	-9.20	0.39	9.60
6	-2963.4391	-9.04	0.40	9.44

From the data displayed in the Table 3 the dimer *para* (4) has lower total energy than that obtained for the corresponding *ortho* compound (3) with an energy difference of 0.12 eV; also, the computed HOMO energy is lower for the *ortho* specie than that of *para*. In addition, for the C₂₁ group regioisomers of the *ortho* or *para* substituted species were also studied. The respective computed energies are included in the Table 3. In the figures 6-7, it can be seen the HOMO distributions, the dipolar moment (DM) and the Mulliken charge values (MC) for the benzylic carbocation, there are also included the corresponding minimum energy data for toluene (2), *ortho-para*-benzyltoluenes (3, 4) and two of the studied trimers (5, 6). Furthermore it is important to mention that the magnitude of the computed DMs are very short for the C₇-C₂₁ molecules, for this reason they doesn't have any role during the reactions. Thus the corresponding MC values, the HOMO distributions, and the energy data are the required parameters to suggest the adequate growing pathway. In other words the favored elongation must be on the aromatic ring which holds: the major HOMO contributions, at the larger MC value and the one who provides the most stable product. Consequently the substitutions preferentially would be directed to the rings bearing the methyl group together with the major number of benzylic units, driving the process to dendritic moieties.

Structural characterization of Tonsil Actisil FF. The X-ray powder diffractogram of the clay (Figure 8) shows the presence of three sets of phases, with *d* values at 13.7, 4.47, 3.21/ 4.04, 2.5, 2.85/ and 3.34, 4.267, 1.82 Å, corresponding to the patterns of a montmorillonitic mineral (Na_{0.3}(Al,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂.XH₂O), cristobalite and quartz respectively. In regard with the surface properties of the catalytic material, the BET surface area was 198.7 m²g⁻¹; it is noteworthy that

this value was comparable with other synthetic catalysts [12]. In addition the pore volume and pore average diameter were $32.04 \times 10^{-2} \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ and 77.8 \AA , respectively. A characteristic isotherm of type II corresponding to the N_2 adsorption for this material, (Figure 9) was obtained, taking into account the BET constant ($C= 150.64$), with hysteresis at low and high-pressure range [13]. The scanning electron microscopy (Figure 10) showed irregular shaped particles with changeable sizes; this morphology was validated by the micrograph obtained at higher magnification (Figure 10-d). In this sense TAFF was exhibited as a very heterogeneous material. The supplementary X-ray fluorescence analysis provided the following elemental data of SiO_2 (71.499 %), Al_2O_3 (8.464 %), CaO (8.692 %), Fe_2O_3 (5.899 %), K_2O (2.472 %), MgO (1.869 %) with small quantities of TiO (0.905 %), SrO (0.102 %), Rb_2O (0.027 %), MnO_2 (0.025 %), ZnO (0.014 %), RhO (0.011 %), CuO (0.009 %) and SeO_2 (0.005 %).

The corresponding ^{27}Al magic-angle spinning NMR spectrum of TAFF depicted in Figure 11 showed two signals. The former at 1.28 ppm assigned to the octahedral aluminium units coordinated to oxygen, $\text{Al} (6 \text{ O})$; and the latter at 53.75 ppm corresponding to a tetrahedral aluminum $\text{Al} (4 \text{ O})$, [14]. On the other hand, the ^{29}Si MAS-NMR experiment (Figure 12) suggested a material with considerable disordered environments around the Si atoms [15], the observed broad signals did not allowed the assignment for the structural units, $[\text{Si}(\text{OAl})_n (\text{OSi})_{4-n}]$, $n = 1, 2, 3, 4$. Consequently, the employment of a deconvolution method was required, and the resulting spectra showed at least three different ^{29}Si environments assigned to $\text{Si}(2\text{Al})$, $\text{Si}(1\text{Al})$, $\text{Si}(0\text{Al})$, with chemical shifts corresponding to -93.92, -101.23 and -109.5 ppm [16], these peaks showed intensity ratios of 54.10, 6.68 and 39.21 % respectively.

Spite of, Maroni has suggested [17] that none structural information can be extracted from the IR spectrum of the clay, it is still useful for identification purposes [18]. Thus, from the IR spectrum of TAFF were assigned the typical vibrations of aluminosilicates Figure 13-a [19] that display a strong band at $900\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$ which belongs to Si-O or Al-O asymmetric stretchings, also the absorption band at 795.5 cm^{-1} was assigned to the SiO_4 vibrations of non-structural silicates, and the bands at $3637\text{-}3434$ and 1636.5 cm^{-1} were assigned for the hydroxyl-clay vibrations, and presence of water [20]. Complementarily, the acidic surface nature of TAFF was ascertained

employing the pyridine as indicator molecule [21], thus the IR spectra with pyridine adsorbed on TAF and depicted in Figure 13-b, showed the presence of the pyridinium ion (1543.6 cm^{-1} , Brönsted-Löwry site), and the coordinated pyridine (1448 cm^{-1} , Lewis site). Moreover, in an attempt to clarify the influence of the temperature upon the intensity of these bonds several experiments were carried out. In general, the corresponding results demonstrated that the concentration of Brönsted-Löwry and Lewis acidic centers decreased substantially as when the temperature was increased (Table 4). A maximum concentration value was reached at 273 °K ($19.13\text{ }\mu\text{mg}^{-1}$, Bpy and $326\text{ }\mu\text{mg}^{-1}$, Lpy) and a minimum at 573 °K ($4.66\text{ }\mu\text{mg}^{-1}$, Bpy and $10.73\text{ }\mu\text{mg}^{-1}$, Lpy).

Table 4.- Absorption intensity and concentration of Brönsted-Löwry-Lewis acid centers as function of temperature*

Temp. °K.	AIB(1543.6 cm^{-1})	AIL(1448.4 cm^{-1})	μmg^{-1} (BPy)	μmg^{-1} (LPy)	Acidity
273	0.31	5.32	19.13	326.66	345.79
323	0.25	2.52	14.00	151.66	165.66
473	0.23	0.842	14.00	51.33	65.33
573	0.09	0.15	4.66	10.73	15.39
673	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
773	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

*AIB and AIL denote the absorption intensity of Brönsted and Lewis bands, BPy and LPy indicate concentration of Brönsted and Lewis centers.

In order to conclude the clay characterization, simultaneous (termogravimetric, TG-derivative termogravimetrics, DTG) and combined (differential thermal analysis, DTA) thermal techniques were employed; in the corresponding thermograms treatment 8.9 % of weight was lost between 293 and 483 °K , due to the evolution of physically adsorbed water (Figure 14-a). This initial stage was integrated by two steps and probed for the two maximums detected in the DTG curve at 354.86 and 406.85 °K . This same fact was detected as an endothermic peak at 384.14 °K in the DTA curve (Figure 14-b). A second weight loss of 5.1 % was observed in the DTG analysis between 503 and 963 °K , attributed to sorbed water, these process was associated with the maximum endothermic peak at 763.11 °K in the DTA curve at 1113 °K , provided a weight loss of 1.76 % corresponding to structural dehydration, showing a small endothermic peak at 1144.4 °K

in the DTA. Finally, it is interesting to point out the presence of an exothermic peak at 532 °K which suggested the interconversion to cristobalite ($\alpha \rightarrow \beta$) [22].

Experimental

General features. - Toluene (Aldrich) was dried prior to use (Na^0 /benzophenone). The benzylchloride was also purchased from Aldrich and used as received. The Tonsil was obtained from Tonsil Mexicana S. A. de C. V. Insurgentes Sur, CP 01020 Ciudad de México. The mixture products were characterized by spectroscopic means: ^1H NMR spectra were recorded in a Varian FT-200 spectrometer using CDCl_3 as solvent and TMS as internal reference; EIMS (70 ev) spectra and GC-MS analysis were obtained using a JEOL JMS AX505HA mass spectrometer. For the kinetic experiments, a Polyscience Corporation Temperature Controller Model 73, was employed. The corresponding formation in percent data were acquired by a Varian gas chromatograph 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 compound. Thin layer chromatography analysis, were performed using Merck precoated plates (silica gel 60 F254, 0.25 mm), for the corresponding column chromatographies silica gel 60 Merck (70-230) mesh was employed.

TAFF-Characterization. - The BET surface area was measured by N_2 adsorption nitrogen employing an ASAP-200 porosimeter equipment from Micrometrics Instrument Corporation. Size and morphology of particles were determined on a Zeiss Germany DSM 960A Scanning Electron Microscope (instrument equipped with an X-ray Spectrometer). Phase identification was done by X-ray diffraction on a Siemens D-5005 X-ray diffractometer using nickel-filtered $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) radiation over 2θ range of $2^\circ - 80^\circ$ at a scanning rate of 2° min^{-1} . Infrared spectra using probe molecule (pyridine) were carried out on a Nicolet 10-SX Fourier transform infrared spectrometer. The physisorbide water was eliminated at 673.15 °K under vacuum ($1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$) during 1 h., the pyridine vapor was admitted in excess (50 μL) during 0.5 hour. After this period, the sample was degassed in vacuum during 0.5 hour to remove the physisorbed pyridine fraction, the infrared spectra were recorded at 323 to 773 °K . The NMR measurements were

carried out employing a probe of MAS of 4 mm, on a Bruker ASX300 spectrometer at 78.21 MHz (^{27}Al) and 56.62 MHz (^{29}Si) in a external magnetic field of 7.4 tesla. The silicon spectra were done at spinning frequency of 12 KHz in order to obtain higher resolution. The acquisition and the dwelling time were 36×10^{-3} s, 2.9 μs , 25×10^{-3} s, 20 μs , to aluminum and silicon nuclei respectively, the chemical shifts were measured relative to tetramethylsilane. Thermograms (TGA and DTA) were performed on a Perkin Elmer-7 instrument, in a temperature range of 20-848 $^{\circ}\text{C}$ (TGA) and 20-1000 $^{\circ}\text{C}$ (DTA) with 15 mg of sample for both, the heating rate (dT/dt) was 15 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ and the air flow 10 ml min^{-1} .

Promotion of benzyltoluene as function of the amount of catalyst, time, temperature and in presence of pyridine.- Various quantities (0-400 mg) of TAFF were assayed, (each event was repeated three times), under reflux during 4 hours, in the presence of 10 ml of toluene and 10 mmol of benzylchloride. To optimize the time, several reactions were monitored, at intervals of 30 minutes, during 4 hours, using 250 mg of TAFF, maintaining the toluene and the benzylchloride at 10 ml and 10 mmol respectively. The temperature was assayed using a set of measurements at 25, 50, 75 and 105 $^{\circ}\text{C}$ in 10 ml (110 mmol) of toluene, 1.265 g (10 mmol) of benzylchloride and 250 mg TAFF, during 2h at 585 mm Hg. for the inhibition of TAFF as catalyst, various experiments, were accomplished with pyridine using the following mmol relations of py/g TAFF (0.274, 0.549, 0.8241, 1.17, 1.175, 2.31, 4.63, 6.95 and 9.26), the amounts of toluene and benzylchloride were 10 ml and 10 mmol respectively and 2h of reaction time .

Typical Experiment

In a Erlenmeyer glass vessel 50 ml of anhydrous toluene were mixed with 0.8 g (5 mmol) of Br_2 , and 10 mg of TAFF- Al^{+3} , this mixture was kept under magnetic stirring at *rt*. The production of oligomeric benzyltoluenes was monitored by *tlc* (SiO_2 ; *n*-hexane/EtOAc 9:1; UV, I_2) as well as by GC/MS until the total disappearance of the intermediate of reaction ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$). The resulting mixture was filtered on celite, washed with NaHCO_3 5 % (3X10 ml) and the organic layer, dried with anhydrous Na_2SO_4 . The remaining toluene, was eliminated under reduced pressure, purifying the product by *cc*; yields 80 % of *ortho* and *para* -benzyltoluenes (1:2). Oil characterized by spectroscopic means. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS , 200 MHz) δppm 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) M^+ , 91(100).

Acknowledgments: R. Miranda thanks The **DGAPA-UNAM PAPIIT IN 215598** for financial support; Mr. Raymundo Garduño M. and Draucin Jiménez are also acknowledged for technical assistance.

References

- [1] M. Salmón, G. Penierres, R. Miranda and C. Álvarez, *J. Heterocyclic Chem.*, **18** (1981) 1475; R. Miranda, H. Cervantes and P. Joseph-Nathan, *Synth. Commun.*, **20** (1990) 153; F. Delgado, A. Cano, H. Rudler, O. García, J. Alvarado, L. Velasco and C. Álvarez, *Synth. Commun.*, **22** (1992) 2123; M. Salmón, N. Zavala, M. Martínez, R. Miranda, R. Cruz, J. Cárdenas, R. Garduño and A. Cabrera, *Tetrahedron Lett.*, (1994) 5797.
- [2] F. Delgado, J. Tamariz, G. Zepeda, M. Landa, R. Miranda and J. García, *Synth Commun.*, **25** (1995) 753; A. Cabrera, J. Pcón, L. Velasco, R. Miranda, A. Salmón and M. Salmón, *J. Mol. Cat.*, **104** (1995) L5; M. Salmón, N. Zavala, A. Cabrera, J. Cárdenas, R. Garduño, R. Miranda and M. Martínez, *J. Mol. Cat.*, **104** (1995) L127; R. Cruz-Almanza, I. Shiba, A. Fuentes, M. Martínez, A. Cabrera, J. Cárdenas, M. Salmón, *J. Mol. Cat.*, **126** (1997), 169; M. Vargas, G.A. Arroyo, R. Miranda, F. Delgado, J. M. Aceves, B. Velasco, *Heterocyclic Commun.*, **4**(1998) 21.
- [3] M. Salmón, R. Miranda and E. Angeles, *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, (1990) 1188; *High Lights Chem. δ Ind.*, 26 (1991); *The Janssen Chimica Catalog / Handbook of Fine Chemicals for Research and Industry*, 23. 317. 37, (1993-1994); R. Miranda, J. M. Aceves, H. Corona-Cortés, J. M. Domínguez, A. Cabrera and M. Salmón, *Synth. Commun.*, **24** (1994) 727.
- [4] N. Berger and P. Jay, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **EJ-21** (1986) 59; J. H. Lamneck and P. H. Wise, *Nautl, Adris, Comm. Aeronaut, Tech. Notes*, **17** (1950) 2230.
- [5] X. Fu, M. He, Q. Lei and B. Luo, *Synth. Commun.*, **21** (1991) 1273.
- [6] P. Lorimer, J. Mason, *Chem Soc. Rev.*, **16** (1987) 275.
- [7] H. P. Gervain, A. Rassat, *Bull. Soc. Quim. France*, (1961) 747; K. Onaka, T. Shinoda, Y. Isumi, E. Nolem, *Chemistry Lett.*, (1993) 117.
- [8] *Chem. Abstr.*, **53** (1959) 10122h; Prajsnar, *Roczniki Chem.*, **32** (1958) 1283; *Chem. Abstr.*, **108** (1988) 133788h; *Chem. Abstr.*, **113** (1990) 131707k; Klinkmann, Herzhoff, Burmeister, (BAYER A-G), Ger. Offen. DE 3, 836, 780 (Cl.C07C15/16), 03 may 1990, Appl. 28 oct. 1988; *Chem. Abstr.*, **115** (1991) 158688h; Commandeur, Missos, (ATOCHEM S.A.), Eur. Pat. Appl. EP 435, 735 (Cl.C07C15/16), 03 jul. 1991, Fr. Appl. 89/17, 365, 28 Dec. 1989; *Chem. Abstr.*, **118** (1993) 191321t; Klein, Fiege, Kron, (BAYER A-G), Ger. Offen. DE 4, 125, 759, (Cl.C07C15/16, 04 feb. (1993), Appl. 03 aug. 1991. *Chem. Abstr.*, **108** (1985) 89307w; *Chem. Abstr.*, **108** (1988) 133788h; *Chem. Abstr.*, **113** 131707k, (1990); *Chem. Abstr.*, **115** (1991) 158688h; *Chem. Abstr.*, **117** (1992) 7573g; *Chem. Abstr.*, **118** (1993) 191321t.

- [9] Special Edition Covering: *The R. S. C. Sonochemistry Symposium.*, 1986, *Ultrasonics*, **25**, (1987); P. Lorimer, J. Mason, *Chem. Soc. Rev.*, **16** (1987) 275.; K. S. Suslick, P. F. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 7342.
- [10] Cita del Dr. Cogordan
- [11]. Cita del Dr. Cogordan
- [12] M. Hino, Ph. D. Thesis, Hokkaido Univ., (1982), H. Matsushashi, M. Hino, K. Arata., *Chem. Lett.*, (1988), 1027, K. Arata, M. Hino, *Appl. Catal.*, **59** (1990) 197.
- [13] A. Baiker; *International Chemical Engineering*, Vol. 25, January (1985); R. B. Anderson, A. Dawson, *Experimental Methods in Catalytic Research; Physical Chemistry*, Series of Monographs, Academic Press, Vol. 1, (1976) 45-94.
- [14] R. H. Meinhold, N. J. Tapp, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1990) 219.
- [15] C. C. Fyfe, G. C. Gobby, W. J. Murphy, R. S. Ozubko, D. A. Slack, *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984) 1 435.
- [16] G. Engelhardt, D. Michael, *High Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites*; John Wiley, N. Y., (1987).
- [17] V.A. Maroni, *Appl. Spectrosc.*, **42** (1988) 487.
- [18] J. R. Sonh, S. S. Lunsford, D. J. O'Donnell, *Zeolites*, **6** (1986) 225.
- [19] F. Edith, H. Khatami, A. S. Herman, *Am. Chem. Soc., Advances in Chemistry Series*, Washington, (1971) 201.
- [20] R. A. Van Santen, G. S. Kramer, *Chem. Rev.*, **95** (1995) 637.
- [21] L. Forni., *Cat. Rev.*, **8**, (1973), 65; E. A. Paukshtis, E. N. Yurchenko., *Russ. Chem. Rev.*, **52** (1983) 426; E. P. Parry, *J. Catal.*, **2** (1963) 371; Daniel Ting-Tuan; Ph. D. Thesis, University of Wisconsin-Madison, (1992).
- [22] L. Mercier and C. Detellier, *Environ. Sci. Technol.*, **29** (1995) 1318; R. C. Mackenzie, *The Differential Thermal Investigation of Clays*, Mineralogical Society, London, (1957).

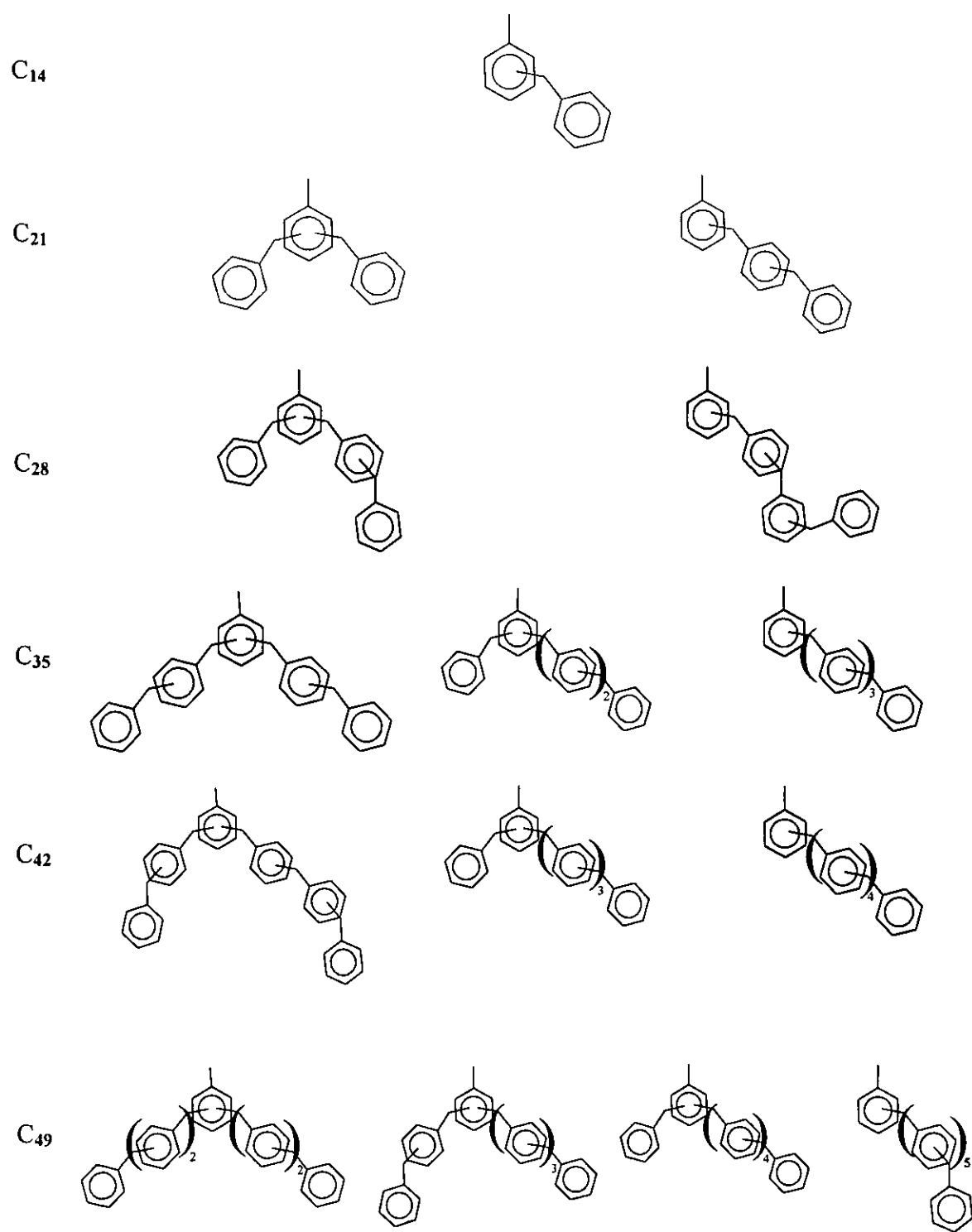


Chart 1.

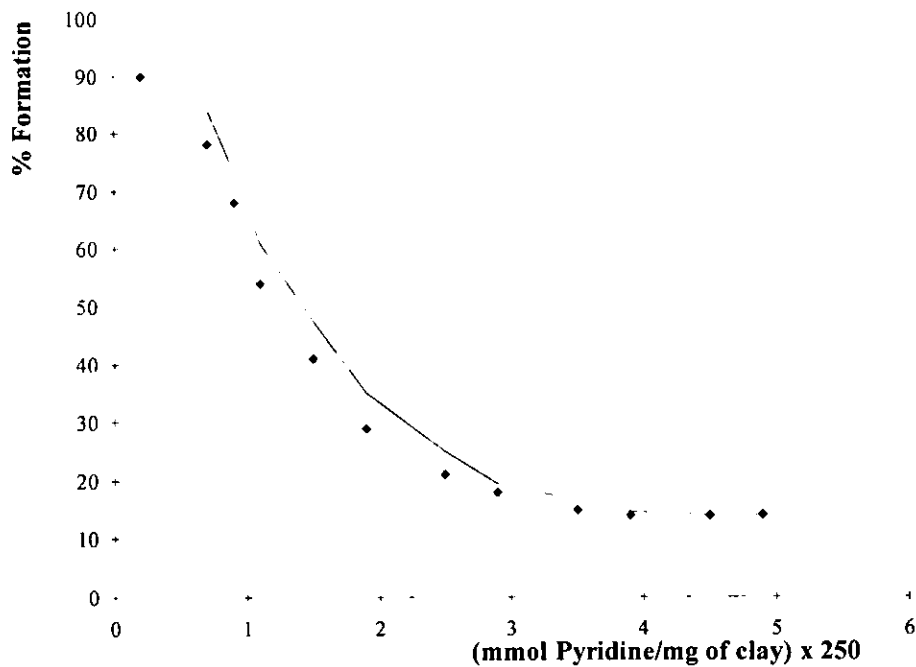


Figure 1.- Effect of pyridine concentration on the formation of benzyltoluenes (10 ml of C_7H_8 , under reflux, 1.265 g benzylchloride, 2 h, 250 mg TAFF).

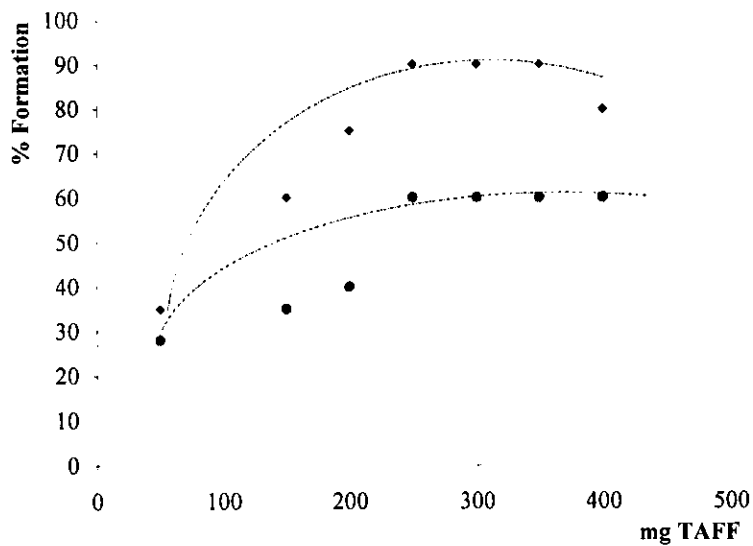


Figure 2.- Promotion of benzyltoluenes with respect to different amounts of the catalyst (10 ml of C_7H_8 , 1.265 g of benzyl chloride, 4 hours; ♦ with reflux, ● with ultrasound).

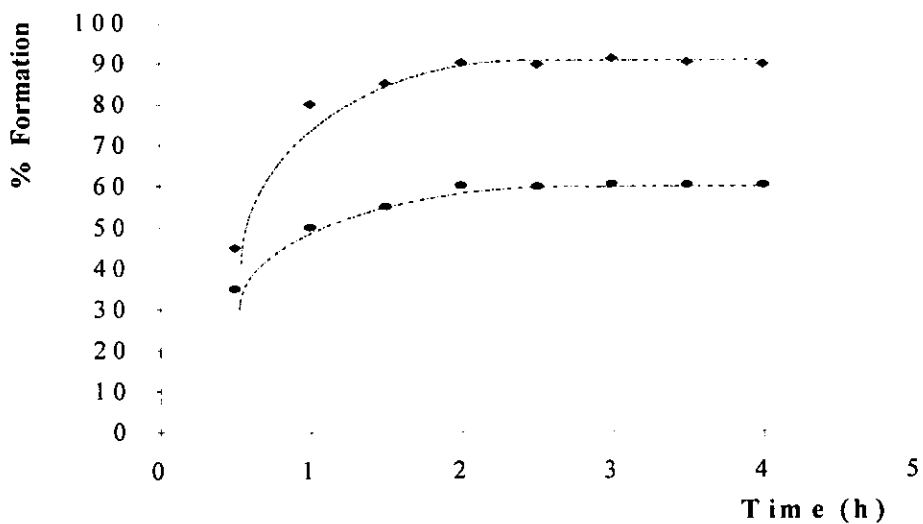


Figure 3.- Dependency of the promotion of benzyltoluenes with respect to the time (10 ml of C_7H_8 , 1.265 g of benzylchloride 250 mg of TAFF; ♦ under reflux, ● under ultrasound).

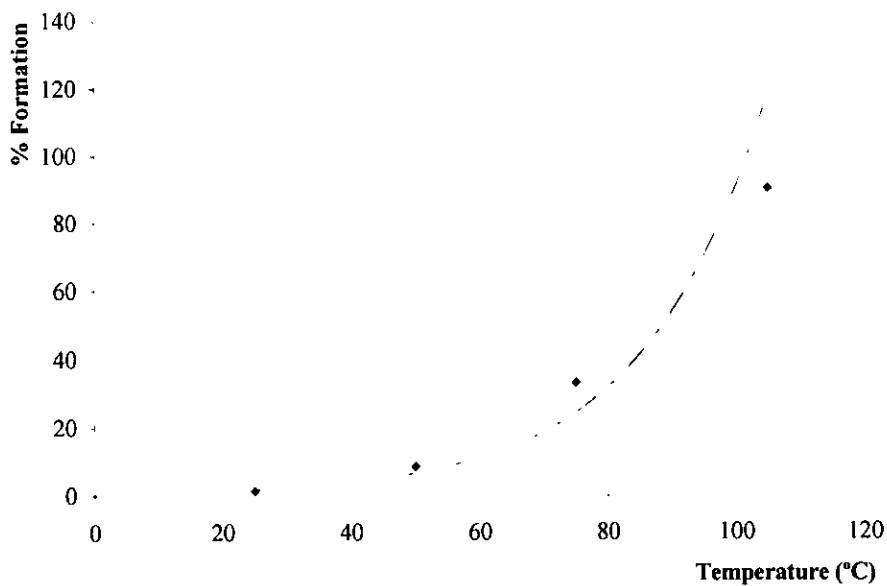


Figure 4.- Effect of the temperature on the formation of benzyltoluenes (10 ml of C_7H_8 , 1.265 g of benzylchloride, 250 mg of TAFF, 2 h, 585 mm Hg).

[Mass Spectrum]
Data : Dr-Miranda-R-068 Date : 17-Jul-98 18:02
Sample: tribenzene
Note : -
Inlet : Direct Ion Mode : E[+]
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
RT : 2.18 min Scan# : (68,120) Temp : 251.7 deg.C
BP : m/z 91.0000 Int. : 290.53
Output m/z range : 33.0000 to 654.3383 Cut Level : 0.00 %

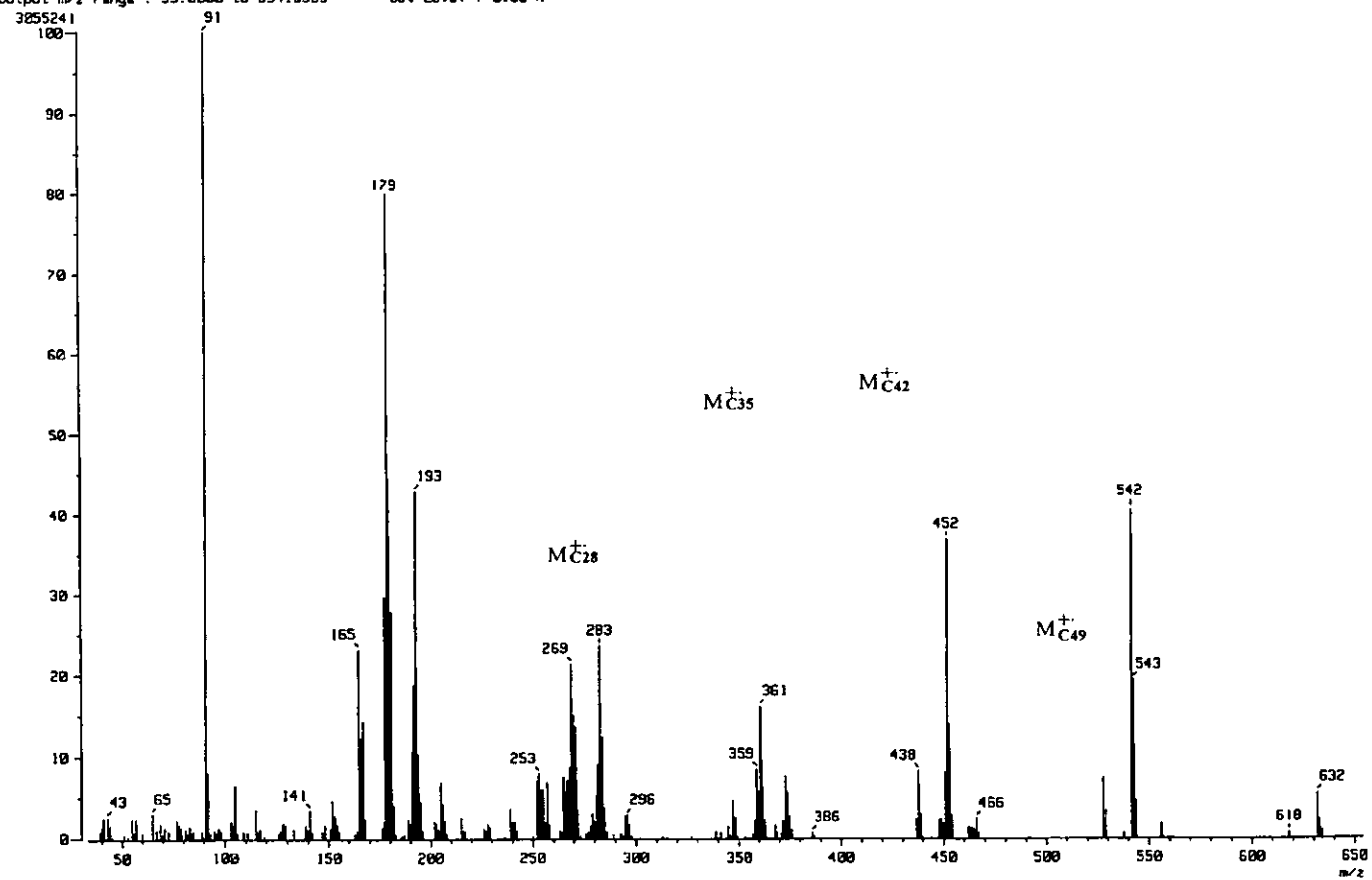


Figure 5. EI mass spectrum for the mixture of benzyloligomers, C_{28} - C_{49} .

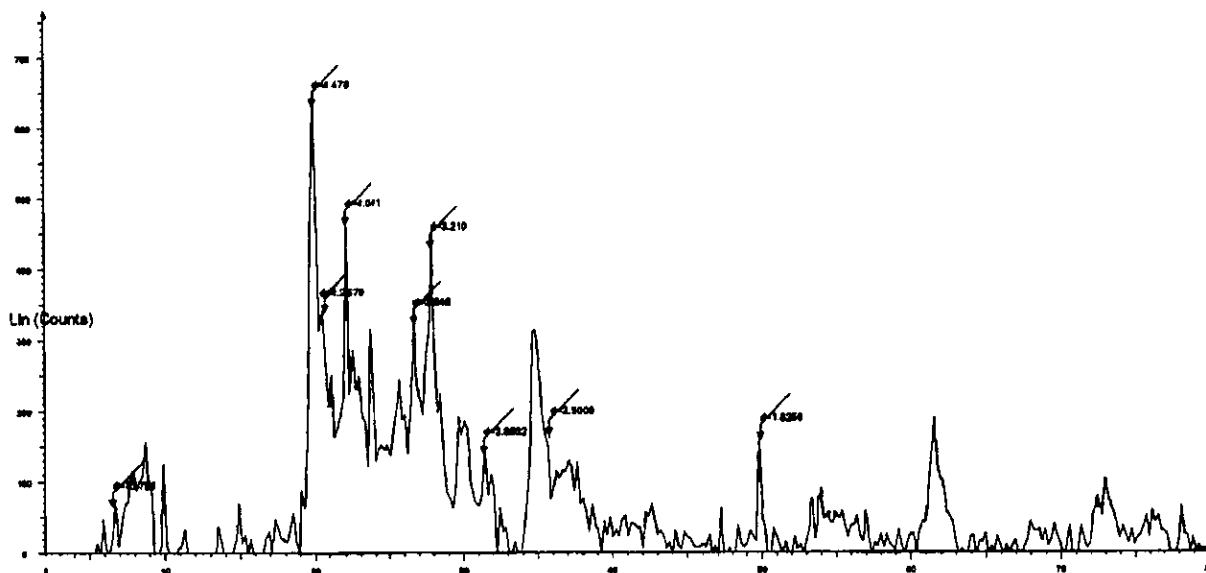


Figure 8.- Powder x-ray diffraction pattern of TAFF. It was recorded using $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), covering the range of $2^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, at scanning speed of $2^\circ \text{ min}^{-1} 2\theta$.

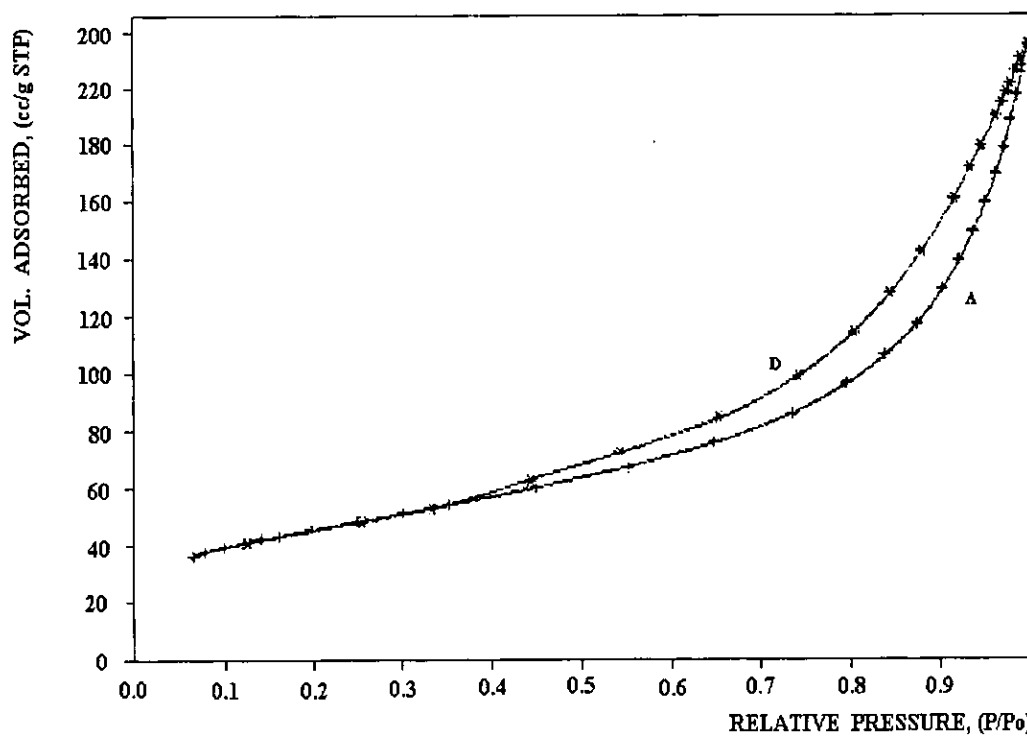
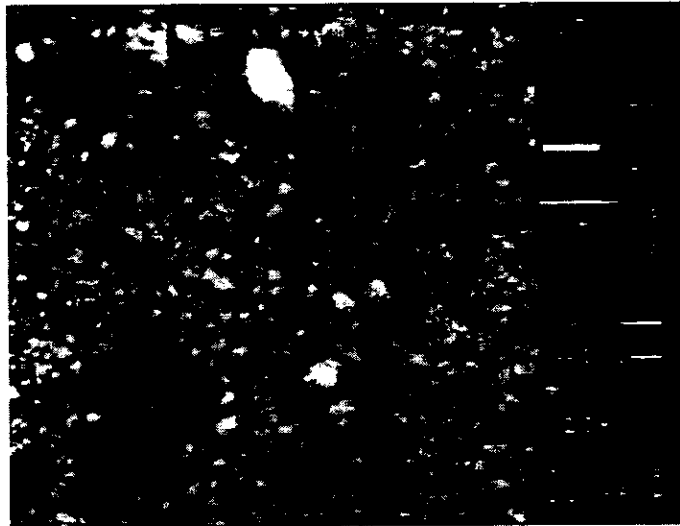
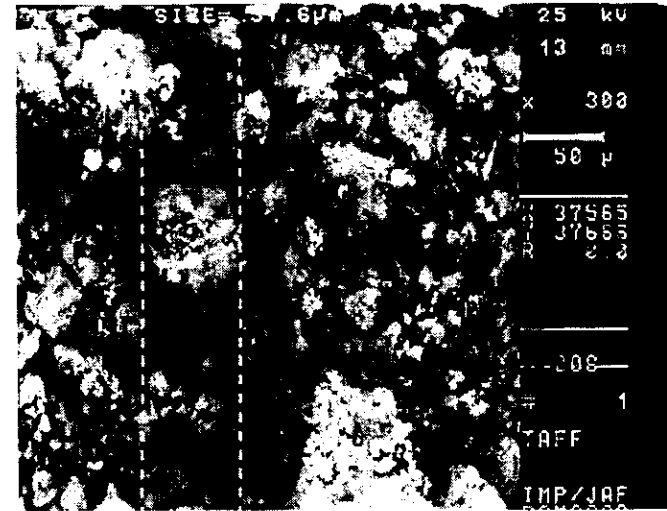


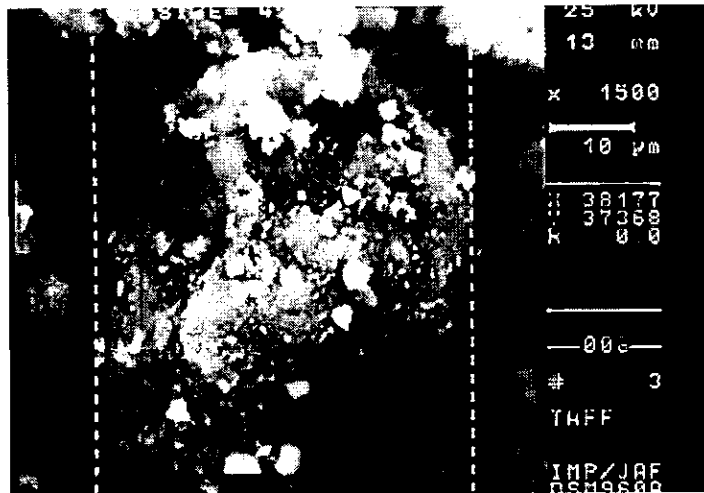
Figure 9.- N_2 adsorption isotherm (type II) with a BET constant, $C = 150.635$, acquired for TAFF; D and A desorption and adsorption curves respectively.



a



b



c



d

Figure 10. Scanning electron micrograph of TAFF obtained at x 50 (a), x 300 (b), x 1.5×10^3 (c) and x 2×10^3 magnification, using conventional sample preparation.

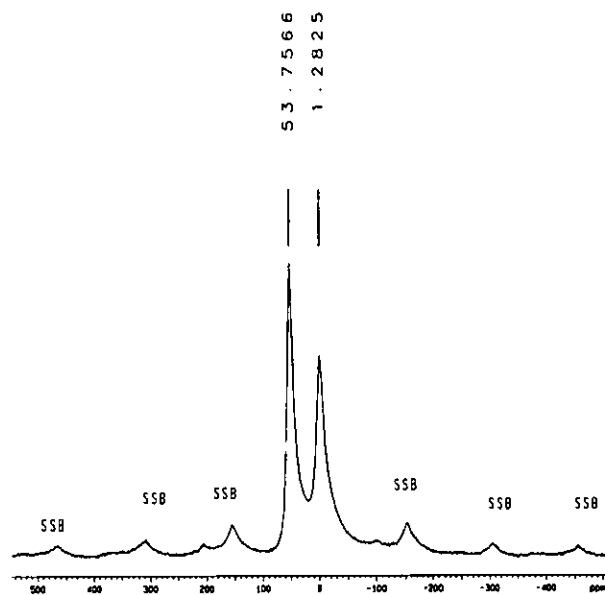


Figure 11. ^{27}Al MAS-NMR of TAFF, obtained at 78.21 MHz.

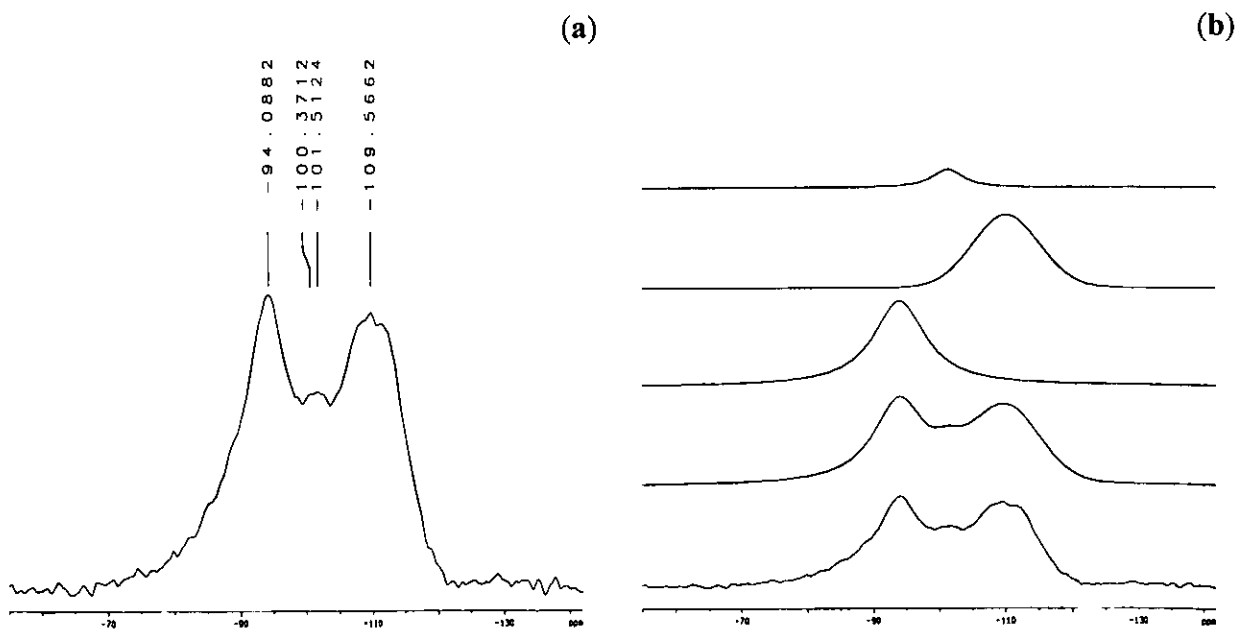


Figure 12.- ^{29}Si MAS NMR spectra of TAFF: a) recorded at 56.62 MHz, and b) the corresponding deconvoluted spectra.

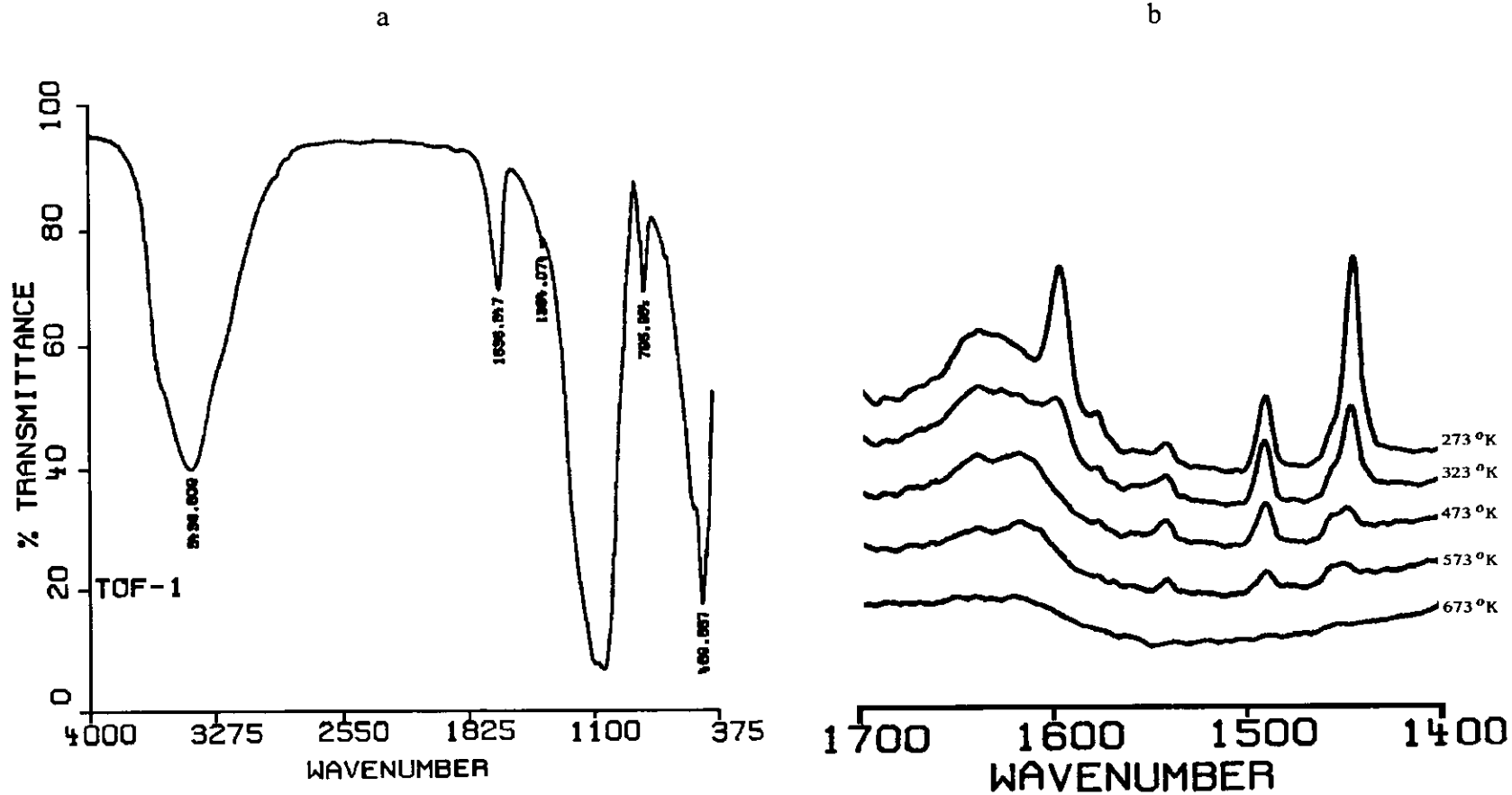


Figure 13. Infrared spectra of TAFF: a) clay without treatment; b) pyridine adsorbed on TAFF at different temperatures.

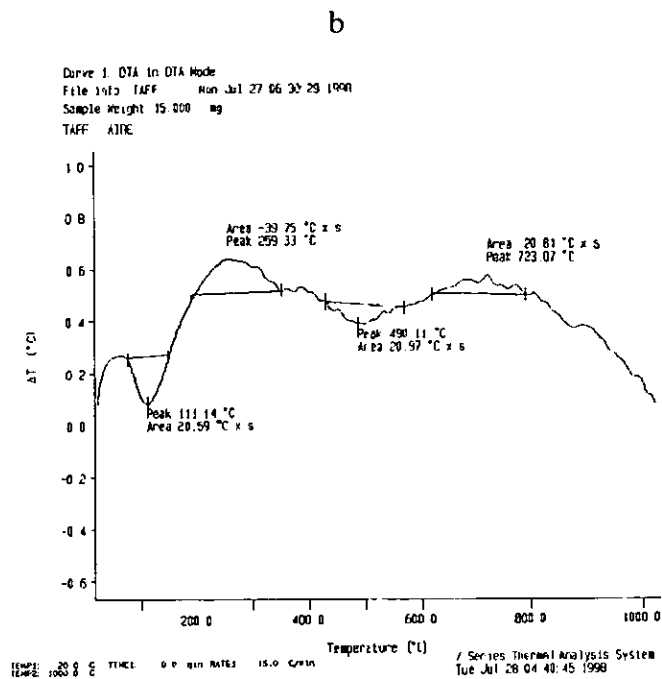
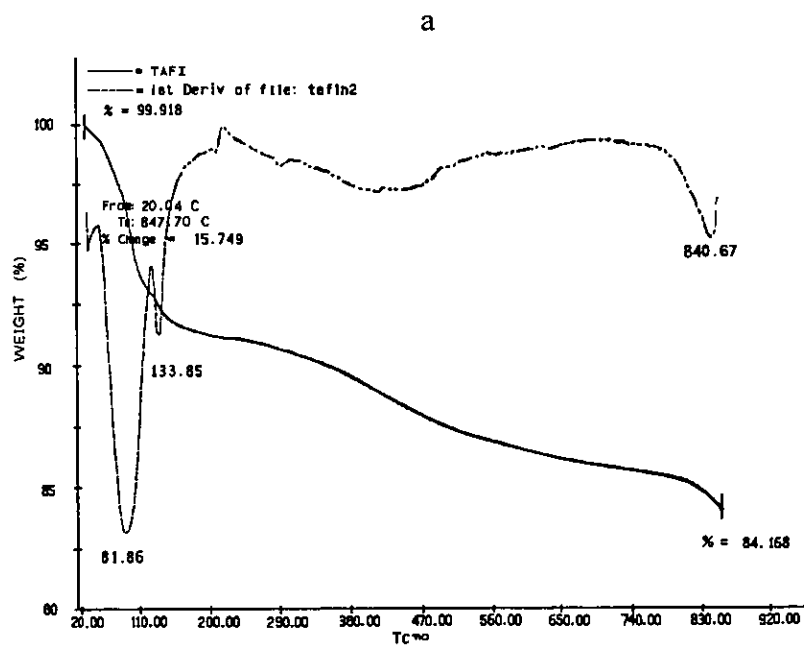
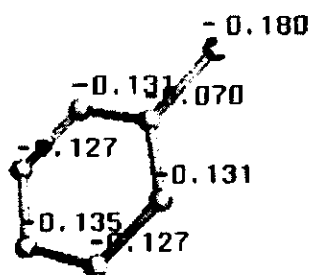
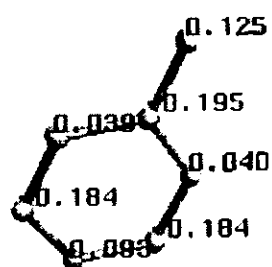


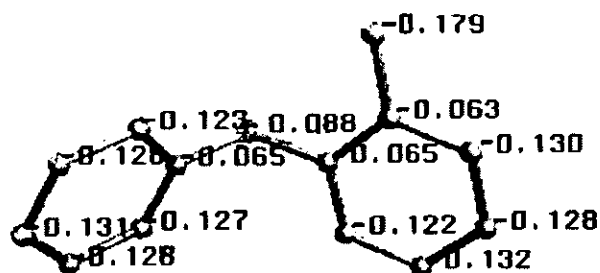
Figure 14. Thermograms of TAFF: simultaneous DTG-TG a) and DTA measurements; b) Both heated over air atmosphere at a dT/dt of $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ and air flow of 10 ml min^{-1} with a sample weight of 15 mg .



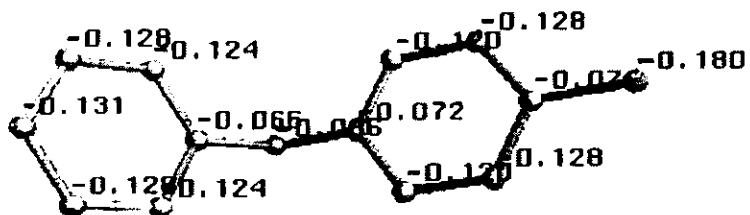
14-1



14-2

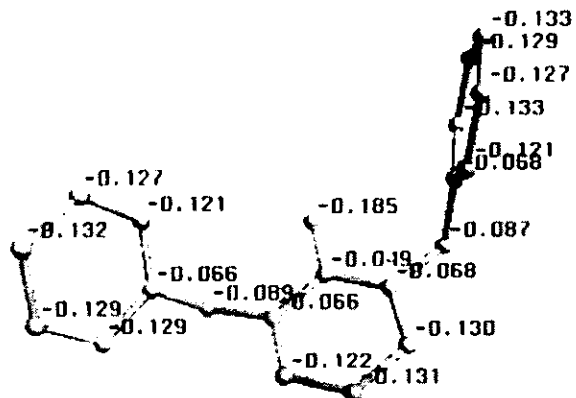


14-3

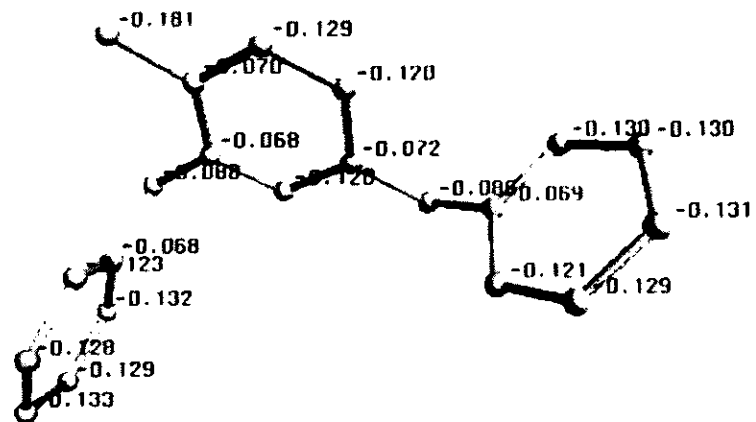


14-4

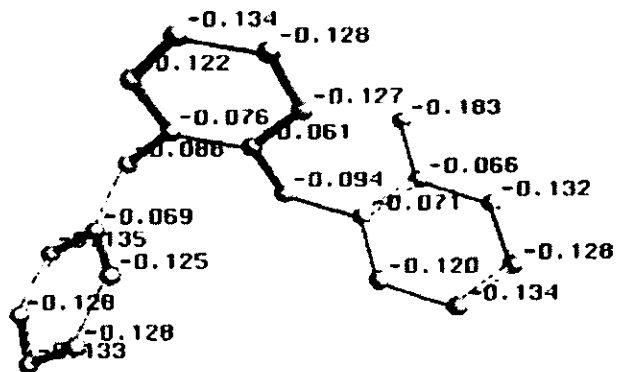
Figure 38. Estereoestructuras de energía mínima y/o cargas de Mulliken para: ion carbenio bencilico (14-1); tolueno (14-2); *orto*-benciltolueno (14-3); *para*-benciltolueno (14-4); 2,6-dibenciltolueno (15-1); 2, 4-dibenciltolueno (15-2); 2-bencil-(2-bencil)tolueno (15-3); 4-bencil-(2-bencil)tolueno (15-4).



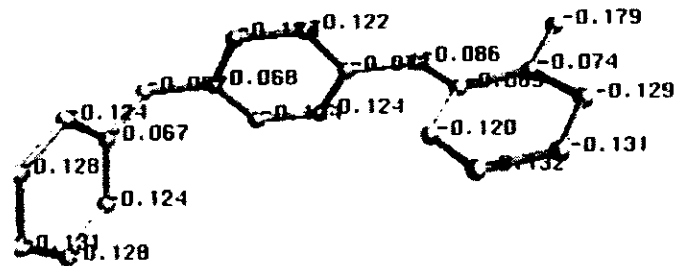
15-1



15-2

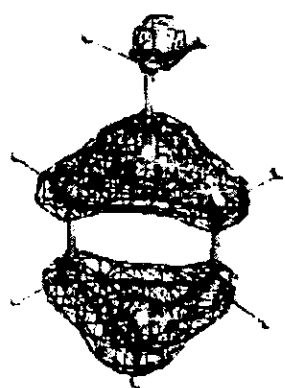


15-3

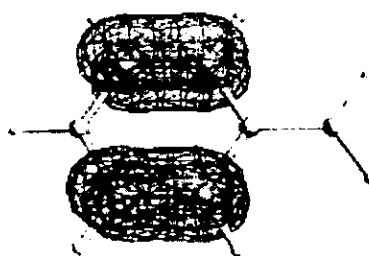


15-4

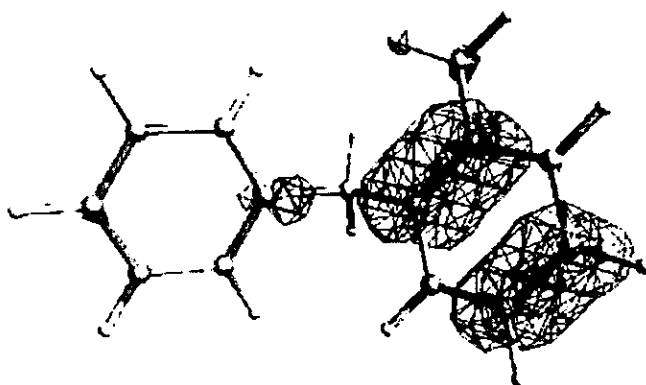
Figure 38. Continuation.



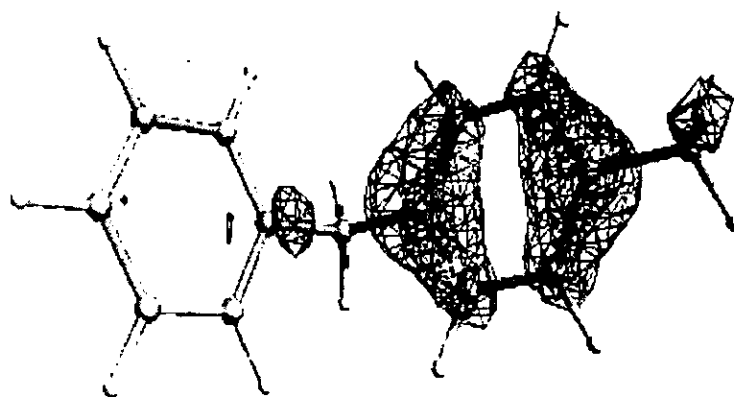
14-1



14-2



14-3



14-4

Figure 39. Distribuciones HOMO mayoritarias para: ion carbenio bencilico (14-1); tolueno (14-2); *orto*-benciltolueno (14-3); *para*-benciltolueno (14-4); 2,6-dibenciltolueno (15-1); 2,4-dibenciltolueno (15-2); 2-bencil-(2-bencil)tolueno (15-3); 4-bencil-(2-bencil)tolueno (15-4).

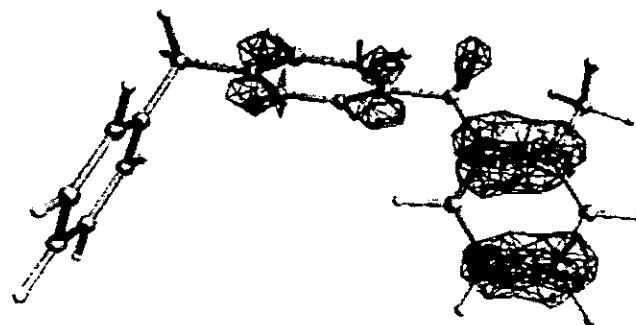
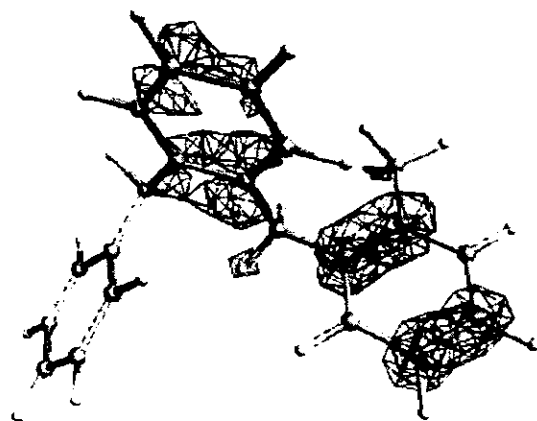
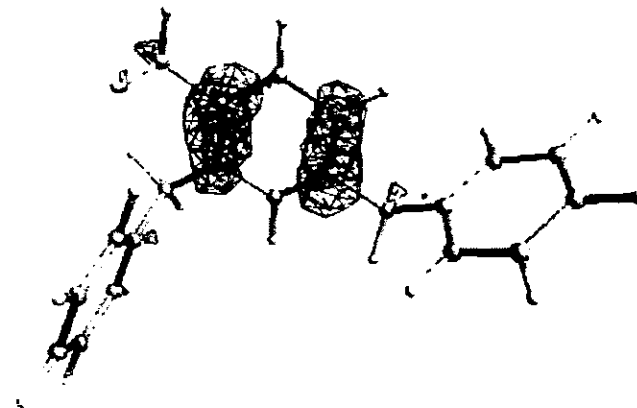
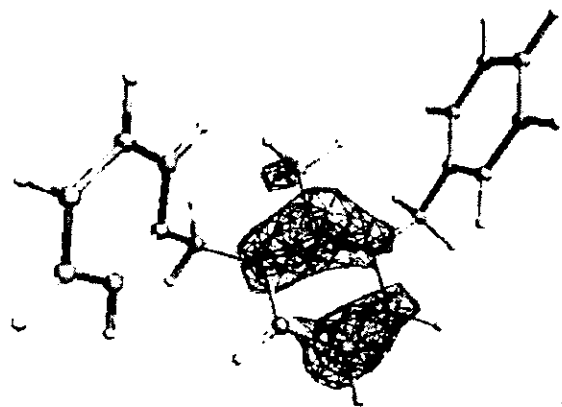
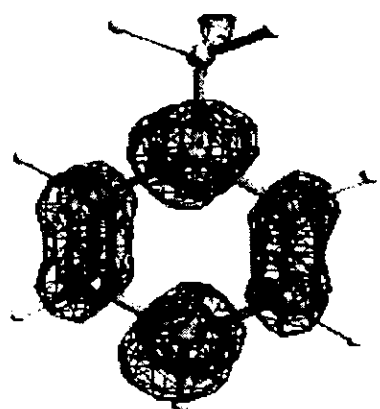
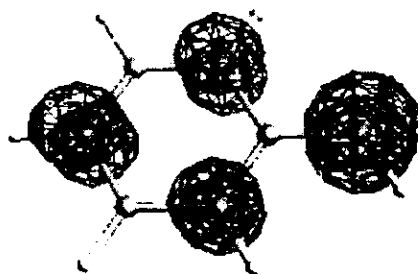


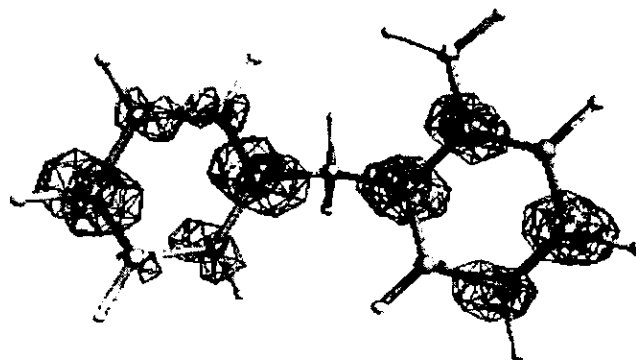
Figure 39. Continuation.



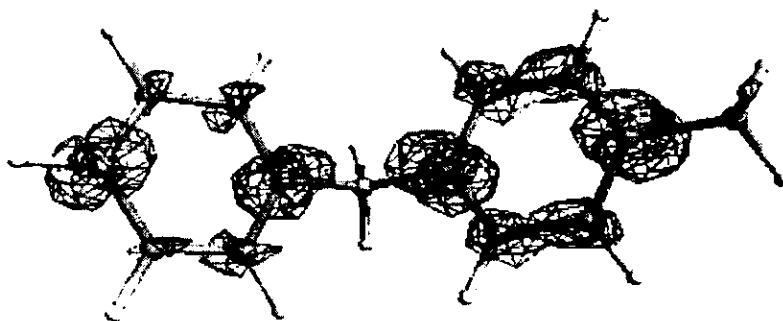
14-1



14-2

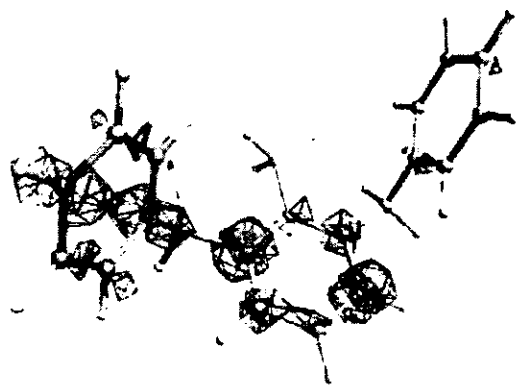


14-3

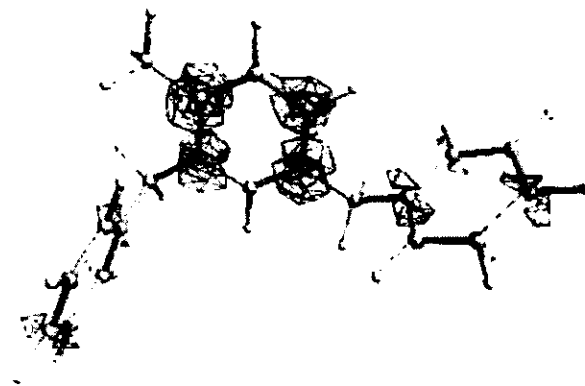


14-4

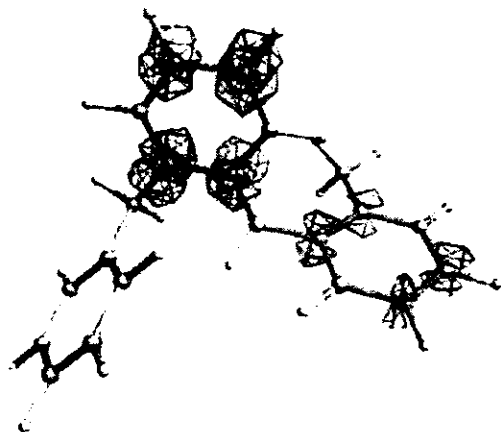
Figure 40. Distribuciones LUMO mayoritarias para: ion carbenio bencilico (14-1); tolueno (14-2); *orto*-benciltolueno (14-3); *para*-benciltolueno (14-4); 2,6-dibenciltolueno (15-1); 2,4-dibenciltolueno (15-2); 2-bencil-(2-bencil)tolueno (15-3); 4-bencil-(2-bencil)tolueno (15-4).



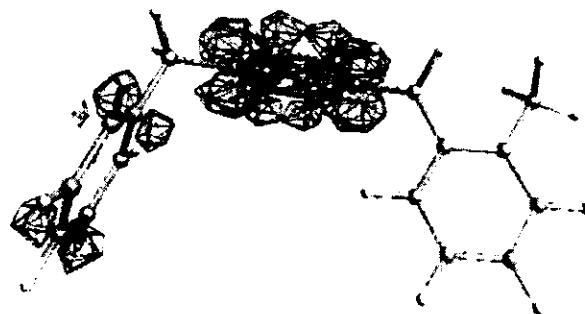
15-1



15-2



15-3



15-4

Figure 40. Continuation.