

302927



UNIVERSIDAD FEMENINA DE MEXICO

ESCUELA DE QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

6

INCORPORADA A LA U.N.A.M.

ALQUILACION DE FRIEDEL . CRAFTS EN
ANTRACENO EN PRESENCIA DE UNA
BENTONITA COMO CATALIZADOR

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
**LICENCIADA EN QUIMICA
FARMACEUTICA BIOLOGA**
P R E S E N T A :
MARIA CONCEPCION SOLANO ANTONIO

ASESOR DE TESIS UFM: M. en C. ANGELICA CALDERON VILLAGOMEZ
ASESOR DE TESIS: DR. JOSE GUILLERMO PENIERES CARRILLO

MEXICO, D. F.

292405

2001



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.

Este trabajo se lo dedico a mis papas que con su esfuerzo me dieron una carrera profesional.

Gregaria Antonio de Solano
Héctor Solano Vázquez

A mi esposo, por su apoyo y comprensión que ha tenido hacia mi, para seguir superándome y ser mejor cada día.

Rubén Manuel Jiménez López

A mis hijos con mucho amor, muchas gracias por darme una parte de su tiempo para poder realizar éste trabajo

Laura Ivonne Jiménez Solano
Rubén David Jiménez Solano

Con cariño a mis hermanos:

Eugenia
Magdalena
Teresa
Lourdes
Alejandra
Francisco
Moisés
Antonio
Gilberto
Héctor

Agradezco sinceramente al Dr. José Guillermo Panieres Carrillo, que en base a su apoyo, experiencia y profesionalismo me ayudo para llevar a cabo éste trabajo a quien hago patente mi reconocimiento por su incansable labor de enseñanza.

INDICE

	Página
1. Introducción	1
2. Objetivos	2
3. Arcilla Bentonítica	3
3.1. Arcilla	3
3.2. Origen Natural de las arcilla	3
3.3. Bentonita y Montmorillonita	4
3.3.1. Estructura química de la bentonita	5
3.3.2. Composición química y datos fisicoquímicos	6
3.3.3. Caracterización de la arcilla empleada	8
4. Antecedentes de Investigaciones con Bentonita Nacional	10
5. Sustitución Electrofílica Aromática (SEA)	34
5.1. Definición de SEA	34
5.2. SEA en Benceno	34
5.3. SEA en Sistemas Policíclicos	35
5.3.1. Naftaleno	35
5.3.2. Antraceno	36
5.3.3. Fenantreno	38
5.3.4. Alquilación de Friedel-Crafts	39
5.3.5. Catalizadores ácidos halogenados	39
6. Parte Experimental	49
6.1. Material y equipo	49
6.2. Metodología	49
7. Resultados y Discusión	51
8. Conclusiones	58
9. Referencias	59
10. Apéndice	62

1. INTRODUCCION

1. INTRODUCCIÓN

Con la investigación química se ha tratado de buscar nuevos productos químicos por medio de la síntesis orgánica, ésta ha sido de gran utilidad para la humanidad ya que se han obtenido medicamentos, pinturas, lociones, alimentos, plásticos, materias primas técnicas para mejorar nuestro ambiente en fin, existe una lista innumerable de productos que se han obtenido por medio del estudio de la química y específicamente mediante la síntesis orgánica.

Las investigaciones nos ayudan a mejorar nuestros procesos una vez que conocemos cuál es el procedimiento a seguir, tomando en cuenta las condiciones necesarias para lograr dicho objetivo. De igual manera podemos decir que estas actividades en un futuro seguirán ayudando a mejorar nuestra forma de vida ya que la química se ve involucrada en todo lo que nos rodea. El campo de la investigación es muy amplio, aún nos falta conocer más.

En la actualidad es como una fuente de conocimientos para poder innovar, ya que esta es una herramienta nueva para conseguir objetivos reales que van generando competitividad y, por consiguiente, el desarrollo de las personas y de la sociedad.

El presente trabajo se presenta un proceso diferente para la alquilación del antraceno empleando una arcilla bentonítica como catalizador ácido sin el uso de disolventes en la mezcla de reacción (estado seco) y con luz infrarroja como fuente de energía por medio del método de Friedel Crafts, para reacciones de Sustitución Electrofílica Aromática. Además, es la primera ocasión que se realiza esta forma de transformaciones químicas bajo las condiciones de reacciones mencionadas

Otro punto importante de este trabajo es que se realizó con un catalizador nacional que llega a sustituir reactivos caros y de importación y de esta manera disminuir costos.

2. OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo General.

Presentar una forma diferente de reacción de alquilación de Friedel y Crafts en Antraceno, mediante el empleo de la arcilla Bentonítica con radiación infrarroja en estado seco.

2.2. Objetivos Particulares.

- a). Obtener los productos mediante una reacción en estado seco en presencia del Antraceno con diferentes alcoholes (3-Metilciclohexanol Ciclohexanol y Etanol) en presencia de una arcilla bentonítica como catalizador.
- b). Utilizar como fuente de energía la radiación infrarroja.
- c). Evidenciar la reducción de tiempos de la reacción con la bentonita para obtener buenos rendimientos.
- d). Purificar los productos obtenidos .
- e). Emplear la técnica de Espectrometría de Masas para proponer la estructura de los productos obtenidos .

3. ARCILLA BENTONÍTICA

3. ARCILLA BENTONITICA

3.1. Arcillas

Varias son las definiciones que se dan al término de arcilla; sin embargo, desde el punto de vista técnico se define como cualquier sedimento natural terroso y de grano fino o depósito mineral que es plástico cuando se humedece, formado por partículas muy pequeñas cuyo tamaño es inferior a 4 micras, y que se componen principalmente de silicatos de aluminio hidratados, entendiéndose por sedimento a aquellos minerales naturales que se han depositado en los lechos de lagos y mares por la acción de arrastre de los ríos. Por lo tanto, se puede interpretar como un material natural que tiene la composición de un aluminosilicato mezclado, por lo general, con una cantidad definida de arena y otros minerales ^{1,2}.

3.2. Origen natural de las arcillas.

Desde el punto de vista geológico, la estructura interna de nuestro planeta está formada por capas que tienen más o menos una composición definida. La capa SIAL, situada entre los 40 y 100 kilómetros de profundidad, es rica en sílice y aluminio y es de tipo ácido. Más hacia el interior se halla la capa denominada SIMA, rica en hierro y magnesio y con algunas partes de sílice, aluminio y otros elementos de carácter básico; esta capa es más caliente y fluida que la SIAL. La capa SIMA es considerada como la parte directa de todas las formaciones minerales que afloraron a la superficie por medio de las erupciones de los volcanes de nuestro planeta en su etapa primigenia, mediante el enfriamiento y posterior cristalización de las corrientes de magma, como es el caso de los

basaltos, rocas con carácter básico. En cambio, la afloración de material fundido proveniente de la capa SIAL, a través de las hendiduras y fallas, originó la formación de rocas ígneas de carácter ácido, como los granitos.

La acción de los vapores y de los gases calientes sobre las primeras rocas condujo a su alteración y a la consecuente formación de mezclas finas de minerales, las cuales permanecieron en forma de residuos o bien fueron transportadas y depositadas en los lechos de los ríos y en los fondos marinos. Por esto, es fácil entender que el 95% de la corteza terrestre está formada por silicatos.

Muchos miembros de la familia de las arcillas muestran fuertes propiedades catalíticas, especialmente después de ser sujetas a algunos cambios en su composición o estructura. Los centros catalíticos se encuentran, y están uniformemente distribuidos, en los espacios intercapa de estos aluminosilicatos bidimensionales³.

3.3. Bentonita y Montmorillonita

La arcilla conocida con el nombre de bentonita se define actualmente como un aluminosilicato que contiene cuando menos el 50% de montmorillonita en su composición, encontrándose otros materiales arcillosos en menor proporción. Muchos son los informes que se han realizado acerca de la naturaleza, localización y características de la bentonita y la montmorillonita⁴⁻⁸. A continuación se presenta un resumen acerca de la estructura de la montmorillonita, componente principal de la bentonita. Como se verá después, esta información es importante ya que las propuestas de mecanismo de reacción de los experimentos realizados en este trabajo, involucran directamente a la estructura de este mineral.

3.3.1. Estructura Química.

La montmorillonita es un filosilicato constituido por capas laminares. Cada capa laminar está formada por la unión de dos unidades tetraédricas externas y una octaédrica interna (filosilicato de tipo 2:1, o también tetraédrica-octaédrica-tetraédrica, "tot"), existiendo un espacio entre cada capa, el cual se denomina espacio intercapa⁹ (figura 1).

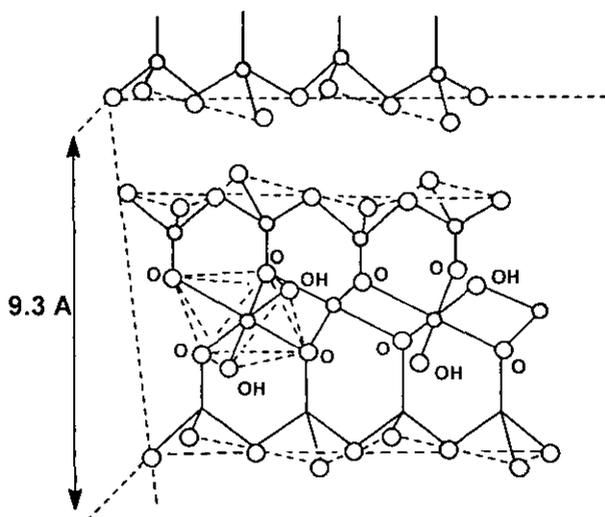


Figura 1. Estructura de una montmorillonita

Cada unidad tetraédrica presenta un arreglo polimérico bidimensional de tetraedros de SiO_4 unidos por tres vértices a manera de formar anillos hexagonales.

La unidad octaédrica es también un arreglo bidimensional pero en este caso de octaedros de $\text{Al}(\text{OH})_2\text{O}_4$. Ambas unidades presentan un átomo central.

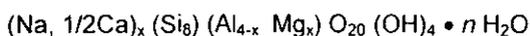
Las primeras tienen silicio y las segundas aluminio (figura 1). Es así como 9 capas de esta naturaleza forman un cristal de la arcilla.

Así, en una unidad estructural, formada por 20 átomos de oxígeno y 4 grupos hidroxilo, existen 8 sitios tetraédricos y 6 octaédricos.¹⁰

Para el caso de la bentonita, se ha probado que el silicio de las estructuras externas puede ser reemplazado por aluminio y raramente por fierro, y que también el aluminio de la unidad interna puede ser reemplazado por otros átomos, como fierro, magnesio o litio. A este proceso de cambio de los átomos originales por otros de menor valencia se le conoce como Sustitución Isomórfica, lo que origina la formación de una carga negativa neta, la cual es compensada por iones calcio, sodio, potasio e hidronio, generalmente, y que se ubican preferentemente en los espacios intercapa. De esta manera, es entendible que estos iones puedan ser intercambiados si el mineral es expuesto a soluciones con otro tipo de cationes.

Este cambio de iones metálicos de la red cristalina por cationes de menor estado de oxidación se ha probado que es del orden de 8-100 miliequivalentes por 100 g de montmorillonita y que el lugar principal de sustitución isomórfica es la estructura octaédrica.

Por lo anterior, se considera que la fórmula estructural ideal de la arcilla corresponde a la siguiente:



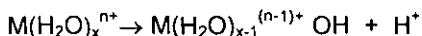
3.3.2. Composición Química y datos Físicoquímicos.

La composición química de estos minerales se suele expresar en términos del contenido de los óxidos básicos: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MgO , CaO , K_2O , Na_2O y TiO_2 , entre otros, además de H_2O ; sin embargo una descripción más

significativa es la fórmula estructural en la que se precisa el grado de sustitución catiónica de las capas.¹¹

Por otro lado, el estudio sistematizado sobre transformaciones químicas mediante el empleo de reactivos soportados o intercalados en sistemas inorgánicos insolubles ha permitido que la química preparativa contemple nuevas alternativas de síntesis. Esta modalidad de reacción se basa en cambios en fase heterogénea.

Un factor importante en catálisis por sólidos inorgánicos es la presencia de sitios ácidos de Lewis y de Brønsted en su superficie o interior poroso. Para el caso particular de las arcillas se ha explicado su actividad como catalizadores en reacciones en base a la acidez de Brønsted, otorgada por los iones H^+ ubicados en la zona de intercapas, o más comúnmente por la disociación del agua relacionada con los cationes metálicos intercambiables, según el equilibrio que se muestra en la siguiente ecuación:



en donde este equilibrio depende de la naturaleza del ion metálico. Se establece que a mayor radio de carga del ion, este estará más hidratado y, por lo tanto, se tendrá un ácido más fuerte. Así, una arcilla con Al^{+3} como ion intercambiable es más fuerte como ácido de Brønsted que una arcilla con Na^+ .

Por otro lado, se pueden encontrar sitios ácidos de Lewis en los cationes metálicos estructurales expuestos y capaces de aceptar electrones de un ligante, aunque también los cationes metálicos intercambiables pueden funcionar como ácidos de Lewis. En este caso, las moléculas de agua son un factor que afecta la acidez de Lewis, ya que solvatan o están coordinadas con aceptores potenciales de electrones, de tal manera que si una arcilla puede actuar como ácido de Lewis para una molécula de agua, ésta puede ser removida para dejar esos sitios disponibles.

Una característica estructural de los aluminosilicatos es la existencia de grupos silanol (SiO_4), los cuales algunos son terminales. Con la deshidratación de

una arcilla a temperaturas entre 200-400 °C, se llega a la formación de grupos siloxano ($\text{O}_3\text{Si-O-SiO}_3$) y también de radicales sililoxi ($\text{O}_3\text{Si-O}^\bullet$) y de dímeros ($\text{O}_3\text{Si-O-O-SiO}_3$). En ambos casos, el enlace silicio-oxígeno es excepcionalmente fuerte y los radicales sililoxi son especies oxidantes altamente reactivas¹².

Las conversiones de sustratos involucra la participación de los átomos de la arcilla uniformemente distribuidos en los espacios interlaminares de ella, ya que se conoce que solamente cuando una misma muestra de arcilla ha sido usada en repetidas ocasiones y por un tiempo prolongado, entonces ésta se colapsa y sólo la superficie exterior es catalíticamente activa.¹³

Así, con esta visión de la adsorción de sustratos y reactivos se propone que se induce una reducción en la dimensionalidad del espacio de la reacción¹⁴, manifestándose la secuencia adsorción de los reactivos→activación y reacción de los mismos→desorción de los productos.

3.3.3. Caracterización de la Arcilla empleada

La composición química de la arcilla bentonítica mexicana empleada en el presente trabajo (ActisilFF, nombre comercial) se determinó mediante la técnica de fluorescencia de rayos X, empleando un espectrómetro marca SIEMENS modelo SRS3000 con fuente de excitación de rodio, usando la técnica de prensado de la muestra y analizando la misma por comparación con 25 estándares internacionales de referencia. Los datos obtenidos se presentan en la tabla 1.

El área superficial específica de esta arcilla es de $161.074 \text{ m}^2/\text{g}$, presenta un volumen promedio de poro de $0.3235 \text{ cm}^3/\text{g}$ y un diámetro promedio de poro de 77.0873 \AA , determinados mediante una isoterma de BET con nitrógeno; además, tiene una acidez total calculada por termodesorción de amoníaco de $12.107 \text{ micromoles/mg}$, así como un tamaño de partícula de 325 mallas.

Tabla 1. Composición química del Actisil FF (bentonita)

Componente	%
SiO ₂	63.49
Al ₂ O ₃	12.70
MgO	3.14
Fe ₂ O ₃	4.93
CaO	1.53
K ₂ O	3.16
TiO ₂	0.59
MnO	0.03
Na ₂ O	0.82
P ₂ O ₅	0.13
H ₂ O	9.48

Además, mediante la misma técnica se logró detectar trazas de los metales que se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Contenido en metales de la arcilla

Metal	ppm	Metal	ppm
V	282	Sr	447
Cr	74	Y	22
Co	11	Zr	159
Ni	25	Ba	422
Cu	20	Nb	9
Zn	79	As	3
Rb	130	Pb	8

4. ANTECEDENTES

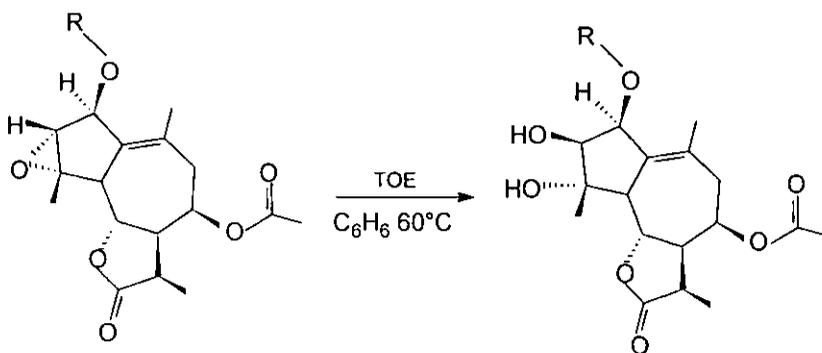
4. ANTECEDENTES DE INVESTIGACIONES CON BENTONITA NACIONAL.

A continuación se presentan algunas de las publicaciones internacionales, realizadas con la arcilla bentonítica nacional por grupos de trabajo de nuestro país. Originalmente, el nombre comercial de la arcilla era Tonsil Optimum Extra (TOE); sin embargo, aproximadamente a mediados de la década de los noventas, el nombre comercial cambió a Tonsil Actisil FF (TAFF).

La arcilla bentonítica empleada en el presente trabajo ha sido utilizada como soporte de reactivos, catalizador o medio de reacción.

1. Acción de la Tierra Bentonita en Epóxidos Naturales.¹⁵

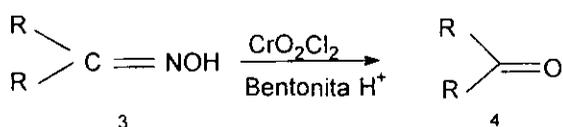
La acción de la tierra bentonítica en epóxidos naturales, demuestra la ruptura del anillo para formar un diol, sin afectar químicamente otras partes de la estructura, con una estereoquímica y selectividad definidas del producto, como se muestra en el Esquema 1



Esquema 1

2. Desprotección Oxidativa de Aldo y Cetooximas con Cloruro de Cromilo Soportado en Sílice y Bentonita .¹⁶

Se realizó un estudio comparativo entre sistemas con disolvente, sílica-gel y arcilla bentonítica utilizando cloruro de cromilo, demostrando que la Bentonita es un excelente soporte de este reactivo para la oxidación realizada y que desde el punto de vista económico la bentonita es un reactivo más accesible. En la Tabla 3 se muestran los resultados.



Esquema 2

Tabla 3. Desprotección Oxidativa de aldo y cetooximas con cloruro de cromilo/Bentonita.

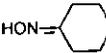
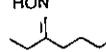
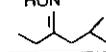
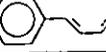
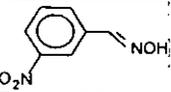
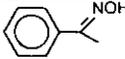
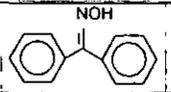
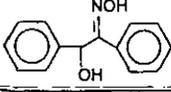
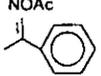
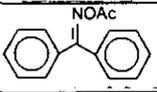
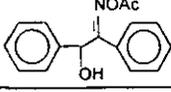
	CrO ₂ Cl ₂ /CCl ₄		CrO ₂ Cl ₂ /SiO ₂		CrO ₂ Cl ₂ /Bentonita	
	(%)*	t(h)	(%)*	t(h)	(%)*	t(h)
	30	12	70	8	70	8
	40	6	70	2	65	2
	--	--	65	3	70	3
	--	--	65	3	70	4
	40	12	55	5	55	5
	30	12	50	6	50	6
	--	--	70	2.5	75	3

Tabla 3. (continuación)

	CrO ₂ Cl ₂ /CCl ₄		CrO ₂ Cl ₂ /SiO ₂		CrO ₂ Cl ₂ /Bentonita	
	(%)*	t(h)	(%)*	t(h)	(%)*	t(h)
	--	--	70	6	70	6
	45	12	75	3	75	3.5
	40	15	75	4	75	4
	70	15	70	6	70	6
	0	24	20	12	20	12
	0	24	20	20	30	18
	0	24	30	24	30	24

3. Formación de Compuestos Carbonílicos con Bentonita.¹⁷

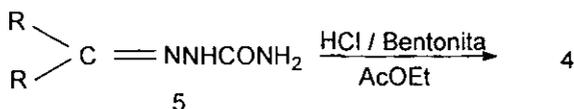
Para la formación de compuestos carbonílicos se utilizan reactivos como el trifloruro de boro (BF₃) ó Pentacarbonilhierro, Fe(CO)₅. En este estudio se utilizó la bentonita sustituyendo a los reactivos anteriores, obteniendo los aldehídos o cetonas correspondientes (Tabla 4), con mejores resultados o equivalentes a métodos reportados anteriormente, a partir de sus oximas, como en el esquema 2, pero sin el uso del cloruro de cromilo (CrO₂Cl₂).

Tabla 4. Regeneración de Compuestos Carbonílicos

Oxima	tiempo (h)	Rendimiento (%)	
		Compuesto Carbonílico	Amida
<i>p</i> -Metilbenzaldehído	3.15	95.9	0.0
<i>p</i> -Hidroxibenzaldehído	3.5	86.0	0.0
<i>p</i> -Metilacetofenona	1.5	99.0	0.0
<i>p</i> -Hidroxiacetofenona	3.5	5.9	92.8
<i>p</i> -Metoxiacetofenona	3.0	1.0	98.8
<i>p</i> -Nitroacetofenona	17	88.4	0.0
4-Heptanona	6.5	47.4	0.0
Ciclohexanona	5.5	98.0	0.0

4. Regeneración de Compuestos Carbonílicos con Bentonita II. ¹⁸

El tratamiento de los derivados de compuestos carbonílicos, en este caso semicarbazonas, tratados con bentonita en acetato de etilo y con pequeñas cantidades de ácido clorhídrico produce aldehídos y cetonas con excelentes rendimientos (Esquema 3). La Tabla 5 muestra los resultados.



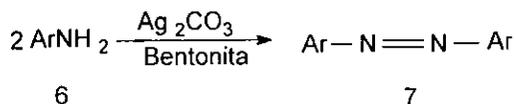
Esquema 3

Tabla 5. Conversión a compuestos carbonílicos.

Semicarbazonas	tiempo (h)	Rendimiento (%) Compuesto carbonílico
<i>p</i> -Metilacetofenona	1.5	93.3
<i>p</i> -Nitroacetofenona	1.5	41.7
<i>p</i> -Hidroxiacetofenona	1.5	99.5
<i>p</i> -Metoxiacetofenona	1.5	100.0
<i>p</i> -Metoxibenzaldehído	2.0	100.0
<i>p</i> -Hidroxibenzaldehído	2.0	72.4
<i>p</i> -Nitroacetofenona	24.0	84.7
Ciclohexanona	2.0	52.4
Ciclooctanona	2.0	94.1

5.- Oxidación de Anilinas con Carbonato de Plata soportado en Bentonita.¹⁹

En este caso se reporta un nuevo procedimiento para la obtención de azocompuestos partiendo de diferentes anilinas, utilizando carbonato de plata soportado en la bentonita (Esquema 4). Los resultados de esta transformación se presentan en la Tabla 6.



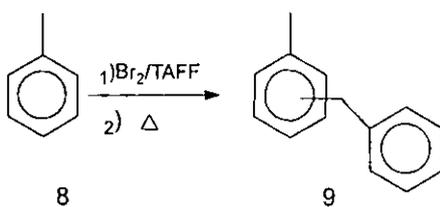
Esquema 4

Tabla 6. Oxidación de Anilinas Primarias con el sistema $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Bentonita}$

R	Tiempo (h)	Rendimiento del azocompuesto (%)
-H	3.5	10.0
<i>p</i> -Cl	6.0	44.5
<i>p</i> -Br	6.0	36.5
<i>p</i> -I	6.0	22.0
<i>o</i> -Me	5.5	12.0
<i>p</i> -Me	2.0	32.5
<i>p</i> -OMe	2.0	33.5
<i>p</i> -NO ₂	73.0	1.5

6.- Producción de Difenilmetanos a partir de Tolueno con un sistema de Bromo/Bentonita.²⁰

Se utiliza un sistema Bromo/Bentonita para la formación con buenos rendimientos de difenilmetanos, partiendo del tolueno, como lo muestra el Esquema 5:

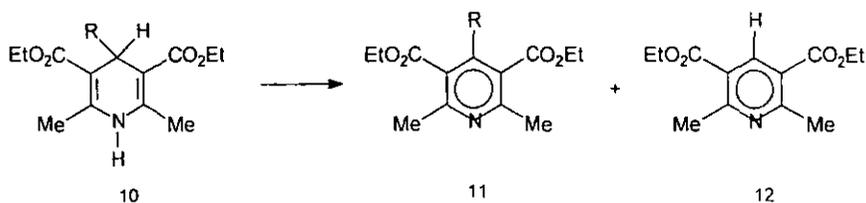


Esquema 5

Esta reacción se catalizó con el sistema mencionado de tal forma que se ven involucradas tanto una reacción vía radicales libres, como otra vía carbocationes (alquilación de Friedel-Crafts).

7. Desalquilación Oxidativa de 4-alkil-1,4-dihidropiridinas (1,4-DHP) con MnO_2 /Bentonita, utilizando como Fuente de Energía la Irradiación de Microondas con ausencia de Solventes.²¹

En esta reacción se induce con el sistema MnO_2 /Bentonita la desalquilación de 4-alkil-1,4-dihidropiridinas, (Esquema 6) obteniéndose los siguientes resultados (Tabla 7).



Esquema 6.

8. Condensación Cetoenólica con arcilla Bentonítica.²²

En esta reacción, primeramente la bentonita puede ser tratada con ácido sulfúrico, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio o carbonato de potasio. Para la reacción de dimerización de la acetona, se trató previamente la arcilla bentonítica con hidróxido de potasio, sustituyendo al Hidróxido de Bario que se utiliza convencionalmente para lograr la reacción. (Esquema 7).



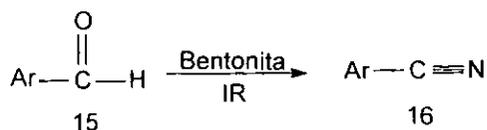
Esquema 7

Tabla 7. Desalquilación oxidativa de 1,4-DHP con MnO₂/Bentonita

R	tiempo de irradiación (min)	Rendimiento (%)	
		11	12
H	2		82
	4		88
	6		99
	8		100
	10		100
Me	2	8	1
	4	42	29
	6	47	29
	8	52	17
	10	54	23
Et	2	11	3
	4	45	25
	6	51	28
	8	55	33
	10	60	38

9. Síntesis de Nitrilos Aromáticos a partir de Aldehídos con Radiación Infrarroja y de Microondas en ausencia de solvente.²³

En el trabajo se realiza una conversión de aldehídos aromáticos con clorhidrato de hidroxilamina a los nitrilos correspondientes en presencia de arcilla bentonítica nacional y como fuente de energía se utiliza la radiación infrarroja o de microondas, (Esquema 8), obteniendo los resultados de la Tabla 8.



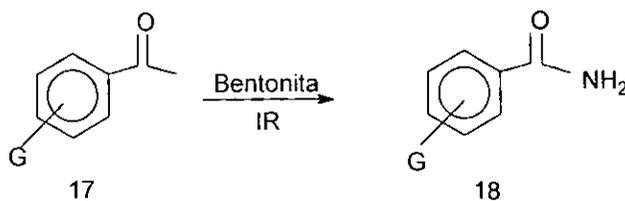
Esquema 8

Tabla No 8. Conversión de Aldehdos a Nitrilos

Aldehído	Rendimiento (%)	
	Microondas	Infrarrojo
Benzaldehído	50	49
<i>p</i> -Hidroxibenzaldehído	69	94
2,3,4-Trimetoxibenzaldehído	64	86
<i>p</i> -Nitrobenzaldehído	0	14
2,4 -Diclorobenzaldehído	38	48
2-Hidroxi-5-bromobenzaldehído	2	25
<i>m</i> -Hidroxibenzaldehído	85	75
Cinamaldehído	60	68
2-Hidroxinaftaldehído	46	31

Tiempo de irradiación 15 min.

Cuando una serie de las acetofenonas son tratadas con el mismo procedimiento, como lo muestra el Esquema 9, se obtienen acetanilidas pero con bajo rendimiento, como lo muestra la Tabla 9.



Esquema 9

Tabla 9. Conversión de Acetofenonas a Acetanilidas

Sustrato	Rendimiento (%)	
	Microondas	Infrarrojo
Acetofenona	16.39	5.33
<i>p</i> -Metilacetofenona	7.98	3.20
<i>m</i> -Metilacetofenona	8.16	10.90
<i>p</i> -Hidroxiacetofenona	4.17	37.97
<i>p</i> -Nitroacetofenona	13.42	5.43

10. Oxidación de Esteres de Hantzsch por el sistema HNO₃/Bentonita usando irradiación de microondas como fuente de energía.²⁴

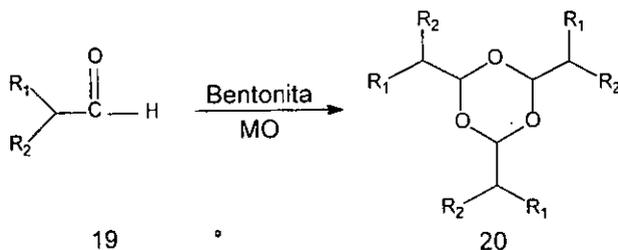
Para la aromatización del 1,4 dihidropiridinas se utilizó el sistema HNO₃/Bentonita en ausencia de solvente, utilizando radiación de microondas como en el Esquema 6, observando buenos rendimientos como lo muestra la Tabla 10.

Tabla 10. Oxidación de ésteres de Hantzsch con el sistema HNO₃/Bentonita.

R	Rendimiento (%)	
	11	12
H	98.6	--
C ₆ H ₅ -	92.3	--
<i>o</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	91.6	--
<i>p</i> -HO-C ₆ H ₄	78.6	--
<i>m</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	51.3	--
<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	87.8	--
CH ₃ -	98.6	--
CH ₃ CH ₂ -	84.6	--
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	98.1	--
(CH ₃) ₂ CH-	--	91.4
C ₆ H ₅ (CH ₃) CH-	--	87.4

11. Síntesis de 1,3,5 Trioxanos.²⁵

En este experimento se usó la bentonita para producir la ciclotrimerización de diversos aldehídos como: isobutiraldehído, isoveraldehído, y el 2-Metil-3-(*p*-terbutilfenil)propionaldehído (Esquema 10). Los rendimientos de reacción correspondientes se muestran en la tabla 11.

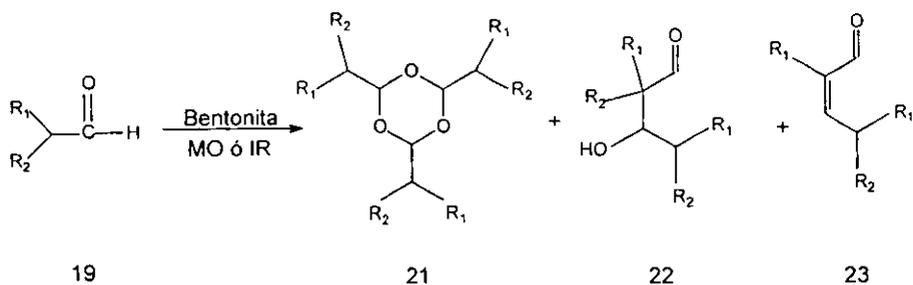


Esquema 10

Tabla No 11. Obtención de Trioxanos

R ₁	R ₂	Tiempo (h)	Rendimiento (%)
Me	Me	0.5	90
H	Et	8.0	70
H	<i>i</i> -Pr	7.0	60
Me	<i>p</i> -t-Bu-C ₆ H ₄ CH ₂	24.0	58

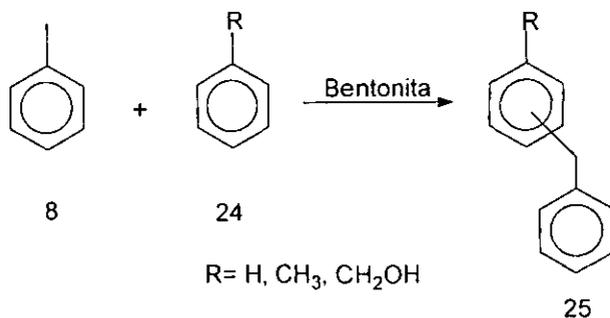
En forma general, este experimento da como conclusión que es importante tomar en cuenta las condiciones de la reacción, ya que de esta mezcla se puede obtener un trioxano, el aldol y el producto de deshidratación de éste último, como lo muestra el esquema 11.



Esquema 11

12. Una Reacción en Marmita para la Producción de Difenílmetanos.²⁶

Para la producción de difenílmetanos se utilizó tolueno y derivados de éste, el procedimiento fue catalizado por la arcilla natural o la misma pero impregnada con Al^+ .(esquema 12).



Esquema 12

La arcilla muestra un efecto catalítico doble: uno como inductor de radicales libres y la otra como catalizador de una sustitución electrofílica aromática. Los resultados son los siguientes, tabla 12.

Tabla No. 12. Producción de Difenilmetanos.

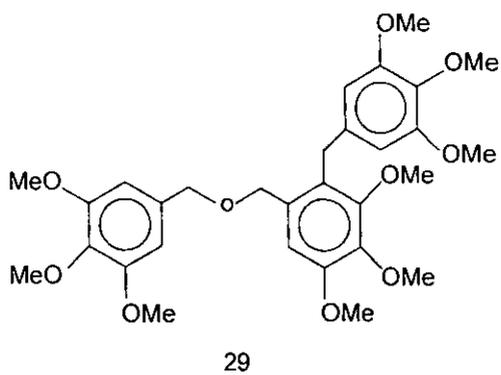
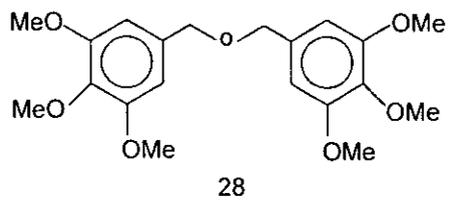
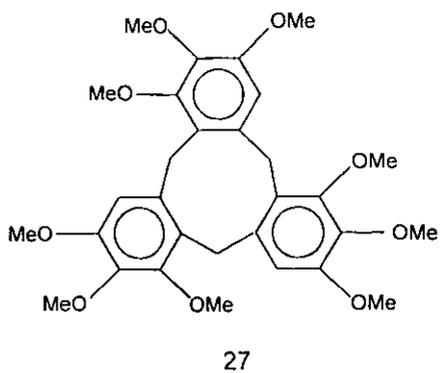
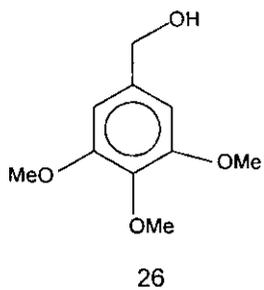
Arcilla (a)	Reactivos	Temperatura °C	Tiempo (h)	Rendimiento % (b)	Producto
ND	C ₇ H ₈ /PBr ₃	100	4	50	24
ND	C ₇ H ₈ / PCl ₃	100	6	50	24
ND	C ₇ H ₈ /C ₆ H ₅ CH ₂ OH	100	5	75	24
ND	C ₇ H ₈ /C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	100	2	90	24
ND	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	100	8	50	23
ND	C ₆ H ₆ / C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	70	3	90	25
AD	C ₆ H ₆ / C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	R.T.	4	80	25
AD	C ₇ H ₈ / Br ₂	R.T.	5	80	24

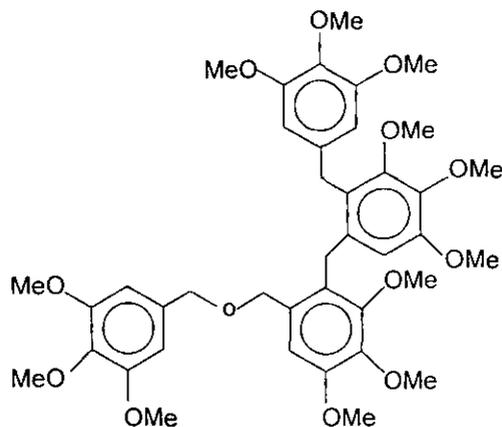
a).-ND= Arcilla no tratada; AD= Arcilla impregnada Al⁴³ b) Los rendimientos son de los compuestos puros.

13. Oligomerización Lineal y Cíclica del Alcohol 3,4,5-Trimetoxibencílico.²⁷

Este estudio se realiza con una inducción catalítica para formar estructuras de varios oligómeros lineales y cíclicos que parten del alcohol 3,4,5-Trimetoxibencílico.

Como resultado se observó que la primera ciclomerización aromática de la estructura 26 en presencia de ácido diluido, proporciona el primer trimero 27, cuando éste es tratado con ácido sulfúrico al 10%, da como resultado el éter 28, considerando esta reacción como una catálisis ácida, que parte de un alcohol primario para formar éteres. Existe también la presencia de una mezcla de ciclooligómeros 29 y 30

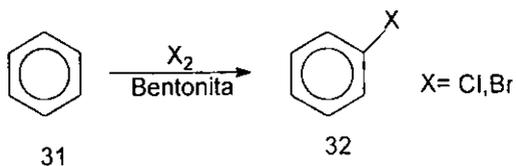




30

14.- Sustitución Electrofilica Aromática asistida por Bentonita.²⁸

Se reporta una reacción de sustitución electrofilica aromática, sustituyendo el convencional ácido de Lewis, por la arcilla bentonítica, en la reacción de cloración y bromación del Benceno, así como la dimerización del Tolueno.



Esquema 13

15. Desoximación Oxidativa con Carbonato de plata soportado en la arcilla Bentonítica.²⁹

En el curso de este trabajo fue encontrado que el sistema Carbonato de Plata/ Bentonita fue conveniente para obtener la función carbonilo, originado de la

correspondiente oxima equivalente a la reacción presentada en el esquema 2. El sistema fue eficiente, en comparación con otros métodos. La selección de los reactivos fue un factor importante, principalmente para los derivados de la respectiva O-Acetiloxima. Esta reacción se bloquea en periodos largos de tiempo, obteniendo rendimientos muy bajos como lo muestra la tabla 13.

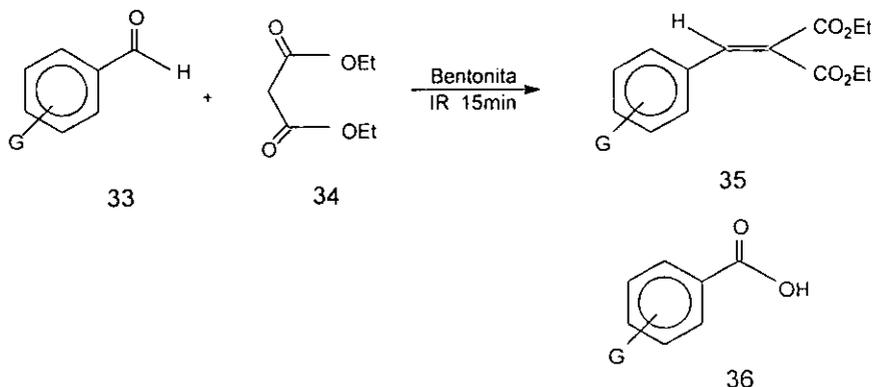
Tabla 13. Desoximación Oxidativa con $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{TAF}$

Compuesto carbonílico ^b	Rendimiento % ^b	Tiempo (h)
Acetofenona	50	3
Benzofenona	80	4
Benzoína	75	4
2,3-Butanodiona ^a	60	8
Ciclohexanona	70	2
<i>trans</i> O-Acetilcinamaldehido	60	4
Acetofenona	24	12
Benzofenona	42	20
Benzoína	39	22

a) Aislado como un derivado del 2,4 dinitrofenilhidrazona. b) Rendimientos de compuestos aislados puros, comparados con los compuestos originales.

16.- Condensación Knoevenagel usando Bentonita y Radiación Infrarroja.³⁰

Este trabajo muestra una condensación de Knoevenagel utilizando malonato de dietilo con aldehídos aromáticos en presencia de Bentonita, radiación Infrarroja y en ausencia de solvente, como se muestra en el esquema 14.



Esquema 14

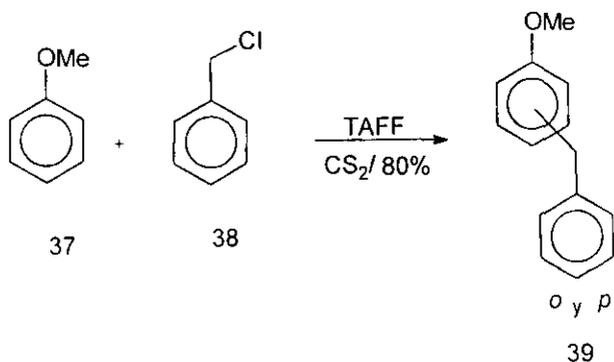
Se resumen los resultados en la tabla 14 mostrando que los correspondientes bencidenemalonatos son obtenidos con rendimientos competitivos comparados con los de otro método.

Tabla 14. Condensación del malonato de dietilo y aldehidos aromáticos catalizada por TAFF.

G	Rendimiento %	
	(35)	(36)
H	32	5
<i>p</i> -OH	25	13
<i>p</i> -N(Me) ₂	48	3
<i>p</i> -OMe	57	10
<i>o</i> -OMe	38	17
<i>p</i> -Br	61	7
<i>p</i> -NO ₂	67	5
<i>p</i> -Cl	73	2
<i>m</i> -NO ₂	64	3

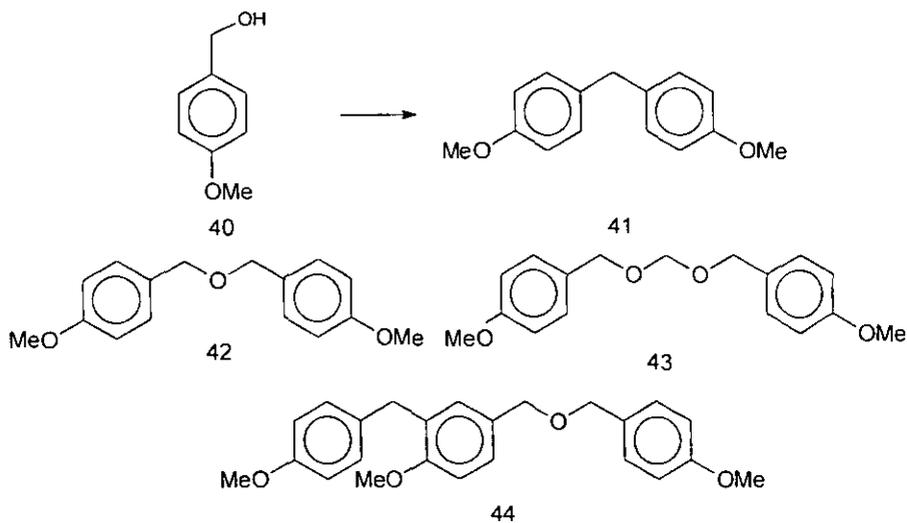
17. Reacción de Sustitución Electrofílica Aromática de Bencilderivados.³¹

Continuando con el estudio de la tierra bentonítica como catalizador, se describe la alquilación del Anisol con cloruros de bencilo, como lo muestra la siguiente reacción:



Esquema 15

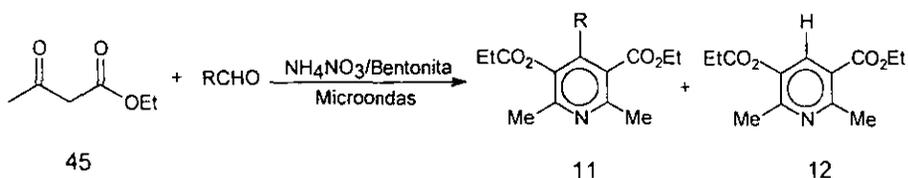
De la misma forma, se realizó la reacción con el alcohol *p*-metoxibencílico., resultando en los compuestos mostrados en el esquema 16.



Esquema 16

18. Modificación para el Método Hantzsch para Obtener Piridinas en Medio Seco.³²

En este trabajo se utiliza nitrato de amonio con la arcilla bentonita, con la fuente de energía de radiación de microondas. El sistema nitrato de amonio/bentonita genera amoniaco, fuente del Nitrógeno para la reacción de Hantzsch. El HNO₃ que se formó *in situ* del sistema NH₄NO₃/Bentonita, oxida la dihidropiridina obteniendo el derivado correspondiente de la piridina (Esquema 17). Los resultados se resumen en la tabla 15.



Esquema 17

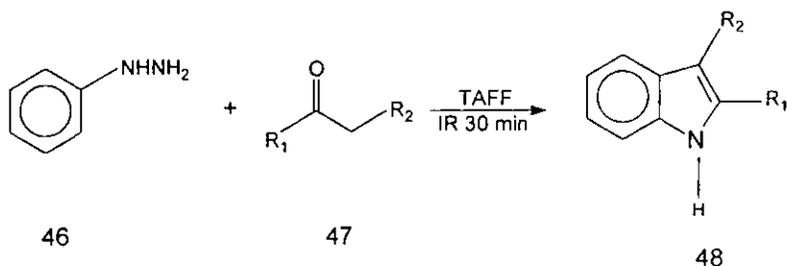
Tabla 15. Modificación del método de Hantzsch para la obtención de piridinas usando arcilla bentonítica en medio seco.

R	Tiempo ^a (min)	%DHP ^b	Py-R (11) ^b	Py-H (12) ^b
H	3	--	--	100
Me	3	9	91	--
Pr	15	3	15	82
<i>i</i> -Pr	15	3	77	20
Fenilo	15	16	5	75

a) Tiempo de reacción para obtener el mayor rendimiento b) El porcentaje de conversión fue determinado por cromatografía de gases.

19. Modificación de la Síntesis de Fischer para Indoles.³³

Un nuevo procedimiento para obtener los Indoles de Fischer, fue con la arcilla bentonítica y con una fuente de energía de radiación infrarroja. Los resultados obtenidos son con buenos rendimientos y se realizan con tiempos cortos en comparación con otros resultados de otros métodos. Los resultados se muestran en la tabla 16.



Esquema 18

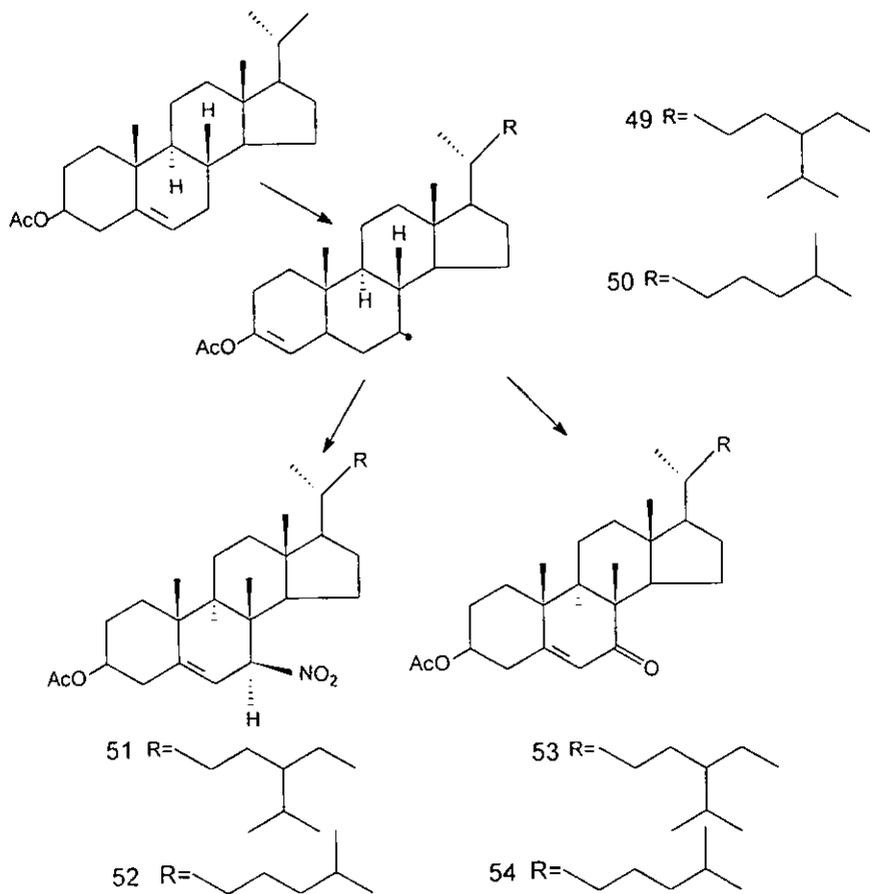
Tabla 16. Modificación de la síntesis de Fischer en Indoles

R ₁	R ₂	Rendimiento (%)
Me	H	85
Me	Me	80
Fenilo	H	40
2-Naftilo	H	85
-(CH ₂) ₃ -		60
-(CH ₂) ₄		70

20. Nitración Alílica del 3β-Sistosterol y Acetato de Colesterol.³⁴

La reacción del acetato del β-sistosterol(49) se logró con el sistema ácido nítrico/bentonita, utilizando como fuente de energía microondas o radiación

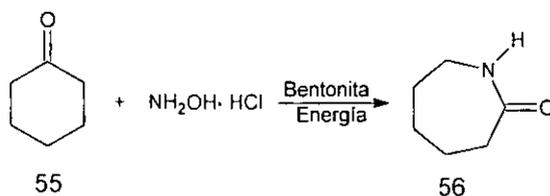
infrarroja, obteniéndose el derivado 7 α -Nitro (51) como producto principal. Para la reacción con el acetato de colesterol (50) el producto obtenido se identificó como el derivado 7-nitro (52), también como producto principal (Esquema 19).



Esquema 19

21. Síntesis de ϵ -Caprolactama usando Diferentes Fuentes de Energía y Bentonita como catalizador.³⁵

El resultado del estudio comparativo para la síntesis ϵ -Caprolactama a partir de la reacción entre Ciclohexanona y clorhidrato de hidroxilamina, (Esquema 20) usando infrarrojo, ultrasonido, microondas y térmica como fuentes de energía en presencia de la arcilla como catalizador, se observa que con bases y bicarbonato de sodio el rendimiento de la ϵ -Caprolactama se ve favorecido en el caso del infrarrojo, mientras que para las otras fuentes de energía sus rendimientos son más bajos (Tabla 17).



Esquema 20

22. Azoderivados partiendo de Producción de Anilinas con Arcilla Cop.³⁶

El curso de este trabajo se basa en el uso del sistema $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{Bentonita}$ (claycop) para formar azocompuestos, partiendo de las correspondientes anilinas, como en el esquema 4. Los resultados muestran que el sistema es muy eficiente en producción azoderivados y este método es mejor que otros ya que se obtienen buenos rendimientos, como se observa en la tabla 18.

24. Una nueva estrategia para la Producción del 2,5 Dimetilpirroles N-sustituidos en Medio Heterogéneo.³⁷

Se realizó un método alternativo de preparación en medio seco de 2,5Dimetilpirroles N-sustituidos, utilizando bentonita como catalizador y radiación

Tabla 17. Producción de ϵ -Caprolactama

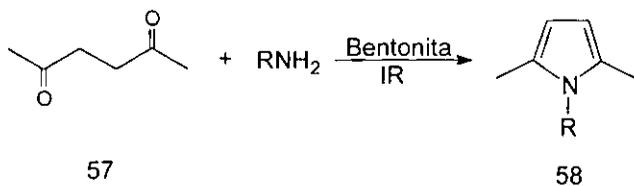
Método	Base	Rendimiento (%)		
		Ciclohexanona	Oxima	ϵ -Caprolactama
Infrarrojo	Ninguna	24	0	76
	Na ₂ CO ₃	62	0	38
	NaHCO ₃	8	0	92
Microondas	Ninguna	94	1	5
	Na ₂ CO ₃	55	0	45
	NaHCO ₃	89	1	10
Térmica	Ninguna	59	0	41
	Na ₂ CO ₃	48	2	50
	NaHCO ₃	49	0	51
Ultrasonido	Ninguna	96	3	0
	Na ₂ CO ₃	55	42	3
	NaHCO ₃	43	53	3

Tabla 18. Producción de azoderivados con el sistema claycop partiendo de anilinas.

Sustrato	Rendimiento % (a)	Rendimiento % (b)	tiempo (h)
Anilina	35	25	6
<i>p</i> -Metoxianilina	60	45	6
<i>m</i> -Nitroanilina	--	--	--
<i>p</i> -Toluidina	30	20	6
Ac. <i>p</i> -Amino-benzoico	20	10	10
<i>o</i> -Toluidina	25	15	8
Ac. <i>o</i> -Amino-benzoico	25	15	3
<i>p</i> -Aminofenol	25	15	3

a) Con reflujo b) Ultrasonido como fuente de energía.

infrarroja como fuente de energía. La reacción (Esquema 21) se logra en poco tiempo y con buenos rendimientos, tabla 19.



Esquema 21

Tabla 19. Síntesis de 2,5-dimetilpirroles N-sustituídos.

R	tiempo (min.)	Rendimiento (%)
C_6H_5	3	92.8
<i>p</i> - MeC_6H_4	2	93.1
<i>m</i> - $\text{NO}_2 \text{C}_6\text{H}_4$	7	88.0
<i>m</i> - $\text{CN C}_6\text{H}_4$	3	97.6
$\text{CH}_2 \text{C}_6\text{H}_5$	1	93.6
2- CH_2Py	4	97.6

5. SUSTITUCIÓN ELECTROFILICA AROMATICA

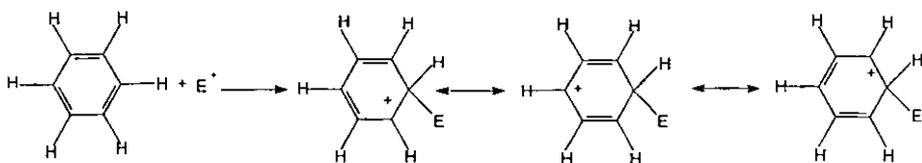
5. SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA (SEA)³⁸

5.1. Definición de SEA.

Se define como SEA a la reacción de desplazamiento de un átomo a grupo de átomos por otro átomo o grupo de átomos, que se da entre un sistema con carácter aromático y una entidad química deficiente, total o parcialmente, de electrones (agente electrofílico).

5.2. SEA en Benceno.

Al igual que los alquenos, el benceno tiene nubes de electrones π arriba y debajo de los enlaces sigma que forman el anillo. Los electrones π permanecen disponibles para atacar un electrófilo fuerte y producir un carbocatión estabilizado por resonancia , al que se le llama complejo sigma (σ). La pérdida de un protón forma el producto de sustitución y regenera el sistema aromático. [†]. La reacción general se muestra en el esquema 22



Esquema 22.

La reactividad de la SEA depende del grupo sustituyente a la liberación o atracción de electrones . Un grupo que libera electrones activa el anillo, y dirige la

SEA a posiciones *orto* y/o *para*, y uno que los atrae desactiva al anillo y dirige la SEA a la posición *meta*.

Existe una gran variedad de reactivos electrofílicos para lograr una gran cantidad de reacciones principalmente para la síntesis de compuestos aromáticos que contienen anillos bencénicos y para aquellos que no los contienen. Las reacciones pueden ser:

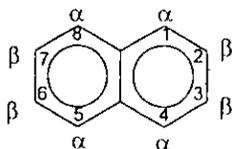
- a) Nitración
- b) Sulfonación.
- c) Halogenación
- d) Alquilación de Friedel Crafts.
- e) Acilación de Friedel Crafts.
- f) Otras

5.3. Sustitución Electrofílica Aromática en Sistemas Policíclicos³⁹

Tanto el Antraceno, Fenantreno y Naftaleno pueden llevar a cabo reacciones de SEA. En estos casos, las reacciones dan lugar a la formación de mezclas de productos (monosustituídos y polisustituídos).

5.3.1. Naftaleno

Se designan las posiciones del naftaleno según la siguiente estructura:



En una primera SEA, se obtienen dos isómeros monosustituídos reconocidos con los números 1 y 2, o con los prefijos α y β .

La sustitución adicional que puede sufrir el naftaleno es según las siguientes reglas:

- a) Un grupo activante (liberador de electrones) se obtien una substitución adicional al mismo anillo. Si el grupo activante se encuentra en posición 1 se dirige hacia la 4 y en menor grado hacia la 2; si el activante se encuentra en posición 2 se dirige hacia la 1 .
- b) Un grupos desactivante tiende a dirigir la sustitución hacia el otro anillo .

Se toma en cuenta para la posición alfa en la nitración o la halogenación o una alfa o beta en la sulfonación pero esto va ha depender de un factor importante como la temperatura.

El grupo ejerce su mayor efecto activente o desactivante en el anillo en el cual esta unido.

Si la carga de electrones se encuentra en la posición 2 entonces el ataque electrofílico será en la posición 1.

El naftaleno puede ser alquilado con olefinas en presencia del un complejo halogenado metálico , ácidos protónicos con catalizadores óxidos, bajo las mismas condiciones que el benceno .

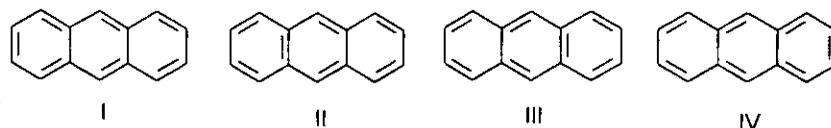
5.3.1. Antraceno.³⁸

El Antraceno tiene una fórmula condensada de $C_{14}H_{10}$ y su peso molecular es de 178. Fue descubierto en 1832 como un componente del aceite antracénico y este fue aislado por destilación del alquitrán de hulla.

En el estado puro se encuentra como hojuelas de colores que tiene un punto de fusión de $218^{\circ}C$ mostrando una coloración azul violeta fluorescente y especialmente con luz UV y es soluble en aceite caliente.

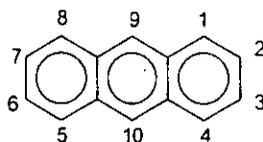
Esta estructura tiene tres anillos fusionados de tipo bencénico y presenta propiedades aromáticas.

Desde el punto de vista de la teoría de unión valenciavalencia, se considera que el antraceno es un híbrido como se muestra en el esquema 23.



Esquema 23

La numeración del Antraceno fue sugerida por Hinsberg y Armstrong de la siguiente manera:



Para una primera SEA, los anillos antracénicos tienen la posibilidad de tener un gran número de productos de sustitución y éstos pueden ser en posición α ó β ó en los carbonos 9 y 10.

El antraceno tiene tres posiciones equivalentes que pueden ser las 1,4,5,8, las 2,3,6,7, y las 9,10.

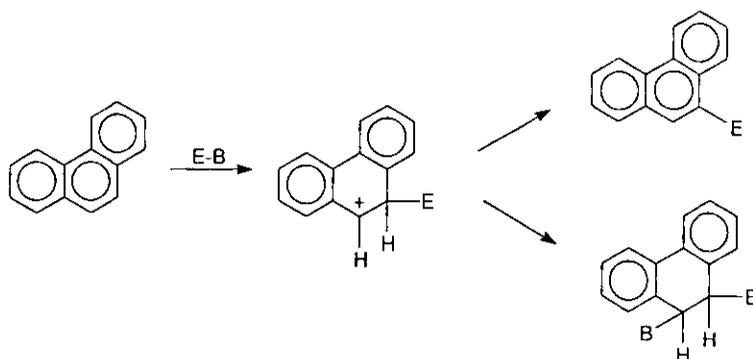
El antraceno y el naftaleno producen dihidroderivados cuando se reducen en medios protonicos. La pérdida de la estabilidad es mínima dado que permanece aislado uno de sus anillos como lo muestra la siguiente reacción:

Se han realizado una gran cantidad de reacciones con el antraceno y éstas muestran que la sustitución más común es la posición *meso* 9. Este se considera como uno de los reactivos más fáciles para ser sustituidos.

5.3.3 Fenantreno³⁹

La reactividad en la posición 9,10 en un ataque electrofílico es importante para una sustitución o una posible adición. El primer carbocatión que se forma es el más estable o el segundo, donde se conservan los anillos aromáticos de dos de los tres anillos. El mecanismo incluye dos pasos a seguir, esquema 24,:

- Ceder un protón al medio de reacción para dar un producto de sustitución.
- Aceptar una base para generar un producto de adición.



Esquema 24.

5.3.4. Reacción de Alquilación de Friedel y Crafts.^{40, 41}

La reacción de alquilación de Friedel y Crafts es un ejemplo de una reacción de SEA. En su versión original, estos investigadores realizaron esta reacción empleando halogenuros de alquilo en presencia de un ácido de Lewis como catalizador, generalmente halogenado con el mismo elemento de la entidad orgánica reactiva.

Sin embargo, en la actualidad se conoce bien que cualquier grupo funcional capaz de generar un carbación lo suficientemente estable puede ser usado para este tipo de reacciones. Así, se han usado alcoholes, olefinas y éteres principalmente.

El catalizador que se puede utilizar puede ser de diferentes naturaleza, a saber: ácidos de Lewis, como halogenuros metálicos, ácidos de Brønsted, como el H_2SO_4 , o el H_3PO_4 , también se puede utilizar, los óxidos sólidos con un sistema de alúmina y sílice de alúmina.

Recientes estudios demuestran que tales óxidos contienen una actividad ácida, sustituyendo al ácido de Lewis o Brønsted. El sistema se considera efectivo como para lograr una reacción de alquilación catalizada en medio ácido.

5.3.5. Catalizadores Ácidos Halogenados.

A continuación se muestran algunos catalizadores halogenados que se utilizan en reacciones de Friedel Crafts. La Tabla 20 fue construida de acuerdo a una revisión exhaustiva de catalizadores para diferentes reacciones.

Tabla 20. Catalizadores ácidos halogenados.

Catalizador	Reacción catalizada
AlBr_3	Varias reacciones de Friedel-Crafts como alquilación, acilación, isomerización, craking, polimerización, hidrogenación, deshidrogenación, etc.
AlBr_3 + álcali halogenado	Alquilación, polimerización, varias reacciones de Friedel-Crafts
$6\text{AlBr}_3 \cdot \text{AlOBr} \cdot \text{AlCl}_3$	Alquilación, polimerización, varias reacciones de Friedel-Crafts.
AlCl_3 + halogenuro de alquilo	Alquilación.
AlCl_3 + sales metálicas	Alquilación
+ CaCl_2 o combinado con sílica hidrógenada.	Alquilación y polimerización.
+ FeCl_3	Varias reacciones de Friedel-Crafts.
+ KCl sílica hidrogenada o fundida.	Alquilación . polimerización.
+ LiCl en sílica hidratada o fundida.	Alquilación. Polimerización.
+ NaCl en sílica hidratada o fundida.	Alquilación, craking, condensación , deshidratación.
+ NH_4Cl en alumina hi - tada o fundida.	Alquilación . polimerización.
+ SbCl_3 + HCl	Alquilación isomerización, varias reacciones de Friedel-Crafts.
+ Cu_2Cl_2	Alquilación.
+ Hg_2Cl_2	Alquilación.
+ NiCl_2	Alquilación.
+ SiCl_4	Alquilación, varias reacciones de Friedel-Crafts.
+ TiCl_4	Alquilación y varias reacciones de Friedel-Crafts.

Tabla 20. (continuación)

Catalizador	Reacción catalizada
AlCl_3 envenenado	Acetilación de olefinas.
Pasta de Aluminio	Alquilación.
Cloruro de Aluminio- monometalonato $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	Alquilación.
$\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$	Alquilación, acilación.
$\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	Alquilación.
$\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	Alquilación.
$\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	Alquilación, acilación.
$\text{AlCl}_2\text{HSO}_4(\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4)$	Alquilación, condensación, polimerización e isomerización.
$\text{AlCl}_2 \text{O}_3\text{SR}$	Alquilación.
$\text{AlCl}_2 \text{H}_2\text{PO}_4(\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4)$	Alquilación.
AlCl_3 tert. Aminas	Alquilación.
AlI_3	Alquilación, varias reacciones de Friedel-Crafts.
AsBr_3	Alquilación, halogenación, cloroalquilación.
AsCl_3	Alquilación, halogenación, cloroalquilación.
AsF_5	Polimerización, alquilación, acilación, nitración.
AuCl_3	Acilación, alquilación, polimerización.
AuBr_3	Acilación, alquilación, polimerización.
BaCl_2	Alquilación
BaF_2	Alquilación.
BBr_3	Alquilación, acilación, potimerización.
BCl_3	Varias reacciones de Friedel-Crafts.
$\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Alquilación.
$\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Alquilación
$\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	Alquilación.
$\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$	Alquilación.

Tabla 20. (continuación)

Catalizador	Reacción catalizada
$\text{BF}_3 \text{ P}_2\text{O}_5$	Alquilación.
$\text{BF}_3 \text{ C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	Alquilación.
$\text{BF}_3 \text{ HPO}_2\text{F}_2$	Alquilación.
$\text{BF}_3 (\text{CH}_3)_2\text{O}$	Alquilación, acilación.
$\text{BF}_3 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	Alquilación, acilación.
$\text{BF}_3 2\text{CH}_3 \text{ COOH}$	Alquilación, acilación, polimerización.
$\text{BF}_3 2 \text{ C}_6\text{H}_5\text{OH}$	Alquilación.
$\text{BF}_3 2\text{CH}_3\text{OH}$	Alquilación, polimerización.
$\text{BF}_3 \text{ N} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$	Alquilación.
BF_3 piperidina	Alquilación.
$\text{BF}_3\text{Al}_2\text{O}_3$	Alquilación.
$\text{BF}_3 \text{ FeF}_2$	Alquilación, isomerización, polimerización
$\text{BF}_3 \text{ FeF}_3$	Alquilación, polimerización.
BeBr_2	Alquilación, polimerización, halogenación.
BeCl_2	Alquilación, acilación, craking, polimerización.
BeF_2	Acilación, alquilación, craking, polimerización.
BiCl_3	Alquilación, acilación, polimerización
CaCl_2	Alquilación.
CaF_2	Alquilación.
$\text{CaF}_2 \text{ Cr}_2\text{O}_3$	Alquilación.
CbF_5	Acilación.
CeBr_3	Alquilación, acilación
CoCl_2	Formilación, alquilación y dihidrohalogenación
CuCl_2	Alquilación, acilación, polimerización.
Halogenados de Cu	Alquilación, isomerización, polimerización.
FeBr_3	Alquilación, acilación, halogenación polimerización, formilación.

Tabla 20. (continuación)

Catalizador	Reacción catalizada
FeCl_3	Varias reacciones de Friedel-Crafts, alquilación, acilación, formilación, polimerización.
$\text{FeF}_3 \text{BF}_3$	Alquilación.
GaBr_3	Alquilación, acilación.
GaCl_3	Alquilación, acilación.
GeBr_4	Alquilación, acilación.
GeCl_4	Alquilación.
HgCl_2	Alquilación, acilación, isomerización, polimerización.
Icl_3	Acilación, alquilación, halogenación.
InBr_3	Alquilación, acilación, halogenación, deuterización.
InCl_3	Alquilación, acilación, halogenación.
MgBr_2	Acilación, alquilación, halogenación.
MgCl_2	Alquilación, isomerización de diclorobencenos.
MgF_2	Alquilación.
MoCl_5	Alquilación, acilación, halogenación, polimerización
NbBr_5	Alquilación, acilación.
NbCl_5	Alquilación, acilación.
NbF_5	Alquilación, acilación, isomerización.
NiBr_2	Alquilación, cloración, formilación, deshidrohalogenación.
NiCl_2	Alquilación, cloración, formilación, deshidrohalogenación.
NiI_2	Alquilación, cloración, formilación, dihidrohalogenación.
PBr_3	Alquilación, desalquilación.
PCl_3	Alquilación, desalquilación.

Tabla 20. (continuación)

Catalizador	Reacción catalizada
PF_3	Alquilación, dealquilación.
PF_5	Alquilación, acilación, nitración, polimerización
SbBr_3	Alquilación, acilación, polimerización.
SbCl_3	Alquilación, acilación, polimerización.
SbF_5	Alquilación, acilación, nitración, halogenación, polimerización
SiF_4	Alquilación, acilación, nitración
SnBr_4	Alquilación, acilación, polimerización.
SnCl_4	Alquilación, acilación, halogenación, polimerización.
SnF_4	Alquilación, acilación .
SrCl_2	Alquilación.
TaBr_5	Alquilación, acilación, deshidrohalogenación.
TaCl_5	Alquilación, acilación.
TaF_5	Alquilación, acilación.
TeCl_4	Alquilación, acilación
TiBr_4	Alquilación, acilación, polimerización , haloalquilación, varias reacciones de Friedel-Crafts.
TiCl_3	Alquilación, acilación , polimerización.
TiCl_4	Alquilación, acilación, polimerización, nitración, varias reacciones de Friedel-Crafts.
TiF_4	Alquilación . acilación, isomerización, polimerización.
ThCl_4	Alquilación, acilación.
TlCl_3	Alquilación, acilación.
UCl_4	Alquilación, acilación.
VCl_4	Alquilación, acilación, polimerización.

Tabla 20. (continuación)

Catalizador	Reacción catalizada
WCl_6	Alquilación, acilación varias reacciones de Friedel-Crafts.
$ZnBr_2$	Alquilación, halogenación, acilación
$ZnCl_2$	Alquilación, acilación, halogenación, polimerización, isomerización, reacción de Houben-Hoesch
ZnF_2	Alquilación, acilación.
ZnI_2	Alquilación, acilación, polimerización.
$ZnCl_2 + \text{Ácido acético}$	Alquilación, sustitución del hidrógeno aromático.
$ZnCl_2 + \text{Ácido acético} + HCl$	Alquilación, sustitución del hidrógeno aromático
$ZnCl_2 \text{ en } Al_2O_3$	Alquilación.
$ZrBr_4$	Alquilación, acilación.
$ZrCl_4$	Alquilación, acilación y varias reacciones de Friedel-Crafts.

Este resumen muestra catalizadores tipo Friedel Crafts-ácido halogenado , que están combinados con compuestos inorgánicos esto se dio a conocer por el trabajo de Friedel Crafts en 1877.

Con respecto a la cantidad de catalizadores, la alquilación de hidrocarburos, la isomerización de olefinas , parafinas y cicloparafinas y la polimerización de olefinas en reacciones tipo Friedel Crafts, requiere de una pequeña cantidad de catalizador .

Cuando los alcoholes, éteres o ésteres son usados como agentes alquilantes complejos , estos se forman con el catalizador . La cantidad de cloruro de aluminio o de otro catalizador depende del agente alquilante, y este es de

aproximadamente 0.5, 0.75 a 1.0 mol que se requiere de cloruro de aluminio para obtener resultados en los alcoholes primarios, secundarios y terciarios.

Es muy importante la cantidad de catalizador ya que este se puede ver afectado en el rendimiento por ejemplo , la tabla 21 nos muestra la relación del catalizador y el rendimiento de la Benzofenona.

En cuanto a la pureza de los catalizadores , estos contienen una pequeña cantidad de sustancias adicionales que son capaces de reaccionar con el catalizador para activar la formación del catión o del protón. Dentro de estas sustancias incluye una pequeña cantidad de agua , así como el oxígeno presente en el aire. Se deberán realizar pruebas como infrarrojo, resonancia magnética , espectroscopia, y cromatografía de gases para obtener un aspecto general sobre la pureza del sistema de reacciones del Friedel Crafts.

Los solventes son otro punto importante, éstos deberán de ser de alta pureza para obtener un rendimiento alto.

Tabla 21.Efecto de la concentración del catalizador en Reacciones de Acilación de Friedel-Crafts

Moles de AlCl_3	Rendimiento en %
1.3.	92.0
1.1	94.2
1.0	90.1
0.9	80.7
0.8	72.4
0.6	57.8
0.4	38.6
0.2	18.6

El solvente más frecuente en las reacciones de Friedel Crafts es el disulfuro de carbono, otro solvente también se utilizan por ejemplo el éter de petróleo. El disulfuro de carbono se utiliza específicamente en las reacciones de síntesis de Friedel Crafts para prevenir la migración de los grupos. Estos generalmente son unos excelentes solventes para obtener una variedad de alquilación y acilaciones en ciertos casos. sin embargo el disulfuro de carbono reduce el rendimiento y baja la velocidad de las reacciones. Este solvente toda vía es uno de los mejores que se utilizan para las reacciones de Friedel Crafts.

Cuando existe un sustrato altamente reactivo este puede ser sustituido por agentes condensantes ligeros, y se utilizan solventes como el o-diclorobenceno, acetileno, tetracloruro de carbono o dietiléter.

Específicamente en el caso del Antraceno también puede ser acetilado en solución de benceno por anhídrido ftálico y cloruro de aluminio. El éter se utiliza como solvente para reacciones de Friedel Crafts actuando como ácido de Lewis halogenado con cloruro de aluminio, este reactivo es altamente vigoroso en caliente y sirve como agente alquilante.

Lo más sorprendente es la orientación que ocurre con hidrocarburos aromáticos policíclicos, de este modo el Naftaleno el cual es una reacción de sustitución electrofílica normal tiene alfa isómeros más exclusivos y tiene una mezcla de alfa y beta cetonas en una reacción de Friedel Crafts. En la rama de hidrocarburos aromáticos policíclicos y de algunos otros derivados sin embargo se obtienen reacciones normales de acilación. De esta forma pueden ser definidas como acilación en el cual ocurre una sustitución apreciable en posiciones normalmente atacadas por electrofilos. De esta forma el Antraceno por instancia, puede ser sustituida exclusivamente en la posición 9, predominado la posición 1 ó en la 2 dependiendo de las condiciones de la reacción. La siguiente tabla nos muestra los posibles productos de acilación del antraceno.

Tabla 22. Acilación del Antraceno

Componente Acilo	Catalizador	Rendimiento %	Producto
Cloruro de Acetilo	AlCl_3 ^{a,b}	71	9-Antrilmetilcetona
Cloruro de Acilo	AlCl_3 ^b	34 6	1-Antrilmetilcetona 2-Antrilmetilcetona
Cloruro de Acetilo	AlCl_3 ^c	50 10	1-Antrilmetilcetona 2-Antrilmetilcetona
Cloruro de Acetilo	AlCl_3		Diacetilantraceno ^d
Cloruro de Cianomilo	AlCl_3	90	9-Antrilestirilcetona
Cloruro de Benzoilo	AlCl_3	79	9-Antrofenona
Anhidrido Benzoico	AlCl_3	79	9-Antrofenona
Alfa Cloro Nafol	--	71	9-Antrilnaftilcetona
1 Cloroantraquinona – 2 cloro carbonilo	AlCl_3	-	2-(2Antroil)-1-cloroantraquinona

^a Solvente

^b Solvente: C_6H_6

^c Solvente : $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$

^d 2 isómeros

6. PARTE EXPERIMENTAL

6. PARTE EXPERIMENTAL

6.1 Material y equipo

Los alcoholes usados, el ciclohexeno y el antraceno empleados fueron reactivos analíticos. La arcilla bentonítica es la conocida comercialmente como Actisil FF de Química Sumex, S.A. de C.V. y se usó tal cual se encuentra en la presentación comercial.

La purificación de los productos se realizó por cromatografía en columna empleando sílica-gel Merck con tamaño de partícula 0.063-0.200mm. de diámetro (Mesh 70-230 ASTM), además de placas gel 60 Merck (F-254) de 2mm. de espesor.

Para cromatografía en capa fina se usaron cromatofolios ALUGRAMSILG-UV254 de 0.54 mm. de espesor, teniendo como medio de revelación una lámpara de ultravioleta, así como vapores de yodo.

La lámpara de IR usada es Marca OSRAM de 250 W de uso comercial

Los diferentes productos fueron caracterizados por la técnica de Espectrometría de Masas (Impacto electrónico, 70 eV) en un aparato JEOL JMS-SX102A.

Los disolventes usados fueron destilados antes de ser empleados.

6.2. Metodología

Se hizo reaccionar el Antraceno con los siguientes compuestos:

a) Ciclohexanol

b) Etanol

c) 3 Metilciclohexanol

d) y además con el ciclohexeno,

utilizando como catalizador a la arcilla en cada una de las reacciones.

6.2.1. Procedimiento.

Experimento Típico: En un matraz bola se colocaron 2.4 mmol del alcohol a reaccionar, con 2.4 mmol de antraceno y 0.30 g arcilla. Se adaptó un refrigerante en posición de reflujo y se calentó con una lámpara de IR durante 15 min.

Se enfrió la mezcla y posteriormente se extrajo con acetato de etilo (3 veces de 20 ml cada una). Se agregó carbón activado y se filtró sobre celita . El filtrado se concentró y se purificó por cromatografía en columna usando mezclas de hexano-acetato de etilo en diferentes gradientes.

6.2.2. Reacción Antraceno-Etanol

Se colocaron 10 mmol de etanol más 2.4 mmol de antraceno y 0.30 g de bentonita la mezcla se homogenizó perfectamente y se colocó en papel aluminio éste se enrolla de tal forma que se formó un paquete pequeño para poderse calentar a fuego sobre una tela de asbesto y se calentó durante 30 segundos. Se enfrió y se trabajó como en el experimento típico mencionado anteriormente.

7. RESULTADOS Y DISCUSION

7. Resultados y Discusión.

Con base a los experimentos realizados y a la purificación de productos obtenidos, los resultados obtenidos son los que se muestran en la tabla 24.

Tabla 23. Productos del los alcoholes y el antraceno

Alcohol	Producto (p.f. °C)	Rendimiento
Ciclohexanol	Sólido de color amarillo claro (130-135)	80%
Ciclohexeno	Sólido de color amarillo claro (130-135)	80%
3-Metilciclohexanol	Sólido de color beige (145-147)	70%
Etanol	Sólido de color beige (155-157)	75%

Las reacciones de alquilación de Friedel Crafts pueden realizarse usando diferentes grupos funcionales capaces de dar lugar a la formación de un carbocatión, cuando se hacen reaccionar en presencia de un catalizador de tipo ácido de Lewis.

En el caso del presente trabajo se emplean diferentes alcoholes en presencia de una arcilla bentonita, la que se ha demostrado, actúa como catalizador ácido en diferentes reacciones orgánicas, como se mencionó anteriormente.

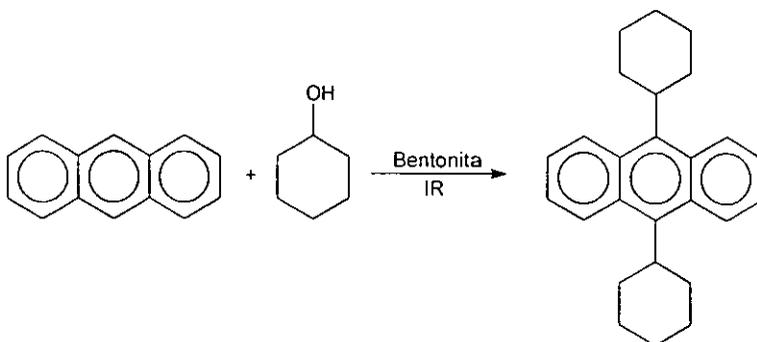
Después de cada reacción, los productos obtenidos se purificaron mediante técnicas cromatográficas. Una vez puros, cada uno fue caracterizado empleando la técnica de Espectrometría de Masas por Impacto Electrónico (EM-IE). En este caso, se empleó exclusivamente esta forma espectroscópica de elucidación estructural por no contar con la posibilidad de uso de otras, como Resonancia

Magnética Nuclear y Espectrometría de Infrarrojo. Sin embargo, la información que se obtiene mediante EM-IE, se puede considerar suficiente para los objetivos planteados en este trabajo, acerca de informar sobre una nuevo diseño experimental para llevar a cabo la reacción de alquilación de Friedel y Crafts en antraceno.

Así, de acuerdo a los espectros de masas de los productos obtenidos, se puede asegurar que éstos corresponden a una reacción de tipo de Sustitución Electrofilica Aromática, en específico a reacciones de alquilación tipo Friedel y Crafts, como se propone a continuación.

Para la reacción entre el antraceno con el ciclohexanol, se obtuvo un producto sólido con p.f. de 130-133°C que muestra en su espectro de espectrometría de masas (EM) (espectro 1) un ión molecular de m/z 342. Inicialmente éste dato no concuerda con la masa del producto de monoalquilación del Antraceno esperado (P.M. 260); sin embargo, como se mencionó anteriormente, el antraceno puede dar reacciones de di- tri- y poli- sustitución electrofilica aromática .

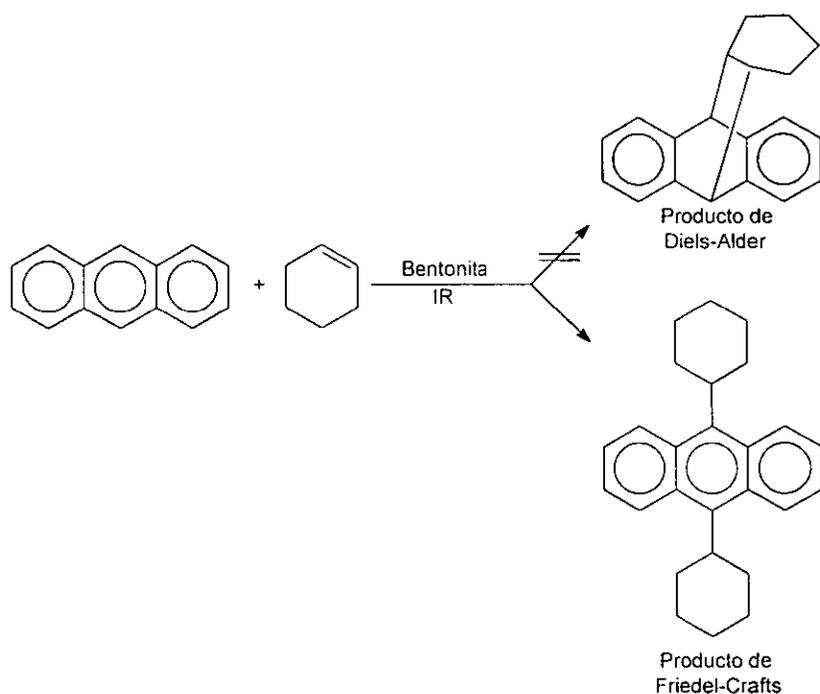
De esta manera, si se considera una reacción de dialquilación del antraceno por el grupo ciclohexilo, se determina que el peso molecular esperado es precisamente de 342 g/mol. De acuerdo al marco teórico presentado anteriormente, se propone que este producto corresponda al 9,10-Diciclohexil-antraceno, como se muestra en el esquema 25.



Esquema 25

De manera adicional, se realizó la reacción entre antraceno y ciclohexeno, considerando que se llevaría a cabo una reacción de Diles- Alder. Sin embargo, de esta forma el producto obtenido presenta las mismas características físicas al obtenido entre el antraceno y el ciclohexanol; asimismo, muestra un patrón de fragmentación en su espectro de masas (espectro 2).

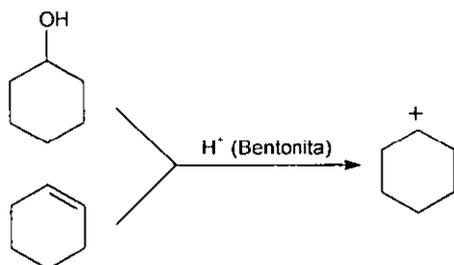
Estos datos sugieren que la reacción de sustitución electrofílica aromática es preferida que la de Diels-Alder bajo las condiciones de reacción usada, esquema 26.



Esquema 26

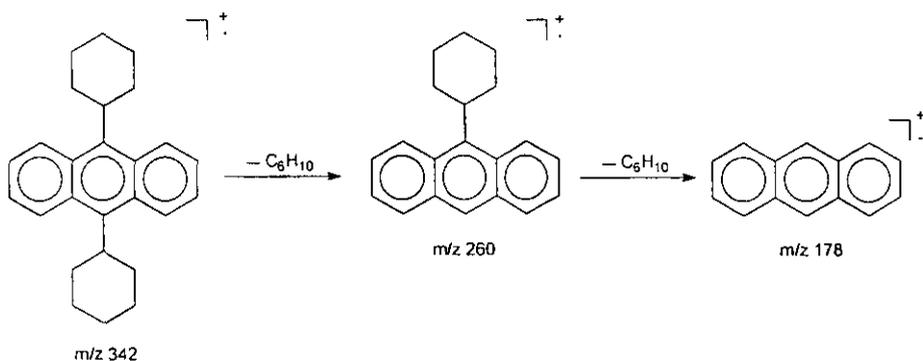
De acuerdo a lo anterior, se propone que para ambas reacciones existe un intermediario común, el catión ciclohexanilo, formado por una reacción de deshidratación del ciclohexanol, para el primer caso, y por una reacción de adición

electrofílica de iones H^+ , contenidos en la arcilla, a la olefina, para la segunda reacción, esquema 27.



Esquema 27.

Asimismo, mediante la observación de los espectros 1 y 2, que como se mencionó anteriormente corresponden al mismo producto de reacción, se puede observar un fragmento abundante en m/z 260, que debe de corresponder a la fragmentación del compuesto para originar al 9-Ciclohexilantraceno, el cual se fragmenta a su vez para originar el pico en m/z 178 que debe de corresponder a la estructura del antraceno, como principales fragmentos, esquema 28.

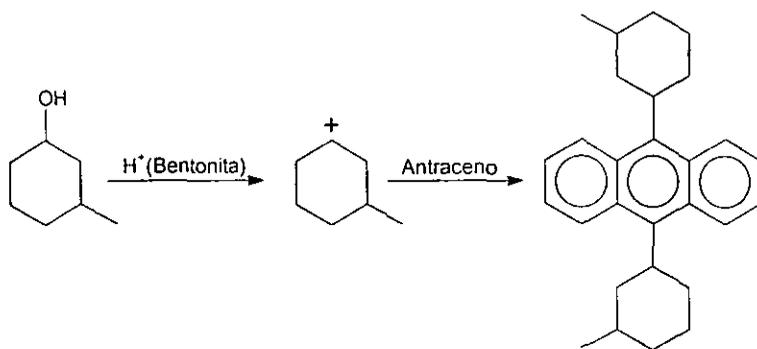


Esquema 28.

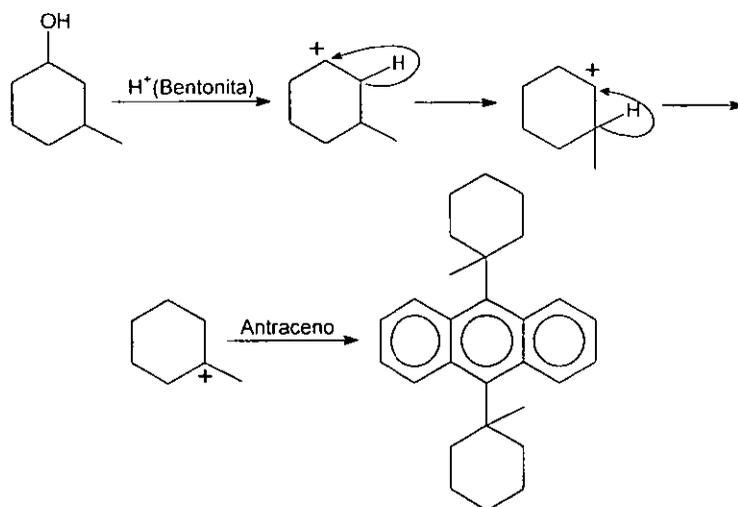
Por otro lado, para el caso de la reacción con el 3 metilciclohexanol, se obtiene un espectro de masas (espectro 3), en donde se observa un ión molecular de m/z 370, que corresponde también a la reacción de dialquilación de Friedel-Crafts.

Como muestra de lo anterior, y de manera análoga a las reacciones mencionadas anteriormente, se propone un patrón de fragmentación similar para los picos más abundantes. Es decir, el ión molecular menos una unidad de C_7H_{12} origina el fragmento m/z 274, que correspondería a una estructura de antraceno monoalquilada, y este último fragmento puede originar al pico m/z 178, con estructura del antraceno, mediante la pérdida de otra unidad de C_7H_{12} .

Para esta reacción se plantea la interrogante si el producto de reacción corresponde a la estructura del 9,10-Bis(3-Metilciclohexil)antraceno, producto de la SEA entre el antraceno con el carbocatión formado por la deshidratación del alcohol empleado (esquema 29), o bien del 9,10-Bis(1-Metilciclohexil)antraceno, que se llegaría a formar de igual manera pero llevándose a cabo antes de la SEA dos reacciones de migración 1,2 de hidruro para generar un carbocatión terciario, más estable que el secundario del caso anterior, como se muestra en el esquema 30.



Esquema 29



Esquema 30.

Se considera que para tener una respuesta clara a la pregunta anterior, sería conveniente contar con información espectroscópica de otras técnicas, en particular de Resonancia Magnética Nuclear, aunque para el caso de la EM-IE se podría esperar, para este último producto, que a partir del ión molecular se diera la pérdida de un grupo metilo originando un fragmento estable con una relación m/z 355. Como se puede apreciar en el espectro 3 este fragmento no aparece, lo que puede ser indicativo de que el producto de reacción formado corresponde al 9,10-Bis(3-Metilciclohexil)antraceno.

Por último, para la reacción del antraceno con etanol, bajo las condiciones de trabajo empleadas para los alcoholes anteriores no se observó la formación de algún producto de reacción.

Por lo anterior, y con la intención de probar esta reacción bajo condiciones de reacción más severas, la mezcla de los reactivos y la bentonita se homogenizó y se colocó en papel aluminio hasta que se formó un paquete (método llamado "reacciones empaquetadas"), y posteriormente se calentó sobre la tela de asbesto con el mechero. En este caso, se observa la formación de un producto, el cual,

después de purificado, presenta en su espectro de masas (espectro 4) un ion molecular de 206, que puede corresponder al producto monoalquilado o al producto de adición de Diels-Alder. Sin embargo, en el patrón de fragmentación se observa un fragmento con una relación m/z de 191 que debe de corresponder a una pérdida de un grupo metilo ($M^+ - 15$), pudiendo asegurar, así, que se trata del producto de monoalquilación de Friedel-Crafts y no el adición de Diels-Alder.

En general, para las reacciones realizadas, se puede proponer la posibilidad de que se pueda llegar a dar el producto de reacción correspondiente a la reacción de Diels-Alder y que debido a la temperatura de la reacción, este producto regrese a formar los reactivos iniciales, dado el carácter reversible de las reacciones de Diels-Alder por causa de la aplicación de mayores temperaturas a las que ésta se lleva a cabo.

8. CONCLUSIONES

8. CONCLUSIONES

- Con los resultados del presente trabajo se puede considerar una nueva forma de reacción de alquilación de Friedel-Crafts para el antraceno empleando una bentonita como medio de reacción (reacciones en estado seco), y con el uso de energía de infrarrojo.
- Se propone nuevamente la acción catalítica de una arcilla bentonítica de origen nacional mediante una reacción de alquilación de Friedel-Crafts.
- El comportamiento general de las reacciones se dirige hacia la formación de los correspondientes productos de dialquilación, a excepción de la reacción con etanol.
- Mediante un estudio de espectrometría de masas fue posible proponer la estructura de los productos obtenidos.
- Se sugiere continuar con el estudio de este tipo de reacciones para ampliar el panorama de comportamiento de las mismas bajo las condiciones de reacción empleadas.

9. REFERENCIAS

9. REFERENCIAS

1. J.M. Domínguez e I. Schifter, "Las Arcillas: El Barro Noble", Fondo de Cultura Económica, La Ciencia 109, México D.F., 1992.
2. A.B. Searle, "Refractory Materials", Griffin Ed., Londres, 1984.
3. J.M. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1988, 27, 1673.
4. W.C. Knight, *Eng. Mining J.*, 1898, 66, 491.
5. McGraw-Hill Editors, "Encyclopedia of Geological Sciences", McGraw-Hill, New York, 1978.
6. P.C. Wright, *J. Geol. Soc. Aust.*, 1968, 15, 347.
7. R.E. Grim, "Clay Mineralogy", 2nd. Ed., McGraw-Hill, New York, 1968.
8. W.A. Deer, R.A. Howie and T. Zussman, "An Introduction to the Rock-Forming Minerals", Longman Ed., Londres, 1966.
9. L.G. Berry, B. Mason and R.V. Dietrich, "Mineralogy: Concepts, Descriptions, Determinations", 2nd. Ed., W.H. Freeman and Co., San Francisco, 1983.
10. T. Pinnavaia, *Science*, 1983, 220, 365.
11. J.M. Domínguez, A. Montoya, L. de Pablo, L.A. Gómez and I. Schifter, *Rev. Inst. Mex. Petrol.*, 1991, 23, 52.
12. A. Cornelis and P. Lazlo, *Janssen Chimica Acta Special Ed.*, 1992, 21.
13. J.M. Thomas, *Angew. Int. Ed. Engl.*, 1988, 27, 1673.
14. P.Laszlo, *Acc. Chem. Res.*, 1986, 19, 121.
15. M. Salmón, G. Penieres, R. Miranda, C. Álvarez and C. Alvarez, *J. Heterocyclic Chem.*, 1981, 18, 1475.
16. M. Salmón, E. Angeles, R. Miranda, 1827, (1986). **COMPLETAR**
17. C. Álvarez; A.C. Cano, V. Rivera, C. Márquez, *Synth. Commun.*, 1987, 17, 279, (1987).
18. C.Cano, F.Delgado, A. Córdoba, C. Márquez and C. Álvarez, *Synth Commun.*, 1988, 18, 2051.
19. R. Miranda, E. Trejo y A. Cano, *Rev. Latinoamer. Quim.*, 1990, 21, 144.
20. M. Salmón, E. Ángeles, R. Miranda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 1188.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

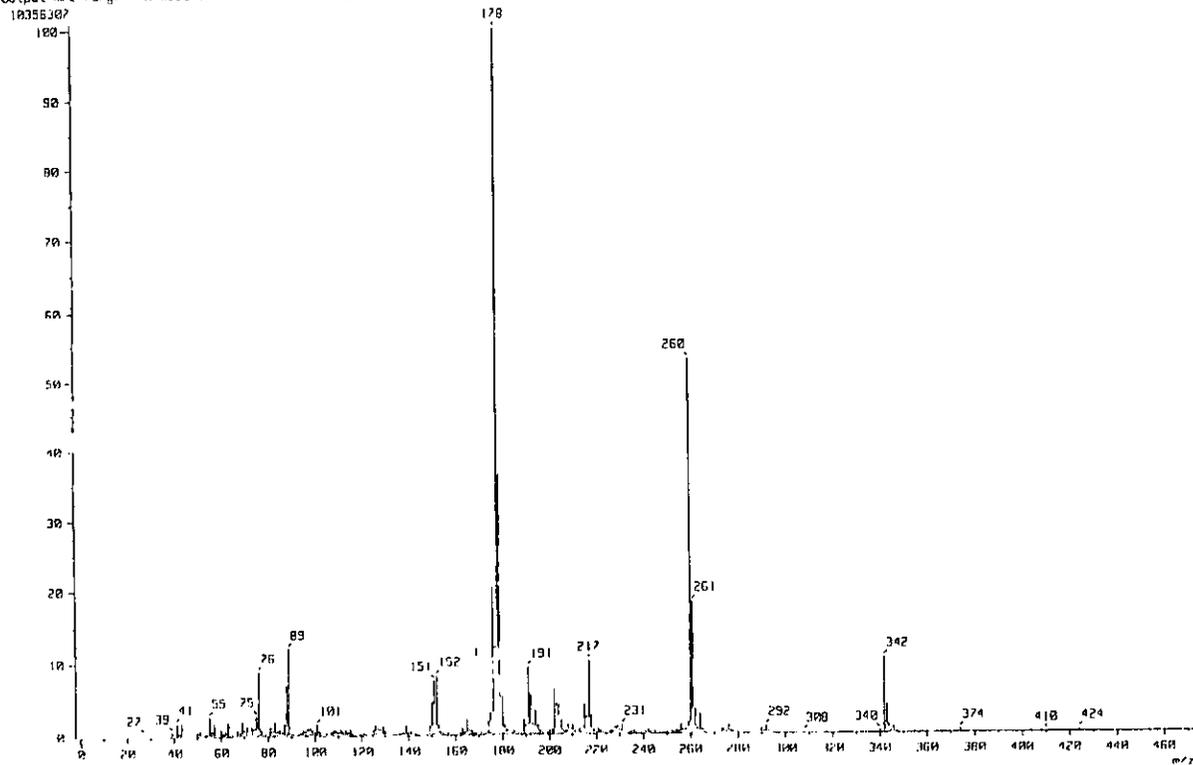
21. F. Delgado, C. Álvarez, O. García, G. Penieres and C. Márquez, *Synth. Commun.*, **1991**, 21,2137.
22. R. Dominguez, G. Pieza, S. Pérez, C. Pérez y R. M. Pérez, *Rev. Soc. Quim. Mex.*, **1992**, 36,226.
23. F. Delgado, A.C. Cano, O. García, J. Alvarado, L. Velázco, C. Álvarez and H. Rudler, *Synth Commun.*, **1992**, 22, 2125.
24. O. García, F. Delgado, C. Alvarez and R. Patiño, *Tet. Lett.*, **1993**, 34, 5293.
25. R. Camarena, A. Cano, F. Delgado, N. Zúñiga, C. Alvarez and O. García, *Tet.Lett.*, **1993**, 34, 6857.
26. R. Miranda, J.M. Aceves, H. Corona-Cortés, J.M. Domínguez, A. Cabrera and M. Salmón, *Synth. Commun.*, **1994**, 24, 727.
27. M. Salmón, N. Zavala, M. Martínez, R. Miranda, R. Cruz, J. Cárdenas, R. Gaviño and A.Cabrera, *Tet. Lett.*, **1994**, 35, 5797.
28. E. Ángeles, A. Ramírez, I. Martínez and E. Moreno *J. Chem. Ed.*, **1994**, 71, 533.
29. R. Sanabria, R. Miranda, V. Lara and F. Delgado, *Synth. Commun.*, **1994**, 24, 2805.
30. F. Delgado, J. Tamariz, G. Zepeda, M. Landa, R. Miranda and J. García, *Synth. Commun.*, **1995**, 25, 753.
31. M. Salmón, N. Zavala, A. Cabrera, J. Cárdenas, R. Gaviño, R. Salmón and J.M. Martínez, *J. Mol. Cat.*, **1995**, 104, L127.
32. G. Penieres, O. García, K. Franco, O. Hernández and C. Álvarez, *Heterocyclic Commun.*, **1996**, 2, 353.
- 33.-G. Penieres, R. Miranda, J. García, J. M. Aceves and F. Delgado, *Heterocyclic Commun*, **1996** 2, 401.
34. M. Jiménez-Estrada, M. O. García, A.O. Navarro, J. L. Eusebio, C. Álvarez-Ramírez, G. Penieres and R. Gutiérrez, *Steroids.*, **1997**, 62, 500.
35. G. Penieres, J:M: Aceves, A. Flores, G. Mendoza, O. Garcia and C. Álvarez, *Heterocyclic. Commun.*, **1997**, 3, 507.
- 36.- R. Miranda, B. Velasco and J.J.Mejía, *American Lab.*, **1998**, 30, 25.
37. G. Penieres, V. Soto, C. Alvarez, O. García and J.G. García, *Heterocyclic Commun.*, **1998**, 4, 31

38. C. David Gutsche Daniel J., "*Fundamentals of Organic Chemistry*",
Printece Hall, **1995**.
39. Morrison and Boyd, "*Química Orgánica*", Fondo Educativo Interamericana,
México D.F., **1995**.
40. Alan Schriesheim , "*Alkylation of Aromatics with Alcohols and Ethers*",
Esso Research and Engineering Company, London, **1990**.
41. George A. Olah, *Friedel Crafts and Related Reaction Vol 1* Miercience
Publishers New York, **1964**.

10. APENDICE

Espectro 1. Reacción entre Antraceno y Ciclohexanol

[Mass Spectrum]
Data : Dr-Rivarez-Cecilio-007 Date : 12-Aug-99 08:58
Sample: misa-acehne
Note : -
Inlet : Direct Ion Mode : EI+
Spectrum Type : Normal Ion (MF-Linear)
RT : 1.05 min Scans : (23,50)-(46,50) Temp : 100.9 deg.C
BP : m/z 178.0000 Int. : 978.17
Output m/z range : 0.0000 to 472.4036 Cut Level : 0.00 %



Espectro 2. Reacción entre Antraceno y Ciclohexeno

[Mass Spectrum]

Data : Dr-Alvarez-Cecillio-006 Date : 12-Aug-99 08:47

Sample: misa-ocen

Note : -

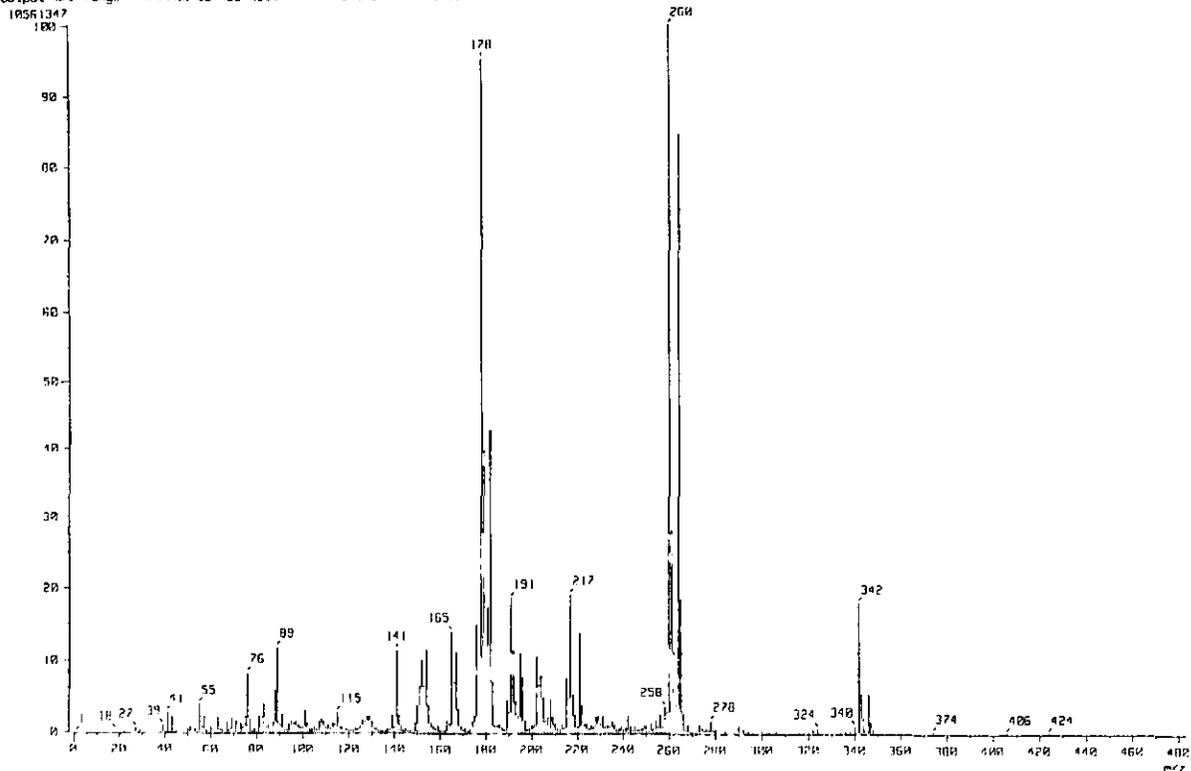
Intus : Direct Ion Mode : C1+

Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]

RT : 1.21 min Scan# : (31,52)-(150,52) Temp : 97.1 deg.C

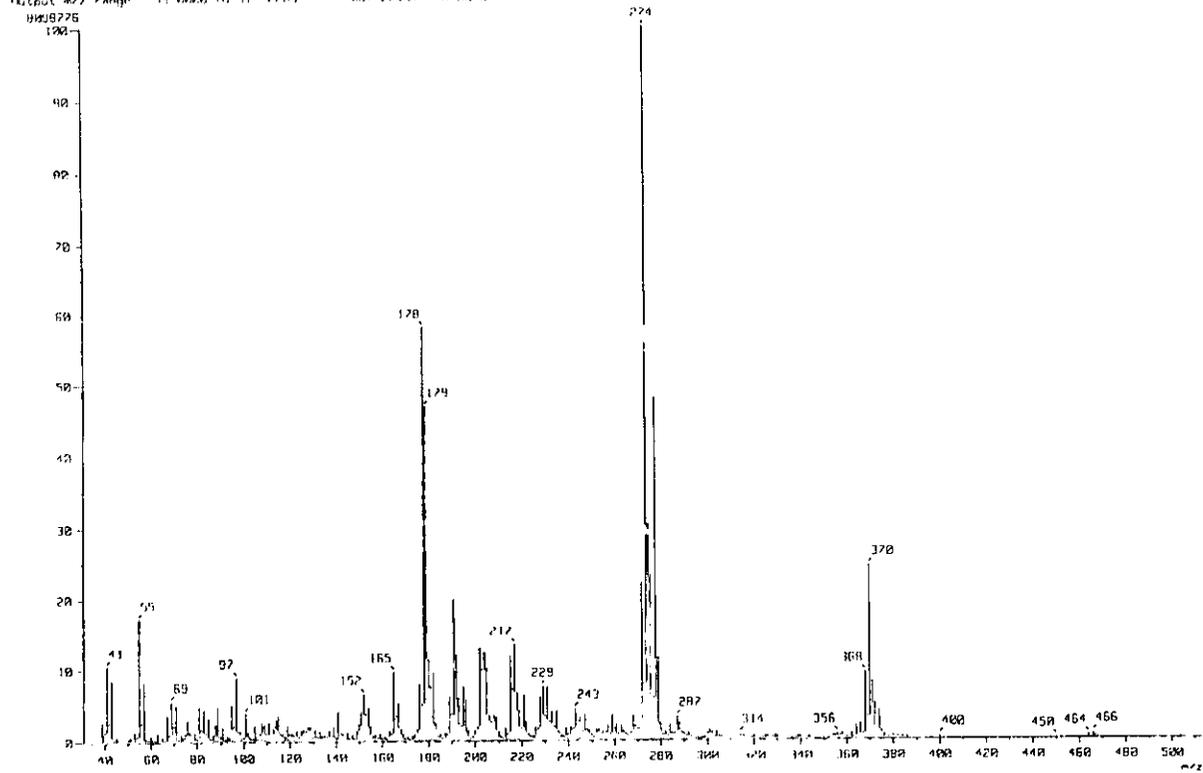
BP : m/z 260.0000 Int. : 1000.01

Output m/z range : 0.0000 to 483.0051 Cut Level : 0.00 %



Espectro 3. Reacción entre Antraceno y 3- Metilciclohexanol

(Mass Spectrum)
Data : Dr-Alvarez-Cocilio-RIR Date : 04-Aug-98 07:51
Sample: MCSH-RDM
Note : -
Inlet : Direct Ion Mode : EI+
Spectrum Type : Normal Ion (M Linear)
RT : 0.91 min Scan : (0,68) Temp : 60.3 deg.C
M/z 274.0000 Int. : 220.13
Output m/z range : 11.0000 to 517.2000 Cal Level : 4.00 X



Espectro 4. Reacción entre Antraceno y Etanol

[Mass Spectrum]
Data : Dr-Rivera-Cecilio-008 Date : 12-Aug-98 00:53
Sample: mixanea45
Note : -
Inlet : Direct Ion Mode : EI+
Spectrum Type : Normal Ion (MF-Linear)
RT : 1.18 min Scan : (23,57)-(49,57) Temp : 89.4 deg C
BF : m/z 178.0000 Int. : 1053.89
Output m/z range : 0.0000 to 343.0267 Cut Level : 0.00 k

