

4
2020



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN



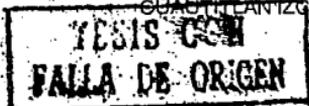
**Nitrato de Cobre II Soportado en Bentonita,
nuevo Agente Desoximante**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C A
P R E S E N T A :
MARIA DEL PILAR CASTAÑEDA ARRIAGA

ASESORES : Q. B.P. RUBEN SANABRIA TZINTZUN
M. en C. RENE MIRANDA RUVALCABA

CUAUTITLÁN, ESTADO DE MEXICO

1994





UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

N. A. H.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de
Exámenes Profesionales

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JAIMES KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

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

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

Nitrato de Cobre II Soportado en Bentonita, nuevo Agente

Desoximante.

que presenta la pasante: María del Pilar Castañeda Arriaga

con número de cuenta: 8857292-1 para obtener el TITULO de
Química

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

ATENTAMENTE.

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuatitlan Izcalli, Edo. de Mex., a 11 de Enero de 1994

PRESIDENTE M. en C. René Miranda Ruvalcaba

VOCAL M. en C. Enrique Angeles Anguiano

SECRETARIO M. en C. Guillermo Penieres Carrillo

PRIMER SUPLENTE M. en C. José Luis Arias Téllez

SEGUNDO SUPLENTE O.B.P. Rubén Sanabria Tzintzún

DEDICATORIAS

Dedico este trabajo en memoria a mi Padre, que donde quiera que esté, sé que está conmigo, dándome su bendición.

Doy gracias a Dios por permitirme estar aquí.

Gracias a mi Madre, quien con su amor, sabiduría, comprensión, confianza y paciencia me ha llevado por el camino correcto y está siempre conmigo.

A mis hermanos Cristy, Ale, Lupita, José Juan y Babis quienes me acompañaron en los momentos mas necesitados, tanto en el estudio como en mi vida.

A mi tía Lourdes, Ady, Gela, Horacio y Laura quienes de una u otra forma estuvieron y estarán conmigo apoyándome.

A Fernando, Gerardo y Sandra, gracias por estar junto a mi y preocuparse.

A Oscarín, quien a llegado en el momento preciso completando mi vida, siendo el niño a quien más quiero.

A ustedes chavas: Gina, Ara y Susana, quienes estuvieron conmigo durante toda la carrera y me ayudaron cuando mas lo necesité.

Agradecimiento especial al Profesor René (mi A'pa) por ser la persona más excelente que he conocido, tanto como profesor así como persona.

Doy gracias a la Sección de Química Orgánica quien me recibió y me brindo su confianza para que yo llegara hasta aquí, en especial a los profesores: Bety, Rubén, Memo, Ismael, Paco, Angeles, Arias, Edgar, Gil, Aceves, Mondragón, Olivia, Aguilera, Armando C. y a mis amigos: Benjamín, Gabriel, Luisa, Norma, Luises, Sandy, Bernardo, José, Ray, Thania, Rosa M., Nydia, César, Silvia, Xochitl y los Químicos 15, 16, 17 y 18 avos. En general gracias a la FES-C (UNAM).

Gracias Paty, Luz, Inés y Lourdes por permitirme vivir con ustedes.

Y a ti AMOR gracias por seguir siendo parte de mi.

ESTE TRABAJO DE TESIS SE LLEVO A CABO BAJO LA DIRECCION DEL Q.B.P. RUBEN SANABRIA TZINTZUN Y EL M. EN C. RENE MIRANDA RUVALCABA EN EL LABORATORIO DE INVESTIGACION L-122 DE LA SECCION DE QUIMICA ORGANICA DE LA FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN (UNAM).

SE AGRADECE DE MANERA ESPECIAL A LA DGAPA POR EL APOYO PROPORCIONADO A LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO DE TESIS EN EL PROYECTO IN-301791.

INDICE

INDICE

INTRODUCCION	1
GENERALIDADES	3
PARTE EXPERIMENTAL	15
DISCUSION	22
CONCLUSIONES	25
APENDICE	26
BIBLIOGRAFIA	30

INTRODUCCION

INTRODUCCION

Es importante resaltar que el concepto de reactivos soportados no es nuevo, la hidrogenación catalítica y otro gran número de procesos que se desarrollan en la superficie de un metal o de otro sólido, se pueden clasificar como ejemplos de reactivos soportados. De algunos años a la fecha, ha tenido una considerable difusión el uso de éstos; tal es el caso de algunas reacciones orgánicas para las cuales se han desarrollado una gran cantidad de técnicas en las cuales varios reactivos inorgánicos se han soportado en diferentes materiales (celita, grafito, sílica, alúmina, montmorillonita). Algunas ventajas que pueden mencionarse de estos reactivos, sobre los métodos convencionales en solución homogénea, son : facilidad en su manejo, condiciones experimentales de trabajo sencillas, incrementos favorables en el rendimiento y selectividad química de la reacción entre otros. Por otro lado, también es conocido que las oximas y otros derivados del amoníaco se han utilizado como *grupos equivalentes* a cetonas o aldehídos en Síntesis Orgánica. Por tal razón la conversión de las oximas a sus correspondientes compuestos carbonilo ha recibido considerable atención, como lo demuestra el gran número de métodos que se han desarrollado para tal efecto. Sin embargo, muchos de éstos requieren de condiciones drásticas de oxidación o de hidrólisis ácida, asimismo involucran procedimientos tediosos o reactivos caros.

A su vez, la literatura es vasta en número de trabajos reportados del

uso de la montmorillonita como soporte. Desde hace años, en el Laboratorio de Investigación de la Sección de Química Orgánica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, se ha venido utilizando con excelentes resultados, una bentonita de origen nacional (Tonsil Optimum Extra) tanto como soporte de diversos reactivos inorgánicos, así como, catalizador de muy variados procesos.

Es así, que en este trabajo de tesis se presenta el uso del nitrato cúprico soportado en Tonsil Optimum Extra actualmente expendido como Actisil FF para realizar procesos de desoximación oxidativa; al respecto, es importante mencionar que la literatura no presenta reporte acerca del empleo del $Cu(NO_3)_2$ en procesos de desoximación. Además, como podrá verse las condiciones de reacción son suaves (ca 58 °C), los tiempos relativamente cortos, asimismo procede con buenos rendimientos. Por otro lado, queremos resaltar que durante el desarrollo de la reacción, se aprecian dos cambios importantes en la coloración de la mezcla de reacción: a) al inicio una intensa coloración azul-verdosa, la cual se considera es debida a una coordinación oxima - Cu^{2+} ; b) la desaparición de ésta; lo que es indicativo del término de la reacción ya que no existe más oxima en el medio, y el desprendimiento de vapores nitrosos.

Finalmente, se presenta un estudio por difracción de Rayos X comparativo entre el sistema original $Cu(NO_3)_2$ /bentonita versus arcilla natural.

GENERALIDADES

GENERALIDADES

ARCILLAS

La definición¹ de arcilla es la siguiente: "Es una roca sedimentaria de aspecto detrítico compuesta básicamente por silicato de aluminio hidratado. Presenta diversos colores y al mezclarse con agua adquiere una naturaleza pastosa."

Para Scarle², arcilla es "una materia natural que tiene la composición química de un hidroxialuminosilicato y que por lo general, está mezclado con una cantidad definida de arena y otros minerales, formando un conjunto que se hace plástico cuando se mezcla con la cantidad apropiada de agua". Las arcillas se caracterizan por la extremada finura de sus partículas, pero muestran extensas variaciones en sus propiedades físicas y térmicas, así como en su composición mineral y química. En un yacimiento de arcilla puede haber minerales y compuestos cristalinos y amorfos. El contenido predominante de los minerales arcillosos son silicatos hidratados de aluminio, hierro o magnesio, cristalinos y amorfos.

A través de estudios realizados al respecto se han organizado los minerales arcillosos en cuatro grupos cristalinos y un grupo no cristalino:

- a) Grupo de la montmorillonita.
- b) Grupo del caolín.
- c) Grupo diversamente llamado de la illita, la bravaisita o la hidrómica.

d) Grupo de la attapulgita.

e) Grupo de la alofana, que no es cristalino

BENTONITAS

Bentonita, es un término petrográfico usado para designar yacimientos terrosos no consolidados, que se componen, principalmente, de minerales arcillosos montmorilloníticos, resultantes de la meteorización de cenizas o tobas volcánicas.

La definición³ más recomendable de bentonita se aplica para todos aquellos suelos que contienen más del 50% de minerales del grupo de la montmorillonita, estando presentes otros minerales, como la illita, la caolinita y beidelita, entre otros.

El descubrimiento del primer yacimiento se hizo en 1905, en las proximidades de Moosburg, Alta Baviera (Alemania). Las determinaciones químicas de varios laboratorios confirmaron que las propiedades de estas arcillas bentónicas son iguales a las de las tierras Fuller, empleadas para la purificación de aceites y grasas comestibles.

Básicamente se distinguen dos clases de bentonita, según las propiedades físicas y la susceptibilidad a la activación con ácidos :

1) La tipo "Wyoming" se caracteriza por la capacidad para hincharse espontáneamente en el agua hasta adquirir un volumen 8-15 veces mayor que su volumen en el aire seco. Esta arcilla es difícil de activar con ácidos y el producto activado tiene un rendimiento relativamente bajo como decolorante.

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

Los principales yacimientos de arcillas bentoníticas se encuentran localizados en regiones áridas (Figura 1), donde su explotación se realiza, principalmente, en instalaciones mineras a cielo abierto.

México cuenta con yacimientos ricos en bentonita localizados principalmente en los estados de Tlaxcala, Puebla y Durango, donde una buena parte de su superficie es de esta arcilla.

La bentonita de origen nacional, posee importantes propiedades que le dan gran valor comercial para la decoloración de aceites, manufactura de catalizadores, soportes para reactivos inorgánicos, moldeo de arenas y muchos otros usos.

MONTMORILLONITAS

Los minerales del grupo de la montmorillonita, principales minerales que forman parte de una bentonita, se han formado por descomposición mineral de rocas por los agentes atmosféricos, procesos hidrotermales a baja temperatura, la alteración del polvo volcánico en capas estratificadas y la acción de las aguas circulantes a lo largo de fracturas y vetas.

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

Una montmorillonita⁴ se conforma de tres capas: dos tetraédricas de silicio y una capa octaédrica de aluminio, que se encuentra entre las dos de silicio, todas unidas a átomos de oxígeno, y entre capa y capa de aluminosilicato quedan intercaladas moléculas de agua (Figura 2).

Las montmorillonitas tienen la propiedad de adsorber ciertos aniones y cationes, y retenerlos en un estado intercambiable. Los cationes intercambiables más comunes son Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH^+ , Na^+ . Los aniones intercambiables más comunes son SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- .

El átomo de silicio (en las capas tetraédricas), suele ser reemplazado, natural o deliberadamente por Al^{3+} , la capa queda cargada negativamente y el exceso de carga negativa en la superficie hace que se comporte como una base

conjugada de oxiácidos, que usualmente son fuertes; es decir, al tener la capa tetraédrica una carga superficial negativa, la superficie de la arcilla puede catalizar reacciones redox, intercambiando electrones.

Su importancia radica en su estructura, que presenta sitios ácidos de Lewis, ya que cuando el silicio es reemplazado por otros metales, la capa tetraédrica queda con sitios de coordinación vacantes, los cuales aceptan grupos donadores de electrones.

La presencia de estos sitios de coordinación sobre la superficie de la arcilla, le permite funcionar como promotor para reacciones de catálisis típicas de ácidos de Lewis.

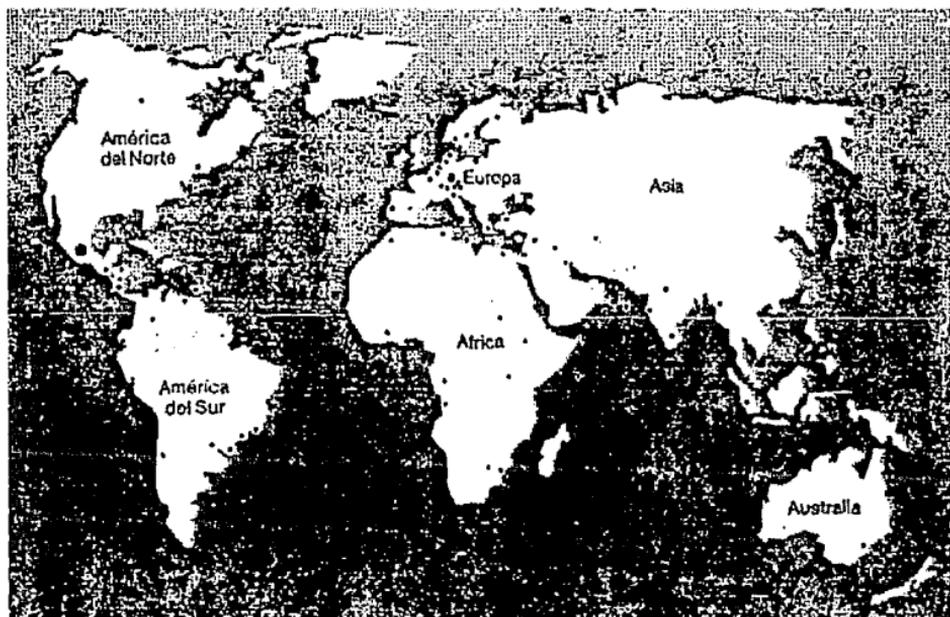


Figura 1.- Localización de los grandes yacimientos de bentonita en el mundo

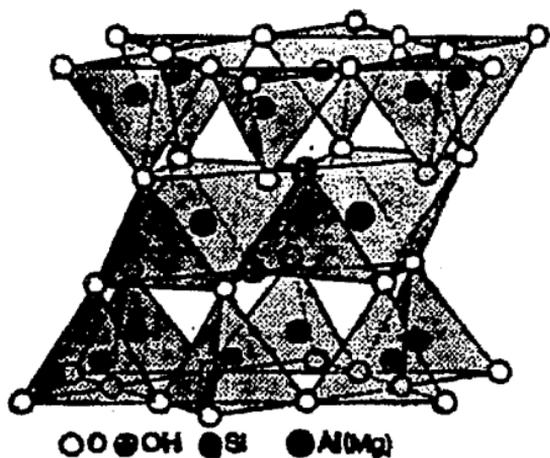
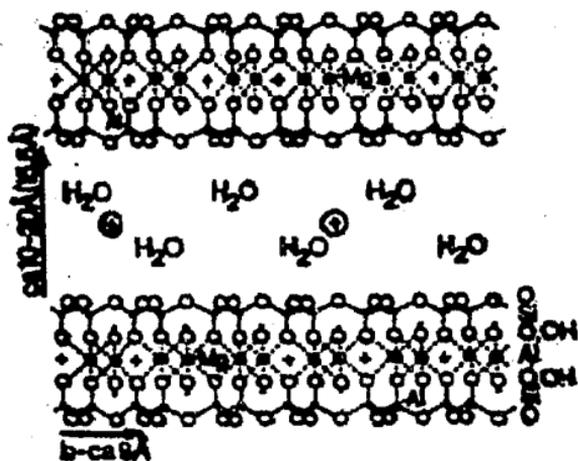


Figura 2.- Estructura de la Montmorillonita.

REACTIVOS SOPORTADOS

En los últimos años se han usado reactivos soportados o intercalados en materiales inorgánicos insolubles para síntesis orgánica⁵ Los soportes inorgánicos más comúnmente usados⁶ son celita, sílice, grafito, carbón, arcillas de los tipos Girdler KSF, montmorillonita K-10 y Kieselguhr.

Para Somoz⁷ *et al.*, soporte químico tiene la siguiente definición, "Sustancia presente en una reacción que, sin participar en ella, sirve para fijar algún producto o reactivo de la misma, con la finalidad de mejorar el desarrollo del proceso".

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

- a) Hay un incremento del área superficial de reacción.
- b) La presencia de poros, en donde penetran tanto sustrato como reactivo y con la subsecuente activación de los mismos.
- c) La existencia de un sinergismo (por desplazamiento de reacción), resultado de la formación electrofílica y nucleofílica en su proximidad, mientras que simultáneamente se realiza la basicidad de ésta última.

Mediante el uso de reactivos soportados se suavizan las condiciones de la reacción, provocando que estas puedan llevarse a cabo de una manera más

pura, rápida y con mayores rendimientos. Se ha considerado la tentativa de conducir las mismas reacciones con reactivos no soportados encontrándose que con frecuencia no se llevan a cabo o resultan en una mezcla de productos.

Un aspecto importante de las reacciones con este tipo de reactivos, es que en muchos casos el producto obtenido durante la reacción, queda fuertemente adsorbido en la superficie del soporte o permanece intercalado en él, por lo tanto, esto provoca que exista muy poca o no haya contaminación de productos orgánicos o solventes.

El aislamiento de productos orgánicos involucra, simplemente, decantación o filtración para remover el sistema soportado, seguido por la evaporación del solvente que se utilizó.

REACCIONES CATALIZADAS POR UNA BENTONITA DE ORIGEN NACIONAL

En nuestro país, se ha venido utilizando desde hace aproximadamente doce años al "Tonsil Optimum Extra" como catalizador en Síntesis Orgánica, y recientemente también, se ha usado para soportar reactivos que tienen el mismo fin. En la **Tabla 1**, a manera de resumen se muestran algunos de los logros obtenidos, acerca de su uso en el campo de la investigación.

Tabla 1.- Aplicaciones del "Tonsil Optimum Extra"

Usos ^a	Ref.
Acción sobre epóxidos de productos naturales.	9
Ruptura oxidativa de aldo y cetoximas con cloruro de cromilo.	10
Hidrólisis de aldo y cetoximas.	11
Hidrólisis de semicarbazonas.	12
Transformación en un paso de un 4 α - 5 β --epoxigermano a sistemas de guayano y pseudoguayano.	13
Preparación de ditiolanos por catálisis.	14
Desprotección quimioespecífica de éteres de tetrahidropiraniolo.	15
Soporte del carbonato de plata para la oxidación de anilinas.	16
Obtención de benciltoluenos a partir de tolueno.	17
Catálisis para la apertura solvólica de oxiranos.	18, 19
Oxidación de dihidropiridinas de Hantzsch usando irradiación de microondas, en ausencia de disolvente.	20, 21
Formación de 1,3-dioxolanos.	22
Oxidación de ésteres de Hantzsch, con nitratos metálicos soportados en bentonita.	23
Obtención de diarilmetanos.	24
Desoximación oxidativa con Ag ₂ CO ₃ /bentonita.	25

a) Actualmente se expende como Actisil FF.

DESOXIMACIONES

La regeneración de compuestos carbonílicos a partir de la correspondiente oxima, es un proceso importante y comúnmente requerido en Síntesis Orgánica.

Al respecto, muchos métodos han sido reportados en la literatura; aunque estos son generalmente útiles, la mayor parte de ellos no muestran alto grado de quimioselectividad y consecuentemente no pueden ser aplicados, de manera adecuada, a moléculas multifuncionalizadas. Sin embargo, muchos de estos requieren de condiciones drásticas de oxidación o de hidrólisis ácida, asimismo involucran procedimientos tediosos o reactivos caros.

Así, los diversos procedimientos desoximativos han generado una muy diversa naturaleza de reactivos. En la **Tabla 2**, se muestran algunos ejemplos al respecto.

Tabla 2.- Reactivos de los diversos procedimientos desoximativos.

Reactivo ^d	Rend. (%)	Ref.
DCP/ <i>t</i> -BuOOH	71-95	26
PCTA	86-98	27
N ₂ O ₄	65-95	28
Pb(AcO) ₄	46-94	29
(HMPTA)	72-89	30
(Φ ₃ P) ₂ PdO ₂	52-98	31
NT	72-96	32
Cc(NO ₃) ₆ (NH ₄) ₆	27-90	33
NOCL	68-93	34
BPPP	50-90	35
CCTEA	61-88	36
NaOOH	75-95	37
HIO ₄	61-95	38
ΦI(AcO) ₂	58-85	39
NO ₂ ⁺ BF ₄ ⁻	55-84	40
C ₅ H ₈ O ₃	13-99	41
CCP/H ₂ O ₂	35-85	42
CCP	28-85	43
CrO ₂ Cl ₂ /SiO ₂	20-75	44
CrO ₂ Cl ₂ /bentonita	20-75	44
Mo(Co) ₄ L ₇ L	99-32	45

a) Ver apéndice para notaciones.

PARTE EXPERIMENTAL

PARTE EXPERIMENTAL

La pureza de los productos y el desarrollo de las reacciones se determinaron por cromatografía en capa fina (*ccf*), mediante cromatoplasas de gel de sílice F. Estas fueron eluidas con el sistema *n*-hexano/AcOEt 8:2; utilizando como revelador una disolución de sulfato cérico en ac. sulfúrico al 1%, vapores de yodo y en algunas ocasiones, disolución de 2,4-dinitrofenilhidracina.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Johnes y no están corregidos. Los productos de reacción fueron caracterizados por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas en un equipo GC-MS Shimadzu 2000 A o Hewlett Packard 5985 B a 70 eV y 250 °C en la cámara de ionización así como por comparación con muestras auténticas. Los difractogramas de Rayos X se efectuaron en un difractómetro Siemens D 5000, radiación $K\alpha_1$ del cobre.

Preparación de Oximas.- Las oximas utilizadas en este trabajo (Tabla 3) fueron en general obtenidas mediante el siguiente procedimiento: 0.5 g de clorhidrato de hidroxilamina se disuelven en 3 mL de agua; acto seguido se le añaden 2 mL de disolución de hidróxido de sodio al 10 % y 0.2 g del sustrato carbonílico. Si el compuesto es insoluble en agua, se añade a la mezcla etanol, justamente el

necesario para obtener una disolución transparente. La mezcla se calienta a baño de vapor durante 10 min, ésta a continuación se enfría en un baño con hielo; ocasionalmente la adición de unos cuantos mililitros de agua destilada y fría, ayuda a cristalizar a la oxima. El producto puede recrystalizarse de agua o de etanol acuoso.

Preparación del Nitrato de Cobre Soportado en Bentonita²⁴.- Se disuelven 18 g de Nitrato cúprico en 60 mL de acetona, a esta disolución se le adicionan 24 g de bentonita previamente activada. La mezcla se agita a temperatura ambiente por espacio de 1 h, posteriormente se elimina el disolvente a presión reducida.

Desoximación Oxidativa (Método general).- 0.5 g de oxima se disuelven en una mezcla de 10 mL de acetona y 10 mL de *n*-hexano. Esta disolución se incorpora a una suspensión de 0.75 g de $Cu(NO_3)_2$ /bentonita en 30 mL de *n*-hexano (debido a la coordinación de la oxima con el cobre del nitrato, se manifiesta una intensa coloración azul-verdosa). Posteriormente, la mezcla se somete a reflujo suave bajo agitación magnética, el desarrollo de la reacción se sigue por (*ccf*), así como por la desaparición del color azul-verdoso (indicativo de la ausencia del compuesto de coordinación oxima - Cu^{2+}). Esta mezcla de reacción se filtra sobre celita, se lava con acetona, se evapora el disolvente, el concentrado se diluye con 25 mL de

AcOEt, se elimina el excedente de $Cu(NO_3)_2$ mediante lavados con agua de 2 - 3 mL, la fase orgánica se seca con Na_2SO_4 anh y se evapora el disolvente a presión reducida. Finalmente el producto se purifica por cromatografía en columna (CC) o recristalización. En la **Tabla 3** se resume la serie de experimentos realizados con este método.

Soporte (Actisil FF).- La arcilla utilizada es el **Actisil FF** (anteriormente conocido como Tonsil Optimum Extra) adquirida de Tonsil Mexicana S.A., Insurgentes sur 1971; 01020 México (costo N\$ 2.9925 /Kg). Su análisis por fluorescencia de rayos X resultó en la siguiente composición (en por ciento): SiO_2 , (74.5); Al_2O_3 , (9.3); MgO , (0.4); Fe_2O_3 , (1.3); CaO , (4.0); K_2O , (0.4); TiO_2 , (0.4); H_2O , (9.5), a 100 °C. La arcilla posee un área superficial específica de 55.3 m^2/g ; su distancia interlamilar es de 15 $\overset{o}{\text{Å}}$; sus principales componentes son la cristobalita y el cuarzo (**Figura 3**).

Reactivo Soportado.- Para efectuar la caracterización del $Cu(NO_3)_2$ soportado en bentonita, se trabajó con cuatro concentraciones diferentes (25, 50, 75 y 100 %) manejando una relación de 18 g de $Cu(NO_3)_2$ como 100% en 24 g de bentonita. Los difractogramas correspondientes obtenidos se muestran en las **Figuras 4, 5, 6 y**

Tabla 3.- Desoximación-Oxidativa con el sistema $Cu(NO_3)_2$ /bentonita.

OXIMA de	PRODUCTO	TIEMPO(min)	REN. (%)
Ciclohexanona	Ciclohexanona	80	70
Benzofenona	Benzofenona	45	90
Alcanfor	Alcanfor	45	60
Fluorenona	Fluorenona	90	97
Acetofenona	Acetofenona	25	80
Benzofina	Bencilo	30	75

Tabla 4.- Picos más Importantes de la Espectrometría de Masas de los Productos de Oxidación.

PRODUCTO	M^+ (% a.r)	Pb (1080%)
Ciclohexanona	98 (62)	43
Benzofenona	182 (52)	105
Alcanfor	152 (38)	95
Fluorenona	180 (100)	180
Acetofenona	120 (12)	43
Bencilo	210 (5)	105

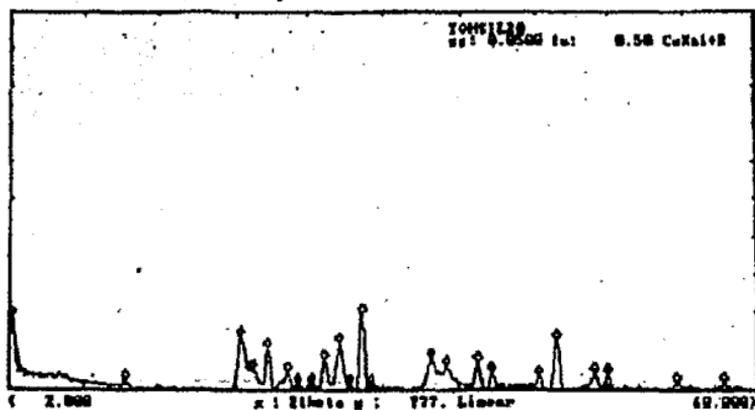


Figura 3.- Difractograma de Rayos X de la Arcilla Original (Actisil FF) en el Intervalo $2 \leq 2\theta \leq 60$.

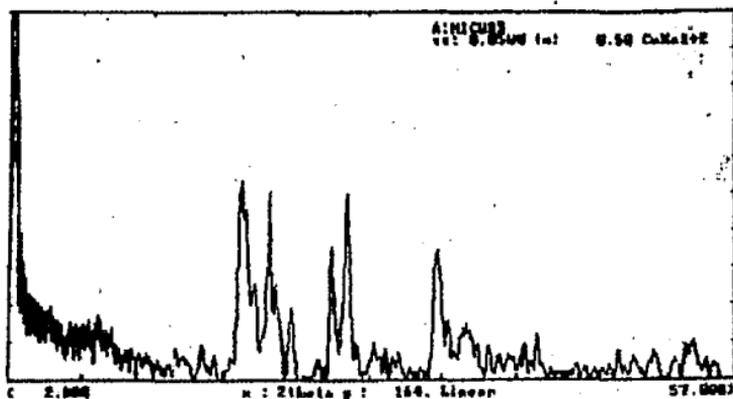


Figura 4.- Difractograma de Rayos X del $Cu(NO_3)_2$ /Actisil FF 25 %

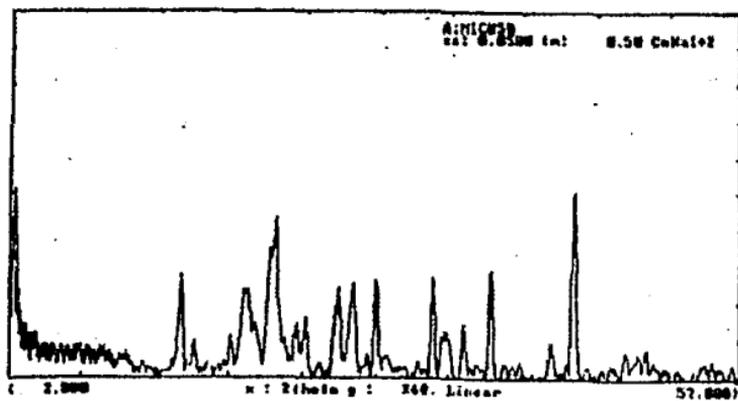


Figura 5.- Difractograma de Rayos X del $Cu(NO_3)_2$ /Actisil FF 50 %

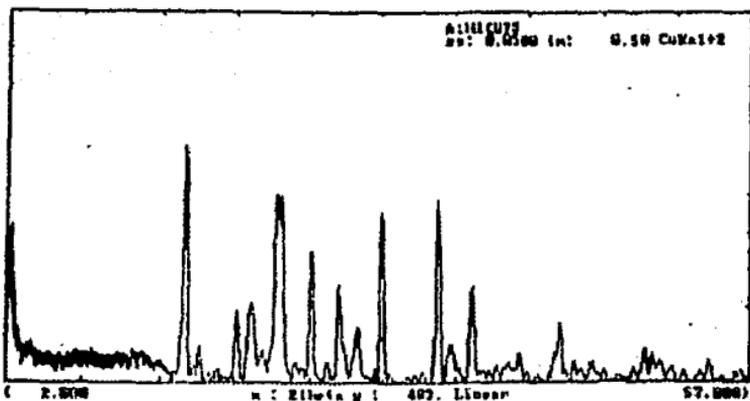


Figura 6.- Difractograma de Rayos X del $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{Actisil FF 75\%}$

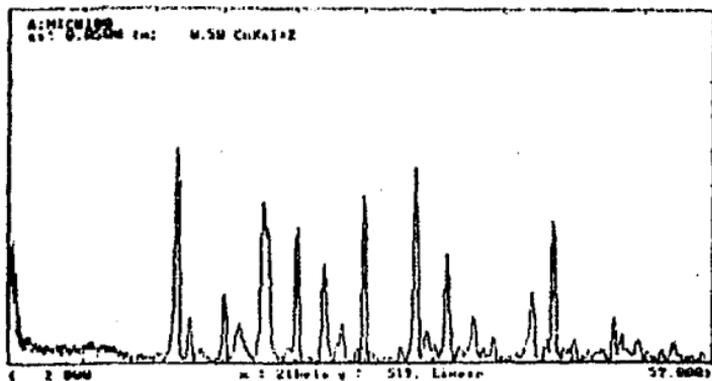


Figura 7.- Difractograma de Rayos X del $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{Actisil FF 100\%}$

DISCUSSION

DISCUSIÓN

Como consecuencia de una exhaustiva revisión bibliográfica, consideramos que en este trabajo se presenta por primera vez el uso del nitrato de cobre como reactivo oxidante para un proceso de desoximación. Además, como particularidad, éste a su vez se encuentra soportado en Actisil FF. En la Tabla 3 se resumen la serie de experimentos resultantes para efectuar la oxidación de diversas oximas a sus respectivas especies carbonílicas; en ésta, se observan rendimientos en un intervalo que va desde el 60 al 97 %. Este último, corresponde específicamente a el caso de la fluorenona. En general, las condiciones de reacción son suaves, proceden a temperaturas de reflujo del *n*-hexano (aprox. 58 °C) y con tiempos de transformación relativamente cortos (de 25 a 90 min). Tanto los rendimientos como los tiempos de reacción obtenidos, son competitivos con los previamente reportados en la literatura. A su vez, los productos de reacción fueron identificados por comparación con muestras auténticas (*cef*), así como por correlación de sus correspondientes espectros de masas (Tabla 4); en este sentido, destaca de manera particular, para todos los casos, la presencia del respectivo ión molecular, correspondiente al peso molecular de cada uno de los productos de desoximación.

Así mismo, queremos resaltar que durante el desarrollo de la reacción, se aprecian dos cambios importantes en la coloración de la mezcla de reacción:

a) al inicio se forma una intensa coloración azul-verdosa, la cual se considera es debida a una coordinación oxima - Cu^{2+} .

b) la desaparición de ésta coloración, lo que es indicativo del término de la reacción en el medio, y además se aprecia el desprendimiento de vapores nitrosos.

Por otro lado, la caracterización del reactivo soportado [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{Actisil FF}$] se efectuó primordialmente por análisis de difracción de rayos X. Así, en primer instancia, la **Figura 3** muestra el difractograma correspondiente a la arcilla en su forma original, siendo conveniente mencionar que en ésta figura se presentan reflexiones en el intervalo $2 < 2\theta < 60$. En ella podemos observar una reflexión 2θ de aproximadamente 7 grados, característica de una montmorillonita, así mismo resaltan picos entre 19 y 23 grados para formas alotrópicas del SiO_2 , cristobalita y cuarzo respectivamente. Es conveniente mencionar que la arcilla muestra inestabilidad por arriba de los 150 °C.

Para establecer la concentración óptima de oxidante (75 %), se efectuaron diversos ensayos con diferentes concentraciones (25, 50, 75 y 100 %) del

reactivo $Cu(NO_3)_2$ en arcilla, tomando como 100% el establecido por Laszlo³ (18 g de nitrato de cobre en 24 g de bentonita). A cada una de esas concentraciones se les determinó un difractograma (Figuras 4, 5, 6 y 7). Como puede verse, conforme se incrementa la cantidad de oxidante, aumenta la abundancia relativa de la reflexión 2θ en de 10.64 grados, asignado al $Cu(NO_3)_2$.

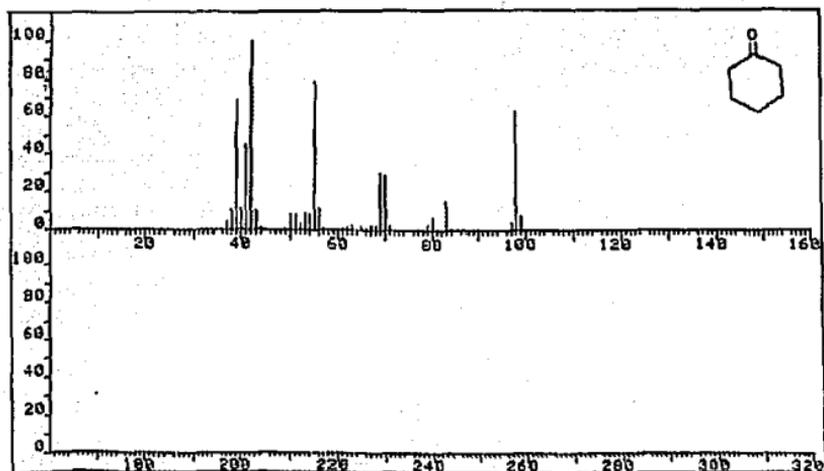
Finalmente, como puede verse, en cada uno de estos difractogramas, el valor del pico 2θ , típico de la montmorillonita, no sufre desplazamiento alguno con lo cual se argumenta que ésta no ha sido pilareada; además, después de varios lavados con diferentes disolventes no hay eliminación del reactivo, lo cual implica que tampoco se encuentra mezclado, en consecuencia se argumenta que éste está soportado.

CONCLUSIONES

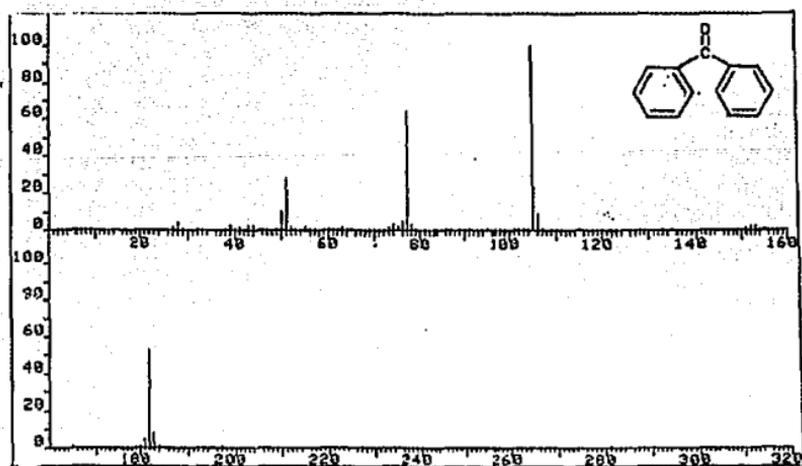
CONCLUSIONES

- 1.- Se presenta al sistema $Cu(NO_3)_2$ /Actisil FF como un reactivo versátil para procesos de desoximación oxidativa.
- 2.- El reactivo sirve como indicador del final de la reacción , ya que durante el transcurso de ésta, se aprecian dos cambios importantes de coloración, azul al inicio y verde al final; lo anterior debido al cambio de oxidación del cobre.
- 3.- Los rendimientos y tiempos de reacción obtenidos mediante el uso del sistema antes mencionado, son competitivos con los otros métodos reportados en la literatura química.
- 4.- El método, aquí propuesto, se validó mediante la transformación de una serie de oximas a sus correspondientes derivados carbonílicos.
- 5.- Finalmente, se efectuó una caracterización del $Cu(NO_3)_2$ /Actisil FF por difracción de rayos X.

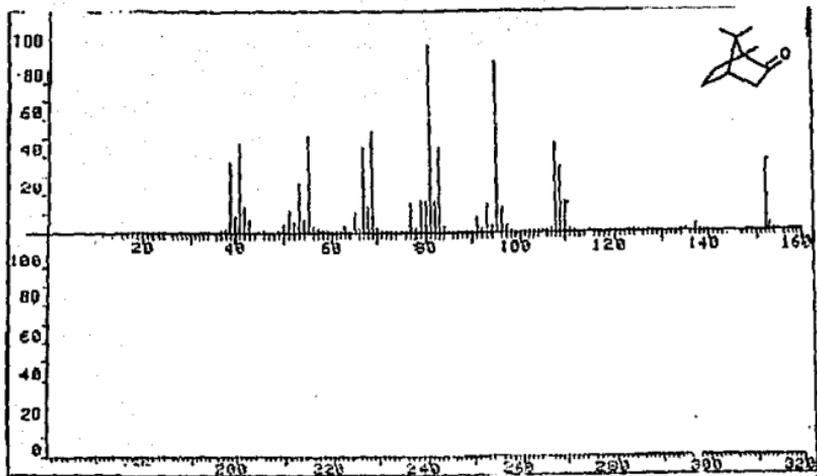
APENDICE



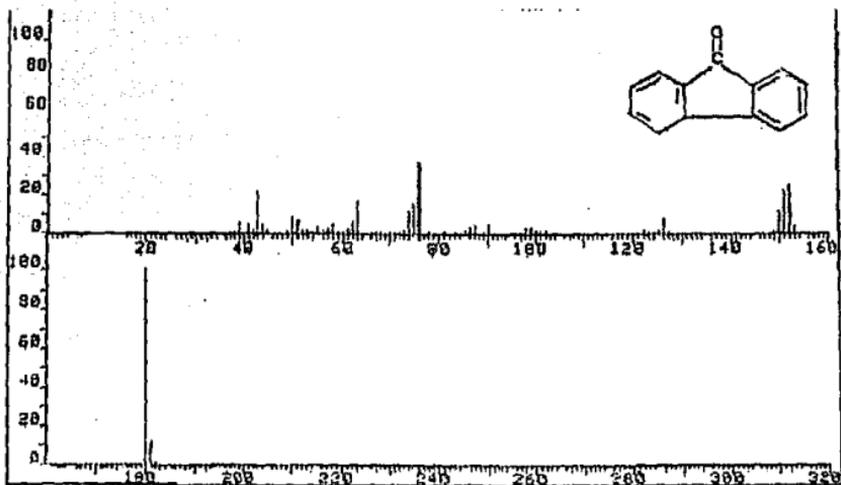
Espectro de Masas de la Ciclohexanona.



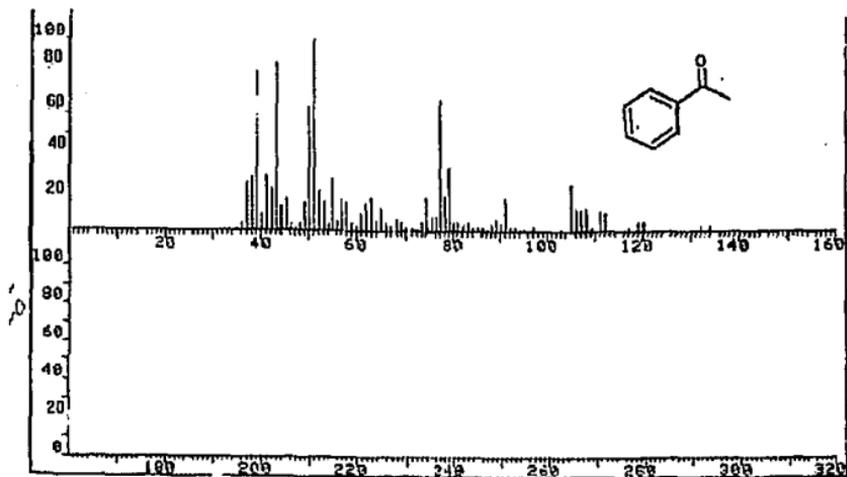
Espectro de Masas de la Benzofenona



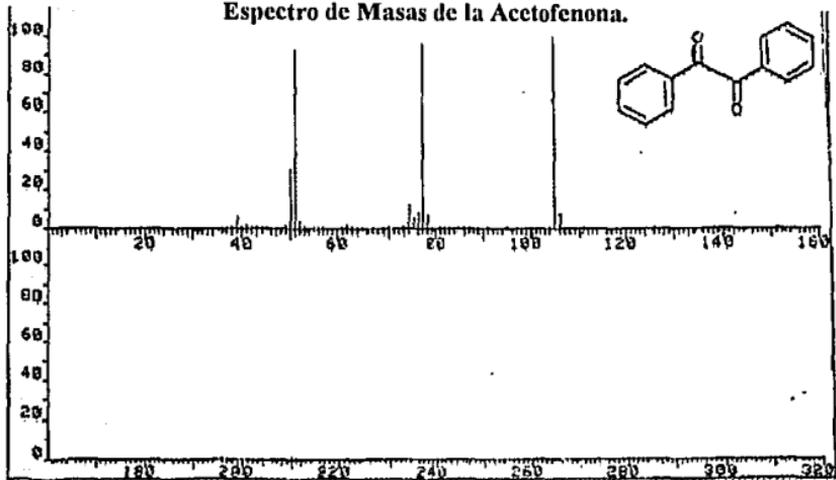
Espectro de Masas del Alcanfor.



Espectro de Masas de la Fluorenona.



Espectro de Masas de la Acetofenona.



Espectro de Masas del Bencilo

Tabla de Notaciones: Español [Inglés]

DPC/ <i>t</i> BuOOH	[PDC/ <i>t</i> -BuOOH]	Dicromato de piridonio/ <i>t</i> -butilhidroperóxido
PCTA	[CTAP]	Permanganato de cetiltrimetilamonio
N ₂ O ₄	[N ₂ O ₄]	Tetróxido de dinitrógeno
Pb(AcO) ₄	[Pb(OAc) ₄]	Tetraacetato de plomo
HMPTA	[HMPT]	N,N,N,N,N-Hexametilfosforatriamida
(Φ ₃ P ₂)PdO ₂	[(Φ ₃ P ₂)PdO ₂]	Peróxido de <i>bis</i> -(trifenilfosfina)-paladio
NT	[TTN]	Nitrato de talio (III)
Ce(NO ₃) ₆ (NH ₄) ₂	[Ce(NO ₃) ₆ (NH ₄) ₂]	Nitrato de cerio (IV) amoniacal
NOCl	[ClNO]	Cloruro de nitrosilo
BPPP	[BPSP]	<i>bis</i> -Piridina permanganato de plata
CCTEA	[TEACC]	Clorocromato de Trietilamonio
NaOOH	[NaOOH]	Peróxido de hidrógeno alcalino
HIO ₄	[HIO ₄]	Acido peryódico
ΦI(AcO) ₂	[ΦI(OAc) ₂]	Diacetato de yodobenceno
NO ₂ ⁺ BF ₄ ⁻	[NO ₂ ⁺ BF ₄ ⁻]	Tetrafluoroborato de nitronio
C ₅ H ₈ O ₃	[levulinic acid]	Acido levulínico
CCP/H ₂ O ₂	[PCC/H ₂ O ₂]	Clorocromato de piridonio/peróxido de hidrógeno
CCP	[PCC]	Clorocromato de piridonio
CrO ₂ Cl ₂ /SiO ₂	[CrO ₂ Cl ₂ /SiO ₂]	Cloruro de cromilo/silice
CrO ₂ Cl ₂ /bentonita	[CrO ₂ Cl ₂ /bentonita]	Cloruro de cromilo/bentonita
Mo(CO) ₄ L ₂ L	[Mo(CO) ₄ L ₂ L]	Triarilfosfina carbonilo metálico

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1.- *Nuevo Diccionario Enciclopédico Grijalbo*, Ediciones Grijalbo S.A., Tomo I, Barcelona, 1991.
- 2.- Scarle, A.B. *Refractory Materials*, Londres 1924.
- 3.- Laszlo P., *Science*, 1987, **235**, 1473.
- 4.- Wright P., *Journal Geology Society Australy*, 1968, **15**, 347.
- 5.- Tonsil Mexicana S.A. de Insurgentes Sur 1971; México 01020
- 6.- Química Sumex S.A. de C.V., *Especificaciones Productos Tonsil*, México D.F. 1979.
- 7.- Somoz, *Diccionario Enciclopédico*, Salvat Universal, **19**, 8.
- 8.- Salmón M., Penieres G., Miranda R., Alvarez C., *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1981, **18**, 1475.
- 9.- Salmón M., Angeles E., Miranda R., *Synthetic Communications*, 1986, **16**, 1827.
- 10.- Alvarez C., Cano A.C., Rivera V., Márquez C., *Synthetic Communicattons*, 1987, **17**, 279.
- 11.- Cano A.C., Delgado F., Córdoba A.A., Márquez C., Alvarez C., *Synthetic Communications*, 1988, **18**, 2051.
- 13.- Ortega A., Maldonado E., *Heterocycles*, 1989, **29**, 635.
- 14.- Miranda R., Cervantes H., Joseph-Nathan P., *Synthetic Communications*, 1990, **20**, 153.
- 15.- Cruz A. R., Pérez F. J., Avila M., *Synthetic Communications*, 1990, **20**, 1125.
- 16.- Miranda R., Trejo E., Cano A., *Revista Latinoamericana de Química*, 1990, **21**, 144.
- 17.- Salmón M., Angeles E., Miranda R., *Journal Chemical Society, Chemical Communications*, 1990, **17**, 1188.
- 18.- Cabrera A., Rosas N., Angeles E., Miranda R., Salmón M., *Gazzetta Chimica Italiana*, 1991, **120**, 127.
- 19.- Cabrera A., Márquez C., Rosas N., Miranda R., Angeles E., Salmón M., *Revista de la Sociedad Química de México*, 1992, **36**, 8.
- 20.- Alvarez C., Delgado F., García O., Medina S., Márquez C., *Synthetic Communications*, 1991, **21**, 619.
- 21.- Alvarez C., Delgado F., García O., Penieres G., Márquez C., *ibid*, 2137.
- 22.- Salmón M., Cabrera A., Vázquez D., Velasco L., Arias J. L., *Journal of Molecular Catalysis*, 1992, **75**, 101.
- 23.- Miranda R., Gutiérrez C., Martínez R., Angeles E., Cervantes R., *The Fourth Chemical Congress of North America*, New York, 1991, 96.

- 24.- Miranda R., Corona H., Aceves J., Domínguez A., Cabrera A., Salmón M., *Synthetic Communications*, 1993, 24, 2093.
- 25.- Miranda R., Sanabria R., Delgado F., *Synthetic Communications*, 1994, EN PRENSA.
- 26.- Chidambaram N., Satyanarayana K., Chandrasekaran S., *Synthetic Communications*, 1989, 19, 1727.
- 27.- Vankar P., Rathore R., Chandrasekaran S., *Journal of Organic Chemistry*, 1986, 51, 3063.
- 30.- Olah G.A., Vankar Y.D., Prakash G.K., *Synthesis*, 1979, 113.
- 31.- Macda K., Moritani I., Hosokawa T., Murahashi S., *Tetrahedron Letters*, 1974, 10, 797.
- 32.- McKillop A., Hunt J.D., Naylor R., Taylor E., *Journal of American Chemical Society*, 1971, 93, 4918.
- 33.- Bird J.W., Diaper D.G., *Canadian Journal Chemistry*, 1969, 47, 145.
- 34.- Narayan C., Ramaswamy O.S., Wadia M.S., *Journal Chemistry*, 1977, 454.
- 35.- Firouzabadi H., Sardarian A., *Synthetic Communications*, 1983, 13, 863.
- 36.- Rao C., Radhakrishna A., Singh R., *Synthesis*, 1983, 808.
- 37.- Ho T.L., *Synthetic Communications*, 1980, 10, 465.
- 38.- Araujo H., Ferreira G.A., Mahajan J.R., *Journal of Chemical Society Perkin*, 1974, 2257.
- 39.- Moriarty R.M., Prakash O., Vavilikolanu R., *Synthetic Communications*, 1986, 16, 1247.
- 40.- Olah G.A., Ho T.L., *Synthesis*, 1976, 610.
- 41.- DePuy C.H., Ponder B.W., *Journal of American Chemical Society*, 1959, 81, 4629.
- 42.- Drabowicz J., *Synthesis*, 1981, 125.
- 43.- Chidambaram N., Chandrasekaran S., *Journal of Organic Chemistry*, 1987, 52, 5048.
- 44.- Salmón M., Miranda R., Angeles E., *Synthetic Communications*, 1986, 16, 1827.
- 45.- Cabrera A., Flores M., Miranda R., Gómez L., *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, 1986, 5, 569.

□