



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**

**"OBTENCION DE BENCILIDENMALONONITRILOS
UTILIZANDO UNA ARCILLA BENTONITICA COMO
CATALIZADOR E IRRADIACION INFRARROJA
COMO FUENTE DE ENERGIA"**

T E S I S

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

**ASESOR: DR. JOSE FRANCISCO DELGADO REYES
COASESOR: M. en C. RENE MIRANDA RUVALCABA**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1997



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

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



Departamento de
Exámenes Profesionales

DR. JAINE KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FEB-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: 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:

"Obtención de bencilidenaalonitrilos utilizando una arcilla bentonítica como catalizador e irradiación infrarroja como fuente de energía"

que presenta el pasante: Castro Artsaga Marián
con número de cuentas 8406186-3 para obtener el TITULO de:
Químico

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

A T E N T A M E N T E .

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuatitlan Izcalli, Edo. de Méx., a 16 de Mayo de 1997.

PRESIDENTE M. en C. René Miranda Ruvalcaba

VOCAL M. en C. Enrique Angeles Anguiano

SECRETARIO M. en C. Guillermo Penares Carrillo

PRIMER SUPLENTE M. en C. Olivia García Mellado

SEGUNDO SUPLENTE G.F.B. Rubén Sanabria Tzintzun

16097
[Firma manuscrita]

EL PRESENTE TRABAJO SE REALIZÓ EN EL LABORATORIO DE INVESTIGACIÓN L-1 DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA DE LA ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS BIOLÓGICAS DEL I.P.N. BAJO LA DIRECCIÓN DEL DR. JOSÉ FRANCISCO DELGADO REYES, CON EL APOYO ECONÓMICO DEL PROYECTO CONACYT No. 1555P-E, Y DEL PROYECTO DEPI No. 942501 I DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL.

DEDICATORIA

A

DIOS

AL

que es

PRINCIPIO

y

FIN

de todas las cosas.

A MIS PADRES:

Ranferi y Concepción

Por quienes siento un gran Amor, Respeto y Admiración
a quienes dedicó muy especialmente este trabajo; es un logro suyo.
Gracias por dar todo lo que son.

A MIS HERMANOS:

A quienes sin ellos nada soy.
A Pedro, Irma, Vicky, Juan, Rafael, Carlos, Lorena, Amalia, Janet,
y Joel.

A Teresa:

*Quiero dedicar con profundo respeto a ella,
quién me enseño el verdadero amor,
y que, gracias a ello llegue a conocerlo,
a ella quién es toda paciente, toda servicial
quién no aparenta, ni se hace la importante,
ni busca su propio interés, ni se comporta injustamente,
ni se deja llevar por la ira, y siempre le agrada la verdad,
quién actúa con toda humildad, y sin envidia,
quién olvida todas las ofensas,
quién todo lo cree,
quién todo lo espera,
quién todo lo comparte,
quién todo lo soporta,
quién todo lo perdona,
quién todo lo ama,
quién todo lo da,
y quién es imprescindible.
Gracias por ser el más grande amor de mi vida,
por ser importante en ella,
y por ser la piedra angular de mi existencia.*

AGRADECIMIENTOS

Al Doctor *José Francisco Delgado Reyes*. Gracias por brindarme incondicionalmente la oportunidad de estar aquí, trabajar en su equipo, por su paciencia ilimitada, por su dirección y consejos tan acertados, por su apoyo real y desmedido, por ser un inmejorable amigo, por creer y depositar toda su confianza en mí, por ser una magnífica persona, gracias por permitirme conocerlo. Gracias por dar parte de sí.

Al Dr. René Miranda por su valiosa colaboración, así como el tiempo, las sugerencias y aportaciones dedicadas al presente trabajo

A todos mis amigos y a los que no lo fueron de la FES-C, y en especial a todos los de la generación 15eva. de Química.

Quiero dar las gracias a la dirección de COFFAA-PIFI y al proyecto CONACYT No.1555P-E por el patrocinio prestado para la realización de este trabajo.

A Lily; pocas personas se pueden encontrar que aún sin pedir, te brinden su ayuda, gracias por permitirme conocerla, por ser una persona tan linda, por tu enorme apoyo y sincera amistad. A José Luis por sus importantes aportaciones y por la ayuda desinteresada durante la realización de este trabajo.

A Gris, por darme todo incondicionalmente.

A Miguel y su esposa Alejandra, por compartir una parte considerable de este trabajo, así como su franca atención y amistad.

También a los doctores J.Tamariz, G. Zepeda por las correcciones sugeridas, y a todo el departamento de Química Orgánica de la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas-IPN. Gracias por permitirme convivir con ustedes.

A la FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES-CUAUTITLAN.

A la UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO por darme la oportunidad de ser parte de ella, muchas gracias.

Y a todos aquellos que de alguna u otra forma colaboraron para la realización de esta tesis, aunque no los haya mencionado a todos, siempre estarán presentes.

A todos ellos mi más sincero agradecimiento.

INDICE

I.	INTRODUCCIÓN	1
II.	GENERALIDADES	3
II.1	Catálisis	3
II.2	Reacciones de Condensación	4
II.3	La Condensación Aldólica	5
II.4	Condensación de Knoevenagel	9
III.	BENTONITA	15
III.1	Definición	15
III.2	Clasificación	15
III.3	Estructura	16
III.4	Propiedades	18
IV.	ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO	20
IV.1	Infrarrojo	21
IV.2	Naturaleza de las vibraciones	22
IV.3	Fuentes de radiación infrarroja	23
IV.4	Aplicaciones	24
V.	PARTE EXPERIMENTAL	25
V.1	Preparación	25
V.2	Separación	26
V.3	Caracterización	27
V.4	Activación de la bentonita	27
VI.	RESULTADOS	28
VII.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	39
VIII.	CONCLUSIONES	48
IX.	REFERENCIAS	49
X.	APÉNDICE	53

I. INTRODUCCIÓN

En los últimos años se han venido desarrollando en forma importante el uso de materiales inorgánicos como catalizadores^{1,2} o soportes en reacciones orgánicas, permitiendo que la química preparativa contemple nuevas alternativas de síntesis. Las principales ventajas de esta forma innovadora para realizar transformaciones químicas, con respecto a las metodologías tradicionales, estriban en que prácticamente la mayoría de las reacciones efectuadas con materiales inorgánicos son rápidas, con buenos rendimientos y la separación de los diferentes productos, se limita a un simple proceso de filtración.

Por otro lado, recientemente han tenido gran auge la utilización de diferentes radiaciones electromagnéticas en el área química, como es el caso de la radiación de microondas,^{3,4} la cual se ha empleado para llevar a cabo diferentes transformaciones sintéticas, observándose en forma general una disminución considerable en los tiempos de reacción y mejores rendimientos, en comparación con los métodos tradicionales.^{5,6} Con respecto al uso de la fuente electromagnética utilizada en este trabajo, se ha encontrado que en síntesis orgánica hay poca aplicación de la radiación infrarroja.^{6,7} Con base a los datos bibliográficos de reportes encontrados, cabe mencionar que existen algunos antecedentes de su utilización en Síntesis Orgánica.^{8,9}

El campo de la catálisis ha evolucionado gradualmente desde los aspectos teóricos y estructurales hasta su aplicación en procesos industriales sintéticos. La naturaleza química de los catalizadores es tan variada como sus aplicaciones, desde los complejos organometálicos de los elementos de transición y los aluminosilicatos, hasta los compuestos bioorgánicos. Varios estudios⁸ demuestran que no todos los catalizadores actúan de la misma forma en una determinada reacción, que la actividad y la selectividad del catalizador están principalmente en función de factores electrónicos y geométricos, siendo estos determinados por la naturaleza química del catalizador, así como de características físicas.⁷ Comparando los elementos activos catalíticamente, los de mayor importancia son los metales de transición ya que entre otras reacciones catalizan las de hidrogenación, polimerización, isomerización, hidroformilación, etc.

En el presente estudio denominado "Obtención de bencilidenmalononitrilo utilizando una arcilla bentonítica como catalizador e irradiación infrarroja como fuente de energía" se busca analizar distintas variables en la reacción de Knoevenagel, como son: El cambio de sustratos conteniendo metileno activos, para el caso particular del malononitrilo, así como el efecto electrónico y estérico de los sustituyentes (posición en *orto*, *meta*, *para*) de los

diferentes aldehídos aromáticos empleados. También las ventajas o desventajas que presenta el realizar la condensación en presencia o ausencia de disolvente, para lo cual se planeó llevar a cabo reacciones con los mismos sustratos a reflujo en benceno como disolvente, con el fin de establecer si el utilizar un disolvente afecta en la conversión y reactividad de los productos y la influencia sobre la reacción de la concentración del catalizador inorgánico de origen nacional "Tonsil Actisil FF", bentonita comercial que en ocasiones llamaremos TAFF.

Pocas veces una reacción química puede modificarse variando las condiciones termodinámicas, por ejemplo elevando la temperatura o alterando la presión, no obstante, en la mayoría de las reacciones esto produce efectos colaterales que van en detrimento de uno o varios de los factores mencionados. La aportación de la catálisis influye precisamente en la solución a este problema, ya que la adición de una pequeña cantidad de un material afín al sistema reaccionante favorece la selectividad, la velocidad y el grado de consumo de la reacción.

II. GENERALIDADES.

II.1. Catálisis.

Un catalizador^{2a} se define como aquella sustancia capaz de acelerar el curso de una reacción y que permanezca sin alterarse químicamente, es decir si la alteración es positiva recibe el nombre de catalizador y si lo hace en forma negativa se le denomina inhibidor o veneno. La catálisis^{2b} es el fenómeno en el cual una o varias sustancias incrementan la velocidad de una reacción química isotérmicamente sin aparecer en los coeficientes estequiométricos de la misma. La catálisis puede ser heterogénea, cuando el catalizador constituye una o más fases diferentes a las que forman los reactivos y los productos, u homogénea cuando todos, reactivos, productos y catalizador se encuentran en la misma fase.

Ultimamente, cada vez se invierte una mayor cantidad de dinero tratando de preparar catalizadores (homogéneos o heterogéneos) con la finalidad de mejorar la eficiencia y rendimiento de procesos ya establecidos, que éstos no deterioren más el medio ambiente, que puedan ser regenerados fácilmente o para encontrar rutas sintéticas de compuestos que normalmente son difíciles de obtener.

TABLA 1.- Catalizadores metálicos más comunes

TIPO	CONDUCTIVIDAD	EJEMPLOS	FUNCIÓN PRINCIPAL
Metales	Conductores	Pt, Ni, Fe, Cu, Ag	Hidrogenación Deshidrogenación
Oxido y sulfuros Metálicos	Semiconductores	NiO, ZnO, V ₂ O ₅ , CuO, CrO ₃	Oxidaciones Reducciones Desulfuraciones
Oxidos Metálicos	No conductores	Al ₂ O ₃ , SiO ₂	Deshidratación Isomerización
Ácidos	No conductores	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , H ₃ PO ₄	Cracking Isomerización Alquilación Polimerización

En la catálisis heterogénea se pueden distinguir dos tipos de catalizadores: los másicos que presentan una actividad química intrínseca (por ejemplo los de la tabla 1) el níquel Raney, el catalizador de Adams, la cromita de zinc, las arcillas, etc,^{2c} y los soportados que

se caracterizan por estar constituidos por una fase activa y un soporte (por ejemplo, Pd/carbón, Pt/alúmina, Ni/Kieselguhr). El primero y el tercero tienen gran importancia en diferentes procesos industriales.

La finalidad que tiene un soporte es aumentar el área de contacto entre los reactivos que participan en un proceso químico. Sin embargo, algunos catalizadores másicos suelen ser empleados como soportes, ejerciendo una acción paralela y/o cooperativa con la fase activa, por lo cual se les denomina catalizadores bifuncionales.^{5c}

Hay una gran variedad de materiales que han sido empleados como soportes, carbón activado, sílica gel, alúmina activada, arcillas naturales, etc. No obstante, la elección del mismo está en función de sus propiedades tales como: el área específica, la estabilidad térmica, la adsorción, etc.

A pesar de la baja superficie específica de las arcillas en comparación a la del carbón activado, éstas presentan las características de actuar como catalizadores ^{5a} lo cual es atribuido a su estructura principalmente. Las arcillas naturales pueden ser modificadas a un eficiente y versátil catalizador para reacciones orgánicas. De entre los valores de esos catalizadores heterogéneos están su estructura laminar, su gran superficie específica, su disponibilidad para formar sitios catalíticos de Lewis y de Brønsted-Lowry, así como su bajo costo.^{1b}

A continuación en la tabla 2 se presentan las áreas específicas de los soportes de uso más común.

TABLA 2.- Soportes y Áreas específicas más frecuentes.

Substancia soporte	Área específica (m ² /g)
Carbón activado	500-1500
Gel de sílice	200-800
Alúminas activadas (γ y η -Al ₂ O ₃)	100-500
Sílico-Alúminas (SiO ₂ - Al ₂ O ₃)	200-500
Arcillas naturales	100-200
Kieselguhr	< 1
α -alúmina	< 1

II.2 Reacciones de condensación

Una reacción de condensación, en el sentido más general, es la combinación de dos o más moléculas con la liberación de una molécula más pequeña y sencilla (por ejemplo, H₂O, ROH, etc.)⁸

Los hidrógenos α al grupo carbonilo en aldehidos o cetonas, son ácidos y pueden extraerse fácilmente con una base.^{4d} Cuando existe la presencia de una base diluida sin ningún halógeno presente, entonces hay una reacción de condensación que involucra dos moléculas del compuesto carbonilo. El producto es un β -hidroxialdehido (o cetona) dependiendo del sustrato empleado. Estas reacciones se denominan condensaciones aldólicas, el término se emplea ampliamente para las reacciones de condensación de aldehidos y cetonas en solución básica.

Cuando se une un anillo aromático a un lado del grupo carbonilo en una cetona, el aldol resultante pierde agua espontáneamente, para dar un compuesto carbonílico α,β -insaturado.

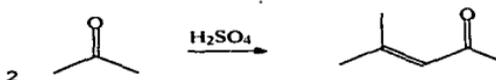
Las condensaciones aldólicas simples pueden ocurrir, tanto en condiciones básicas como ácidas. Una de las características de las condensaciones aldólicas catalizadas con un ácido, es que la eliminación de agua generalmente ocurre de modo que un compuesto carbonílico α,β -insaturado es el producto observado.

II.3 La condensación aldólica

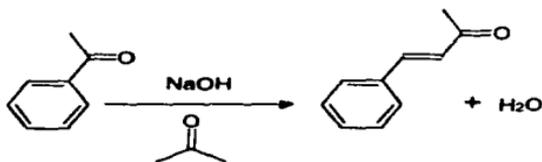
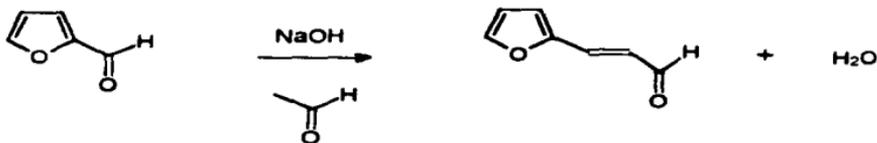
La condensación aldólica toma ese nombre del aldol (3-hidroxiobutanal) nombre introducido por Wurtz, quien primero preparó el β -hidroxialdehido del acetaldehído en 1872.⁹ La condensación aldólica incluye reacciones en las cuales se produce el β -hidroxialdehido (β -aldoles) o β -hidroxicetonas, bien por una condensación o por mezclas de condensaciones de aldehidos y cetonas, así como reacciones que llevan hacia compuestos α,β -insaturados formados por la deshidratación de β -aldoles o de los productos intermedarios.



La reacción de condensación de la cetona para formar el óxido de mesitilo descubierta por Kane en 1838, es un ejemplo conocido de la autocondensación de cetonas.¹⁰



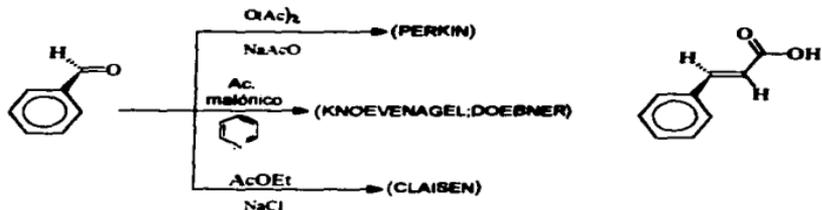
La condensación de Claisen-Schmidt es una condensación aldólica descubierta por Schmidt ¹¹ en 1880 (condensación de furfural y acetaldehído o acetona) y por Claisen en 1881^{12a,b,c} es la más utilizada en la mayoría de los casos de condensaciones de aldehídos aromáticos con un aldehído alifático o con cetonas para formar sistemas α,β -insaturados comúnmente en la presencia de un catalizador básico.



Sin embargo los términos han sido extendidos para incluir varios tipos de condensaciones aldólicas, (por ejemplo, la formación de Chalcona^{12b}) empleando catalizador básico o ácido. Schmidt fue el primero en emplear un catalizador básico para las condensaciones aldólicas.

Los términos de condensación aldólica algunas veces han sido aplicados a muchas condensaciones llamadas "tipo-aldol" que involucran la reacción de un aldehído o cetona con un compuesto que presente metilenos activados R_2CHX o RCH (X) Y (X o Y = a un grupo electrotractor tal como CO_2R , CONHR , CN , NO_2 , SO_2CH_3 ; R = Alquilo, Anilo o Hidrógeno).

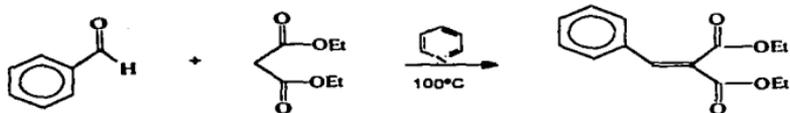
Mecanicamente el curso de estas reacciones son conocidas como condensaciones aldólicas. Estas producen compuestos hidróxilos o bien un producto de deshidratación e incluyen las condensaciones de Claisen, ^{13a, b} Knoevenagel, ¹⁴ Döbner, ¹⁵ etc.



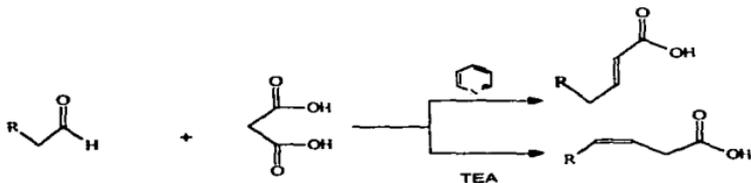
Las reacciones entre dos compuestos que contienen grupos carbonílicos diferentes en solución básica, son reacciones que reciben el nombre de condensaciones aldólicas cruzadas o mezcladas.^{11,12} Cuando son dos aldehidos distintos y contienen hidrógenos α , son de poca utilidad debido a que se obtiene una mezcla de productos; las que involucran aldehidos y cetonas ambos con hidrógenos α , se conocen como reacciones de Claisen-Schmidt.

Las condensaciones cruzadas de un aldehido o cetona con hidrógenos α , alguno de los dos, suelen ser más satisfactorias, debido a que ocurren menores reacciones laterales.

El metileno activo de los ésteres de los ácidos málnico y cianocarbónico son excelentes grupos nucleofílicos, y se condensan con facilidad con la mayoría de los aldehidos o de las cetonas y los productos aldólicos resultantes se deshidratan rápidamente convirtiéndose en derivados carbonílicos α , β -insaturados. Esta secuencia de reacciones es llamada condensación de Knoevenagel ¹⁶ Con frecuencia ocurre en un disolvente como el benceno y, la descarboxilación se da a temperatura ambiente o con calor a $100^\circ C$ formando los derivados insaturados.¹⁷ También, la reacción es catalizada con piridina, a menudo se induce a que se complete la reacción mediante la eliminación de agua con una trampa de Dean-Stark con benceno. ¹⁸



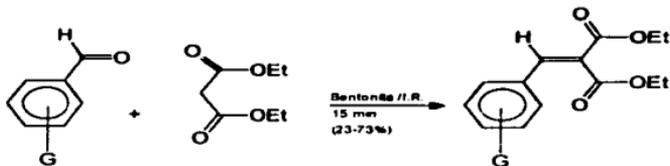
La trietanolamina es uno de los mejores catalizadores para la preparación de derivados β , γ -insaturados tales como el ácido 3-hexenoico.¹⁹



(TEA=Trietanolamina)

Los benzaldehídos sustituidos y ácidos malónicos dan ácidos cinámicos con excelentes rendimientos.²⁰

En muchos casos se contempla la condensación de acetatos de alquilo y aldehídos aromáticos catalizados con sales de sodio, por ejemplo el benzaldehído y malonato de etilo para formar cinnamato de dietilo en un 74% de rendimiento.²¹ Ahora bien la reacción entre benzaldehído y el ester malónico para formar benzilidenmalonatos catalizada en bentonita sin disolvente es reportada²² por Delgado, *et al.* que logran rendimientos que van desde un 23 hasta un 64%.



La condensación de Stobbe es usada en la condensación de cetonas con succinato de di etilo con una variedad de reactivos básicos dando isopropilidensuccinatos ²².

El éster acetoacético y el ácido pirúvico son otros compuestos que tienen grupos metilénicos activos que bajo condensaciones catalizadas con una base y aldehidos dan ésteres β-ceto olefinicos y α-ceto ácidos respectivamente. ^{23,24}

N.4 La Condensación de Knoevenagel

Una de las primeras conversiones de un grupo carbonilo a olefinas, decenas de años antes de la ruta propuesta por Wittig o McMurry, es la descrita por Knoevenagel, ²⁵ esta reacción tan antigua, después de cien años de haber sido reportada sigue teniendo gran importancia y aplicación en síntesis orgánica, tal como lo demuestra el trabajo realizado por Enders en 1987 quien llevó a cabo reacciones de adición asimétricas de metil cetonas sobre aceptores de Knoevenagel. ²⁶

Dentro de las reacciones que tienen gran importancia en síntesis orgánica son aquellas en las cuales se da lugar a la formación de dobles enlaces carbono-carbono, entre las que destacan, como ya se ha mencionado antes, la condensación aldólica, la reacción de Wittig y la de Knoevenagel.

La condensación de Knoevenagel es una reacción típicamente catalizada por bases, siendo posible llevarla a cabo en medios ácidos. Esta condensación es promovida por bases débiles bajo condiciones homogéneas (por ejemplo, pindina y piperidina), ²⁷ o bajo condiciones heterogéneas (xonotlita/t-butóxido, ²⁸ montmorillonita/sililpropiletilediamina, ²⁹ tetracloruro de titanio /pindina. ³⁰ etc.).

Independientemente de las condiciones en que se realice la reacción de Knoevenagel siempre es necesaria la presencia de un catalizador básico o ácido.

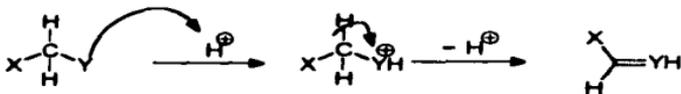
El mecanismo propuesto de la reacción de Knoevenagel se lleva a cabo principalmente en tres pasos ^{31,32}

1).- Activación por ionización del compuesto metilénico con la formación del nucleófilo

En medio básico:



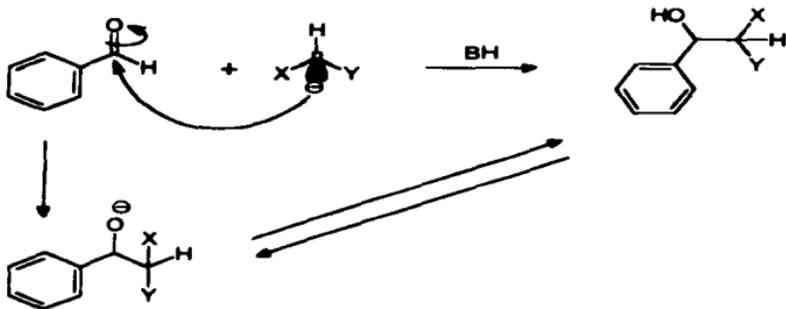
En medio ácido:



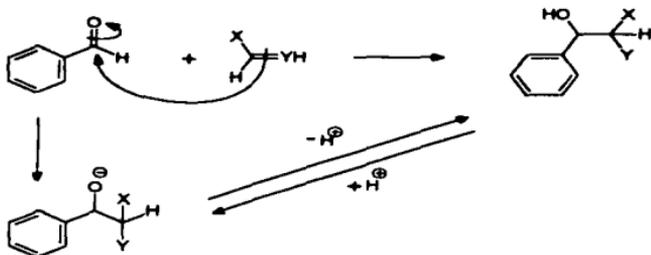
X,Y= GRUPO ELECTRODONADOR

2).- Ataque del nucleófilo al carbono deficiente en electrones del grupo carbonilo del aldehído aromático, formando el compuesto β-hidroxycarbonilo.

En medio básico:

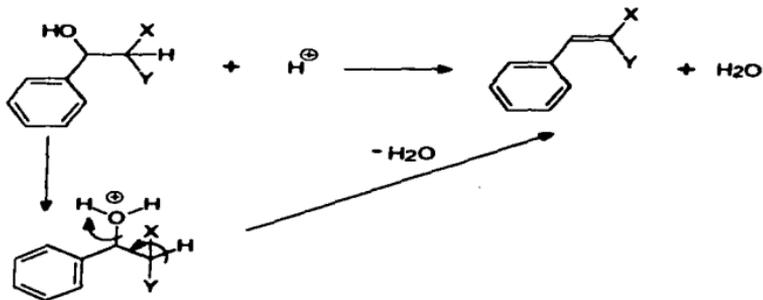


En medio ácido :

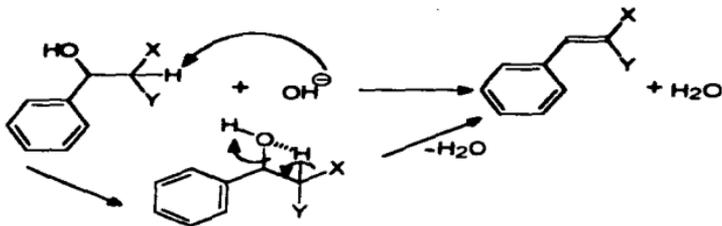


3).- Formación del doble enlace por eliminación de agua, generando el producto carbonílico α,β -insaturado.

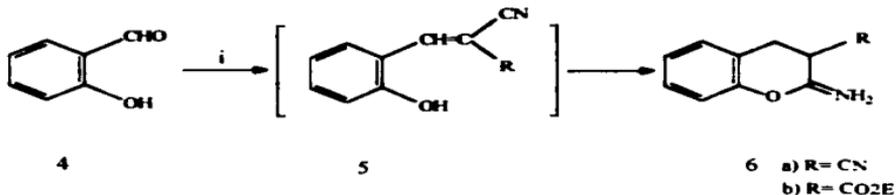
En medio ácido:



En medio básico:



La reacción de Knoevenagel ha sido utilizada para la obtención de malononitrilos como es el caso de Prajapati y colaboradores³³ quienes reportan el uso de un nuevo catalizador, bromuro de litio, para la formación de enlaces carbono-carbono en una reacción heterogénea en ausencia de disolventes. Esto hace parecer a la reacción como un buen procedimiento para la producción de olefinas con alta pureza y altos rendimientos .



i = BrLi, CNCH₂R / sin disolvente

Los resultados obtenidos con diferentes compuestos carbonílicos y compuestos con metilenos activos se muestran a continuación y están en la tabla 3

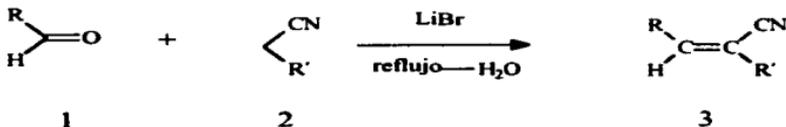


TABLA 2. Tiempo de reacción y rendimiento de los productos 3a-m

PROD. 2	R	R'	TIEMPO(S)	REND. (%)	REND. LIT(%)
a	C ₆ H ₅	CN	10	90	74 ¹⁰
b	(E)-C ₆ H ₅ CH=CH	CN	15	85	67 ^{9a}
c	Metilo	CN	10	80	75 ^{9c}
d	2-furilo	CN	8	75	56 ^{9c}
e	4-Quinolilo	CN	12	75	96 ¹¹
f	p-NO ₂ C ₆ H ₄	CN	10	85	41 ¹²
g	C ₆ H ₅	CO ₂ Et	15	80	74 ^{9c}
h	(E)-C ₆ H ₅ CH=CH	CO ₂ Et	10	85	79 ^{9c}
i	p-NO ₂ C ₆ H ₄	CO ₂ Et	10	81	85 ^{9c}
j	2-furil	CO ₂ Et	10	80	89 ^{9c}
k	4-Quinolilo	CO ₂ Et	12	75	90 ¹¹
l	C ₆ H ₅	CO ₂ Et	15	85	94 ¹²
m	(E)-C ₆ H ₅ CH=CH	CO ₂ Et	10	80	25 ¹²

III. BENTONITA

III.1. DEFINICIÓN

Es una roca sedimentaria detrítica constituida por partículas minerales de tamaño menor a cuatro micras (10^{-6} m). Se le conoce también como el producto de la descomposición de otros minerales y rocas, principalmente las eruptivas, debida a los agentes atmosféricos. Los componentes principales son el silicio, el aluminio y el agua, forman varios minerales como el caolín, los silicatos de aluminio puro y cristalizado, la montmorillonita de composición semejante al anterior y también el tipo cristalizado así como también diversos silicatos coloidales y amorfos. Además de estos minerales característicos, que determinan sus propiedades físicas, suelen estar presentes en proporciones diversas gran número de otros minerales como calcita, mica, apatito, granates, hidróxidos de hierro, etc. Posee una gran habilidad para endurecerse al someterla a altas temperaturas y tiene gran plasticidad.

Demour y Saletad⁴² dan en 1847 el nombre de montmorillonita a un mineral de Montmorillon, Francia. La Bentonita según Wright⁴³ es una arcilla en cuya composición cuenta con más del 50% de minerales del grupo de la montmorillonita $Al_2[(OH)_2/Si_2O_5] \cdot nH_2O$ (hidroaluminosilicatos). Su formación se deriva de la descomposición de cenizas volcánicas o tufa y también por la acción hidrotermal en depósitos como sedimentos. Se pueden encontrar en una gran variedad de colores debiéndose en numerosas ocasiones a la presencia de ciertos cationes (por ejemplo los compuestos de hierro son responsables de las coloraciones rojizas y amarillentas) estas coloraciones varían desde el blanco o grisáceo al rojo. La bentonita, en México, era conocida comercialmente como *Tonil optimum extra* y actualmente se maneja con el nombre de "Tonil Actisil FF", entre otras marcas. En 1932, Kerr⁴⁴ muestra que la *smectita* es miembro del grupo de la montmorillonita, y Ross⁴⁵ en 1945 también mostró que la *saponita* pertenece a la montmorillonita, lo único que varía es la proporción de sílica y el reemplazamiento de aluminio por hierro y magnesio.

III.2. CLASIFICACIÓN DE ARCILLAS

Por medio de una infinidad de estudios, la sociedad mineralógica de la Gran Bretaña propuso que las arcillas minerales pueden clasificarse de acuerdo a la forma que presentan.⁴⁶

1) Amorfas: Grupo Alófanas

II) Cristalinas:

A).- Tipo dos arcillas : estructuras laminares compuestas por unidades de silicatos tetraédricos y alúminos octaédricos.

1.- Grupo Equidimensional de la Caolinita; Caolinita
Nacrita, etc

2.- Grupo Elongante Hallostita.

B).- Tipo tres arcillas: estructuras laminares compuestas de dos unidades de sílica tetraédricas y una central dioctaédrica o trioctaédrica.

1.- Expansión de redes cristalinas

a) Grupo Equidimensional de la Montmorillonita; Saucornita, Vermiculita, etc.

b) Grupo Elongante de la Montmorillonita; Saponita, Hectorita.

2. Grupo de no expansión de celosías; Illita.

C).- Grupo tipo regular mezcla-arcillas : orden apilado de diferentes tipos de arcillas; Clorita

D).- Tipo cadena-estructura: cadenas de silicatos tetraédricos con grupos octaédricos de oxígeno e hidroxilos conteniendo átomos de aluminio y magnesio; Atapulgita, Sepiolita.

Otro tipo de clasificación de las arcillas, de acuerdo a su estructura de capas laminares (filosilicatos) las divide en tres familias, de las cuales las más importantes son:

a) Trifórmicas 2:1

b) Difórmicas 1:1 Subdivididas en:

- dioctaédricas

- trioctaédricas

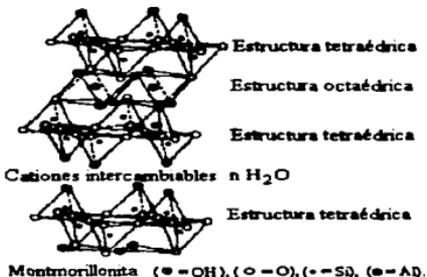
lo cual caracteriza a este tipo de minerales, ⁴⁷ tabla 4.

III. 3 . ESTRUCTURA

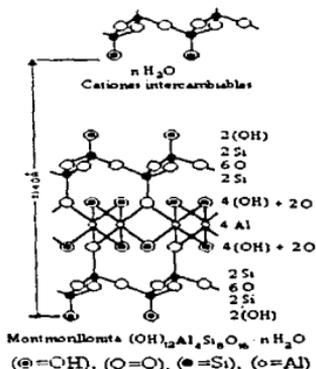
Las arcillas bentoníticas se componen principalmente de las montmorillonitas que estructuralmente están formadas por capas laminares conocidas como filosilicatos de tipo 2:1, es decir, la componen tres formas estructurales fundamentales, alternadas: una tetraédrica, otra octaédrica y nuevamente una tetraédrica; los esquemas siguientes sugeridos por Edelman y Favejee⁴⁸ muestran la estructura correspondiente.

Tabla 4.- Clasificación de arcillas de acuerdo a su estructura

Tipo	Grupo	Subgrupo	Especie
2:1	Profilitas	Profilitas	Profilitas
	Tales	Tales	Tales
	Smectita	Smectita Dioctaédrica	Montmorillonita, Beidelita, Nontronita
	Montmorillonita	Montmorillonita	
	Saponita	Smectita Trioctaédrica	Saponitas, Hectoritas, Sauconita
	Saponitas		
	Vermiculita	Vermiculita Dioctaédrica	Dioctaédrica Vermiculita
		Vermiculita Trioctaédrica	Trioctaédrica Vermiculita
	Mica	Micas Dioctaédrica	Muscovita, Paragonita
		Micas Trioctaédrica	Biopita
2:1:1	Clorita	Clorita Trioctaédrica	Pennina, Elinocloro, Proclorita
1:1	Caolinita	Caolinitas	Caolinita, Hallostita
	Serpentina	Serpentinas	Chisotita, Lizardita, Antigona



Separando las capas laminares se observa que la estructura tetraédrica la conforman 2 grupos oxidrilo, 6 oxígenos y 2 átomos centrales de silicio; de la misma forma la capa octaédrica está formada por 4 grupos oxidrilo, 2 oxígenos, 4 átomos de aluminio centrales, 4 oxidrilos y 2 oxígenos. El espacio existente entre cada capa laminar recibe el nombre de espacio interlaminar. La estructura descrita se muestra en la figura siguiente:



Debido a su estructura, la montmorillonita, presenta sitios ácidos de Lewis y de Brönsted-Lowry, formados por la interacción de dos grupos oxidrilo (unidos directamente cada uno a un átomo de aluminio diferente) de los cuales el protón de uno de los grupos oxidrilo interacciona con el oxígeno del otro oxidrilo para formar el sitio ácido de Brönsted y posteriormente el desprendimiento de agua da un sitio activo de Lewis, quedando siempre un balance de carga. Este proceso se conoce como activación, postulada por Thomas en el año de 1950.⁴⁸

III.4. Propiedades

Dependiendo de su composición química y de su origen, la bentonita se encuentra en forma de polvos coloreados con un área específica de $119 \text{ m}^2/\text{g}$, una capacidad de intercambio catiónico de $102.8 \text{ meq}/100\text{g}$ de arcilla y una distancia interlaminar de 3.39 \AA , un volumen de poro de $0.4789 \text{ cm}^3/\text{g}$, una acidez total por NH_3 termodesorción de $0.099 \text{ meq}/\text{g}$, y un tamaño de partícula de 325 mallas.³⁹

Las arcillas presentan en su estructura cristalina, sitios ácidos de Lewis y de Bronsted-lowry; al remover gradualmente el agua, contenida en el espacio formado por las capas, con

tratamientos térmicos, se generan los sitios ácidos de Lewis y se consideran determinantes en los procesos químicos. El posible equilibrio que se establece con el tratamiento térmico se esquematiza en seguida:



Los materiales altamente porosos poseen la propiedad de adsorber moléculas sobre su superficie. La adsorción en las arcillas se atribuye principalmente a fuerzas de atracción, originadas por la falta de compensación de cargas o enlaces de los átomos superficiales. Por este motivo, se genera una atracción sobre moléculas que están fuera de los límites de la arcilla. Cuando la bentonita es tratada con ácido mineral o sometida a un tratamiento térmico fuerte, se obtiene un polvo más fino y con mayor poder de adsorción. Por otra parte, la interacción interlaminar de complejos organometálicos en las arcillas, provoca la expansión de la estructura y mediante un tratamiento oxidativo de las especies oligoméricas, es posible fijar permanentemente los espacios intercapa; a este proceso se le conoce como pilareado.³³ Consecuentemente existe un aumento del espacio interlaminar, del área específica, del poder de adsorción y de la acidez. Se puede apreciar, mediante un estudio de rayos X, el cambio ocurrido en la composición química y el desplazamiento interlaminar de la arcilla pilareada con respecto a la original.

IV. ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO

La radiación electromagnética viaja a través del espacio en forma de ondas que suelen describirse por su frecuencia (ν) y su longitud de onda obteniéndose el producto de ellas la velocidad de la luz (C), esta radiación se compone de paquetes de energía y se obtiene de la relación de la constante de planck ($h = 6.63 \times 10^{-27}$ erg·s/molécula) y de la frecuencia (ν), $E = h\nu = hc/\lambda$. De lo anterior se deduce que la energía es directamente proporcional a la longitud de onda.

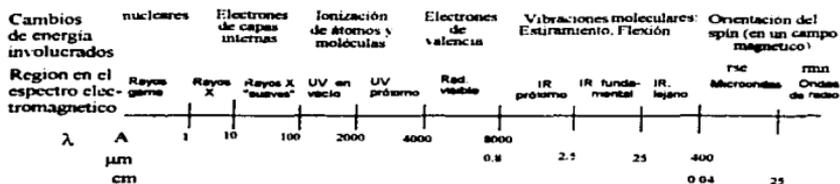


Figura 2. Espectro Electromagnético

Un método de excitación de las moléculas implica la absorción de radiación electromagnética (fotoquímica), la cantidad de energía que contiene dicha radiación depende de su longitud de onda según lo establece la ecuación anteriormente descrita.

Las longitudes de onda de la luz se expresa tradicionalmente en angström (\AA), llamadas así desde 1905 en honor al físico sueco anders jonas angström (1814-1874), quien las empleo por primera vez en 1868. hoy día, se considera preferible emplear prefijos diferentes para cada tres ordenes de magnitud, como *nano* prefijo aceptado para la millonésima (10^{-9}) de unidad.

Cualquier átomo o molécula es capaz de absorber radiación electromagnética de diferentes longitudes de onda y reflejar otras, la capacidad de un átomo de absorber luz, o bien fotones, esta dada por el acomode de los electrones alrededor del núcleo. los electrones estan colocados en orbitales rodeando al núcleo los cuales se mantienen, debido a cierto nivel energético definido. los electrones y orbitales más cercanos al núcleo tienen menor energía que los más alejados a éste para que un electrón pueda salir de su orbital hacia otro mayor. es

necesario que reciba cierta cantidad de energía, ya que al subir a un orbital mayor indica alejarse del núcleo, con el consecuente consumo de energía.

Una fuente de energía, son los fotones que al chocar con los electrones pueden transferir la energía que poseen. en esto consiste la absorción de energía por un átomo. cuando los electrones de los átomos están situados en los orbitales de menor energía se dice que el átomo se encuentra en el estado electrónico fundamental. cuando algunos de los electrones ha absorbido la energía de un fotón y por ello ha pasado a un orbital de energía mayor, se dice que el átomo esta en estado excitado. dado que los orbitales tienen posiciones definidas, la energía que absorbe un electrón que va a salir de su orbital debe tener un valor al menos de la diferencia de energía del orbital en el que se encuentra y la del orbital externo, que esta en posibilidad de recibirlo. ésta es una condición primordial para que haya excitación.

IV.1. - INFRARROJO

Se le conoce como una emisión de energía electromagnética a la radiación infrarroja que se encuentra localizada en el espectro electromagnético entre los límites de radiación visible y de microondas (desde 800nm hasta 0.04 cm).

Un átomo o una molécula al exponerse a una irradiación con infrarrojo, ésta absorbe energía que a su vez provoca un movimiento vibratorio y como consecuencia cambia el momento dipolar de ésta. Las especies homonucleares como: O₂ o Cl₂, N₂ entre otras, no absorben la radiación infrarroja.⁵⁴



Esquema1.- Movimientos de extensión

Las diferentes vibraciones en una molécula muy simple corresponden a las categorías básicas de "extensión y flexión". Una vibración por extensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace, sin presentar cambio en el ángulo. Las

vibraciones por flexión presentan un cambio en el ángulo de dos enlaces y son de cuatro tipos: Oscilación en el plano (Wagging), tijereteo (Twisting), sacudida y de torsión.



oscilación en el plano
(Wagging)



tijereteo en el plano
(Twisting)



sacudida fuera del plano



torsión fuera del plano

Esquema 2.- Movimientos de flexión (bending)

IV.2.- Naturaleza de las vibraciones normales

Para las moléculas poliatómicas podemos encontrar diferentes niveles de energía vibracional y por consiguiente, los modos de vibración son activos desde un punto de vista espectroscópico.

Las frecuencias de las bandas de vibración fundamentales, en forma general, son iguales a $3n - 6$, frecuencias clásicas de vibración normales de la molécula, donde 3 es el número de coordenadas y n es el número de átomos, se dice que la molécula tiene $3n$ grados de libertad. No todos describen grados de vibración, tres de ellos describen la translación de la molécula como una unidad rígida⁵⁵

XYZ lineal:



I.R. activa



activa



activa

YX₂ lineal:



I.R. inactiva



activa



activa

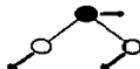
XYZ angular:



I.R. activa

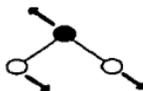


activa

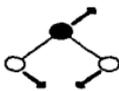


activa

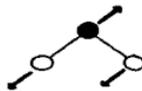
YX₂ angular:



I.R. activa



activa



activa

IV.3.- Fuentes de radiación infrarroja

Se han utilizado sustancias refractarias para generar las radiaciones infrarrojas, por ejemplo, que se calientan al rojo vivo o un filamento de Nicrom que se calienta por resistencia hasta la incandescencia. La radiación de estos materiales se emite con una distribución de longitudes de onda características.

Entre los filamentos utilizados para generar radiaciones infrarrojas se encuentran el de Nernst y el de Globar. El filamento de Nernst a grandes rasgos está constituido por un tubo de

óxido de circonio e litio, el cual es calentado eléctricamente a unos 1750 °C . El filamento de Globar es una barra de carburo de silicio que opera a temperaturas entre 750 a 1200 °C.

La mayoría de los materiales no tienen las propiedades refractarias para generar radiaciones que abarquen todo el intervalo del infrarrojo. Sin embargo, se han encontrado materiales que generan radiaciones a una frecuencia específica, como es el caso del cuarzo natural y el sintético empleados para transmitir radiación en la región del infrarrojo próximo. También algunos materiales cristalinos con redes de coordinación iónicas como cloruro de sodio, bromuro de potasio, cloruro de plata y bromoyoduro de talio (KRS-5) se han empleado para generar radiaciones en la región de infrarrojo ordinario o medio⁶⁶.

IV. 4.- APLICACIONES

El infrarrojo es utilizado en la fotografía para tomar distintos objetos en la oscuridad de una atmósfera con bruma, debido a que la luz visible es esparcida por la bruma y la radiación infrarroja no. Los astrónomos la utilizan para observar estrellas y nebulosas que no son visibles a la luz ordinaria.

Por el año de 1880, se desarrollaron importantes aplicaciones de la radiación infrarroja tanto en medicina como en agricultura. En medicina, se logró mediante técnicas infrarrojas el diagnóstico de condiciones patógenas y en el campo de la agricultura mediante sensibilidad remota por medio de aire y fotografía infrarroja se monitorearon condiciones de cultivo, insectos y hasta deterioros en largas áreas de agricultura. También se utilizó en la localización de depósitos minerales, satélites artificiales y en la industria (investigación de aleaciones).⁶⁷ Generalmente se utiliza en espectroscopía para la caracterización de compuestos orgánicos e inorgánicos.

V. PARTE EXPERIMENTAL

V.1.- Preparación de los bencilidenmalononitrilos

Se procedió a realizar la reacción entre el malononitrilo y distintos aldehídos aromáticos, en benceno como disolvente, la arcilla bentonítica como catalizador, agitación magnética y luz infrarroja como fuente de energía (se usó una lámpara de tipo industrial Osram, 250 W, 127 V). La bentonita utilizada TAFF, fue activada con luz infrarroja y se guardó en una estufa a 150°C .

El matraz en donde reaccionaron los sustratos fue de 50 mL, además se induce que el equilibrio de la reacción se desplace hacia la formación de productos eliminando el agua producida por la condensación (con una trampa de Dean-Stark).

El montaje experimental queda explícito en la figura que a continuación se expone para dar una idea clara de como se llevó a cabo, **Figura 1**

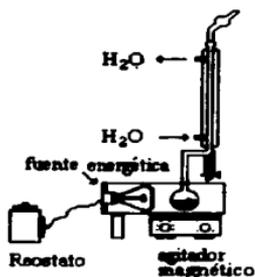


Figura 1 .- Sistema con fuente de energía infrarroja

En todas las reacciones se mantuvieron las siguientes condiciones:



- Relación estequiométrica 1 a 1 de aldehído y malononitrilo respectivamente.
- Radiación infrarroja.
- Agitación magnética.
- Benceno en reflujo o en ausencia de éste.
- Bentonita.
- Tiempo medido en minutos.

Los aldehídos utilizados fueron :

COMPLETO	
(1) benzaldehído	(6) <i>p</i> -nitrobenzaldehído
(2) <i>o</i> -nitrobenzaldehído	(7) <i>p</i> -metoxibenzaldehído
(3) <i>o</i> -metoxibenzaldehído	(8) <i>p</i> -clorobenzaldehído
(4) <i>o</i> -clorobenzaldehído	(9) <i>p</i> -bromobenzaldehído
(5) <i>p</i> -N, N-dimetilaminobenzaldehído	(10) Piperonaldehído

Nota: marca Aldrich los cuésto se utilizaron directamente de su presentación comercial

V.2.- Separación.

Los métodos utilizados para la separación son los clásicos para todo laboratorio de síntesis orgánica; en este caso, se optó por la cristalización o bien, recristalización y filtración posterior; en aquellas mezclas en las cuales se encontraba una difícil separación se montó una columna cromatográfica, con una longitud de aproximadamente 30 cm y un diámetro de 2 cm, con gel de sílice, tamaño de partícula 0.063-0.200 mm (70-230 mallas ASTM) o bien del tamaño 0.040-0.063 mm (230-400 mallas ASTM).

Para concentrar la mezcla de sustancias o bien las fracciones del eluyente, se evaporó el disolvente a presión reducida por medio de un rotavapor (del tipo Büchi; RE 111).

La cromatografía en capa fina se utilizó para seguir el curso de las reacciones y también para averiguar la cantidad de componentes que se encontraban en una mezcla dada.

Los reveladores usados fueron; luz UV, cámara de yodo, permanganato de potasio, 2,4-dinitrofenilhidrazina.

También, se utilizan los métodos concernientes a las separaciones físicas como, filtración, sedimentación, decantación, etcétera.

Cuando se deseaba separar la bentonita del resto de los productos obtenidos, se realizó la separación convencional con un matraz Kitazato y un embudo Büchner, además era necesario que el filtro fuese demasiado fino para así lograr la retención de la bentonita, para asegurar esto se acondicionaba en el embudo una capa de tierra de diatomáceas (celita), o bien se optaba por utilizar un filtro Gooch, con lo cual se llegaba al mismo resultado.

La purificación de los productos se realizó mediante las técnicas de extracción y recristalización de acuerdo a su solubilidad, y en algunos casos se llevó a cabo la purificación del producto mediante cromatografía en columna (cc) empacada con sílica gel Merck (70-230 mallas). El avance de las reacciones se realizó mediante cromatografía en capa fina (ccf) con sílica-gel Merk G80, utilizando como fase móvil el sistema *n*-hexano-AcOEt 4:1.

V.3.- Caracterización de los bencilidenmalononitrilos

La caracterización fue efectuada por medio de un aparato de Resonancia Magnética Nuclear del tipo Varian modelo Gemini 300, tanto para ¹H como para ¹³C tomando como referencia interna tetrametilsilicio (TMS) y como disolvente d₁-cloroformo (CDCl₃) o d₆-dimetilsulfóxido [SO₂(CD₃)₂] En el espectrofotómetro de absorción en I.R. Perkin Elmer 283B, se tomaron los espectros para los productos obtenidos y los espectros de masas se obtuvieron por impacto electrónico (EMIE) en un espectrómetro Hewlett Packard 595B acoplado a un cromatógrafo de gases.

Los puntos de fusión fueron medidos en un fusímetro Electrothermal y no están corregidos.

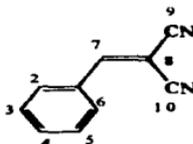
V.4.- Activación de la bentonita

En un matraz de bola de 500 ml se colocaron 200 g de bentonita irradiándose con una lámpara de infrarrojo a 80 volts durante un periodo de 4 a 5 horas, el matraz bola se conectó a vacío para facilitar la eliminación del agua. Posteriormente, la bentonita activada fue colocada en una estufa a 150 °C lista para ser utilizada.

VI. RESULTADOS

(Los resultados son de los productos de condensación sin disolvente)

Brachidramaleonitrilo (1):



P.M. 154 g/mol

p.f.: 84-85 °C (82.5-83.5 °C) ¹²

Rendimiento: 35.0 %.

Sólido color beige

IR (KBr) cm^{-1} : 3016 (HC=C), 2217 (CN), 1590 (C=C).

RMN ¹H (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm: 8.56 (s, 1H, HC=C), 7.96 (d, 2H, H_{2,a}), 7.53-7.68 (m, 3H, H_{3,4,5})

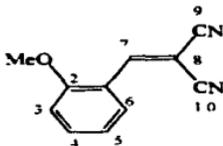
RMN ¹³C (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm: 162 (HC=C), 134.8 (C₄), 131.6 (C₁), 131 (C_{2,a}), 130 (C_{3,s}), 114.4 (d, CN_{para}, ³J_{H-¹³CN = 8.6 Hz), 113.5 (d, CN_{ortho}, ³J_{H-¹³CN = 14.4 Hz), 82 (HC=C)}}

EMIE (70 eV) m/z (% ab. rel.) 154 (M⁺, 100), 127 (75), 100 (11).

FALTA PAGINA

No. 30

***o*-metoxibencilidenmalononitrilo (3):**



P.M. 184 g/mol

p.f.: 72-73 °C. (84-85 °C) ¹²

Rendimiento: 89 %.

Sólido color amarillo.

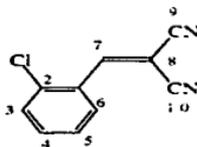
IR (KBr) cm^{-1} : 3046 (HC=C), 2223 (CN), 1579 (C=C).

RMN¹H (300 MHz, CDCl₃) δ ppm: 8.3 (s, 1H, HC=C), 8.19 (dd, 1H, H_a), 7.6 (td, 1H, H_d), 7.08 (td, 1H, H_b), 6.95 (dd, 1H, H_c), 3.94 (s, 3H, OCH₃).

RMN¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ ppm: 159 (C₂), 154.3 (HC=C), 136.3 (C₄), 128.5 (C_a), 121.9 (C₉), 120.1 (C₁), 114 (CN_{trans}), 113 (CN_{cis}), 111.8 (C₃), 81.7 (HC=C), 56.3 (OCH₃).

EMIE (70 eV) m/z (% ab. rel.) 184 (M⁺, 100), 169 (7), 156 (27), 141 (12), 127 (15), 119 (78), 114 (41), 91 (24).

***o*-chlorobenzilidenmalonitrilo (4):**



P.M. 188.5 g/mol

p.f.: 93-94 °C. (95-96 °C)¹²

Rendimiento: 31 %.

Sólido color amarillo.

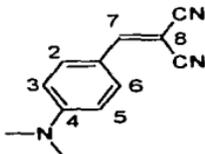
IR (KBr) cm^{-1} : 3050 (HC=C), 2231, (CN), 1586 (C=C).

RMN¹H (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm: 8.28 (s, 1H, HC=C), 8.19 (dd, 1H, H₆), 7.56 (m, 2H, H_{5,4}), 7.45 (m, 1H, H₃).

RMN¹³C (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm: 156 (HC=C), 136.2 (C₁), 135 (C₄), 131 (C₃), 129 (C₆), 128.9 (C₂), 127.8 (C₅), 113.4 (CN_{trans}), 112 (CN_{cis}), 86 (HC=C).

EMIE (70 eV) m/z(% ab.rel.) 188 (M⁺, 60), 161 (15), 153 (100), 137(7), 126 (14), 100 (6), 99 (7).

***p*-(*N,N'*-dimetilamino)bencilidenmalononitrilo (5):**



P.M. 197 g/mol

p.f.: 184-185 °C. (183-184 °C)¹⁹

Rendimiento: 33.9 %

Sólido color anaranjado.

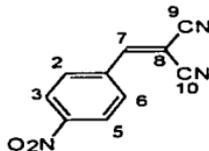
IR (KBr) cm^{-1} : 3117 (HC=C), 2208 (CN); 1568 (C=C).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ ppm: 7.25 (sistema AA'BB', 4H, H_{2,3,5,6}), 7.45 (s, 1H, HC=C), 3.15 (s, 6H, N(CH₃)₂)

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ ppm: 159 (HC=C), 155 (C₄), 134 (C_{2,6}), 120 (C₁), 117 (CN_{trans}), 115.6 (CN_{cis}), 112 (C_{3,5}), 72 (HC=C), 41 N(CH₃)₂

EMIE (70 eV) m/z(% ab. rel.): 197 (M⁺, 100); 167 (85); 139 (11); 113 (6); 99(51).

***p*-nitrobenzilidenmalononitrilo (6)**



P.M. 199 g/mol

p.f.: 157 °C (160.5-162 °C) ¹²

Rendimiento 57 %.

Sólido color café

IR (KBr) cm^{-1} : 3116 ($\text{HC}=\text{C}$), 2232 (CN), 1580 ($\text{C}=\text{C}$).

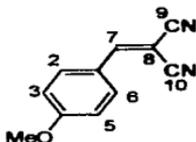
RMN ¹H (300 MHz, DMSO- d_6) δ ppm: 8.7 (s, 1H, $\text{HC}=\text{C}$), 8.4-8.1 (m, 4H, $\text{H}_{2,3,5,6}$)

RMN ¹³C (75 MHz, DMSO- d_6) δ ppm: 159 ($\text{HC}=\text{C}$), 149.6 (C_4), 136.6 (C_1), 131.5 ($\text{C}_{2,6}$),

124.3 ($\text{C}_{3,5}$), 113.5 (CN_{trans}), 112.5 (CN_{cis}), 86 ($\text{HC}=\text{C}$)

EMIE (70 eV) m/z (%ab.rel.) 199 (M^+ , 100), 169 (26), 153 (67), 141 (42), 126 (66).

***p*-metoxibencitidenmalononitrilo (7):**



P.M. 184 g/mol

p.f.: 108-110 °C (113-114 °C) ¹²

Rendimiento: 59 %.

Sólido color amarillo.

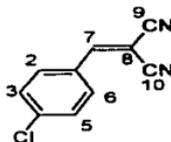
IR (KBr) cm^{-1} : 3126 (HC=C), 2229 (CN), 1583 (C=C)

RMN ¹H (300 MHz, DMSO- d_6) δ ppm: 8.3 (s, 1H, HC=C), 7.55 (sistema AA'BB', 4H, H_{2,3,5,6}), 3.9 (s, 3H, OCH₃).

RMN ¹³C (75 MHz, DMSO- d_6) δ ppm: 164.3 (C₄), 160.5 (HC=C), 134 (C_{2,6}), 124.3 (C₁), 115.8 (C_{3,5}), 115.5 (CN_{trans}), 114.2 (CN_{cis}), 77 (HC=C), 56.1 (OCH₃).

EMIE (70 eV) m/z (% ab.rel.): 184 (M⁺, 100), 156 (57), 141 (32), 127 (23), 119 (72), 114 (28), 91 (24).

***p*-clorobencilidenmalononitrilo (8):**



P.M. 188.5 g/mol

p.f.: 161-162 °C. (160 °C) ¹⁹

Rendimiento: 38 %.

Sólido color beige.

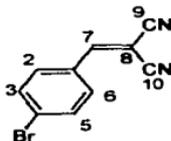
IR (KBr) cm^{-1} : 3033 (HC=C), 2228 (CN), 1584 (C=C).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ ppm: 7.9-7.5 (sistema AA'BB', 4H, H_{2,3,5,6}), 7.75 (s, 1H, HC=C)

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ ppm: 159.5 (HC=C), 142 (C₄), 131.2 (C_{3,5}), 131 (C_{2,6}), 130 (C₁), 117 (CN_{trans}), 116.2 (CN_{cis}), 84 (HC=C)

EMIE (70eV) m/z (% ab. rel.): 188 (M⁺, 100), 161(25), 153 (83), 137 (15), 126 (14), 125 (5), 100 (6).

***p*-bromobenzilidenmalononitrilo (9):**



P.M. 233 g/mol

p.f.: 159-160 °C (163 °C)¹⁹

Rendimiento: 40 %.

Sólido color anaranjado.

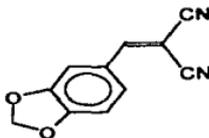
IR (KBr) cm^{-1} : 3106 (HC=C), 2228 (CN); 1584 (C=C).

RMN ¹H (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm: 8.53 (s, 1H, HC=C), 7.85 (sistema AA'BB', 4H, H_{2,3,5,6})

RMN ¹³C (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm: 160.8 (HC=C), 132.9 (C_{3,5}), 132.3 (C_{2,6}), 130.5 (C₁), 128.5 (C₄), 114.2 (CN_{trans}), 113 (CN_{cis}), 82.2 (HC=C)

EMIE (70 eV) *m/z* (%ab.rel.): 232 (M⁺, 87), 205 (10), 179 (8), 153 (100), 126 (32), 99 (8).

Piperonalidénmalononitrilo (10) :



P.M. 198 g/mol

p.f.: 143.5-145 °C

Rendimiento: 88 %.

Sólido color amarillo.

IR (KBr) cm^{-1} : 2225.87 (CN), 1459.3 (C=C), 1289.5 (O-CH₂-O).

RMN ¹H (300 MHz, C₂D₆SO) δ ppm: 8.38 (s, 1H, HC=C), 7.54 (d, 1H, H₂), 7.53 (d, 1H, H₂), 7.2 (dd, 1H, H₆), 6.12 (s, 2H, CH₂).

RMN ¹³C (75 MHz, C₂D₆SO) δ ppm: 159.5 (HC=C), 154 (C₃), 149.8 (C₄), 131 (C₆), 126 (C₁), 115 (CN_{trans}), 113.5 (CN_{cis}), 110 (C₂), 109 (C₅), 103 (CH₂), 82.2 (HC=C).

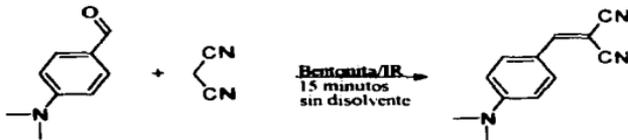
EMIE (eV) m/z (% ab. rel.): 198 (M⁺, 92), 197 (100), 168 (4), 117 (5), 99 (8).

VII. DISCUSION DE RESULTADOS

De acuerdo a los objetivos del presente trabajo de tesis, en los que se planteó realizar reacciones de condensación de Knoevenagel entre malononitrilo y aldehidos aromáticos, promovidas por el TAFF e irradiación infrarroja como fuente energética, en ausencia de disolvente y utilizando un disolvente (xileno, benceno y tetrahidrofurano) con la finalidad de analizar la posible influencia del disolvente, así como el de establecer el efecto de los sustituyentes del benzaldehido bajo las condiciones anteriores, sobre los porcentos de conversión en esta reacción.

El realizar el presente estudio en ausencia y en la presencia de disolventes surgió como una inquietud particular, debido a que la mayoría de las reacciones conocidas se han realizado en disoluciones.

Inicialmente, se realizaron pruebas preliminares donde la concentración de los sustratos se mantuvo fija, se varió la concentración de TAFF y el tiempo de reacción, y en ausencia de disolventes. Para la realización de estas pruebas se eligió a priori sustrato al 4-(N,N'-dimetilamino) benzaldehido para los diferentes eventos, de los cuales se siguió el avance de la reacción mediante cromatografía en capa fina. El evento que mostró los mejores resultados fue aquel donde se utilizaron 3 g de TAFF, 1 g (5.076×10^{-3} moles) de 4-(N,N'-dimetilamino) benzaldehido y un tiempo de irradiación de 15 minutos. Después de la purificación se aisló un sólido naranja, que por los datos espectroscópicos correspondió al 4-(N,N'-dimetilamino) bencilidenmalononitrilo, espectros I-IV.



Una vez que se observó que el TAFF y la irradiación infrarroja son capaces de promover la formación de bencilidenmalononitrilos, en la ausencia de disolventes, **tabla 5**, se procedió de

manera similar a analizar si en presencia de disolvente era posible obtener el mismo resultado. Para realizar estas pruebas se eligieron como disolventes al xileno, benceno y tetrahidrofurano los cuales poseen diferentes puntos de ebullición y a la vez tienen la posibilidad de formar una mezcla azeotrópica para eliminar el agua mediante una trampa de Dean-Stark el subproducto de reacción (H₂O) y de esta manera favorecer el desplazamiento del equilibrio hacia la formación del producto correspondiente. Los resultados mostrados en la **tabla 5**, indican que la mayor formación del 4-(N,N'-dimetilamino)benzilidenmalononitrilo se obtiene utilizando benceno como disolvente. En estos eventos se utilizaron las mismas condiciones de reacción que las utilizadas en ausencia de disolvente para poder comparar, en forma adecuada, las pruebas preliminares. Los rendimientos obtenidos con disolvente fueron sumamente bajos, por lo que, se prolongó el tiempo de irradiación a 40 min. observando un incremento en la formación del producto.

Tabla 5. Efecto del Tamaño Activo FF y el Disolvente en la Condensación de 4-(N,N'-dimetilamino)benzilideno y malononitrilo

TAFF (g)	grupo electrotractor	disolvente(reflujo)	tiempo (min)	producto aislado(%)
3	Y= CN	sin disolvente	15	63
1	Y= CN	xileno (180 °C)	40	23
2				25
3				31
4				28
5				25
1	Y= CN	benceno (80°C)	40	12
2				25
3				34
4				18
5				8
1	Y= CN	THF (66 °C)	40	4
2				22
3				26
4				19
5				6

Las condiciones de reacción en estas dos pruebas difieren exclusivamente en utilizar o no un disolvente, intuyendo la influencia del disolvente sobre la condensación de Knoevenagel. En comparación con la reacción llevada a cabo en presencia de disolvente, el tiempo de reacción es mayor y se observa menor conversión de los sustratos al producto correspondiente. Resulta contrastante que el químico en forma general ha realizado una gran parte de estudios de reacciones en solución, ya sea en fase homogénea o fase heterogénea. En esta última la catálisis heterogénea presenta una serie de ventajas con respecto a la catálisis homogénea como es el incremento en la selectividad, incremento en los rendimientos de reacción y bajo condiciones de reacción suaves. A últimas fechas ha resurgido con mayor fuerza las reacciones en estado sólido, encontrándose una mayor eficiencia que en reacciones realizadas en solución. En muchos casos las reacciones en estado sólido proceden con mayor facilidad y selectividad, atribuyéndose a que los cristales de la molécula orgánica pueden presentar un arreglo cristalino adecuado para favorecer la eficiencia y selectividad de la reacción, pudiendo controlar este arreglo cristalino mediante el uso apropiado de un compuesto huésped. En este caso, y para tratar de dar una explicación lógica de los resultados obtenidos, se puede suponer la existencia de un compuesto huésped que ayuda al arreglo cristalino adecuado de los sustratos, cuando no hay disolvente. Este compuesto huésped puede ser el TAFF.

Lo que se realizó posteriormente en el trabajo fue utilizar diferentes aldehídos aromáticos sustituidos con grupos electrodonadores y electrotractores en posiciones *orto*, *meta* y *para*, con la finalidad de conocer la posible influencia del sustrato en la condensación, bajo las mismas condiciones de reacción utilizadas en las dos pruebas preliminares, es decir, en ausencia de disolvente y en presencia de disolvente. Los resultados correspondientes se muestran en la **tabla 6**.

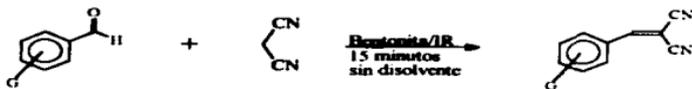


Tabla 6. Productos de Condensación entre Aldehídos Aromáticos y Malononitrilo, con 2 gramos de TASF, en ausencia de disolvente y con benceno como disolvente.

	Compuesto	Sin Disolvente (%), tiempo de reacción (15 min)	Con benceno (%), tiempo de reacción (40 min)
(1)	Bencilidenmalononitrilo	56	35.0
(2)	o-nitrobencilidenmalononitrilo	75	40.0
(3)	o-metoxibencilidenmalononitrilo	89	58.5
(4)	o-clorobencilidenmalononitrilo	89	31.0
(5)	p-N,N-(dimetilamino)bencilidenmalononitrilo	63	34.0
(6)	p-nitrobencilidenmalononitrilo	69	57.0
(7)	p-metoxibencilidenmalononitrilo	85	59.0
(8)	p-clorobencilidenmalononitrilo	78	37.5
(9)	p-bromobencilidenmalononitrilo	49	39.5
(10)	Piperonalidenmalononitrilo	-	20.5

La **tabla 6** resume los resultados obtenidos con los diferentes aldehídos aromáticos y malononitrilo: En la segunda columna de dicha tabla los rendimientos generados de la condensación en ausencia de disolventes en un tiempo de irradiación infrarroja de 15 minutos, en la tercera columna los rendimiento al utilizar benceno como disolvente en un tiempo de irradiación de 40 minutos. Los resultados mostrados en la **tabla 6** confirman la influencia del disolvente sobre la condensación, ya que los rendimientos obtenidos en benceno a un tiempo mayor de reacción son menores en ausencia de éste. Con respecto a la posible influencia del sustituyente sobre la reacción, en ambos casos, es difícil establecer si existe o no un posible efecto electrónico o estérico en la condensación.

Los diferentes productos de reacción una vez purificados, fueron caracterizados por diferentes métodos espectroscópicos (IR, RMN y EM) y por sus puntos de fusión.

Los sustratos muestran en el infrarrojo una banda característica del doble enlace C=O en $1690-1710\text{ cm}^{-1}$. Así, todos los productos muestra en el espectro de infrarrojo la ausencia de esta banda, observándose en su lugar tres bandas características, en forma general, una en $\approx 2223-2239\text{ cm}^{-1}$ que es asignada inequívocamente al grupo ciano (CN), otra banda en $\approx 3101-3114\text{ cm}^{-1}$ atribuida al hidrógeno vinílico (H-C=C) y la tercera banda entre $\approx 1562-1597\text{ cm}^{-1}$ que corresponde al doble enlace carbono-carbono (C=C), (espectros IV-VI). Estos datos espectroscópicos de IR confirman la formación del doble enlace carbono-carbono correspondiente a los productos de la condensación de Knoevenagel, en este caso los bencilidenmalononitrilos

Para el caso particular del *p*-nitrobenzididmalononitrilo (6), espectro IV, se observan las siguientes bandas: en 316.5 cm^{-1} asignada al hidrógeno vinílico (H-C=C), en 2225 cm^{-1} correspondiente al triple enlace carbono-nitrógeno del grupo CN, esta señal confirma que efectivamente se realizó la condensación entre el *p*-nitrobenzaldehído y el malononitrilo ya que sólo el grupo ciano aparece en esta región del infrarrojo, y en 1604 cm^{-1} una banda asignada al doble enlace (C=C).

Así en la tabla 7 se resumen las bandas más importantes observadas mediante la espectrofotometría del infrarrojo, para cada uno de los benzididmalononitros.

Tabla 7. Bandas principales de los benzididmalononitros de los espectros de IR

	COMPUESTO	H-C=C (cm^{-1})	C≡N (cm^{-1})	C=C (cm^{-1})
(1)	Benzididmalononitrilo	3116	2232	1604
(2)	<i>o</i> -nitrobenzididmalononitrilo	3049	2239	1561
(3)	<i>o</i> -metoxibenzididmalononitrilo	3064	2223	1576
(4)	<i>o</i> -clorobenzididmalononitrilo	3167	2231	1566
(5)	<i>p</i> , <i>N</i> , <i>N'</i> -dimetilamino)benzididmalononitrilo	3101	2225	1573
(6)	<i>p</i> -nitrobenzididmalononitrilo	3116	2232	1604
(7)	<i>p</i> -metoxibenzididmalononitrilo	3116	2232	1604
(8)	<i>p</i> -clorobenzididmalononitrilo	3116	2231	1560
(9)	<i>p</i> -bromobenzididmalononitrilo	3106	2226	1564
(10)	Piperonalididmalononitrilo	3117	2232	1560

Por otro lado, los espectros de resonancia magnética nuclear de protón de los benzididmalononitros muestran las señales características a la sustitución de cada uno de los anillos aromáticos, que en forma general se observan entre $-8.4-7.20 \text{ ppm}$, además de una señal simple que integra para un protón correspondiente al hidrógeno vinílico de cada producto en $-9.0-7.8 \text{ ppm}$, (espectros VII-XI). El desplazamiento químico de la señales de los protones de los anillos aromáticos y del protón vinílico es afectado por la posición y el tipo de sustituyente en el benzididmalononitrilo correspondiente. En aquellos donde el sustituyente es un grupo electroattractor, estos protones se desplazan a campo bajo, mientras que si el grupo es electrodonador, los protones se observan desplazados a campo alto.

Así, para el caso del *o*-metoxibenzididmalononitrilo 3, compuesto que contiene un grupo electrodonador, se observan: una señal simple que integra para un protón correspondiente al enlace H-C=C en 8.3 ppm , en 8.18 ppm un doble de doble que integra para

un protón, el cual se asignó al hidrógeno en posición seis; en 7.6 ppm, se observa un triple de doble, que integra para un protón, asignado al hidrógeno en posición cuatro; entre 7.0-7.1 ppm, se observa una señal múltiple que integra para dos protones correspondientes a los hidrógenos cinco y tres; en 3.9 ppm, aparece una señal simple que integra para tres protones, característico de metilos base de oxígeno, correspondientes al metoxilo en posición dos, espectro VII.

El espectro de resonancia magnética nuclear de protón del o-nitrobenzididemalononitrilo (3) encontramos las siguientes señales: en 9.0 ppm una señal simple a que integra para un protón asignada al hidrógeno vinílico $\text{H}-\text{C}=\text{C}$; en 8.35 ppm, un doble de doble que integra para un protón asignable para el hidrógeno en posición tres; de 8.05 a 7.85 ppm, una señal múltiple que integra para los tres hidrógenos en posición cuatro, cinco y seis. espectro VIII.

De acuerdo a la asignación propuesta para los compuestos 2 y 3, se confirma que los desplazamientos químicos de los protones de los benzididemalononitros son afectados por el grupo sustituyente en el anillo aromático, tal como se puede observar en los espectros VII-XI.

Esto lo podemos confirmar en todos los compuestos obtenidos; así en la tabla 8 se muestran los desplazamientos químicos para los compuestos 5, 6 y 1. espectros XII-XIV, los que contienen como sustituyente en posición cuatro al grupo N,N'-(dimetilamino), al grupo nitro y un átomo de hidrógeno, respectivamente. Al comparar desplazamiento del hidrógeno vinílico de 5 y 6 con el mostrado por el compuesto 1, vemos claramente que cuando se tienen sustituyentes electroattractores, el efecto de desprotección es evidente; por el contrario, cuando se tienen grupos electrodonadores, éstos van a tener un efecto de protección.

Tabla 8. desplazamiento químico (δ ppm) de los compuestos 5 y 6

	Compuesto	$\text{H}-\text{C}=\text{C}$	Aromáticos H_2, H_4	Aromáticos H_3, H_5
(5)	p-N,N'-dimetilamino)benzididemalononitrilo	7.45	7.80	8.70
	Diferencia con respecto a 1	1.11	0.16	-
(6)	p-nitrobenzididemalononitrilo	8.70	8.40	8.11
	Diferencia con respecto a 1	0.14	0.8-0.7	-
(1)	benzididemalononitrilo	8.56	7.6-7.7	7.95

En los espectros de resonancia magnética nuclear de ^{13}C , espectros XV-XI en forma similar a lo observado para los espectros de protón, éstos muestran un desplazamiento de los carbonos aromáticos y vinílicos a campo más alto cuando se tiene grupos electrodonadores, mientras que, cuando se tienen grupos electroattractores el desplazamiento de los mismos carbonos se observa a campo más bajo, con respecto a 1. Así por ejemplo, para el *p*-metoxibencilidenmalononitrilo **7** se observan nueve señales, en un experimento de ^{13}C desacoplado, espectro X, correspondientes a los carbonos no equivalentes que presenta la molécula. Para la asignación inequívoca de cada carbono se apoyó en otro experimento el APT (Attachment ProtonTest), espectro XII, el que ayuda a diferenciar los carbonos de acuerdo al número de hidrógenos enlazados a los diferentes carbonos. El compuesto **7** contiene cinco carbonos cuaternarios las asignaciones y desplazamientos químicos para ellos son las siguientes: la señal que aparece en 164 ppm se asignó al carbono *ipso* en posición cuatro (C-OMe), la señal en 125 ppm se atribuyó al carbono *ipso* en posición uno (C₁), las señales que aparecen en 116 y 114 ppm se asignaron a los carbonos de los grupos ciano, desplazado a campo alto se observa una señal en 78 ppm atribuida al carbono cuaternario de tipo vinílico enlazado a los dos grupos ciano, mientras que en el mismo espectro en la parte inferior aparecen las señales para los carbonos enlazados a un protón y a tres protones. El *p*-metoxibencilidenmalononitrilo al presentar seis carbonos con esta constitución, dos pares de ellos equivalentes entre sí, muestra en su espectro de APT cuatro señales, a campo bajo en 161 ppm una señal asignada al carbono vinílico en la posición siete (H-C=C); en 134 ppm, una señal intensa que presenta dos carbonos magnéticamente equivalentes entre sí asignada a los que se encuentran en posición adyacente al grupo metoxilo; en 116 ppm, otra señal intensa correspondiente a los carbonos en posición tres y cinco del anillo aromático; y finalmente, en el espectro XII se observa a campo alto una señal característica de los carbonos base de oxígeno (O-Me).

Por otro lado, los espectros de masas de los productos obtenidos muestran un patrón de fragmentación común, ya que además del ión molecular correspondiente al peso molecular esperado, se observan a partir de éste en forma general, fragmentos en donde se pierde el grupo sustituyente y dos pérdidas sucesivas de 27 en unidades *m/z* atribuidas a dos moléculas de HCN, espectros XIII-XVI. Por ejemplo, para el *p*-nitrobencilidenmalononitrilo **6**, espectro XIII, muestra un ión molecular 199 *m/z* (100, P.B.) y, a partir del mismo, la pérdida de 46 unidades *m/z*, correspondiente al grupo nitró, observándose un fragmento de unidades *m/z* 153 (65), a partir del cual se observa otro fragmento de *m/z* 126 (62), debido a la pérdida de

HCN y, posteriormente una segunda pérdida de HCN mostrando el fragmento de m/z 99 (15). No todos los compuestos presentan el mismo patrón de fragmentación, como es el caso del *o*-metoxibencilidenmalononitrilo **3** en el cual las primeras fragmentaciones corresponden inicialmente a la pérdida de dos moléculas de HCN y posteriormente la pérdida del grupo sustituyente, **espectro XXIII**.

Sin embargo, las generalidades de los datos espectroscópicos de RMN ^1H y ^{13}C . Infrarrojo y espectrometría de masas que se discutieron, no nos ayudan a la asignación de todos los átomos de carbonos y protones de los compuestos obtenidos, principalmente la asignación de los grupos ciano en posición *cis* o *trans* al anillo aromático. Esta última se resolvió gracias al experimento GATED (Gate = puerta, compuerta) de RMN ^{13}C , el cual permite a través de la multiplicidad y del valor de las constantes de acoplamiento a uno, dos y tres enlaces C-H, asignar inequívocamente cada átomo de carbono, de acuerdo al valor de las constantes de acoplamiento, que muestran el siguiente orden de magnitud en Hertz $^1J_{\text{H,C}} > ^3J_{\text{H,C}} > ^2J_{\text{H,C}}$.

Así, mientras que el espectro de RMN ^{13}C del bencilidenmalononitrilo **1**, **espectro XVI**, muestra en 114.1 y 113.1 ppm dos señales de carbonos cuaternarios que fueron asignados precisamente a los carbonos del grupo ciano, sin embargo, no podemos distinguir cual es el que corresponde al ciano *cis* y cual al ciano *trans*, respecto al anillo aromático. El experimento GATED para el compuesto **1**, **espectro XVII**, nos permite distinguir a estos carbonos. Ambos grupos ciano tienen acoplamiento a tres enlaces C-H; sin embargo, el átomo de carbono *trans* al átomo de hidrógeno vinílico presenta una constante de acoplamiento mayor con respecto a la constante *cis*. El valor de la constante de acoplamiento para el carbono que aparece en 114.1 ppm es de $^3J_{\text{H,CN}} = 8.6$ Hz, mientras que, la del carbono que se aparece en 113.1 ppm es de $^3J_{\text{H,CN}} = 14.4$ Hz. De acuerdo con lo anterior, el grupo ciano *trans* al anillo aromático corresponde al que muestra un desplazamiento químico en 114.1 ppm, mientras que la señal que se observa en 113.1 ppm corresponde al carbono del grupo ciano *cis* al anillo aromático, **Figura 3**.

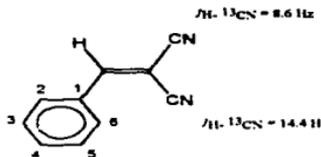


Figura 3

De manera similar, para el *o*-metoxibencilideno malononitrilo **3** este resulto difícil asignar las señales para cada uno de los protones y carbonos, **espectro VIII** muestra además de la señal simple del protón vinílico, cuatro conjuntos de señales: dos dobles y dos tripletes de doble todos ellos, que integran cada uno para un sólo hidrógeno, evidentemente que una de las señales dobles debe estar acoplada a un triplete y para saber quienes están acoplados entre sí, se realizaron irradiaciones de cada uno de ellos, resultando lo siguiente: la señal doble que se observa en 8.2 ppm está acoplada con el triplete que se observa en 7.08 ppm y fueron asignadas a los protones en posición seis y cinco, respectivamente, mientras que la señal doble que aparece en 8.95 ppm resulta que está acoplada en 7.6 ppm, siendo asignadas a los protones en posición dos y cuatro, respectivamente, (**espectros XXV y XXVI**). Para el caso de la asignación inequívoca de los carbonos del compuesto **3** se realizó un experimento de correlación heteronuclear (NETCOSY), mostrando que existe una correlación entre los siguientes protones y carbonos: la señal doble observada en 8.2 ppm y el carbono que aparece en 129.5 ppm (C_6), el protón que aparece en 7.6 ppm y el carbono que se encuentra en 137.5 ppm (C_4), el protón que se muestra como una señal triplete en 7.08 ppm con el carbono observado en 121 ppm (C_5) y la señal doble que corresponde al hidrógeno en posición tres se correlaciona con el carbono que aparece en 112 ppm (C_3). Los carbonos que no muestran una correlación heteronuclear con protones son los que se observan en 160 ppm (C_2), 121 ppm (C_1), 114.1 ppm (CN_{mal}), 113.1 ppm (CN_{ob}), 82 ppm (C_8) y 57 ppm (OMe), **espectro XXVII**.

Análogamente cuando se manifestó alguna duda para la asignación de un protón o carbono en los productos, se realizaron los experimentos correspondientes.

VIII. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos en el presente trabajo de tesis, se indican las siguientes conclusiones:

1.- El método de condensación de Knoevenagel por irradiación infrarroja en ausencia de disolventes es mejor para este tipo de reacciones, además de que es un método eficaz al reducir considerablemente los tiempos de reacción.

2.- En las reacciones realizadas en presencia de disolvente, se presenta una influencia en los porcentajes de conversión de acuerdo a lo observado.

3.- En este estudio no se observó una influencia marcada del carácter de lo los sustituyentes (electrodonador o electrotractor) en los porcentajes de conversión, ni tampoco por la posición de los mismos en el anillo.

4.- Una vez más, se confirma la utilidad de la arcilla bentonítica como un excelente catalizador, que además de tener un bajo costo es capaz de inducir la condensación de Knoevenagel sin la utilización de una base, sin requerir de la presencia de un disolvente.

5.- Por otro lado, encontramos que la radiación infrarroja es una fuente energética alternativa para promover estas reacciones de condensación, favoreciendo otro tipo de transformaciones.

6.- De manera general, recomendamos el empleo de bentonita, ya que ésta sustituye otros reactivos que requieren una manipulación más cuidadosa, que pueden ser muy tóxicos, por ejemplo piridina,⁴¹ piperidina, xonotita/t-butóxido,²⁸ o de mayor costo como, tetracloruro de titanio/piridina, y montmorillonita/sililpropiletendiamina entre otros.

REFERENCIAS

1. a) Laszlo, P. *Preparative Chemistry Using Supported Reagents*, Academic Press. New York, 1987; b) Cornelis, A. Laszlo, P. *Synlett*, 1994, 155.
2. McKillop, A.; Young, D. *Synthesis*, 1979, 401.
3. Villemin, D.; Labiad, B. *Chemistry and Industry*, 1989, 607.
4. a) Delgado, F.; Tamariz, J.; Zepeda, G.; Landa, M.; Miranda, R. *Synth. Comm.*, 1995, 25, 5, 753; (b) Delgado, F.; Alvarez, C.; García, O.; Penieres, G. *Synth. Commun.* 1991 21, 21, 2137; c) Delgado, F.; Alvarez, C.; Alvarado, J.; Cano, A.C.; Rudler, H.; García, O. *Synth. Commun.* 1992, 22, 2123.
5. a) Droguett, S. E. *Elementos de Catálisis Heterogénea*. Washington, D.C. Secretaría General de la O.E.A. 1983, 26, 35; b) García, L. *Programa Universitario de Energía*, ponencia, UNAM, 6 de marzo de 1984; c) ver ref.38.
6. Cairns-Smith, A.G.; Haman, H. *Clay Mineral and the Origin of the life*, Cambridge. Cambridge University Press, 1986.
7. McBride, T.J. *Clays Miner.*, 1977, 25, 6.
8. Wütrve, A. *Química Orgánica*, México. Harta, 1979. 895.
9. King, A. *Bull. Soc. Chim. France*, 1872, 2, 17, 436; *Ber.*, 1872, 5, 326.
10. Kane, R. *Ann. Physik Chem.*, 1838, 2, 44, 475; Kane, R. *J. Prackt Chem.*, 1938, 15, 129.
11. Schmidt, J. G. *Ber.*, 1990, 13, 2342; 1991, 14, 1459.
12. a) Claisen, L.; Aclaparde, *Ber.*, 1881, 14, 349; b) Claisen, L. *Ber.* 1887, 20, 675; c) Claisen, L. *Ann.* 1899, 306, 322.
13. a) Hauser, C. R.; Hudson, B. E. Jr. *Org. Reactions*, 1942, 1, 266; b) Hauser, C. R.; Swamer, F.W.; Adams, J. T. *Organic Reactions*, 1954, 8, 59.
14. Johnson, J.R. *Org. Reactions*, 1942, 1, 210.
15. Jones, G. *Org. Reactions*, 1967, 15, 204.
16. Linstead, R.P.; Noble, E. G.; Boorman, E. J. *J. Chem. Soc.*, 1933, 559.
17. Bachman, W. E. *J. Org. Chem.*, 1938, 3, 444.
18. Marvel, C. S.; King, W. O. *Org. Synth. Collect.*, 1941, 1, 252.
19. Johnson, W. S.; Daub, G. H. *Org. React.*, 1951, 6, 1.
20. Cope, A. C.; Hofman, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1941, 63, 34569.
21. Reimer, M. *J. Am. Chem. Soc.* 1924, 46, 705.

22. Carey, F. *Advanced Organic Chemistry*, 3^o Ed. New York. Plenum Pres, 1990, 72, 43.
23. Cope, A.; Hofmann, C. J. *Am. Soc.*, 1941, 63, 3459.
24. Reimer, M. J. *Am. Chem. Soc.*, 1924, 46, 705.
25. Knoevenagel, L. *Ber.*, 1898, 31, 2585.
26. Ender, D.; Demir, S.; Redenbach, B. *Chem. Ber.*, 1987, 120, 1731.
27. a) Pratt, E.F.; Werble, E. *J. Chem. Soc.*, 1950, 72, 4638. ; b) Cope, A. A. J. *Am. Chem. Soc.*, 1937, 59, 2327.
28. Chalais, S.; Lazzio, P.; Mathy, A. *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 4453.
29. Subba, Y.V.; Choundary, S.M. *Synth. Commun.*, 1991, 21, 1163.
30. a) Lehnert, W. *Tetrahedron Lett.*, 1973, 29, 835. ; b) Lehnert, W. *Tetrahedron Lett.*, 1970, 54, 1753.
31. Zabicky, J. *J. Chem. Soc.*, 1961, 4, 683.
32. Patai, S.; Zabicky J., *J. Chem. Soc.*, 1960, 4, 2030.
33. Prajapati, D. ; Lekhok K.C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1996, 959.
34. Doherty, A.M.; Keiser, J.A. *Am Reports in Med. Chem.*, 1993, 28, 89.
35. Murota, S.; Tomioka, H.; Ozawa, S.; Suzuki, T.; *Leucotrienes and Prostanoids in Health and Disease*, Zor, U. Kargel, 1989, 56.
36. Mills, G.A.; Holmes, J.; Comelius, E.B. *J. Colloid Chem.*, 1950, 54, 1170.
37. Lener, L.J.; Guillani, G.; Carminati, P.; Mosca, M.C.; *Nature*, 1975, 256, 130.
38. Gómes, S.A.; Aguilar, J.; Bosch, P. *Rev. Soc. Quím. Méx.* 1992, Vol. 38 No. 2
39. Langmuir, L. *Phys. Rev.* 1915, 6, 79.
40. Gutierrez, E.; Loupy, A. *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 945.
41. Aldrich, *Catalog Handbook of fine Chemicals*, Aldrich Chem. Co. Inc., Milwaukee 1996, 1187.
42. Demour, A.; Salvetat, D. *Ann. Chim. Phys Ser.*, 1847, 3, 21, 376.
43. ver referencia (48).
44. Kerr, P. F. *Am. Mineralogist*, 1932, 17, 192.
45. Ross, C.S.; Hendricks, S.B. "*Minerals of the Monmorillonite Group*", *Geol Surv. profess paper* 206B, N.Y., 1945, p. 27-79.
46. Brown, G. *Clay Miners Bull.*, 1955, 2, 13: 294.
47. Weaver, C. E. *Am. Mineralogist*, 1953, 38, 698.

48. Grim, R. E. *Clay Mineralogy*, 2da. Ed., U.S.A., McGraw-Hill, 1968.
49. Skoog A. D., West M. D., *Análisis instrumental*, Interamericana, México, 1975, 133.
50. Herzberg, G.; *Infrared and Raman Spectra of polyatomic molecules*, New Jersey, 1945, pag. 79.
51. Potts W. J., *Chemical Infrared Spectroscopy*, Vol. I (Techniques Wiley), New York, 1963 pag. 25.
52. Moix, D. B.; Scherer, F.; Kneub, K. *Infrared physics laboratory (interaction of laser radiation)*. 1995.
53. Bohren, A.; Sigrist, M.W. *Infrared Physics laboratory (air pollution monitoring)*. 1995.

APENDICE DE SIGLAS

APT: Attachment Proton Test (prueba de protón enlazado)

ASTM: Association Standard Techniques and Methods

c: Velocidad de la luz.

EMIE: Espectro de Masas por Impacto Electrónico

E: Energía

GATED: Puenteado (experimento resultante del efecto nuclear overhauser NOE)

HETCOR: Heteronuclear Correlation (Correlación Heteronuclear)

IR: Infrarrojo

ppm: partes por millón (desplazamiento químico).

R: alquilo, arilo o hidrógeno

RMN¹³C: Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13

RMN¹H: Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno 1

SF: Single Frequency (irradiación en una sola frecuencia)

TAFF: Tonsil Actical FF

TEA: Trietanolamina; (OHCH₂CH₂)₃N

UV: Ultravioleta

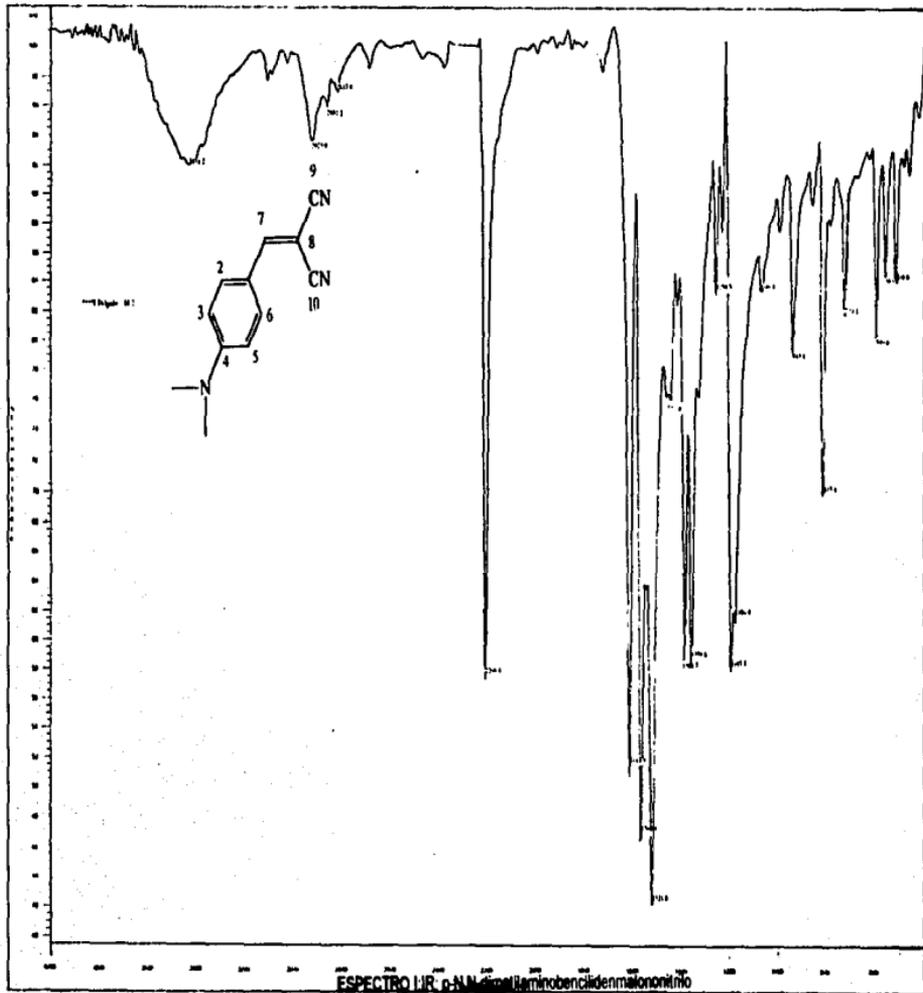
V: Volts

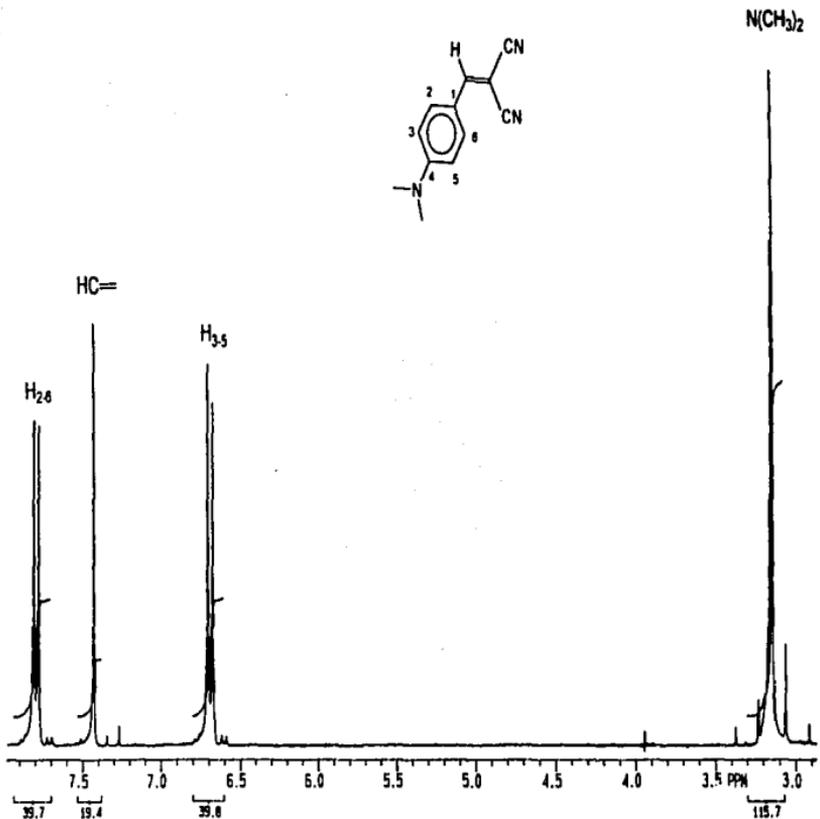
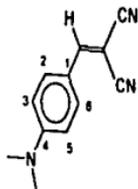
W: Watts

XYZ: Espacio de tres dimensiones

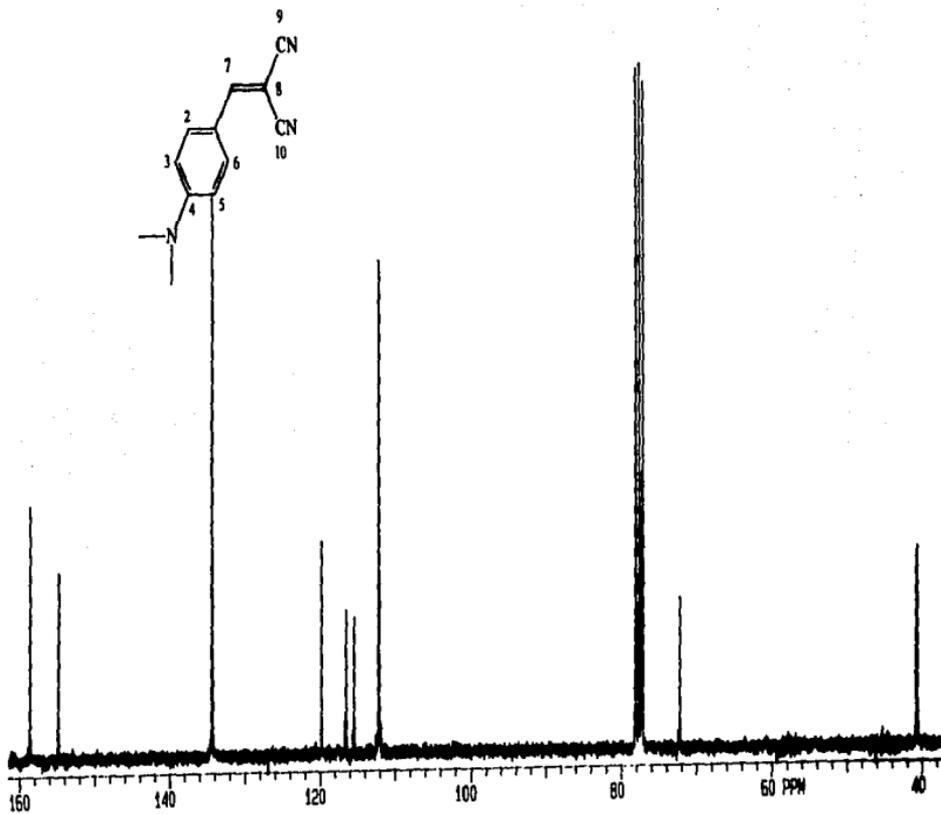
Y: grupo electroattractor como CO₂, CONHR, CN, NO₂, SO₂CH₂

Apéndice





ESPECTRO II; H, p-N,N-dimetil aminobenzilidenmalonitrilo



ESPECTRO III, ¹³C: p-N,N-dimetilaminobencilidenmalonitrilo

Mass spectrum:

Date : M12

Date : 28-Jun-95 14:01

Sample :

Note : De-Francisco-D-F-505

Inlet : Direct

Ion Mode : E1+

Spectrum Type : Regular [M-Linear]

RT : 0.65 min Scan# : (13,15)

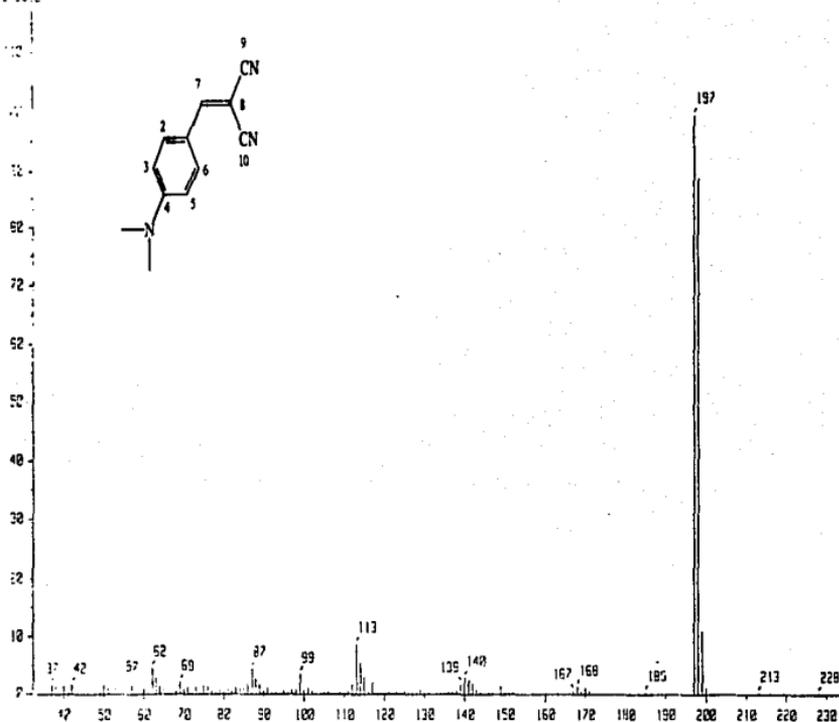
Temp : 41.9 deg.C

SP : m/z 197.0000 Int. : 1151.43

Output m/z range : 33.0000 to 233.4990

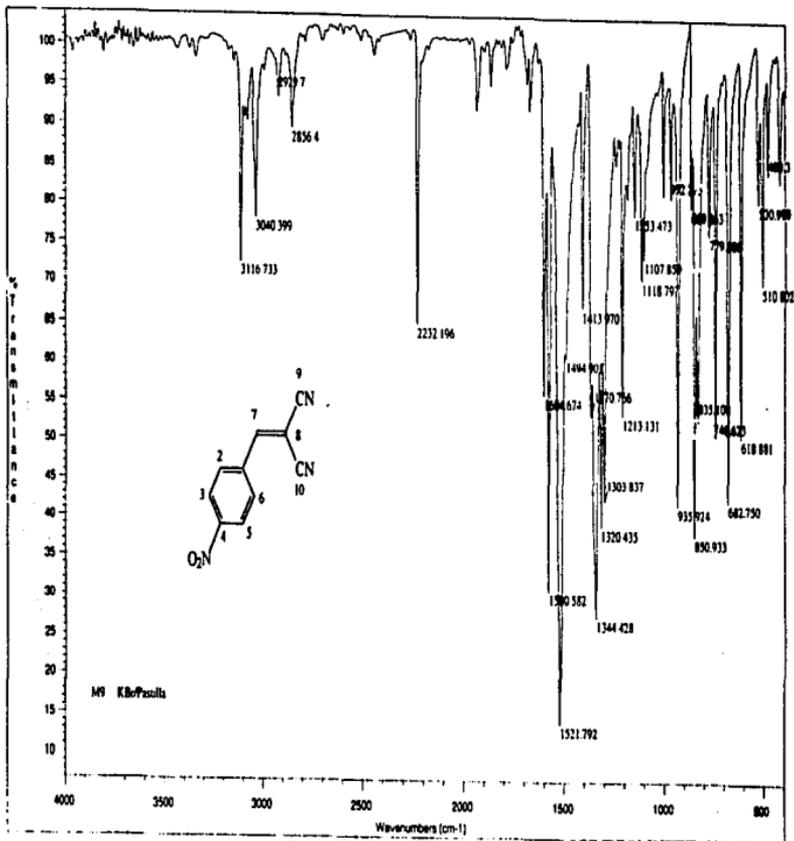
Cut Level : 0.00 %

14272812

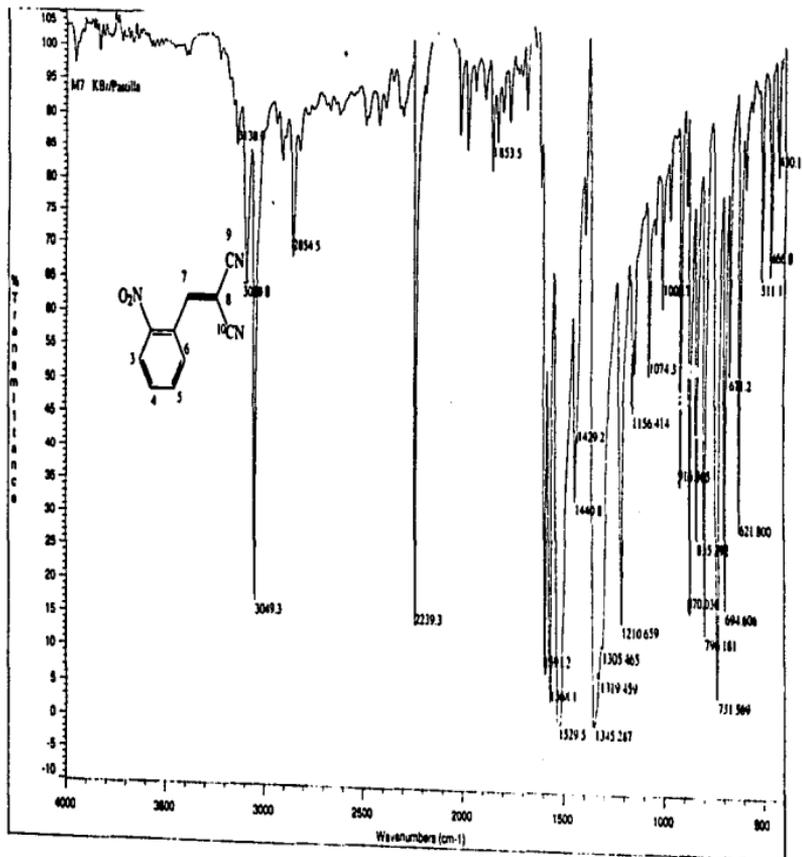


ESPECTRO IV/EMIE: p-N,N-dimetilaminobenzilidenmalononitrilo

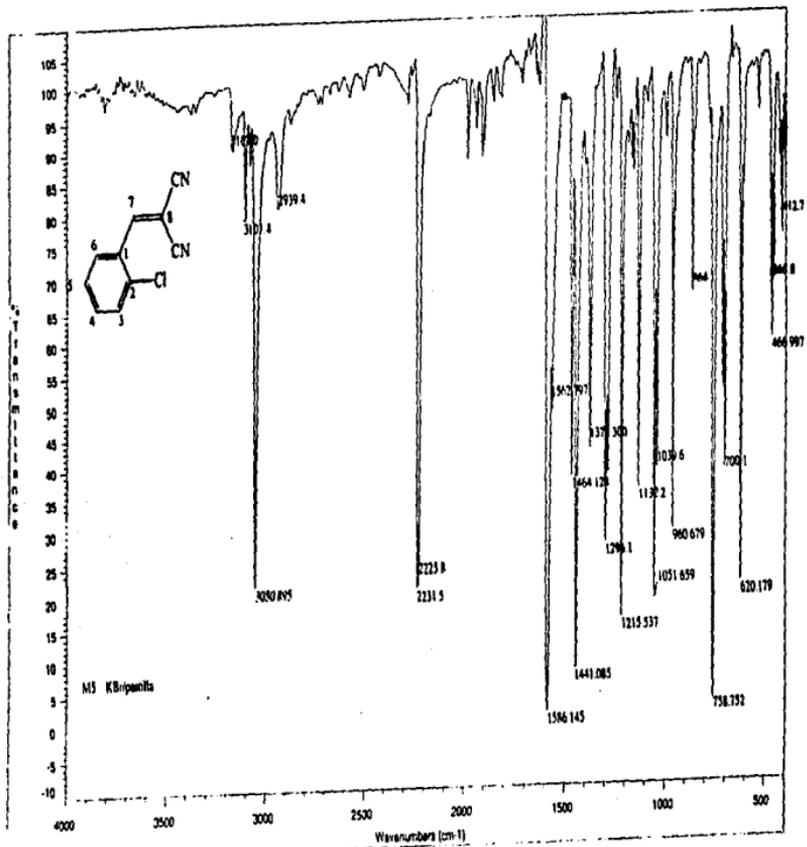
m/z



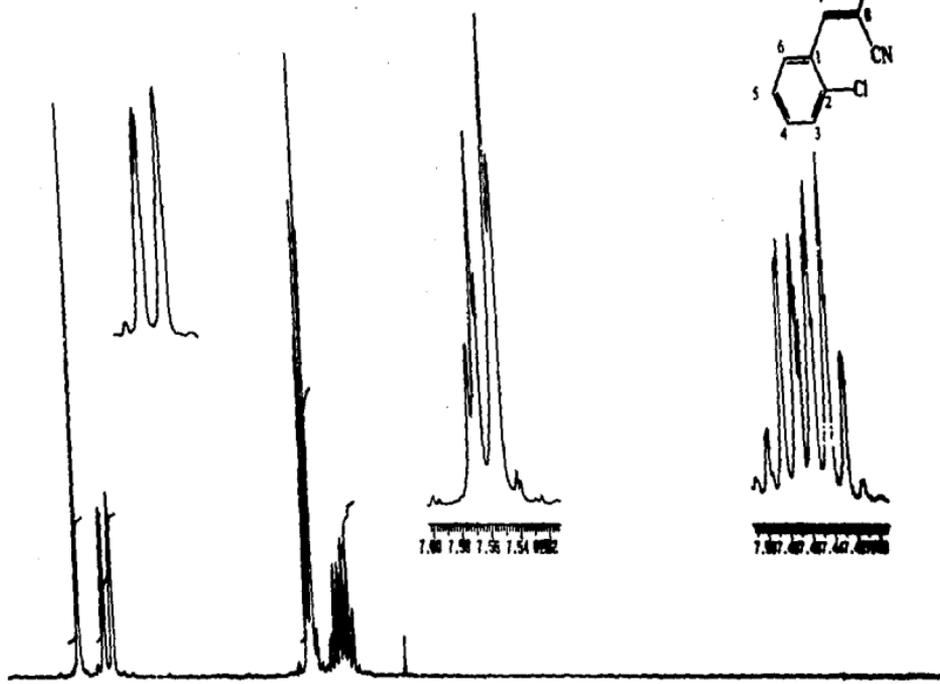
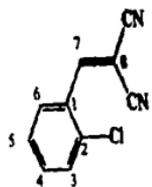
ESPECTRO V.I.R. p-nitrobenzidene malonitrilo



ESPECTRO VI, IR: o-nitrobenzidene malononitrilo



ESPECTRO IR (KBr) o-clorobencilidene malonitrilo



ESPECTRO X; ¹H o-clorobencilidemaiononitrilo

[Mass Spectrum]

Date : 95

Date : 20-Jun-95 13:34

Sample :

Note : Or-Francisco-D-RX505

Inlet : Direct

Ion Mode : EI+

Spectrum Type : Regular (MF-Linear)

RT : 0.25 min

Scan# : (5,8)

Temp : 29.2 deg.C

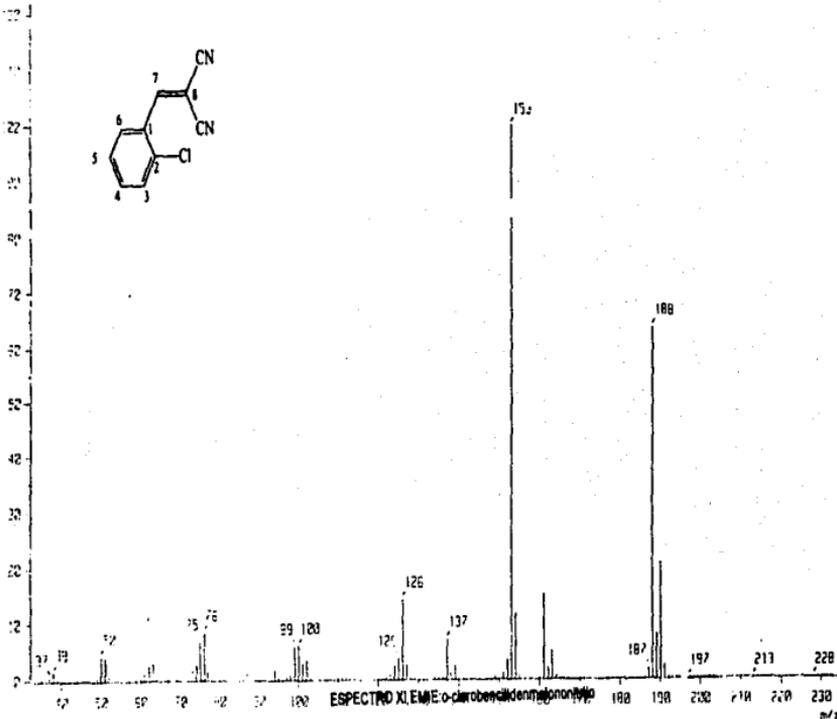
EF : m/z 153.2202

Int. : 497.73

Output m/z range : 33.2882 to 234.4442

Cut Level : 0.00 %

6594321



m/z

[Mass Spectrum]

Data : MIB

Date : 20-Jun-95 13:55

Sample : *

Note : Di-Francia-u-AR505

Inlet : Direct

Ion Mode : E1+

Spectrum Type : Regular (MF-Linear)

RT : 0.48 min

Scan# : 10,111

Temp : 40.5 deg.C

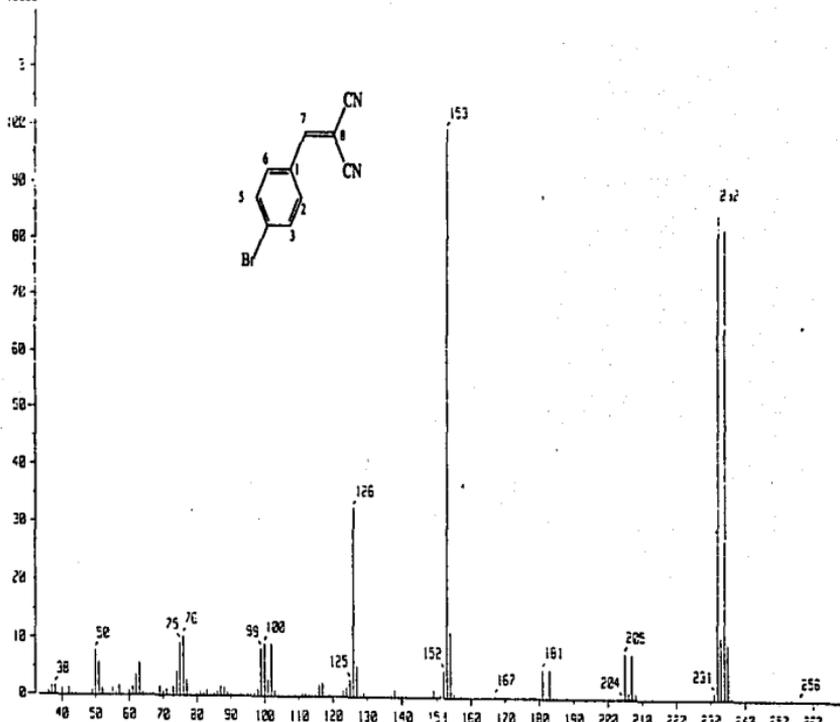
BF : m/z 153.0000

Int. : 593.99

Output m/z range : 33.0000 to 268.4910

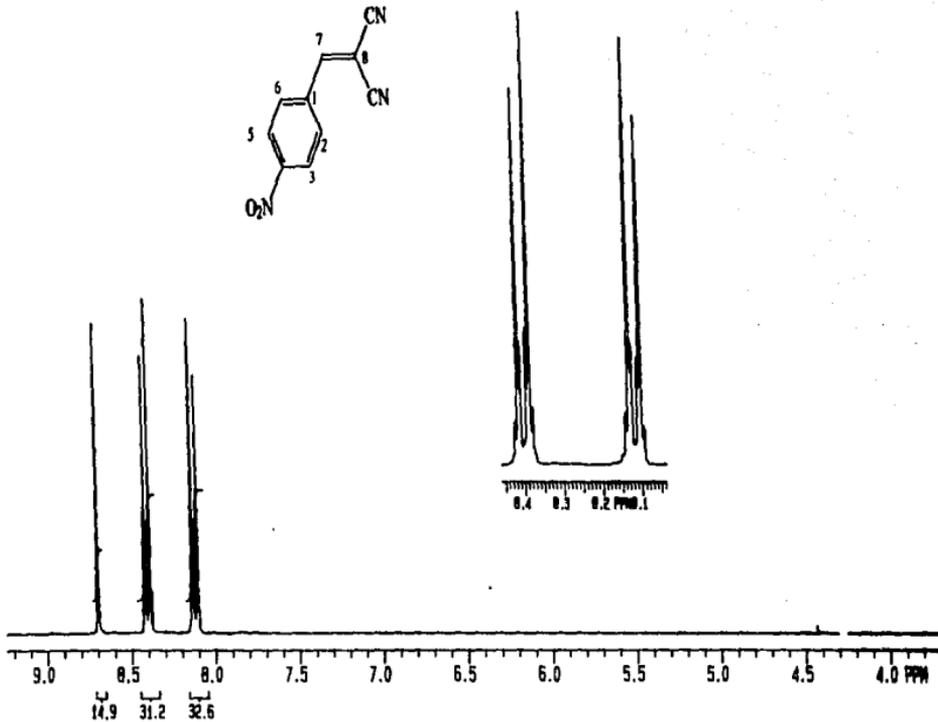
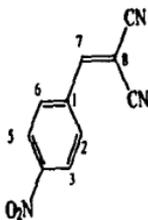
Cut Level : 0.00 %

#713852

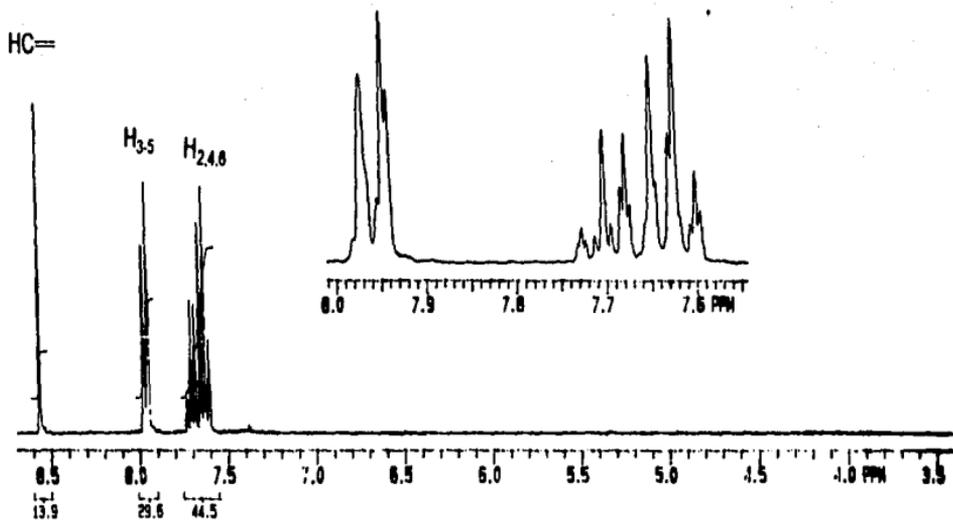
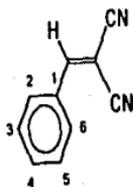


ESPECTRO XXIII; EMIE: p-bromobenzilidene malonitrilo

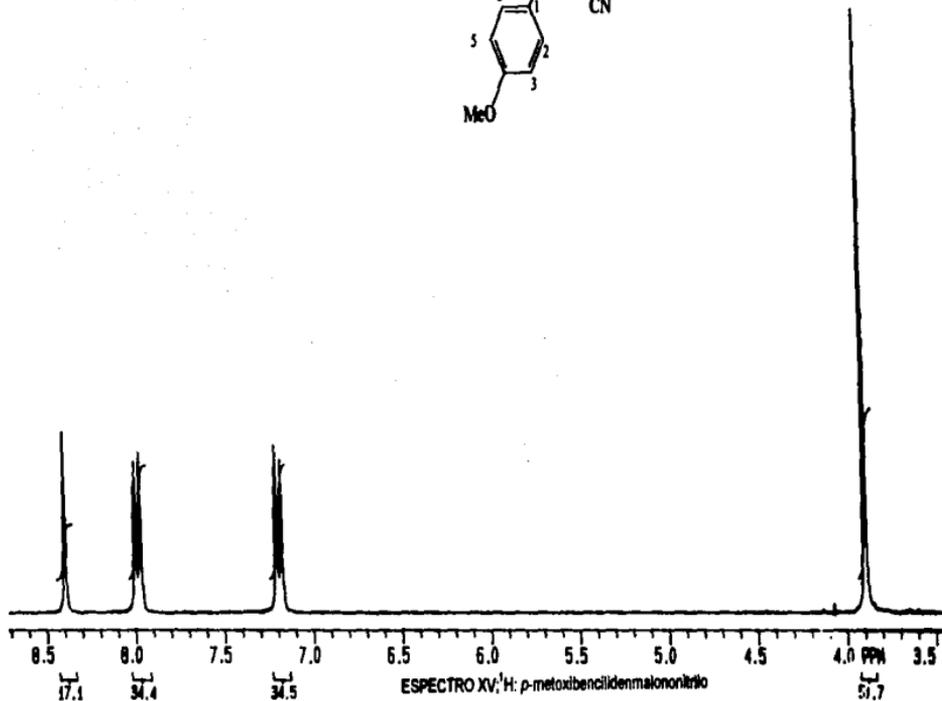
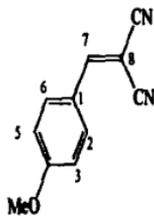
m/z

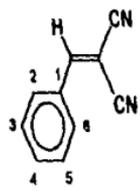
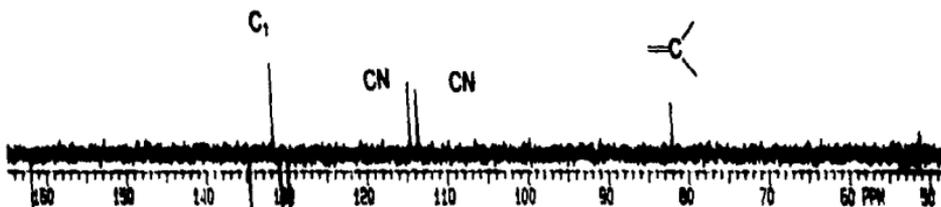


ESPECTRO XIII: ¹H: p-nitrobenzylidenemalonitrilo

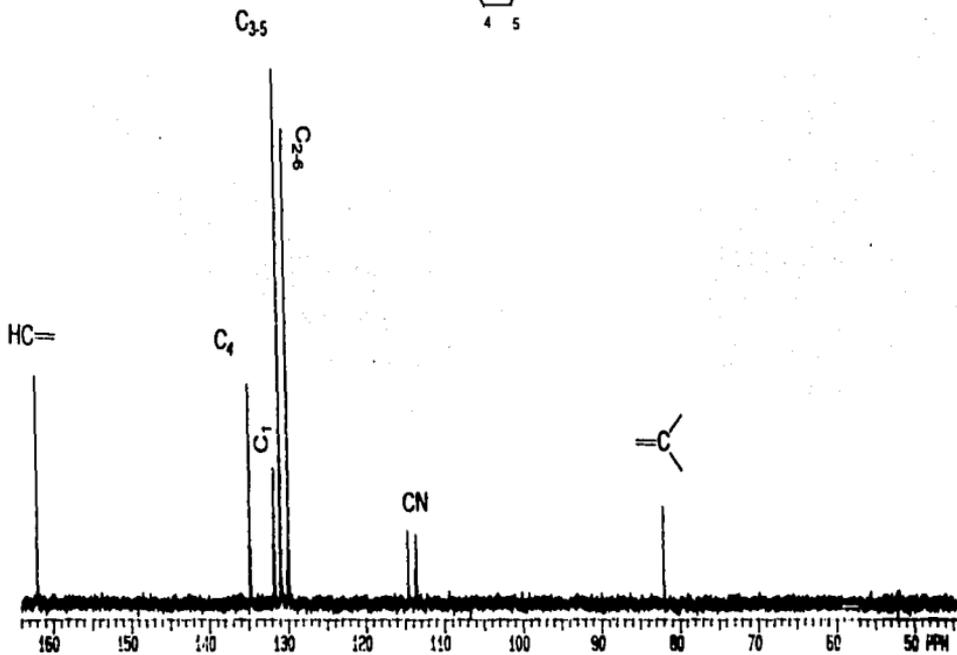
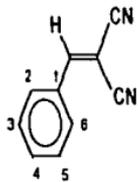


ESPECTRO XIV: ^1H benzilidenmalonitrilo

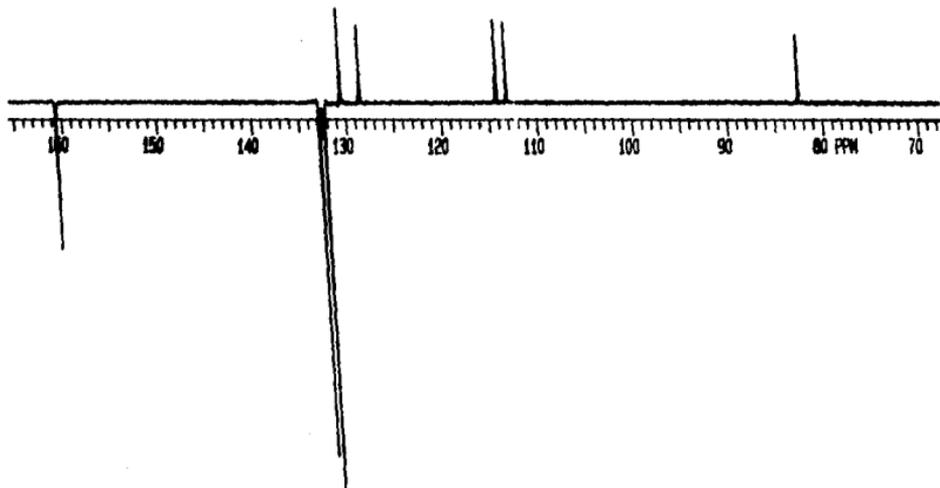
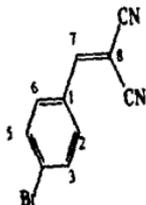




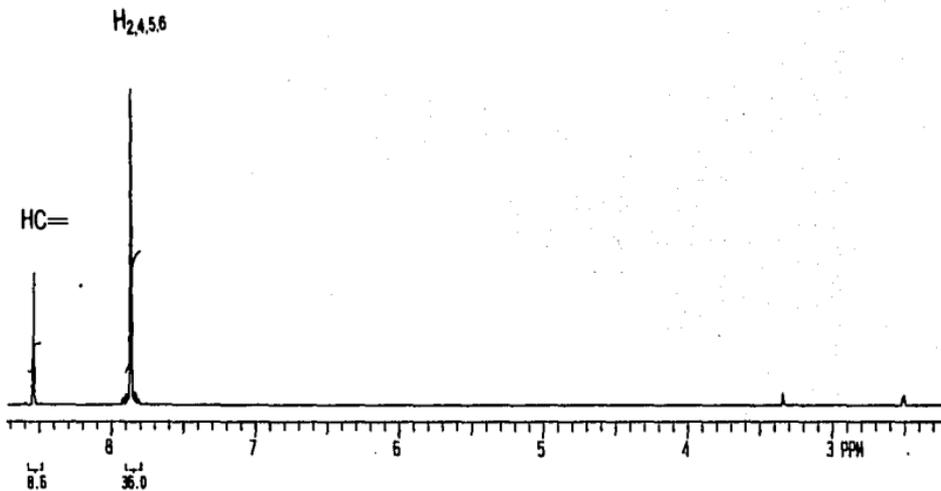
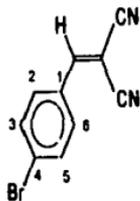
ESPECTRO XVI: ¹³C-APT:benzidenmalononitrilo



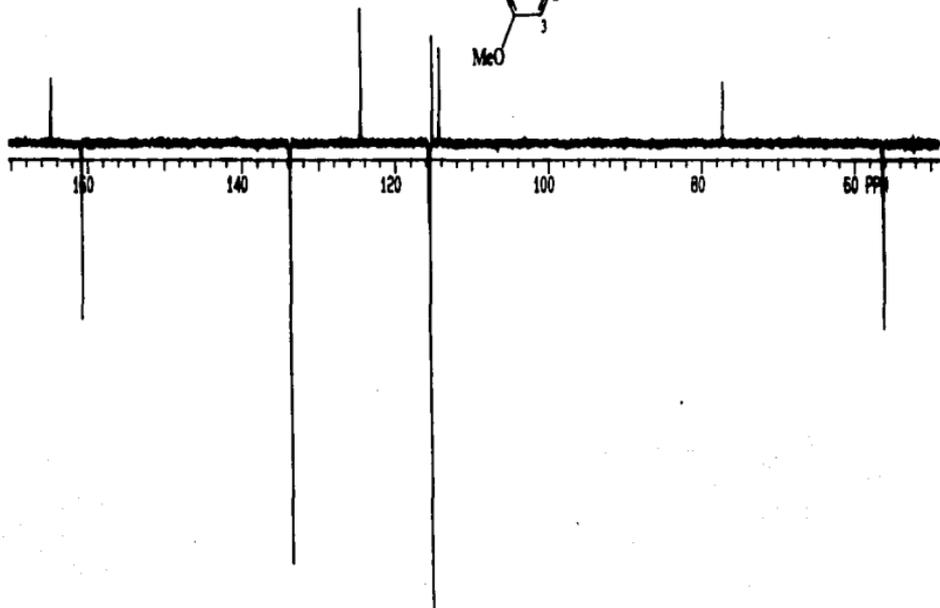
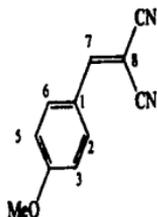
ESPECTRO XVII; ^{13}C :benclidemalonitrilo



ESPECTRO XVIII, ^{13}C : p-bromobenzilidene malonitrilo



ESPECTRO XIX; ^1H ; p-bromobencilideno malonitrilo



ESPECTRO XXV; ^{13}C -APT: *p*-metoxibencilidienmalonitrilo

Date : 01

Time : 22 Jun 01 11:52

Sample :

Note : Dr Francisco B 07-95

Inlet : Direct

Ion Mode : EI+

Spectrum Type : Regular (MF-Linear)

RT : 0.70 min Scan# : (14, 16)

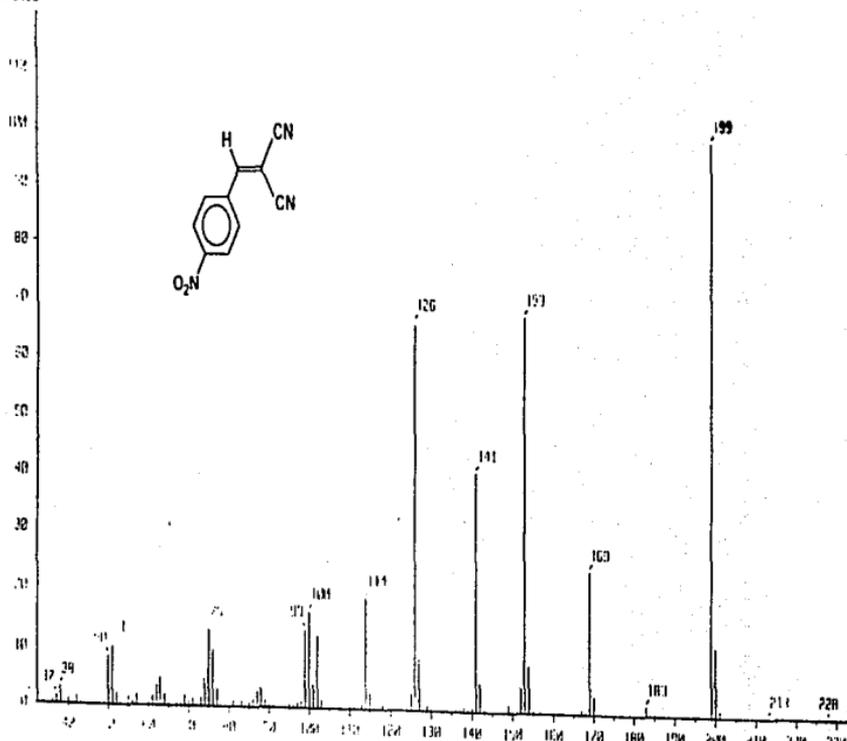
Temp : 40.7 deg.C

BF : m/z 199.0000 Int. : 553.21

Output m/z range : 31.0000 to 232.5520

Cut Level : 0.00 %

6945630



ESPECTRO XXILEMIE p-nitrobenzylidene malononitrilo

007

1 Mass Spectrum 1

Date : 20-Jun-95 13:55

Sample :

Note : Dr Francisco A ROSAS

Inlet : Direct

Ion Mode : EI+

Spectrum Type : Regular (M+ linear)

NI : 0.44 eV Scan : (8, 11)

Temp : 40.7 deg.C

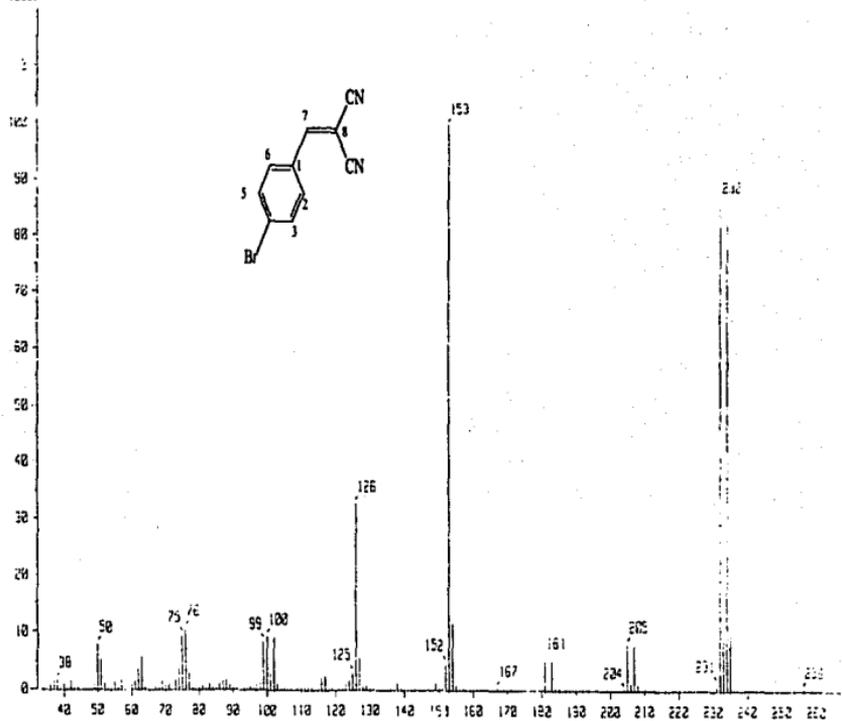
IP : 10.717.0000

Int. : 0.33.39

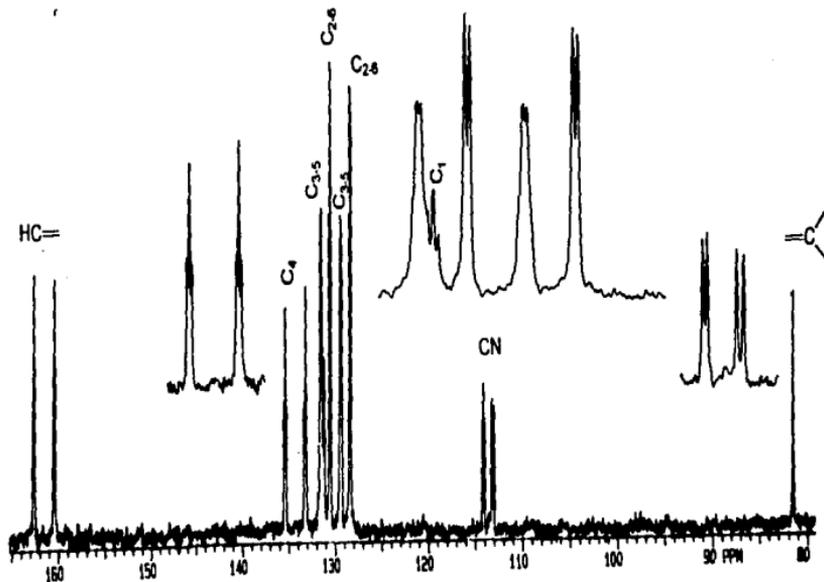
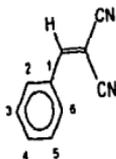
Output m/z range : 31.0000 to 240.4910

Cut Level : 0.1M %

#113832

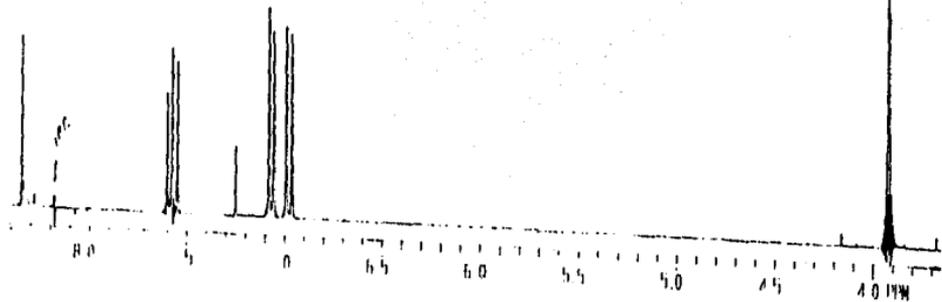
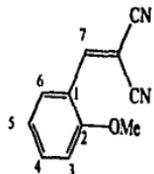


ESPECTRO XXII; EMIE: p-bromobenzilidene malonitrilo

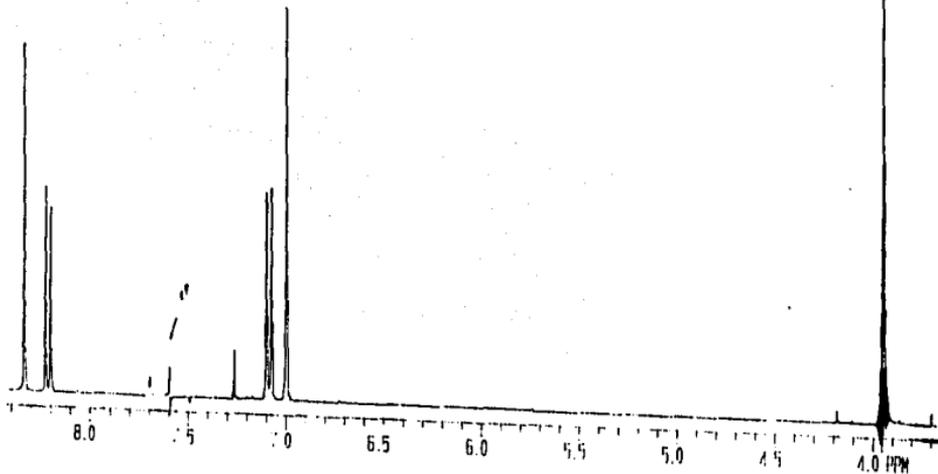
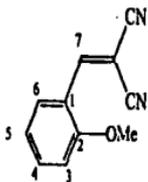


ESPECTRO XXIV: ^{13}C -GATED benzilidene malonitrilo

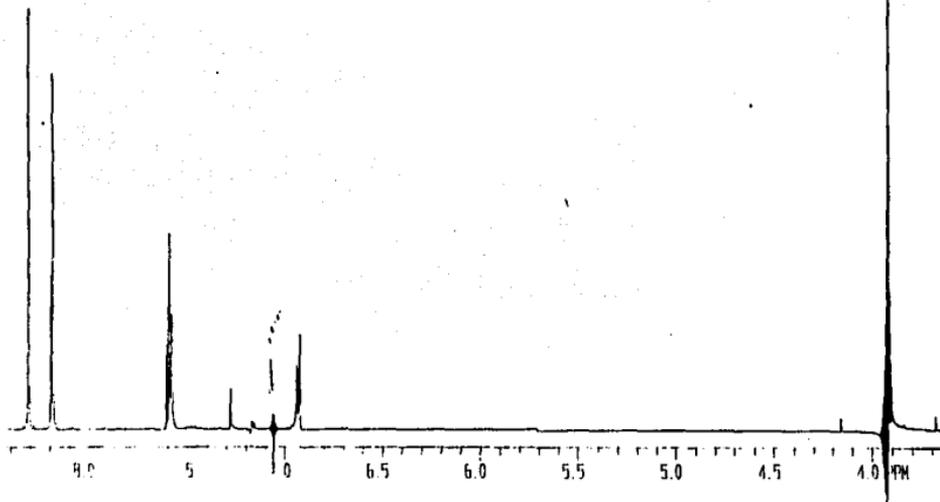
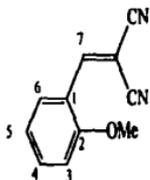
ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA



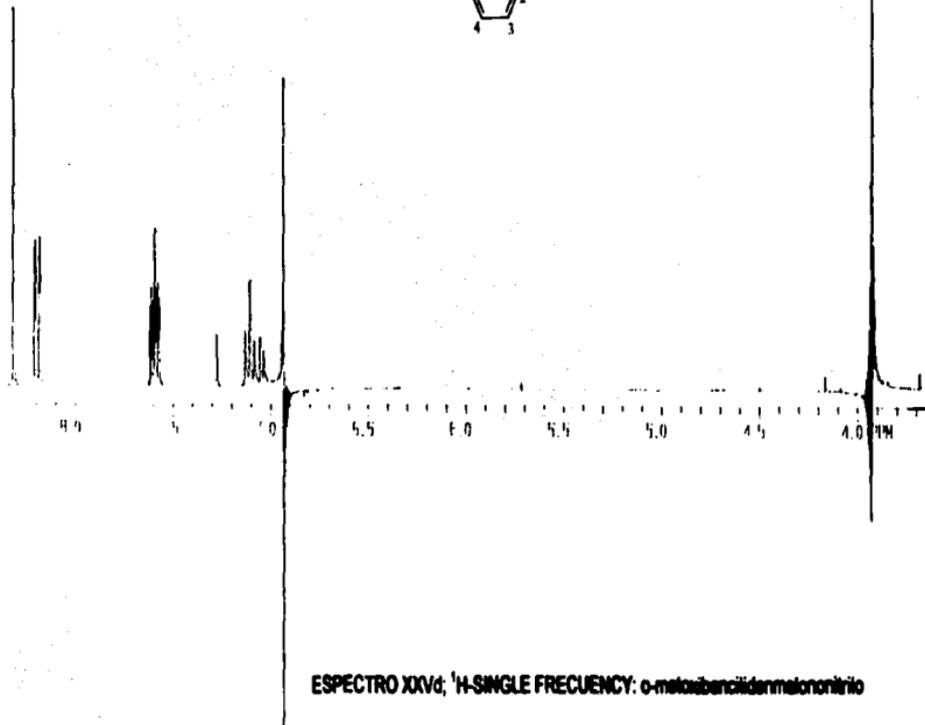
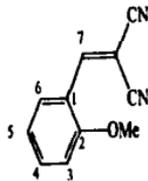
ESPECTRO XXVa; ¹H-SINGLE FREQUENCY: o-metoxibenzidene malonitrilo

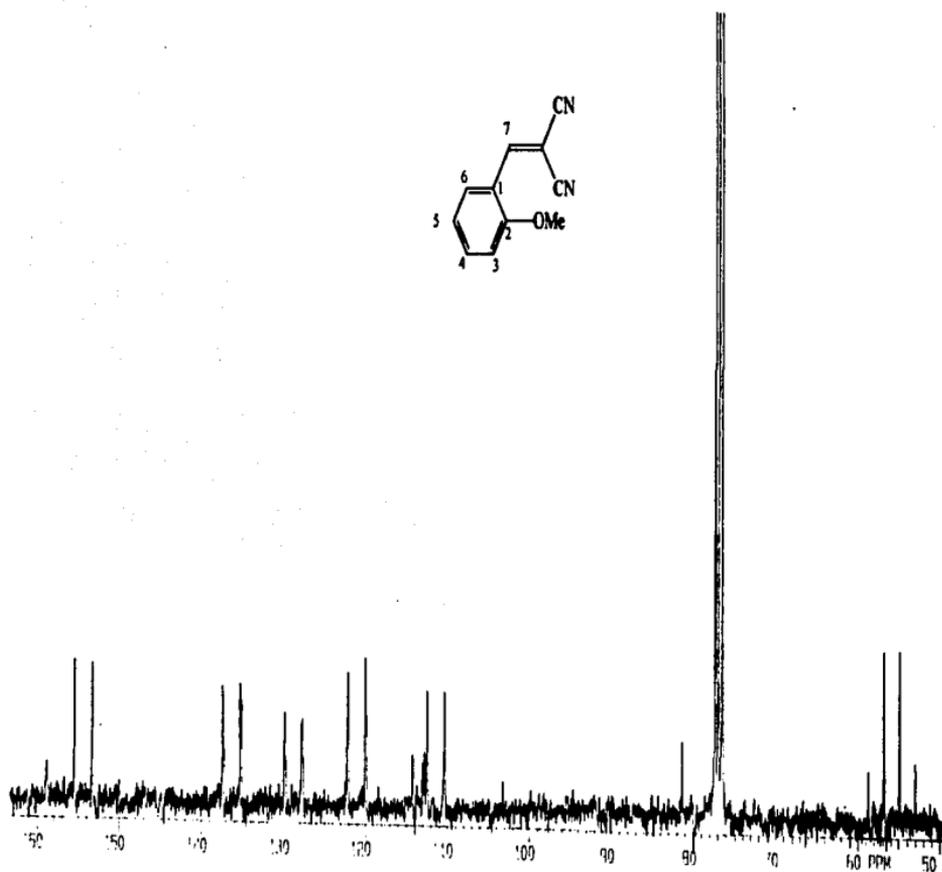
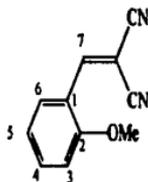


ESPECTRO XXVb; ^1H -SINGLE FREQUENCY: o-metoxibenzidene malonitrilo

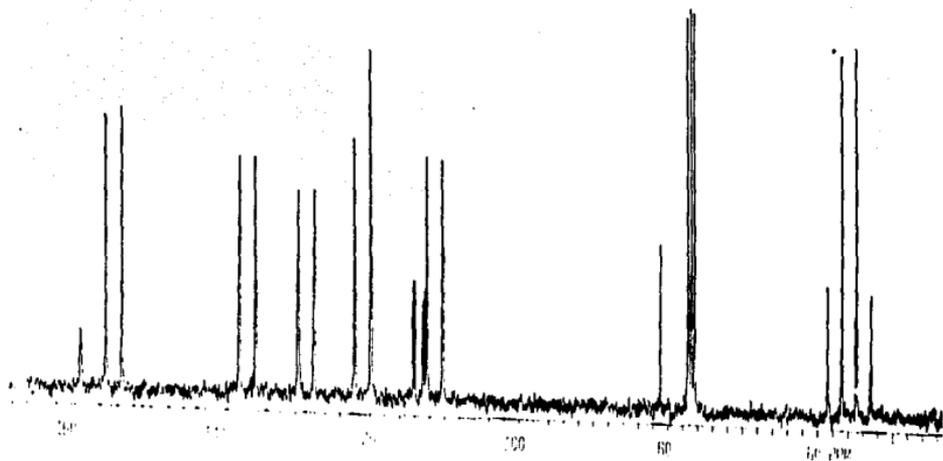
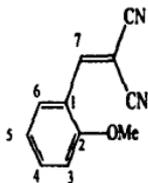


ESPECTRO XXVc; ¹H-SINGLE FREQUENCY: *o*-metoxybenzylidenmalonitrilo

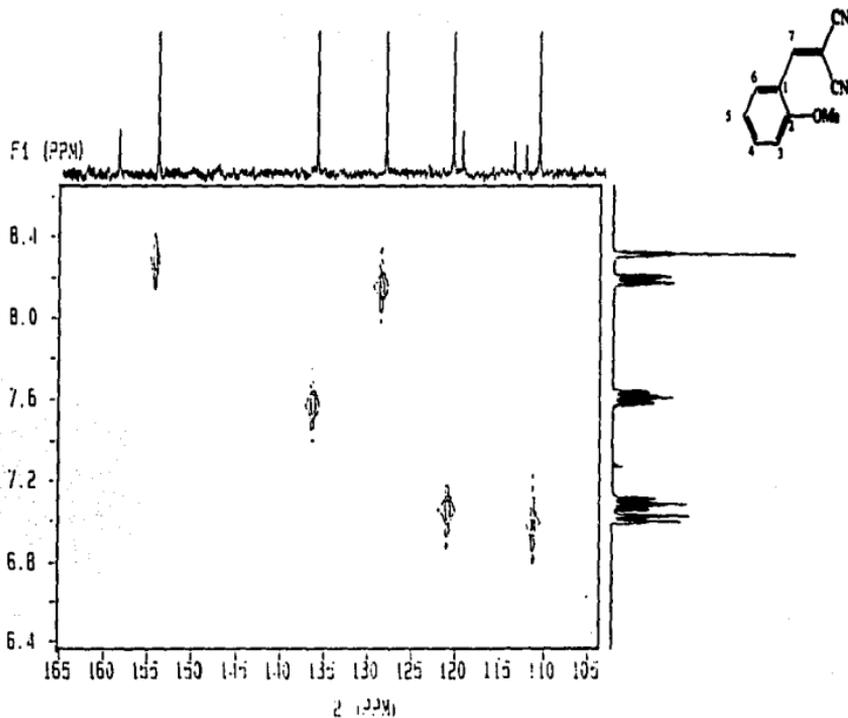




ESPECTRO XXVla; ^{13}C -GATED: *o*-metoxibencilidene malonitrilo



ESPECTRO XXVb; ^{13}C -GATED: *o*-metoxibencilidenmalonitrilo



ESPECTRO XXVII; ^{13}C -H (HETCOR) o-metaxibencilidenmalononitrilo

[Mass Spectrum]

Date : 28-Jun-95 13:27

Sample : *

Note : Dr-Francisco-D-ROSDS

Inlet : Direct

Ion Mode : EI+

Spectrum Type : Regular (M⁺-Linear)

RT : 0.30 min

Scan# : (5,9)

Temp : 37.7 deg.C

BP : m/z 184.0000

Int. : 240.95

Output m/z range : 34.8915 to 264.5680

Cut Level : 0.00 %

1860592

