



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN

SISTESIS DE DIINDOLILALCANOS EMPLEANDO  
MICROONDAS COMO FUENTE DE ENERGIA Y UNA  
ARCILLA MEXICANA COMO CATALIZADOR

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C A

P R E S E N T A :

SANDRA MARIA LAGUNAS AVILA

ASESORES: DR. JOSE GUILLERMO PENIERES CARRILLO  
DR. NOE ROSAS ESPINOSA

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEXICO

2005



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



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

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

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



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

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

"Síntesis de Diindolilalcanos empleando microondas como fuente de energía y una arcilla Mexicana como catalizador".

que presenta la pasante: Sandra María Lagunas Avila  
con número de cuenta: 09853224-9 para obtener el título de :  
Química

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

**ATENTAMENTE**  
**"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"**

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 28 de Abril de 2005.

PRESIDENTE	<u>Dr. René Miranda Ruvalcaba</u>	
VOCAL	<u>Dr. Adolfo Obaya Valdivia</u>	
SECRETARIO	<u>Dr. José Guillermo Penieres Carrillo</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>Dr. José Luis Arias Téllez</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>MC. Ofelia Vega Vázquez</u>	<u>Ofelia Vega Vázquez</u>

Este trabajo de Tesis se realizó en el Laboratorio L-121 de la Sección de Química Orgánica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (UNAM), en colaboración con el Instituto de Química (UNAM) bajo la asesoría del Dr. José Guillermo Penieres Carrillo y el Dr. Noé Rosas Espinosa.

Se agradece el apoyo brindado para la realización de esta Tesis al CONACYT, realizada bajo el proyecto 38761-E.

Se agradece el apoyo brindado para la realización de ésta Tesis a la DGAPA-UNAM, realizada bajo el proyecto PAPIIT IN 223602.

Se agradece a Raymundo Garduño M. por el apoyo técnico brindado durante la realización de este trabajo.

Se agradece al Sr. Draucin Jiménez por la ayuda prestada durante el desarrollo de este trabajo.

## Dedicatorias

---

A mis padres Eva y Eddi por todo su cariño, amor y comprensión que me han brindado, ya que sin su apoyo no habría podido culminar esta etapa de mi vida.

A mi hermana Jessica por entenderme, aunque se que soy "difícil de entender", por todos esos bellos momentos y los no tan bellos que hemos vivido.

A mi sobrino Sergio (Pequeñito) te quiero mucho pequeñito.

A toda la familia Lagunas gracias por todo el cariño, yo se que aunque no nos vemos muy seguido, guardan un lugar para mi en su corazón.

A toda la familia Ávila gracias por todo lo que hemos vivido juntos, siempre he tratado de aprender de todos ustedes.



*A Ernesto con mucho cariño, le agradezco por la comprensión, paciencia, por el inmenso apoyo y el aliento que me dio día a día desde que lo conocí, por que parte de éste trabajo se lo debo a él.*

*Por todo los momentos compartidos, por incluirme en su vida y en su corazón*

## *Agradecimientos*

---

*Al Dr. José Guillermo Penieres Carrillo por haberme permitido integrar a su equipo de trabajo, por el apoyo durante la realización de esta tesis y por haberme brindado su amistad.*

*Al Dr. Noé Rosas Espinosa por el apoyo y confianza brindadas para la elaboración de esta tesis.*

## Agradecimientos

A la Generación 25 de Química, Rubén, Exa, Lidia, José Luis Varela, Roberto, Ana, Rosa, Tere, Wendy, María, José Luis Claudio, por haber compartido muchos momentos de estudio y descanso en los jardines de la facultad.

En especial a Ernesto, César, Rafael, Jorge, David, Claudia, Lucía, Sandy y Ray por haberme brindado su amistad y comprensión.

A mis amigas de toda la vida Andrea, Clara y Jessica, por esa hermosa amistad y por todo el cariño.

A los profesores de la FES-C que supieron transmitir el conocimiento como debe de ser por que en verdad aprendí de ustedes, Antonio García Osornio, J. A. Yolanda López, M. en C. Ofelia Vega Vázquez, Dr. José Luis Arias, Luis Antonio Martínez Arellano, cDra. Claudia Gutiérrez.

A la carrera de Química, en especial a Praceli, Cristina, Alejandra, María, Edith, por la amistad, la confianza y "las pijamadas".

A la chepina Vanessa por haberme brindado su amistad.

## Agradecimientos

A las QFas Laura, Jessica, Nayelli, Kena y Néctor por la amistad.

A mis compañeros de laboratorio Fran, Lucía, César, Eduardo, Angélica, Ana, Roberto, Gina, maestras Ofelia y Claudia, por que sin ustedes el trabajo de laboratorio hubiera llegado a ser tedioso.

A Claudia Briones por la convivencia.

A los miembros de las familias Frausto y Calvillo que me han brindado su confianza.

A la familia González Delgadillo por su amistad.

A Gaby, Rita y Rosa por haberme brindado esa linda amistad.

A mis amigos de la infancia Gaby, Brenda, Ruby, Javi, Alex, Mary, David, Abel, Oscar y Daniel por el juego y todo lo que vivimos juntos.

A Rafa, César, Roberto<sup>†</sup>, Ulises, Jano, Aldo, por los buenos tiempos, en especial a Raúl gracias por que me ofreciste una amistad verdadera.

## Agradecimientos

A Alejandra, Alejandro, Alan, Carlos, Colin, Erick, Ismael, Ricardo, Mario y su hermano por los buenos momentos.

A mis compañeros de inglés Ale, Liz, Keidy y Jimmy con los que he pasado varios semestres alentándonos unos a otros, gracias también por la amistad.

A los sinodales por sus valiosas aportaciones para la elaboración de esta trabajo.

A todos los que he conocido y me han brindado su amistad y que por alguna razón no está escrito su nombre, este renglón va para ustedes.

	Página
<b>Objetivos.</b>	1
<b>Introducción</b>	2
<b>1. Generalidades</b>	3
<b>1.1 Arcillas</b>	3
1.1.1 Estructura de los filosilicatos	3
1.1.2 Clasificación	6
1.1.3 Propiedades fisicoquímicas	7
1.1.4 Superficie específica	7
1.1.5 Capacidad de intercambio catiónico	8
1.1.6 Capacidad de absorción	9
1.1.7 Hidratación y expansión	9
1.1.8 Bentonita	10
1.1.9 Uso de la bentonita como catalizador	11
<b>1.2 Catálisis</b>	11
1.2.1 Clasificación	11
1.2.2 Descripción cualitativa del fenómeno catalítico	12
1.2.3 Aspecto cuantitativo del acto catalítico	13
1.2.4 La catálisis heterogénea en la industria	13
1.2.5 Adsorción	13
1.2.5.1 Adsorción física	14
1.2.5.2 Adsorción química	15
1.2.5.3 Constantes de adsorción	16
1.2.6 Cinética heterogénea	17
1.2.6.1 Mecanismo catalítico	17
<b>1.3 Espectro electromagnético</b>	19
1.3.1 La radiación electromagnética	20
1.3.2 Representación del espectro electromagnético	21
<b>1.4 Principios básicos de los hornos de microondas comerciales y sus modificaciones para su empleo en experimentos químicos</b>	22
1.4.1 Clasificación de los materiales de acuerdo a la interacción con las microondas	25
1.4.2 Componentes de un horno de microondas.	26
1.4.3 Aplicaciones de las microondas en Química.	27
<b>1.5 Química del indol</b>	28
1.5.1 Reacciones	29
1.5.1.1 Sustitución electrofílica	29
1.5.1.2 Sustitución nucleofílica y por radicales libres	30
1.5.2 Productos naturales relacionados con el indol.	32
<b>2. Antecedentes. Diindolilalcanos</b>	38
<b>3. Metodología experimental</b>	40
<b>4. Resultados</b>	42

<b>5. Análisis de resultados</b>	48
<b>6. Conclusiones</b>	57
<b>7. Referencias</b>	58
<b>Apéndice</b>	

**OBJETIVOS**



## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Generar un método alternativo de síntesis de diindolilalcanos empleando microondas como fuente de energía, una arcilla bentonítica de origen nacional y en ausencia de disolventes.

### **OBJETIVOS PARTICULARES**

- Sintetizar diindolilalcanos a partir de indol y aldehídos alifáticos.
- Utilizar una arcilla bentonítica como catalizador y medio de reacción.
- Emplear microondas como fuente de energía.
- Caracterizar los productos obtenidos mediante técnicas espectroscópicas.

# INTRODUCCIÓN

## INTRODUCCIÓN

La síntesis de diindolilalcanos (DIAs) recientemente ha sido muy estudiada debido a la gran aplicación biológica que presentan estos compuestos. Las primeras síntesis de DIAs fueron reportadas alrededor de los años sesenta. El primer aislamiento de un DIA alucinógeno fue extraído de un hongo en el año de 1977<sup>1</sup> y después de esto hubo otros aislamientos de DIAs, incluyendo algunos miembros bioactivos de origen natural. Las principales rutas sintéticas para obtener DIAs incluyen la reacción entre indoles o reactivos de Grignard de indoles con aldehídos (o acetales), cetonas,  $\alpha$ -cetoácidos, iminas o nitronas, catalizada por ácidos de Lewis. La mayoría de estos métodos presentan varias desventajas: largos periodos de reacción, uso de reactivos muy caros (como son los ácidos de Lewis o reactivos preformados, por ejemplo nitronas<sup>2</sup>) y rendimientos muy bajos en algunos casos. Además, siempre se han utilizado disolventes en exceso o químicos peligrosos o tóxicos.

Se tienen otros antecedentes<sup>3-5</sup> acerca de la síntesis de diindolilalcanos. Uno de los trabajos que sirvió de base al presente trabajo es el de Penieres y colaboradores<sup>6</sup> que consiste en la condensación de una serie de aldehídos aromáticos con indol, empleando una arcilla bentonítica, en ausencia de disolventes y energía de infrarrojo como fuente de irradiación.

En el presente trabajo se realiza la síntesis de DIAs empleando una arcilla bentonítica de origen nacional como catalizador utilizando energía de microondas como fuente de activación, en ausencia de disolventes.

GENERALIDADES

## **1. GENERALIDADES**

### **1.1 ARCILLAS**

El término arcilla se usa habitualmente con diferentes significados.

Desde el punto de vista mineralógico, engloba a un grupo de minerales, filosilicatos en su mayor parte, cuyas propiedades fisicoquímicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano, el cual es muy fino.

Desde el punto de vista petrológico la arcilla es una roca sedimentaria, en la mayor parte de los casos de origen detrítico, con características bien definidas. Para un sedimentólogo, arcilla es un término granulométrico, que abarca los sedimentos con un tamaño de grano muy pequeño.

Para un ceramista una arcilla es un material natural que cuando se mezcla con agua en la cantidad adecuada se convierte en una pasta plástica. Desde el punto de vista económico, las arcillas son un grupo de minerales industriales con diferentes características mineralógicas y con distintas propiedades tecnológicas y diversas aplicaciones.

Por tanto, el término arcilla no sólo tiene connotaciones mineralógicas, sino también de tamaño de partícula; en este sentido, se consideran arcillas todas las fracciones con un tamaño de grano inferior a  $2\ \mu\text{m}$ , que es el orden de tamaño en el que se basan las definiciones anteriores. Según esto, todos los filosilicatos pueden considerarse verdaderas arcillas si se encuentran dentro de dicho rango de tamaños, incluso minerales no pertenecientes al grupo de los filosilicatos (cuarzo, feldespatos, etc.), pueden ser consideradas partículas arcillosas cuando están incluidas en un sedimento arcilloso y sus tamaños no superan los mencionados anteriormente.

Las arcillas son constituyentes esenciales de gran parte de los suelos y sedimentos debido a que son, en su mayor parte, productos finales de la meteorización de los silicatos que, formados a mayores presiones y temperaturas en el medio exógeno, se hidrolizan.

#### **1.1.1 ESTRUCTURA DE LOS FILOSILICATOS**

Las propiedades de las arcillas son consecuencia de sus características estructurales. Por ello, es imprescindible conocer la estructura de los filosilicatos para poder comprender sus propiedades.

Las arcillas, al igual que el resto de los filosilicatos, presentan una estructura basada en el apilamiento de planos de iones oxígeno e hidroxilos. Los grupos tetraédricos  $(\text{SiO})_4^{4-}$  se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita y fórmula  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ , que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En ellas, los tetraedros se distribuyen formando hexágonos. El silicio tetraédrico puede estar, en parte, sustituido por  $\text{Al}^{3+}$  ó  $\text{Fe}^{3+}$ .

Estas capas tetraédricas se unen a otras octaédricas arcillas (de tipo gibbsita o brucita). En ellas algunos iones  $\text{Al}^{3+}$  ó  $\text{Mg}^{2+}$ , pueden estar sustituidos por  $\text{Fe}^{2+}$  ó  $\text{Fe}^{3+}$  y más raramente por  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ó  $\text{Zn}^{2+}$ . El plano de unión entre ambas capas está formado por los oxígenos de los tetraedros que se encontraban sin compartir con otros tetraedros (oxígenos apicales), y por grupos  $(\text{OH})^-$  de la capa brucítica ó gibbsítica, de forma que, en este plano, quede un  $(\text{OH})^-$  en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales. El resto de los  $(\text{OH})^-$  son reemplazados por los oxígenos de los tetraedros (figura 1).

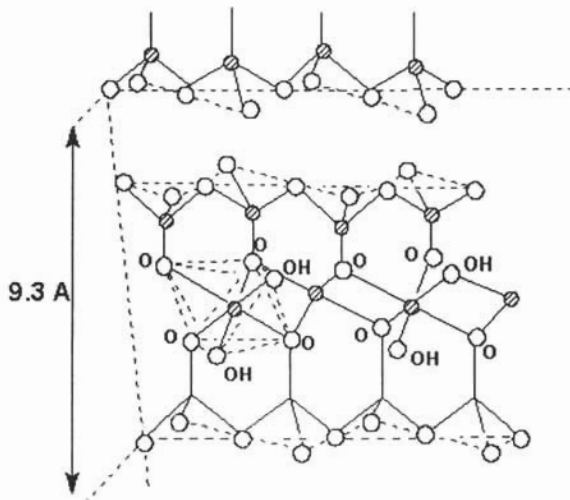


Figura 1 Estructura de una montmorillonita.\*

Una unión similar puede ocurrir en la superficie opuesta de la capa octaédrica. Así, los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: tetraédrica (T) más octaédrica (O) y se denominan bilaminares, 1:1, ó T:O; o bien por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas.

denominándose trilaminares, 2:1 ó T:O:T. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se le denomina lámina.

Si todos los huecos octaédricos están ocupados, la lámina se denomina trioctaédrica ( $Mg^{2+}$  dominante en la capa octaédrica). Si solo están ocupadas dos tercios de las posiciones octaédricas y el tercio restante está vacante, se denomina dioctaédrica (el  $Al^{3+}$  es el catión octaédrico dominante).

En algunos filosilicatos (esmectitas, vermiculitas, micas) las láminas no son eléctricamente neutras, debido a las sustituciones de unos cationes por otros de distinta carga. El balance de carga se mantiene por la presencia, en el espacio interlaminar, o espacio existente entre dos láminas consecutivas, de cationes (como por ejemplo en el grupo de las micas), cationes hidratados (como en las vermiculitas y esmectitas) o grupos hidroxilo coordinados octaédricamente, similares a las capas octaédricas, como sucede en las cloritas. A éstas últimas también se las denomina T:O:T:O ó 2:1:1. La unidad formada por una lámina más la interlámina es la unidad estructural. Los cationes interlaminares más frecuentes son alcalinos ( $Na^+$  y  $K^+$ ) o alcalinotérreos ( $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$ ).

Las fuerzas que unen las diferentes unidades estructurales son más débiles que las existentes entre los iones de una misma lámina, por ese motivo los filosilicatos tienen una clara dirección de exfoliación, paralela a las láminas.

También pertenecen a este grupo de minerales la sepiolita y la paligorskita, a pesar de presentar diferencias estructurales con el resto de los filosilicatos. Estructuralmente están formados por láminas discontinuas de tipo mica. A diferencia del resto de los filosilicatos, que son laminares, éstos tienen hábito fibroso (figura 2), ya que la capa basal de oxígenos es continua, pero los oxígenos apicales sufren una inversión periódica cada 8 posiciones octaédricas (sepiolita) o cada 5 posiciones (paligorskita). Esta inversión da lugar a la interrupción de la capa octaédrica que es discontinua.

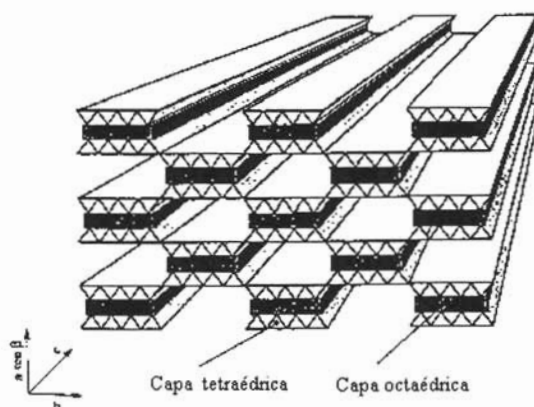


Figura 2. Representación de láminas octaédricas y tetraédricas

### 1.1.2 CLASIFICACIÓN

Los filosilicatos se clasifican atendiendo a que sean bilaminares o trilaminares y dioctaédricos o trioctaédricos (tabla 1). Como puede verse, pertenecen a los filosilicatos grupos de minerales tan importantes como las micas y las arcillas.

Tabla 1. Clasificación de filosilicatos.

	DIOCTAÉDRICOS		TRIOCTAÉDRICOS		Carga (X)
BILAMINARES T:O 1:1	CANDITAS	Caolinita	SERPENTINA	Antigorita	0
		Nacrita		Crisotilo	
		Dickita		Lizardita	
		Halloisita		Bertierina	
TRILAMINARES T:O:T 2:1	Pirofilita		Talco		0
	ESMECTITAS	Montmorillonita	ESMECTITAS	Saponita	0.2-0.6
		Beidellita		Hectorita	
		Nontronita			
	Vermiculitas		Vermiculitas		0.6-0.9
	Illitas				0.9
MICAS	Moscovita	MICAS	Biotita	1	
	Paragonita		Flogopita		
			Lepidolita		
T:O:T:O 2:1:1	CLORITAS				
FIBROSOS	Paligorskita		Sepiolita		



### 1.1.3 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS

Las importantes aplicaciones industriales de este grupo de minerales radican en sus propiedades fisicoquímicas; estas derivan principalmente, de:

- Su extremadamente pequeño tamaño de partícula (inferior a 2  $\mu\text{m}$ ).
- Su morfología laminar (filosilicatos).
- Las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.

Como consecuencia de estos factores, presentan, por una parte, un valor elevado del área superficial y, a la vez, la presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello, pueden interaccionar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares, por lo que tienen comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido y son capaces en algunos casos de hinchar, con el desarrollo de propiedades reológicas en suspensiones acuosas.

Por otra parte, la existencia de carga en las láminas se compensa, como ya se ha citado, con la entrada en el espacio interlaminar de cationes débilmente ligados y con estado variable de hidratación, que pueden ser intercambiados fácilmente mediante la puesta en contacto de la arcilla con una solución saturada en otros cationes. A esta propiedad se la conoce como capacidad de intercambio catiónico y es también la base de multitud de aplicaciones industriales.

### 1.1.4 SUPERFICIE ESPECÍFICA

La superficie específica o área superficial de una arcilla se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en el caso de que ésta exista) de las partículas constituyentes, por unidad de masa, expresada en  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Las arcillas poseen una elevada superficie específica, muy importante para ciertos usos industriales en los que la interacción sólido-fluido depende directamente de esta propiedad.

A continuación se muestran algunos ejemplos de superficies específicas de arcillas:

- Caolinita de elevada cristalinidad hasta 15  $\text{m}^2/\text{g}$
- Caolinita de baja cristalinidad hasta 50  $\text{m}^2/\text{g}$
- Halloisita hasta 60  $\text{m}^2/\text{g}$
- Illita hasta 50  $\text{m}^2/\text{g}$

- Montmorillonita 80-300 m<sup>2</sup>/g
- Sepiolita 100-240 m<sup>2</sup>/g
- Paligorskita 100-200 m<sup>2</sup>/g

### **I.1.5 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO**

Es una propiedad fundamental de las esmectitas. Son capaces de cambiar fácilmente los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes. La capacidad de intercambio catiónico (CEC) se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas negativas pueden ser generadas de tres formas diferentes:

- Sustituciones isomórficas dentro de la estructura.
- Enlaces insaturados en los bordes y superficies externas.
- Disociación de los grupos hidroxilos accesibles.

El primer tipo es conocido como carga permanente y supone un 80 % de la carga neta de la partícula; además, es independiente de las condiciones de pH y actividad iónica del medio. Los dos últimos tipos de origen varían en función del pH y de la actividad iónica. Corresponden a bordes cristalinos, químicamente activos y representan el 20 % de la carga total de la lámina.

A continuación se muestran algunos ejemplos de capacidad de intercambio catiónico (en meq/100 g):

- Caolinita: 3-5
- Halloisita: 10-40
- Illita: 10-50
- Clorita: 10-50
- Vermiculita: 100-200
- Montmorillonita: 80-200
- Sepiolita-paligorskita: 20-35

### **1.1.6 CAPACIDAD DE ADSORCIÓN**

Algunas arcillas encuentran su principal campo de aplicación en el sector de los adsorbentes ya que pueden adsorber agua u otras moléculas en el espacio interlaminar (esmectitas) o en los canales estructurales (sepiolita y paligorskita).

La capacidad de absorción está directamente relacionada con las características texturales (superficie específica y porosidad) y se puede hablar de dos tipos de procesos que difícilmente se dan de forma aislada: absorción (cuando se trata fundamentalmente de procesos físicos como la retención por capilaridad) y adsorción (cuando existe una interacción de tipo químico entre el adsorbente, en este caso la arcilla, y el líquido o gas adsorbido, denominado adsorbato).

La capacidad de adsorción se expresa en porcentaje de adsorbato con respecto a la masa y depende, para una misma arcilla, de la sustancia de que se trate. La absorción de agua de arcillas adsorbentes es mayor del 100% con respecto al peso.

### **1.1.7 HIDRATACIÓN Y EXPANSIÓN**

La hidratación y deshidratación del espacio interlaminar son propiedades características de las esmectitas, y cuya importancia es crucial en los diferentes usos industriales. Aunque hidratación y deshidratación ocurren con independencia del tipo de catión de cambio presente, el grado de hidratación si está ligado a la naturaleza del catión interlaminar y a la carga de la lámina.

La absorción de agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar a la expansión. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que predominan son de repulsión electrostática entre láminas, lo que contribuye a que el proceso de expansión pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras. Cuando el catión interlaminar es el sodio, las esmectitas tienen una gran capacidad de expansión, pudiendo llegar a producirse la completa disociación de cristales individuales de esmectita, teniendo como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de propiedades coloidales. Si por el contrario, tienen  $\text{Ca}^{2+}$  ó  $\text{Mg}^{2+}$  como cationes de cambio, su capacidad de expansión será mucho más reducida.

### 1.1.8 BENTONITA

Una bentonita es una roca compuesta esencialmente por minerales del grupo de las esmectitas, independientemente de cualquier connotación genérica.

Los criterios de clasificación utilizados por la industria se basan en su comportamiento y propiedades fisicoquímicas; así, la clasificación industrial más aceptada establece tipos de bentonitas en función de su capacidad de expansión en agua:

- Bentonitas altamente expandibles o sódicas
- Bentonitas poco expandibles o cálcicas
- Bentonitas moderadamente expandibles o intermedias

El término fuller-earth, también conocidas en español como tierras de batán, los ingleses lo usan para denominar a arcillas constituidas fundamentalmente por montmorillonita con  $\text{Ca}^{2+}$  como catión de cambio, mientras que los americanos se lo dan a arcillas paligorskíticas. A las bentonitas cálcicas que los ingleses denominan fuller-earth los americanos las llaman bentonitas no expandibles.

Otras clasificaciones se basan en criterios distintos, así, por ejemplo, en USA se utiliza el término "Bentonitas del Sur" (Southern Bentonites) como equivalentes de bentonitas cálcicas, ya que la mayor parte de la bentonita cálcica norteamericana se explota cerca del Golfo de México, denominándose "bentonita tipo Wyoming" a las bentonitas sódicas.

Son muy numerosos los usos industriales de las bentonitas, tanto que resulta difícil enumerarlos todos. Los más importantes son:

- Arenas de moldeo
- Lodos de perforación
- Absorbentes
- Material de Sellado
- Ingeniería Civil
- Alimentación animal
- Catálisis
- Industria farmacéutica

### **1.1.9 USO DE LA BENTONITA COMO CATALIZADOR.**

El uso de aluminosilicatos en diferentes campos de la catálisis es tan antiguo como el propio concepto de catálisis. Son muchas las aplicaciones de las arcillas como catalizadores o soporte de catalizadores en diferentes procesos químicos. Así, son utilizadas en reacciones de desulfuración de gasolina, isomerización de terpenos, polimerización de olefinas, cracking de petróleo, etc.

Las propiedades catalíticas de las bentonitas son resultado directo de su elevada superficie específica y tipo de centros activos.

La pilarización consiste en introducir, en el espacio interlaminar de una esmectita, un polímero muy voluminoso que, tras calcinación, da lugar a un óxido estable que determina una porosidad fija y permanente de tamaño controlado (tamices moleculares).<sup>7</sup>

## **1.2 CATÁLISIS**

La catálisis, como rama de la ciencia, se encarga del estudio del fenómeno que se presenta en un sistema reaccionante al introducir una sustancia denominada catalizador, que da lugar a un camino alternativo al proceso de transformación química; tal alternativa lleva consigo una modificación en la velocidad de la reacción.

El cambio en la velocidad de reacción puede ser positivo o negativo, y en el caso de un sistema complejo de reacciones, la acción catalítica puede ser selectiva hacia alguna de las reacciones, aumentándose con esto la pureza del producto deseado.

### **1.2.1 CLASIFICACIÓN**

En cuanto al número de fases que intervienen en el acto catalítico, se puede hablar de catálisis homogénea y catálisis heterogénea. La primera se refiere al caso en que tanto el catalizador como la mezcla reaccionante se encuentran en la misma fase, la cual generalmente es líquida. La catálisis heterogénea, de uso industrial mucho más frecuente, se refiere al caso en que el catalizador se encuentra en una fase distinta a la de la mezcla reaccionante.

Los ejemplos más comunes son:

sólido - gas

sólido - líquido

líquido - gas

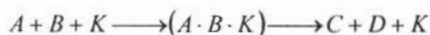
donde se menciona en primer lugar a la fase del catalizador.

## 1.2.2 DESCRIPCIÓN CUALITATIVA DEL FENÓMENO CATALÍTICO

Considerando una reacción química cualquiera, por ejemplo:



y representando el catalizador correspondiente por K, se puede describir, en forma general, el fenómeno catalítico por medio de la siguiente ecuación:



El catalizador ofrece al sistema reaccionante una trayectoria diferente para la transformación de reactivos a productos.

Si el catalizador incrementa la velocidad de reacción, a la nueva trayectoria le corresponde por tanto una energía de activación menor. Esto se ilustra en la figura 3.

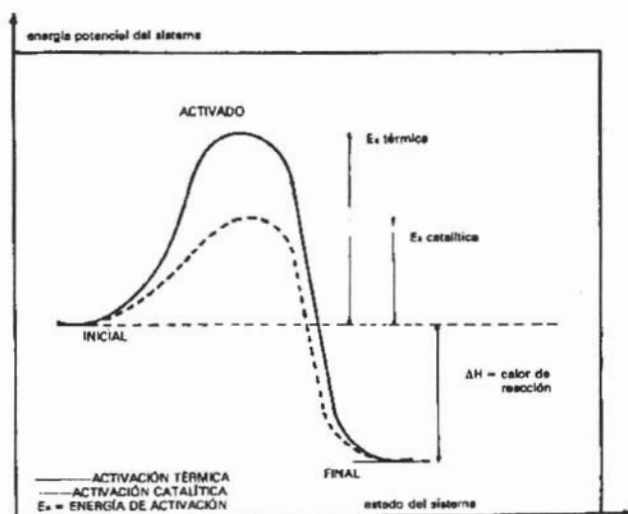


Figura 3 Cambios en la energía potencial de un sistema exotérmico.

Dado que el cambio de energía libre de Gibbs depende únicamente de los estados inicial y final del sistema y no de la trayectoria seguida, el equilibrio termodinámico entre reactivos y productos no se ve modificado por la presencia de un catalizador.

### **1.2.3 ASPECTO CUANTITATIVO DEL ACTO CATALÍTICO**

Por la descripción del fenómeno puede concluirse que un catalizador disminuye la barrera energética (energía de activación) para la transformación de reactivos a productos. Dicha disminución, característica del conjunto catalizador-reacción química, puede verse afectada por diferentes factores, tales como:

- la formulación del catalizador mismo
- envenenamiento progresivo de los sitios activos de un catalizador
- modificaciones de las propiedades físicas del catalizador

### **1.2.4 LA CATÁLISIS HETEROGÉNEA EN LA INDUSTRIA**

Para cualquier persona enterada del avance de la industria química en el presente siglo, debe resultar obvia la importancia del papel que la investigación en catálisis heterogénea ha desempeñado en dicho desarrollo.

Son innumerables los procesos industriales que sin la presencia del catalizador adecuado no serían ni remotamente posibles.

Para ilustrar esta preponderancia se dan algunos ejemplos de reacciones catalíticas industriales en la tabla 2.

### **1.2.5 ADSORCIÓN**

En todo sistema catalítico heterogéneo sólido-gas se presentan interacciones entre la superficie y las moléculas en fase gas. Estas interacciones, que contribuyen a explicar la cinética de las reacciones catalíticas a escala molecular, han sido descritas mediante el fenómeno de adsorción; siendo por ello conveniente recordar algunos aspectos importantes de este fenómeno.

Tabla 2. Ejemplos de reacciones catalíticas.

Química mineral.	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Síntesis de <math>\text{NH}_3</math> sobre catalizador de Fe.</li> <li>• Oxidación de <math>\text{SO}_2</math> a <math>\text{SO}_3</math> sobre catalizadores de Pt o de <math>\text{V}_2\text{O}_5</math>.</li> <li>• Oxidación de <math>\text{NH}_3</math> a NO sobre catalizadores de Pt-Rh.</li> </ul>	
Procesos de fabricación de gas de síntesis y de $\text{H}_2$ .	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reformación de hidrocarburos con vapor sobre catalizadores de Ni para producir <math>\text{CO} + \text{H}_2</math>.</li> <li>• Conversión de CO (<math>\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2</math>) sobre catalizadores de óxido de hierro o mezclas de óxidos de Zn, Cr, Cu.</li> </ul>	
El conjunto de refinación y de obtención de intermediarios primarios en la industria petroquímica.	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Desintegración.</li> <li>• Hidroisomerización catalítica.</li> <li>• Hidrodesintegración catalítica.</li> <li>• Hidrodesalquilación catalítica de alquilos aromáticos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hidrodesulfuración e hidrotratamientos.</li> <li>• Hidrogenación selectiva de productos de la hidrodesintegración catalítica.</li> <li>• Alquilación.</li> <li>• Polimerización.</li> </ul>
Petroquímica.	
<p>1. Hidrogenaciones.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Benceno a ciclohexano.</li> <li>• Nitrilos (o dinitrilos) a aminas (o diaminas) (nylon, por ejemplo).</li> <li>• Fenol a ciclohexanol (ácido adipico y nylon).</li> <li>• Nitrobenzoceno a anilina.</li> <li>• Hidrogenación de ácidos grasos insaturados.</li> <li>• Hidrogenaciones selectivas diversas.</li> </ul> <p>2. Deshidrogenaciones.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Parafinas a olefinas o a diolefinas (butano a buteno o butadieno).</li> <li>• Alcoholes a cetonas (alcohol isopropílico a acetona).</li> </ul> <p>3. Hidrataciones.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Etileno a alcohol etílico.</li> </ul> <p>4. Oxidaciones selectivas.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Etileno a óxido de etileno, sobre Ag.</li> <li>• Etanol a formaldehído, sobre Ag o <math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{MoO}_3</math>.</li> <li>• Etanol a acetaldehído, sobre Ag.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Benceno a anhídrido maléico, sobre <math>\text{V}_2\text{O}_5</math>-<math>\text{MoO}_3</math>.</li> <li>• Naftaleno u <i>o</i>-xileno a anhídrido ftálico, sobre <math>\text{V}_2\text{O}_5</math>.</li> <li>• Buteno a anhídrido maléico, sobre <math>\text{V}_2\text{O}_5</math>-<math>\text{P}_2\text{O}_5</math>.</li> <li>• Propileno a acroleína o acrilonitrilo, sobre molibdatos de bismuto, fosfomolibdatos de Bi, etcétera.</li> </ul> <p>5. Oxidaciones y cloraciones.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Etileno + <math>\text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow</math> cloruro de vinilo.</li> </ul> <p>6. Síntesis de metanol a partir del gas de síntesis sobre <math>\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3</math>.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Polimerización.</li> <li>• Producción de polietileno sobre <math>\text{Cr}_2\text{O}_3</math> o Ni soportados.</li> <li>• Producción de energía.</li> <li>• Pilas de combustible.</li> <li>• Problemas de contaminación.</li> <li>• Tubos de escape de automóviles.</li> <li>• Eliminación de <math>\text{SO}_2</math> y <math>\text{H}_2\text{S}</math> (reacción de Claus).</li> <li>• Purificación de gases industriales diversos, etcétera.</li> </ul>

### 1.2.5.1 ADSORCIÓN FÍSICA

- Se asemeja al fenómeno de condensación ( $\Delta H_{\text{ads}} \sim \Delta H_{\text{cond}}$ ).
- No es específica; es decir, puede llevarse a cabo en sólidos y gases cualesquiera.
- Se presenta a temperaturas bajas.
- Debido a que las moléculas adsorbidas están unidas al sólido por fuerzas muy débiles (del tipo de Van der Waals, lo que hace al proceso altamente reversible).



ya que el equilibrio se puede alcanzar rápidamente), el intercambio energético es poco significativo, razón por la cual la catálisis heterogénea no puede ser explicada por este tipo de adsorción.

- Las moléculas adsorbidas presentan características muy similares a las de la fase gaseosa, por lo que en este caso no puede hablarse de un proceso químico. Sin embargo, en algunos casos especiales se ha podido atribuir a la adsorción física un efecto acelerador en el acto catalítico, ya que permite aumentar la concentración de moléculas en las cercanías de la superficie del sólido, lo que representa una mayor posibilidad para efectuar la adsorción química.

#### 1.2.5.2 ADSORCIÓN QUÍMICA

- La adsorción química es un proceso específico.
- Reviste el carácter de una reacción química: la molécula adsorbida presenta características muy diferentes a las de la fase gas y su nuevo estado corresponde a una saturación de las "valencias libres" de la superficie del sólido.
- El equilibrio sólo se alcanza a temperaturas muy elevadas, a las cuales la desorción resulta importante.

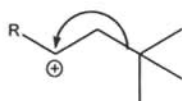
Se ha explicado que la mayor rapidez de las reacciones catalíticas con respecto a las no catalíticas es debida a una sensible disminución de la energía de activación del proceso. Durante la desorción química, el intercambio energético es similar en cuanto a magnitud a los calores de reacción, del orden 20-100 Kcal/gmol, consecuencia de la formación de un enlace entre la molécula adsorbida y la superficie del sólido. Este tipo de enlace es similar al que se presenta entre los átomos de una molécula.

Resulta entonces complicado el establecer un mecanismo para explicar la catálisis sobre la superficie adsorbente: la molécula adsorbida químicamente forma complejos con la superficie del sólido, cuya estructura es difícil determinar. Para ejemplificar esto, se puede considerar la catálisis ácida, específicamente la desintegración de hidrocarburos, pasando por el mecanismo de formación del "carbocación". El proceso se lleva a cabo en tres etapas:

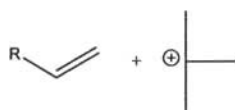
1. Formación de los iones



2. Ruptura de la cadena



3. Eliminación del ión carbocatión



1.2.5.3 CONSTANTES DE ADSORCIÓN

Tal como se menciona en párrafos anteriores, la adsorción química es un proceso activado, es decir, presenta con la temperatura una variación similar a la que se tiene en las reacciones químicas. Es posible entonces utilizar una constante para la velocidad de adsorción  $k_a$ , cuya dependencia con respecto a la energía de activación para la adsorción sea exponencial, como en el caso de la ecuación de Arrhenius:

$$k_a = k_{(0)} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$k_d = k_{(0)} e^{-\frac{E_d}{RT}}$$

La constante de equilibrio para la adsorción química puede entonces definirse como:

$$b = \frac{k_a}{k_h} = b_0 e^{-\frac{E_a + E_d}{RT}}$$

o también, puede utilizarse la relación:

$$\frac{d}{dT} (\log b) = \frac{\Delta H_a}{RT^2} \quad a \quad p = cte$$

donde  $\Delta H_a = E_d - E_a$  es la diferencia de entalpías de la adsorción química, que al integrarse resulta

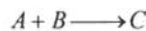
$$\log b = \log b_0 - \frac{\Delta H_a}{RT}$$

### 1.2.6 CINÉTICA HETEROGÉNEA

En cuanto a la cinética de las reacciones catalíticas heterogéneas, es necesario señalar la relativa facilidad con la que se determina la ecuación de velocidad de reacción en comparación con la complejidad para explicar el mecanismo. Dada la dificultad en conocer la estructura del complejo formado en la superficie del sólido, se plantean las ecuaciones de velocidad de reacción de la misma forma que para reacciones homogéneas, es decir, como un valor proporcional a la concentración de las especies químicas involucradas en cada paso del proceso, utilizándose la hipótesis del estado estacionario; esto equivale a afirmar que la velocidad es la misma para cada una de las etapas.

#### 1.2.6.1 MECANISMO CATALÍTICO.

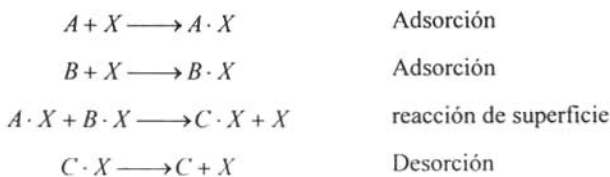
Los fenómenos de carácter químico que se presentan en el proceso catalítico son la adsorción de cuando menos algún reactivo, la reacción de superficie entre especies adsorbidas o entre una especie adsorbida y otra en fase gas y la desorción de los productos de la reacción adsorbidos. Para la reacción:



en el caso de que sólo un reactivo se adsorba sobre la superficie del catalizador, se tiene



O bien, cuando ambos reactivos se adsorben



En todos los casos X representa un centro activo.

Las cinéticas para reacciones simples, que consideran a la adsorción de reactivos y desorción de productos en equilibrio, tal como se ilustra en la figura 4.

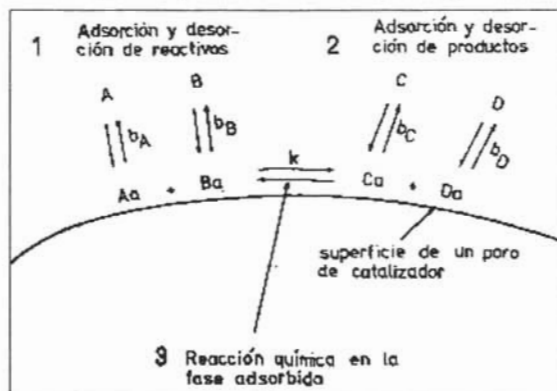


Figura 4. Reacción química en fase adsorbida.

Ahora bien, para que los reactivos tengan acceso a la superficie del catalizador, deben transportarse desde la fase fluida hasta el interior del sólido, y por su parte los productos desorbidos tendrán que difundirse hacia la corriente gaseosa. La secuencia completa de las etapas es entonces:

1. Transporte de los reactivos desde la fase gas hasta la superficie externa de la partícula de catalizador.
2. En caso de que el catalizador sea poroso, habrá un transporte de los reactivos hacia el interior del sólido.
3. Adsorción de al menos uno de los reactivos en los sitios activos del sólido.
4. Reacción química en la superficie para pasar de reactivos adsorbidos a productos adsorbidos.
5. Desorción de los productos adsorbidos.
6. Transporte de los productos desde el interior del sólido hasta la superficie externa de la partícula.
7. Transporte de los productos desde la superficie externa de la partícula hacia la corriente gaseosa.

Además de los procesos de transferencia de masa, debe tomarse en cuenta el transporte de energía. La velocidad de reacción puede verse seriamente afectada, dependiendo del

valor relativo de la resistencia a la transferencia de energía con respecto a la de la reacción química.

Si las resistencias a la transferencia de masa y calor son significativas, la concentración de reactivos decae fuertemente en el interior de la partícula catalítica. La temperatura dentro de ésta será una función del carácter exotérmico o endotérmico de la reacción. Cuando estos procesos controlan la velocidad de reacción, la energía de activación y el orden de reacción intrínseco (es decir, ausente de estas resistencias), pueden interpretarse erróneamente, apareciendo la reacción con una energía de activación y un orden de reacción menores.

Como se acaba de presentar, la cinética de las reacciones heterogéneas catalíticas, al incluir tanto fenómenos químicos como físicos, pone en evidencia la complejidad del comportamiento de los catalizadores sólidos. Al mismo tiempo, el estudio cinético de todos estos fenómenos permite establecer las interrelaciones entre ellos para dar lugar como resultado a una expresión de la velocidad de la reacción, expresión que en última instancia describe el comportamiento del catalizador en su conjunto.<sup>9</sup>

### **1.3 ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO**

La naturaleza de la luz ha sido estudiada desde hace muchos años por científicos notables como Newton y Max Plank.

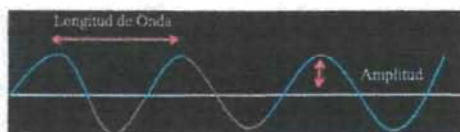
La naturaleza de la luz ha sido interpretada de diversas maneras:

1. Como compuesta por corpúsculos que viajaban por el espacio en línea recta (teoría corpuscular, Newton 1670).
2. Como ondas similares a las del sonido que requerían un medio para transportarse (el Éter) (teoría Ondulatoria - Huygens 1678, Young, Fresnel).
3. Como ondas electromagnéticas al encontrar sus características similares a las ondas de radio (teoría electromagnética - Maxwell 1860).
4. Como paquetes de energía llamados cuantos (Plank 1900).
5. Finalmente Broglie en 1924 unifica la teoría electromagnética y la de los cuantos (que provienen de la ondulatoria y corpuscular) demostrando la doble naturaleza de la luz.

### 1.3.1 LA RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA

Las cargas eléctricas estacionarias producen campos eléctricos, las cargas eléctricas en movimiento producen campos eléctricos y magnéticos. Los cambios cíclicos en estos campos producen radiación electromagnética; de esta manera la radiación electromagnética consiste en una oscilación perpendicular de un campo eléctrico y magnético. La radiación electromagnética transporta energía de un punto a otro, esta radiación se mueve a la velocidad de la luz (siendo la luz un tipo de radiación electromagnética).

Las ondas de radiación electromagnética se componen de crestas y valles (convencionalmente las primeras hacia arriba y las segundas hacia abajo). La distancia entre dos crestas o valles se denomina longitud de onda ( $\lambda$ ). La frecuencia de la onda esta determinada por las veces que ella corta la línea de base en la unidad de tiempo (casi siempre medida en segundos), esta frecuencia es tan importante que las propiedades de la radiación dependen de ella y está dada en Hertz. La amplitud de onda está definida por la distancia que separa el pico de la cresta o valle de la línea de base ( $\hat{A}$ ). la energía que transporta la onda es proporcional al cuadrado de la amplitud. La unidad de medida para expresar semejantes distancias tan pequeñas es el nanómetro ( $10^{-9}$  metros).

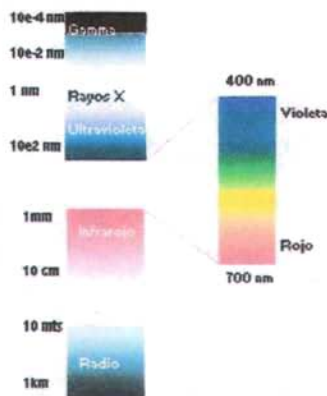


La luz visible, es decir, las ondas electromagnéticas para las cuales el ojo humano está adaptado, se encuentran entre longitudes de onda entre los 400 nm (violeta) y 700 nm (rojo). Como lo predijeron las ecuaciones de Maxwell, existen longitudes de onda por encima y por debajo de estos límites.

Estas formas de "luz invisible" se han encontrado y organizado de acuerdo a sus longitudes de onda en el espectro electromagnético.

### 1.3.2 REPRESENTACIÓN DEL ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO

Si las ondas electromagnéticas se organizan en un continuo, de acuerdo a sus longitudes obtenemos el espectro electromagnético en donde las ondas más largas (longitudes desde metros a kilómetros) se encuentran en un extremo (Radio) y las más cortas en el otro (longitudes de onda de de una billonésima de metros) (Gamma).



*Luz Visible.* Isaac Newton fue el primero en descomponer la luz visible blanca del Sol en sus componentes mediante la utilización de un prisma. La luz blanca está constituida por la combinación de ondas que tienen energías semejantes y es debido a que ninguna de éstas predomina sobre las otras. La radiación visible va desde  $384 \times 10^{12}$  hasta  $769 \times 10^{12}$  Hz. Las frecuencias más bajas de la luz visible (longitudes de onda larga) se perciben como rojas y las de más alta frecuencia (longitud corta) aparecen violetas.

*Región infrarroja.* La radiación infrarroja fue descubierta por el astrónomo William Herschel (1738-1822) en 1800, al medir la alta temperatura más allá de la zona roja del espectro visible. La radiación infrarroja se localiza en el espectro entre  $3 \times 10^{11}$  Hz hasta aproximadamente los  $4 \times 10^{14}$  Hz. La banda infrarroja se divide en tres secciones: próxima (a la visible, 780 - 2500 nm), intermedia (2500 - 50000 nm) y lejana (50000 - 1mm). Toda molécula que tenga un temperatura superior al cero absoluto ( $-273^\circ$  K) emite rayos infrarrojos y éstos serán mayores entre más temperatura tenga el objeto.

*Microondas.* La región de las microondas se encuentra entre los  $10^9$  hasta aproximadamente  $3 \times 10^{11}$  Hz (con longitud de onda entre 30 cm a 1 mm).

*Ondas de Radio.* Heinrich Hertz (1857-1894), en el año de 1887, consiguió detectar ondas de radio que tenían una longitud del orden de un metro. La región de ondas de radio se extiende desde algunos Hertz hasta  $10^9$  Hz, con longitudes de onda desde muchos kilómetros hasta menos de 30 cm.

*Rayos X.* En 1895 Wilhelm Röntgen inventó una máquina que producía radiación electromagnética con una longitud de onda menor a 10 nm, a los cuales, debido a que no conocía su naturaleza, las bautizó como X.

*Radiación Ultravioleta.* Sus longitudes de onda se extienden entre 10 y 400 nm, es decir, más cortas que las de la luz visible.

*Rayos Gamma.* Se localizan en la parte del espectro que tiene las longitudes de onda más pequeñas entre 10 y 0.01 nm.

#### **1.4 PRINCIPIOS BÁSICOS DE LOS HORNOS DE MICROONDAS COMERCIALES Y SUS MODIFICACIONES PARA SU EMPLEO EN EXPERIMENTOS QUÍMICOS.**

En los últimos años, las investigaciones sobre reacciones químicas empleando microondas como medio novedoso en el suministro de energía, han dado un giro interesante en las publicaciones, abarcando todas las áreas de la química, de tal forma que prácticamente se han vuelto a repetir gran parte de las reacciones químicas publicadas previamente en la literatura química que se habían realizado por los métodos convencionales y reacciones nuevas, pero ahora empleando microondas.

Para todos los químicos es bien conocido el efecto que tiene el calentamiento dieléctrico empleando microondas sobre un sinnúmero de reacciones que aparecen publicadas en la literatura química, donde resalta siempre la variedad de medios empleados, desde reacciones donde los reactantes se encuentran adsorbidos en diferente tipo de sólidos hasta



reacciones en ausencia de disolventes o reacciones que variando los disolventes. Los productos obtenidos varían totalmente, por lo que la literatura química está llena de ejemplos del empleo de microondas junto con el uso de otras técnicas para mejorar los tiempos de reacción o para cambiar substancialmente los productos que se obtienen en una reacción dada, como es el uso de catalizadores específicos, así como la aplicación del ultrasonido, infrarrojo, microondas, variando la longitud de onda en reacciones fotoquímicas, uso de alta presión para modificar el tiempo de reacción, etc.

Debido a este nuevo desarrollo, las compañías dedicadas a la producción de equipo para laboratorios químicos, han generado una buena variedad de irradiadores de microondas, con todo tipo de características muy importantes, pero a veces con precios que son inalcanzables por el investigador.

Por lo que el interés de realizar experimentos con microondas, pero empleando un equipo más económico, lo ha orillado a emplear los hornos de microondas caseros que tienen ciertas limitantes, pero que con un poco de ingenio se pueden hacer casi tan buenos como los que se fabrican por las compañías especializadas.

Sin embargo, dado a que en la mayoría de los casos, el químico no tiene conocimientos amplios sobre el manejo de un equipo que emite radiaciones de una energía tal que puede causarle lesiones severas, por lo general se mantiene tal como viene de fábrica sin modificarlo para obtener mayor provecho de éste.

Actualmente, dentro del área de la síntesis orgánica se ha estado reclutando nueva tecnología y formas no convencionales para la transformación de compuestos químicos, como opciones y procedimientos alternativos en química.

En este sentido, algunas contribuciones importantes introducidas desde hace dos décadas son, entre otras:

- a) El uso de reactivos soportados en materiales inorgánicos, como alúmina, sílica-gel, grafito, arcillas, zeolitas, etc.

b) El empleo de fuentes de energía no convencionales, como microondas, ultrasonido, infrarrojo, principalmente.

c) Llevar a cabo reacciones sin el empleo de disolventes en la mezcla de reacción, conocidas también como reacciones en estado sólido.

Dentro de las ventajas que se han encontrado al utilizar este tipo de alternativas, ya sea de manera particular o en conjunción entre dos o tres de ellas, se mencionan menores tiempos de reacción, mayor selectividad en algunas reacciones, así como un trabajo experimental más rápido y sencillo, que muchas veces se remite a un proceso de filtrado de la mezcla de reacción para la obtención de los productos puros.

También, y no menos importante, se considera un factor ecológico en las reacciones en estado sólido, al evitar el empleo de disolventes, requerir menores tiempo de reacción, entre otras.

En el caso particular del empleo de las microondas en síntesis orgánica, se ha establecido que esta forma energética se considera como no ionizante y que causa un movimiento molecular por migración de iones y por rotación de dipolos y que no altera la estructura molecular.

Es decir, que al irradiar una muestra con microondas, ésta es absorbida a una velocidad que depende del factor de disipación (que depende de la capacidad de la muestra para obstruir el paso de las ondas, así como de su capacidad para perder esa energía en forma de calor hasta alcanzar un equilibrio térmico) y del tamaño de la muestra, provocando una alineación de las moléculas en el campo electromagnético aplicado.

A 2450 MHz, que es la energía con la que funcionan los hornos domésticos de microondas, el alineamiento de las moléculas seguido por el retorno al equilibrio térmico (tiempo de relajación) se ha calculado que ocurre unas  $4.9 \times 10^9$  veces por segundo, resultando en un rápido calentamiento.

Las reacciones que se llevan a cabo por el método de microondas son debidas al sobrecalentamiento que sufren las sustancias en tiempos cortos, generando altas presiones en el sistema de reacción.

Así, se ha pretendido explicar este comportamiento sobre la base de un efecto intrínseco de la irradiación de microondas (Efecto Microondas), mientras que por otro lado se establece que los resultados obtenidos dependen exclusivamente de la temperatura alcanzada en tiempos cortos y no al modo de calentamiento, ya que se ha logrado determinar en algunos casos que la composición de las mezclas de reacción obtenidas por métodos convencionales y por microondas, generalmente difieren muy poco en los valores medidos.

Sin embargo, es a la investigación y a los resultados que se obtengan, la futura y verdadera interpretación de la acción de las microondas en síntesis orgánica.<sup>12</sup>

#### **1.4.1 CLASIFICACIÓN DE LOS MATERIALES DE ACUERDO A LA INTERACCIÓN CON LAS MICROONDAS.**

- Reflectivos. Por ejemplo, los metales, que reflejan las microondas y por lo tanto no se calientan.
- Transparentes. Absorben una cantidad despreciable de ondas por lo que pueden servir como aislantes.
- Absortivos. Absorben una gran cantidad de ondas.



Figura 5. Clasificación de los materiales de acuerdo a la interacción con las microondas.

#### 1.4.2 COMPONENTES DE UN HORNO DE MICROONDAS.

Los hornos de microondas tienen principalmente cinco componentes:

1. Ventilador. Dispersa el vapor que es producido durante el proceso de irradiación y desvía las microondas para que se difundan por todo el horno.
2. Plato giratorio. Este dispositivo sirve para que exista un calentamiento uniforme.
3. Magnetrón. Es un diodo cilíndrico que actúa como un generador que lanza las microondas en dirección de las aspas del ventilador.
4. Temporizador. Permite controlar exactamente el tiempo durante el cual se irradian las microondas.
5. Panel de control. Es el dispositivo mediante el cual el operador determina el programa que requiere cada proceso.

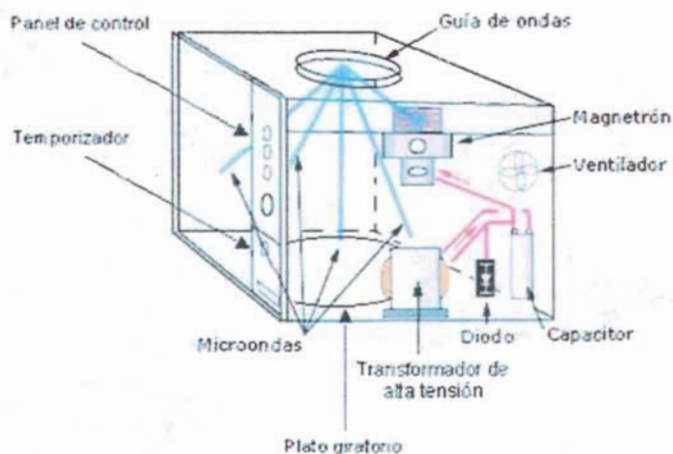


Figura 6. Componentes de un horno de microondas.<sup>13</sup>

#### 1.4.3 APLICACIONES DE LAS MICROONDAS EN QUÍMICA.

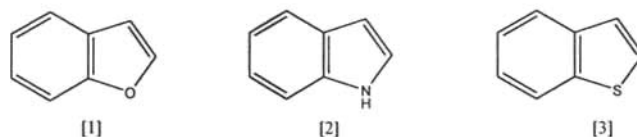
A continuación se presentan en orden cronológico tres de los usos más relevantes, en el área química, de la radiación de microondas.

- En 1974, se emplearon las microondas por primera vez para la determinación de humedad y cenizas en análisis químico; en fisicoquímica, se usó en la determinación rápida de funciones termodinámicas en reacciones químicas.
- En 1984, se usan en la disolución de metales en medio ácido para su análisis químico posterior.
- En 1986, se emplea la energía de microondas en la síntesis orgánica, para la conversión de amidas a ácidos carboxílicos.

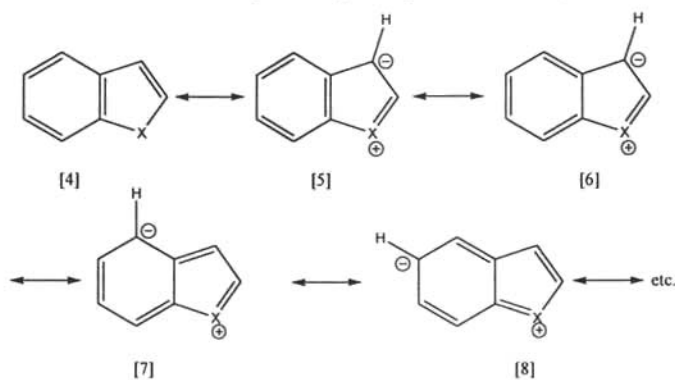
Además de otras aplicaciones más.<sup>14</sup>

## 1.5 QUÍMICA DEL INDOL

El principal efecto que se observa al efectuar la fusión de un anillo bencénico sobre las posiciones 2,3-de furano, pirrol y tiofeno para obtener respectivamente benzofurano, indol y benzotiofeno, es la alteración de diversas propiedades químicas del sistema heterocíclico básico. En este capítulo se comentan algunas de las diferencias observadas.

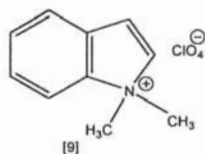


La descripción de [1], [2] y [3] desde el punto de vista de orbitales moleculares es muy similar a la del furano, el pirrol y el tiofeno, la única característica adicional es la distribución de 10 electrones  $\pi$  en el sistema cíclico en vez de seis electrones, como en el caso anterior. Desde el punto de vista del enlace valencia, es posible escribir varias estructuras resonantes contribuyentes al híbrido de resonancia, como [4]-[8], pero las estructuras [4]-[6] son más importantes que la [7] y la [8], porque en estas últimas la resonancia bencenoide se ha destruido y existe gran separación de carga.



La mayor densidad electrónica en la posición 3 en estos heteroaromáticos condensados, puede compararse con el aumento de carácter negativo en la posición 2 de sus equivalentes monocíclicos. La estabilidad de estos heterociclos depende asimismo de los dos electrones que el heteroátomo aporta al sistema  $\pi$ . Por ejemplo, el indol es débilmente básico y se conocen pocos derivados alquílicos simples del indol que formen sales de ácidos fuertes que puedan aislarse en el laboratorio. Además, el perclorato de 1,1-dimetilindolinio [9], que se prepara mediante un proceso de síntesis indirecta, puede desmetilarse con facilidad en

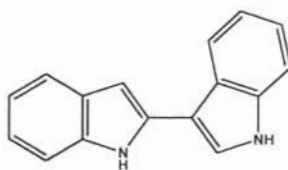
presencia de nucleófilos débiles como el ion cloruro; la fuerza motriz de este proceso es la formación del anillo aromático del indol.



## 1.5.1 REACCIONES

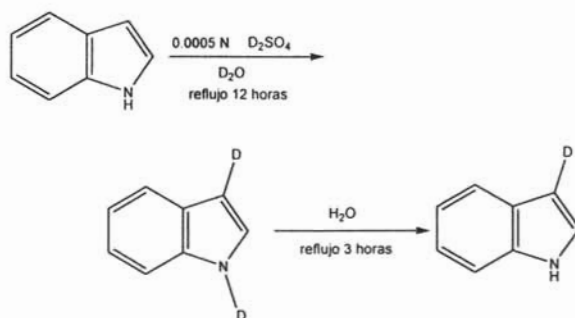
### 1.5.1.1 SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA

Ya se dijo que las propiedades de [1], [2], [3] y de sus derivados, sugieren un menor grado de reactividad para estas moléculas del que manifiestan los sistemas monocíclicos correspondientes. No obstante, la química de estos compuestos, en particular de [1] y [3], no se comprende lo suficiente como para efectuar generalizaciones para toda la serie. De hecho, en muchos casos dichos compuestos muestran comportamiento químico muy divergente en condiciones similares. Como ilustración se dirá que aunque el benzofurano es menos reactivo que el furano ante reacciones de S.E.A., la primera sustancia tiene algunas características de un éter vinílico reactivo en determinadas condiciones, debido a que no se destruye el carácter aromático del anillo bencénico, lo cual si puede ocurrir en el caso del furano, mientras que el indol no muestra estas tendencias y experimenta sustitución electrofílica con mucha facilidad. El benzo[b]tiofeno, por otra parte, no experimenta formilación en condiciones de Vilsmeier, ni en la reacción de Mannich, procesos que se efectúan fácilmente con el tiofeno. Es necesario tener algunas precauciones para el manejo de estos compuestos en medio ácido. Por ejemplo, al tratar benzofurano con ácido sulfúrico o cloruro de aluminio se produce una resinificación. El indol forma el dímero [10] al ser tratado con cloruro de hidrógeno en disolventes apróticos, mientras que en solución ácida acuosa se establece un equilibrio entre el indol, su dímero, su trímero y sus sales.



[10]

Resulta interesante el hecho de que el indol, en contraste con el pirrol que se polimeriza en estas condiciones, no experimente autocondensación más allá del trimero. Se ha establecido mediante estudios de ultravioleta, de resonancia magnética nuclear y por intercambio de deuterio, que el principal ácido conjugado del indol en solución ácida es el isómero protonado en 3.



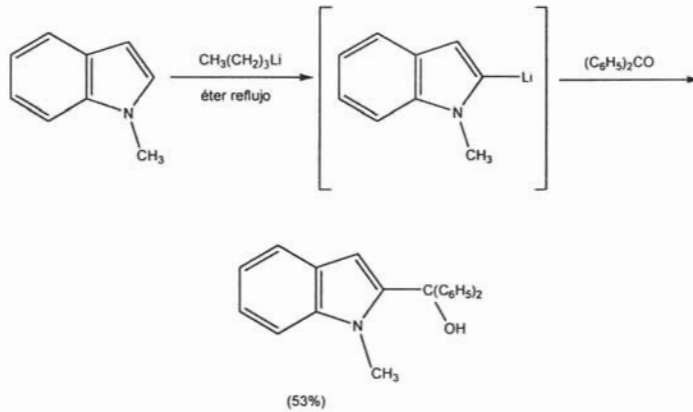
Así, puede observarse que la sustitución electrofílica del indol se efectúa en posición 3 como predice la teoría.

### 1.5.1.2 SUSTITUCION NUCLEOFÍLICA Y POR RADICALES LIBRES

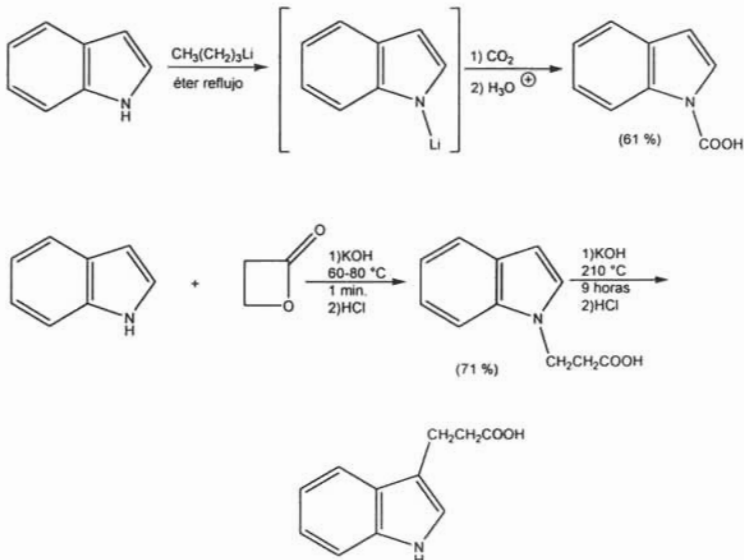
Las reacciones de sustitución nucleofílica y por radicales libres del benzofurano, indol y benzo[b]tiefeno, han sido poco estudiadas y aún no están bien esclarecidas. No obstante, se sabe que es difícil que se produzca un desplazamiento nucleofílico directo de un átomo de halógeno unido al núcleo a menos que el halógeno se active por un sustituyente electrofílico vecino. En ocasiones, se produce una reacción compleja. El protón N-H del indol, por ser considerablemente ácido, puede sustraerse con facilidad con reactivos como sodio metálico, hidróxido de potasio a altas temperaturas, n-butilitio y reactivos de Grignard. Las reacciones de las sustancias aniónicas resultantes al parecer varían según la naturaleza del ion metálico, las condiciones experimentales y la naturaleza de los

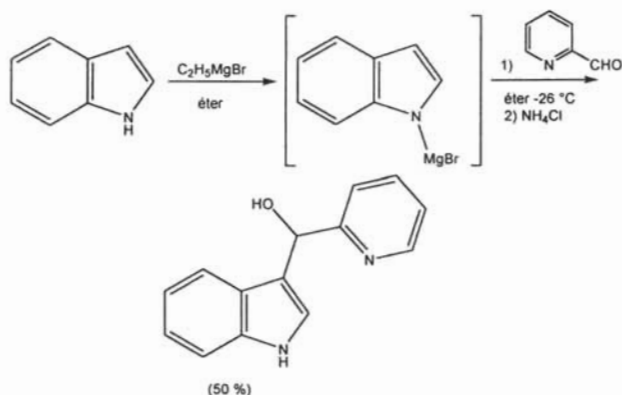


correctivos. Los derivados de indol N-sustituídos en presencia de compuestos de litio sufren una desprotonación en posición 2.



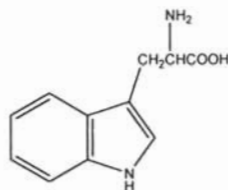
Sin embargo, en contraste con el pirrol, los derivados indólicos reaccionan en posición 1 y/o 3. En términos amplios y generales, puede decirse que las sales de sodio, potasio y litio dan predominantemente productos de N-alquilación, mientras que las sales de magnesio del indol producen sustitución en la posición 3, aunque se han encontrado varias excepciones.





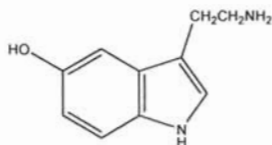
### 1.5.2 PRODUCTOS NATURALES RELACIONADOS CON EL INDOL.

Se conocen muchos productos naturales que contienen un anillo de indol como parte importante de su estructura. Por ejemplo, el L-triptófano [11], que se encuentra en muchas proteínas, es un aminoácido esencial y debido a que [11] no es sintetizado por los mamíferos, se debe proporcionar en la dieta.



[11]

Un producto de transformación metabólica del triptófano de gran importancia, es la serotonina [12] la cual desempeña un papel importante en los procesos mentales humanos. Cuando se alteran los niveles de concentración de la serotonina en el cerebro, ya sea química o físicamente, se observa perturbación mental grave en el paciente.

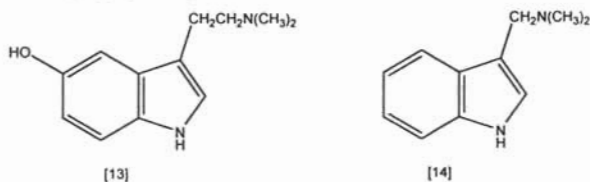


[12]

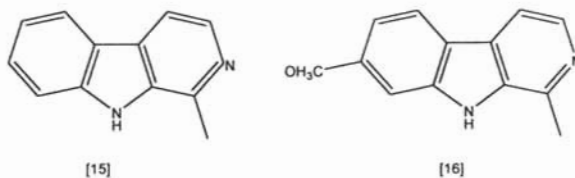
La mayor parte de los derivados del indol son de origen vegetal, y forman parte del variado grupo de productos que contienen nitrógeno de las plantas, los cuales reciben el

nombre de alcaloides. Los diversos alcaloides del indol se suelen clasificar en 5 subgrupos que son: a) alcaloides simples b) alcaloides Harmala, c) alcaloides Ergot, d) alcaloides Yohimbe y e) alcaloides Strychnos.

Los alcaloides simples se encuentran relacionados con el triptófano desde el punto de vista estructural. Algunos ejemplos son la serotonina [12], que se encuentra ampliamente distribuida en la naturaleza, la bufotenina [13], que existe en hongos y semillas de arbustos tropicales, y la gramina [14], que se produce en los retoños de cebada.

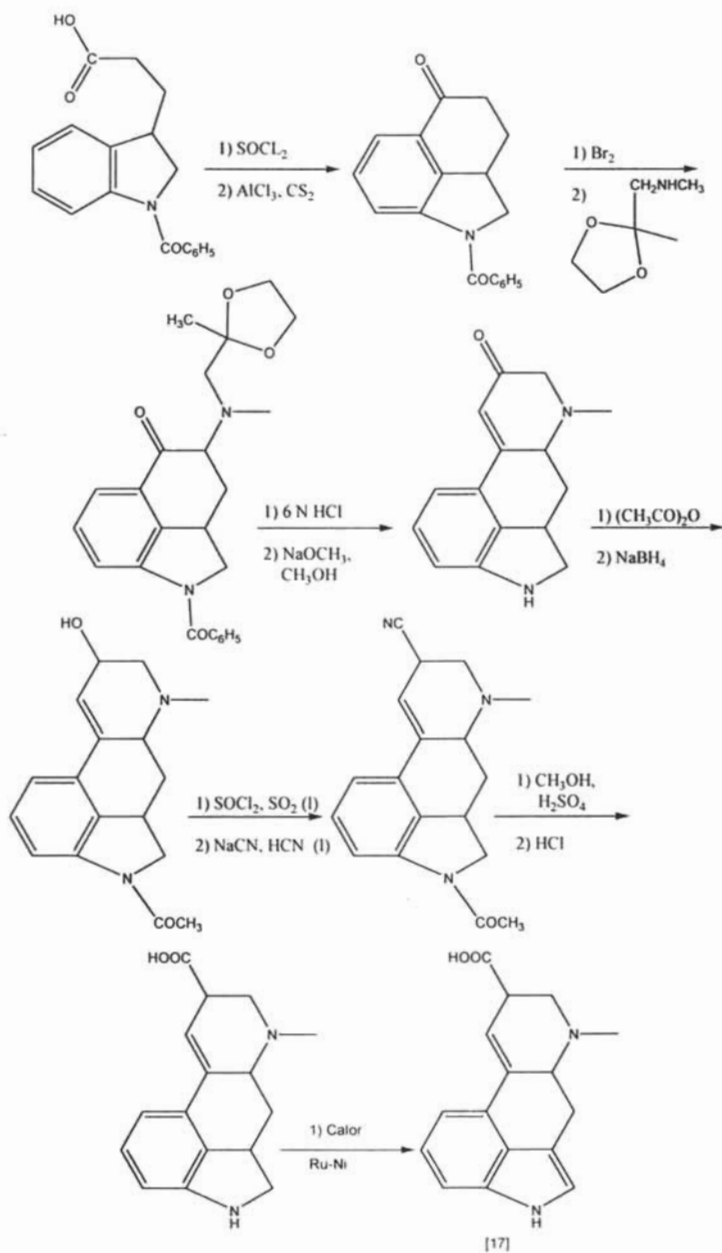


Los derivados del indol que provienen de un anillo β-carbonílico reciben el nombre de alcaloides Harmala; algunos ejemplos son el harmano [15] y la harmina [16]. Se cree que estas moléculas se sintetizan en la planta por condensación de triptófano descarboxilado o su equivalente hidroxilado con acetaldehído y la oxidación subsecuente.



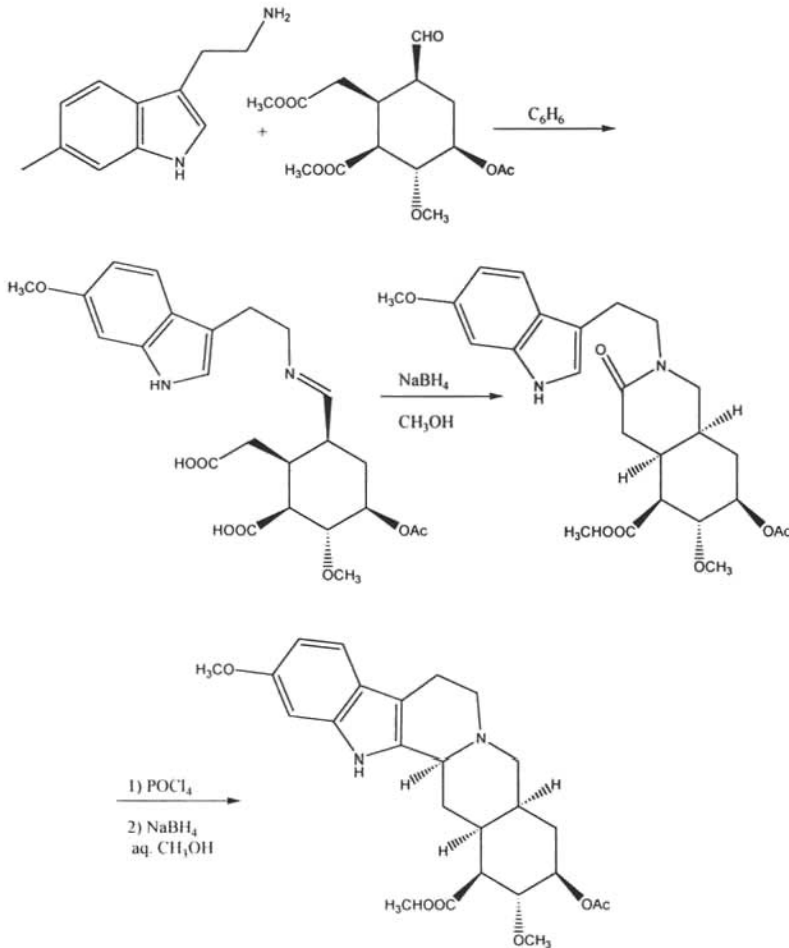
Los alcaloides Ergot son productos de un hongo que crece como parásito en los cereales, especialmente en el centeno, y son amidas del ácido lisérgico [17]. El derivado más conocido de [17] es la dietilamida (que no se encuentra en la naturaleza como tal) y recibe el nombre de LSD, la cual provoca alucinaciones en el hombre quizá porque altera los niveles de serotonina del cerebro.

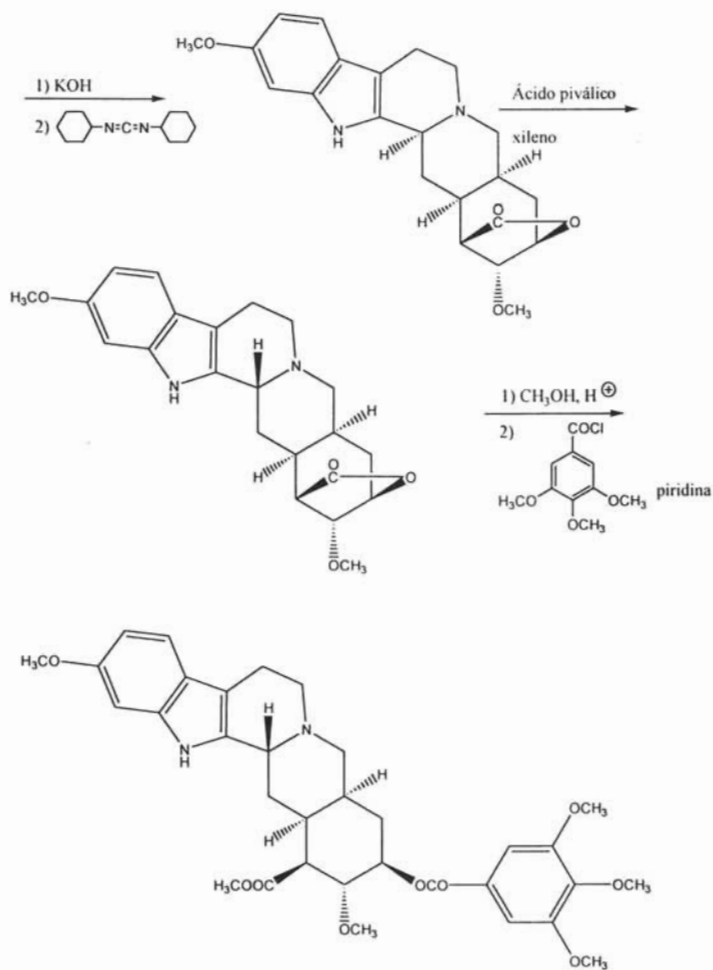
La síntesis total de! ácido lisérgico se logró en 1956 y se describe a continuación.<sup>15</sup>



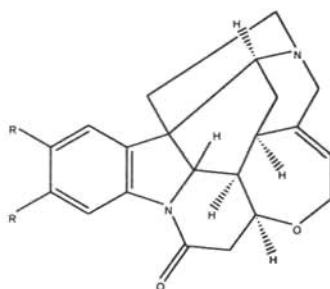
El sistema del anillo  $\beta$ -carbonílico parcialmente reducido es una característica estructural de los alcaloides Yohimbe, el más importante de los cuales es la reserpina [18].

Este alcaloide tiene considerable importancia clínica en el tratamiento de la hipertensión, (presión arterial elevada) y desórdenes nerviosos y mentales. El efecto tranquilizante de la reserpina parece deberse a la reducción de niveles de serotonina en el cerebro. La síntesis total de esta compleja molécula se ha efectuado como se ve en el siguiente resumen.<sup>16</sup>





Los alcaloides Strychnos, entre los cuales los más conocidos son la estricnina, [19a] y la brucina [19b], tienen una estructura muy compleja. Durante más de un siglo se estudió su estructura, hasta llegar a la estructura final. El punto culminante de estas investigaciones fue la síntesis total de la molécula de estricnina.<sup>17</sup>



[19a] R=H  
[19b] R=OCH<sub>3</sub>

ANTECEDENTES

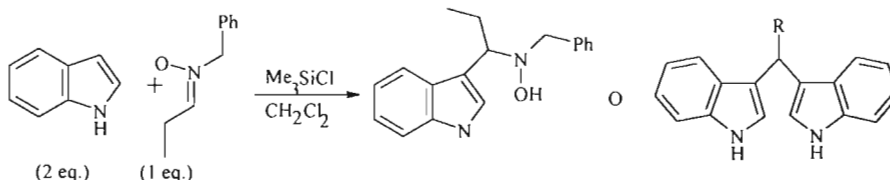


## 2. ANTECEDENTES. DIINDOLILALCANOS.

La condensación de indol y de sus derivados sustituidos para obtener diindolilalcanos constituyen una importante clase de compuestos ya que permiten la preparación de intermediarios sintéticos que existen naturalmente en rutas de alcaloides o estructuras relacionadas a compuestos de interés farmacéutico.

A continuación se presentan algunos métodos de obtención de diindolilalcanos.

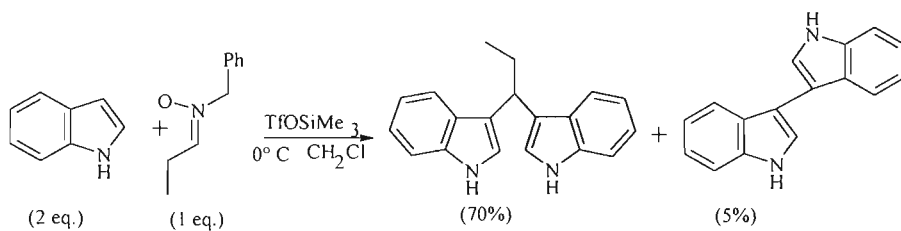
En 1997 Jean-Noël Denis<sup>18</sup> y colaboradores obtuvieron la síntesis de diferentes diindolilalcanos asimétricos haciendo reaccionar nitronas con indoles en presencia de HCl dando indolil-N-hidroxilaminas y en presencia de  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  se obtienen diindolilalcanos asimétricos.



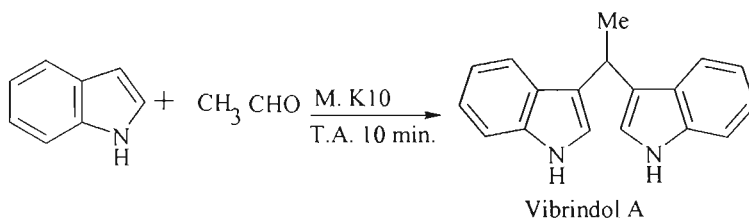
donde R= Etilo.

El tiempo de reacción para la síntesis de este diindolilalkano fue de 2 h y se reportan buenos rendimientos.

En el año 2000 estos mismos investigadores<sup>2</sup> modifican la reacción utilizando benzilnitrona de propanal e indol, en presencia de  $\text{TfOSiMe}_3$  en proporción 1:1 en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhidro a temperatura ambiente. El tiempo de reacción es de 2 h y se obtiene una mezcla de 1,1-bis(3,-indolil)propano como producto mayoritario y remanente de nitrona. Como la formación de diindolilalcanos requiere de 2 moles de indol por 1 mol de nitrona, la reacción es repetida utilizando nitrona e indol en relación 1:2. La reacción fue llevada a 0 °C para minimizar la formación de subproductos. sin embargo se encontró la presencia de dimeros de indol.



En el año de 2002 Manas Chakrabarty<sup>1</sup> y colaboradores reportaron la síntesis de diindolilalcanos y vibrindol A (un metabolito de las bacterias) a partir de indol con cetonas y aldehidos. Inicialmente, el indol es tratado con 0.5 equivalentes de acetaldehído, utilizando 2 g/l de la arcilla montmorillonita K10. Se obtienen buenos rendimientos y tiempos de reacción cortos.



# METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo la síntesis de los compuestos se utilizaron reactivos de las marcas Fisher Cientific Company (indol), Aldrich (propionaldehído, butiraldehído, isobutiraldehído, crotonaldehído predominantemente *trans* y *trans*-cinamaldehído), éstos se usaron directamente de su presentación comercial. La arcilla empleada es la Tonsil Actisil FF (TAFF), la cual es tomada de su presentación comercial y activada antes de trabajar con ella para ello se coloca en una estufa a 100 °C durante una hora.

Para efectuar la técnica de cromatografía en capa fina se utilizaron cromatofolios de aluminio Alugram Sil G/UV254 de 0.25 mm como fase estacionaria y como fase móvil hexano y acetato de etilo destilados, empleando luz ultravioleta como revelador.

Para desarrollar la técnica de cromatografía en placa preparativa se utiliza gel de sílice G/UV254 como fase estacionaria y como fase móvil la antes mencionada, y luz ultravioleta como revelador.

Para la obtención de los espectros de masas por la técnica de CG-EMIE se utilizó un cromatógrafo de gases acoplado a E. M. de marca Varian Modelo Saturn 4D y equipo Hewlett Packard 5953.

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y DEPT fueron obtenidos en un equipo de marca Varian modelo Mercury 300, a 300 MHz, usando  $\text{CDCl}_3$  como disolvente y TMS como referencia interna.

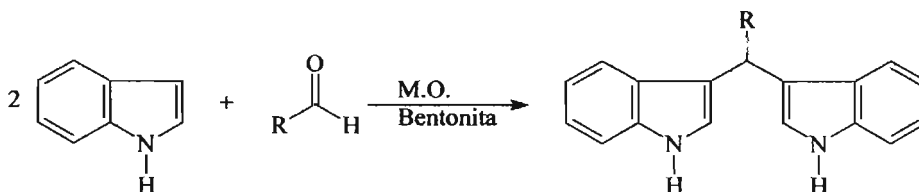
La irradiación de las muestras se realizó utilizando un horno de microondas convencional de la marca LG a 2450 MHz, usado a su máxima potencia y un reactor de vidrio (figura 7).



Figura 7. Montaje experimental para irradiación de microondas.<sup>19</sup>

Para realizar la síntesis de diindolilalcanos se pesan 500 mg (4.27 mmoles) de indol y la cantidad apropiada del aldehído por ejemplo para el popionaldehído se coloca 1 ml ( $\approx 1.0675$  mmol). Se adicionan los reactivos en 3 gramos de arcilla activada. Se irradia con energía de microondas en intervalos de 1 min hasta llegar al final de la reacción. Se sigue el avance de la reacción utilizando la técnica de cromatografía en capa fina, utilizando como fase móvil un sistema hexano-acetato de etilo en una relación de 70:30, extrayéndose de la arcilla el producto de reacción con acetona y filtrándose a gravedad, el filtrado se concentra en una campana de vacío. Para purificar los productos de reacción se utiliza la técnica de cromatografía en placa preparativa utilizando la fase móvil antes mencionada. La caracterización de los productos obtenidos se realiza mediante técnicas espectroscópicas (RMN y EM).

A continuación se presenta un esquema general de las síntesis realizadas en este trabajo.



R= Et, Pr, iPr, fenilvinil, 2-butenil.

# RESULTADOS

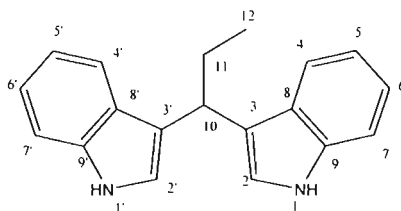
## 4. RESULTADOS

Para realizar la síntesis de los diindolilalcanos se tiene que la relación es de 2:1 del indol respecto al aldehído, se observó que bajo estas condiciones no se formaban los productos esperados. Sin embargo, mediante una serie de ensayos se determinó que los productos de reacción se obtenían en buena cantidad cuando se utiliza un exceso de indol es decir una relación 4:1.

Después de llevar a cabo la parte experimental de cada una de las reacciones se obtuvieron los resultados que a continuación se presentan en la tabla 3 :

Tabla 3. Resultados experimentales obtenidos de cada reacción.

Compuesto	Peso molecular (g/mol)	Tiempo de reacción (min).	Color de la mezcla de reacción	Rendimiento (%)
1,1-bis(3-indolil)propano	274	4	Anaranjado	80
1,1-bis(3-indolil)butano	288	3	Rosa	90
1,1-bis(3-indolil)isobutano	288	3	Rosa	90
3,3-bis(3-indolil)-1-fenil-1-propeno	348	8	Rojo	80
1,1-bis(3-indolil)-2-propeno	286	4	Morado	60



1,1-Bis(3-indolil)propano.

### Síntesis del 1,1-bis(3-indolil)propano.

Fórmula molecular:  $C_{19}H_{18}N_2$ . Peso molecular: 274 g/mol.

#### Espectro de Masas, (Espectro No. 1) m/z.

274 (30.4)  $M^{+}$ , 245 (100)  $[M-C_2H_5]^+$ , 218 (43.90)  $[M-C_3H_6N]^+$ , 157 (33.6)  $[M-C_8H_7N]^+$ , 131 (42.52)  $[C_9H_8N]^{+}$ , 130  $[C_9H_7N]^+$ , 117 (45.6)  $[C_8H_7N]^{+}$ .

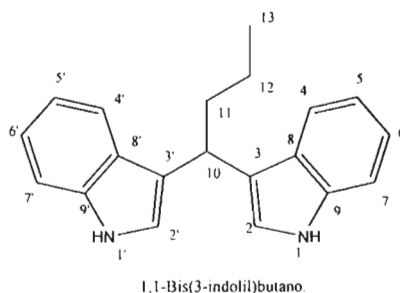
#### Espectro de Resonancia Magnética Nuclear $^{13}C$ (Espectro No. 2) $\delta$ ppm.

137-109 ( $C_{Aromáticos}$ ), 35.6 ( $C_{10}$ ), 28.5 ( $C_{11}$ ), 12.9 ( $C_{12}$ ).

#### Espectro de Resonancia Magnética Nuclear $^1H$ (Espectro No. 3) $\delta$ ppm.

7.2-6.8 ( $H_{Aromáticos}$ ), 4.5 ( $H_{10}$ ), 2.4 ( $H_{11}$ ), 1.1 ( $H_{12}$ ).





### Síntesis del 1,1-bis(3-indolil)butano.

Fórmula molecular:  $C_{20}H_{20}N_2$ . Peso molecular: 288 g/mol.

#### Espectro de Masas (Espectro No. 4) m/z.

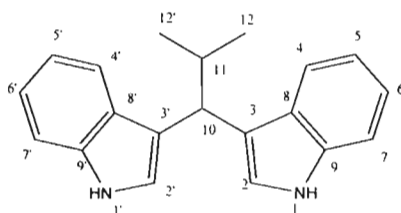
288 (33.6)  $M^{+}$ , 245 (100)  $[M-C_3H_7]^+$ , 218 (24.4)  $[C_{16}H_{12}N]^+$ , 171 (8)  $[M-C_8H_7N]^+$ , 117 (19.2)  $[C_8H_7N]^+$ .

#### Espectro de Resonancia Magnética Nuclear $^{13}C$ (Espectro No. 5) $\delta$ ppm.

136.9-118.0 ( $C_{Aromáticos}$ ), 37.1 ( $C_{10}$ ), 34.1 ( $C_{11}$ ), 21.2 ( $C_{12}$ ), 14.1 ( $C_{13}$ ).

#### Espectro de Resonancia Magnética Nuclear $^1H$ (Espectro No. 6) $\delta$ ppm.

6.9-7.5 ( $H_{Aromáticos}$ ), 5.7 ( $H_1$  y  $H_{1'}$ ), 4.1 ( $H_{10}$ ), 1.6-0.8 ( $H_{11}$ ,  $H_{12}$ ,  $H_{13}$ ).



1,1-Bis(3-indolil)isobutano.

### Síntesis de 1,1-bis(3-indolil)isobutano.

Fórmula molecular:  $C_{20}H_{20}N_2$ . Peso molecular: 288 g/mol.

#### Espectro de Masas (Espectro No. 7) m/z.

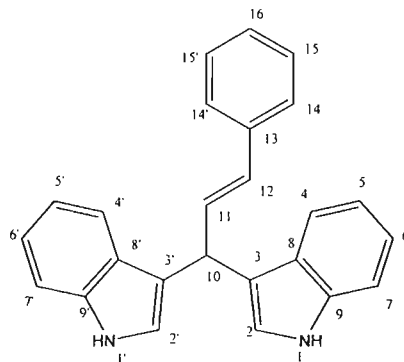
288 (8.8)  $M^{++}$ , 245 (100)  $[M-C_3H_7]^+$ , 218 (8.87)  $[M-C_4H_8N]^+$ , 217 (16.12)  $[M-C_4H_9N]^{++}$ .

#### Espectro de Resonancia Magnética Nuclear $^{13}C$ (Espectro No. 8) $\delta$ ppm.

135.9-110.9 ( $C_{Aromáticos}$ ), 40.8 ( $C_{10}$ ), 32.7 ( $C_{11}$ ), 13.9 ( $C_{12}$  y  $C_{12'}$ ).

#### Espectro de Resonancia Magnética Nuclear $^1H$ (Espectro No. 9) $\delta$ ppm.

7.6-6.9 ( $H_{Aromáticos}$ ), 4.1 ( $H_{10}$ ), 2.5 ( $H_{11}$ ), 0.9 ( $H_{12}$  y  $H_{12'}$ )



3,3-Bis(3-indolil)-1-fenil-1-propeno.

### Síntesis de 3,3-bis(3-indolil)-1-fenil-1-propeno.

Fórmula molecular:  $C_{25}H_{20}N_2$ . Peso molecular: 348 g/mol.

**Espectro de Masas (Espectro No. 10) m/z.**

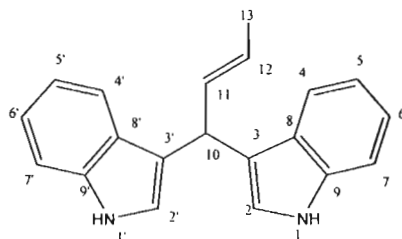
348 (100)  $M^{++}$ , 322 (74.37)  $[M-C_2H_2]^{++}$ , 245 (56.25)  $[M-C_8H_7]^+$ , 117 (10)  $[C_8H_7N]^{++}$ .

**Espectro de Resonancia Magnética Nuclear  $^{13}C$  (Espectro No. 11)  $\delta$  ppm.**

144.0 ( $C_{13}$ ), 136.5 ( $C_{12}$ ), 111.0 ( $C_{11}$ ), 46.5 ( $C_{10}$ ).

**Espectro de Resonancia Magnética Nuclear  $^1H$  (Espectro No. 12)  $\delta$  ppm**

7.3-7.1 ( $H_{Aromáticos}$ ), 7.0 ( $H_{11}$ ), 5.3 ( $H_{12}$ ), 5.1 ( $H_{10}$ ).



1,1-bis(3-diindolil)-2-propeno

### Síntesis de 1,1-bis(3-indolil)-2-propeno.

Fórmula molecular:  $C_{20}H_{18}N_2$ . Peso molecular: 286 g/mol.

### Espectro de Masas (Espectro No. 13) m/z.

286 (3.75)  $M^{++}$ , 260 (6.66)  $[M-CH_4]^+$ , 245 (13.75)  $[M-C_3H_5]^+$ , 170 (2.66)  $[M-C_8H_6]^+$ , 144 (100).

El producto resultó ser muy inestable, y sólo se pudo obtener el espectro de masas.

# ANÁLISIS DE RESULTADOS

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

## 5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Con esta metodología se pone de manifiesto que el uso de la arcilla bentonítica, aparte de mejorar los tiempos de reacción comparados con los reportados que van desde horas hasta días, es una buena alternativa para la síntesis de estos compuestos, ya que no sólo es un buen soporte y medio de reacción, es un buen sustituto de catalizadores y/o reactivos que además de ser caros resultan nocivos al ambiente.

### **1,1-Bis(3-indolil)propano.**

Como se observa en el Espectro 1 del 1,1-bis(3-indolil)propano, se presenta un pico en  $m/z$  274 con una abundancia relativa de 30.4% correspondiente al ión molecular, el cual es congruente con el peso molecular que es de 274 g/mol. Otro fragmento que se observa, el cual corresponde al pico base con una relación de  $m/z$  de 245 aparece debido a la estabilidad de este fragmento.

A continuación se presenta una propuesta del patrón de fragmentación para esta molécula.

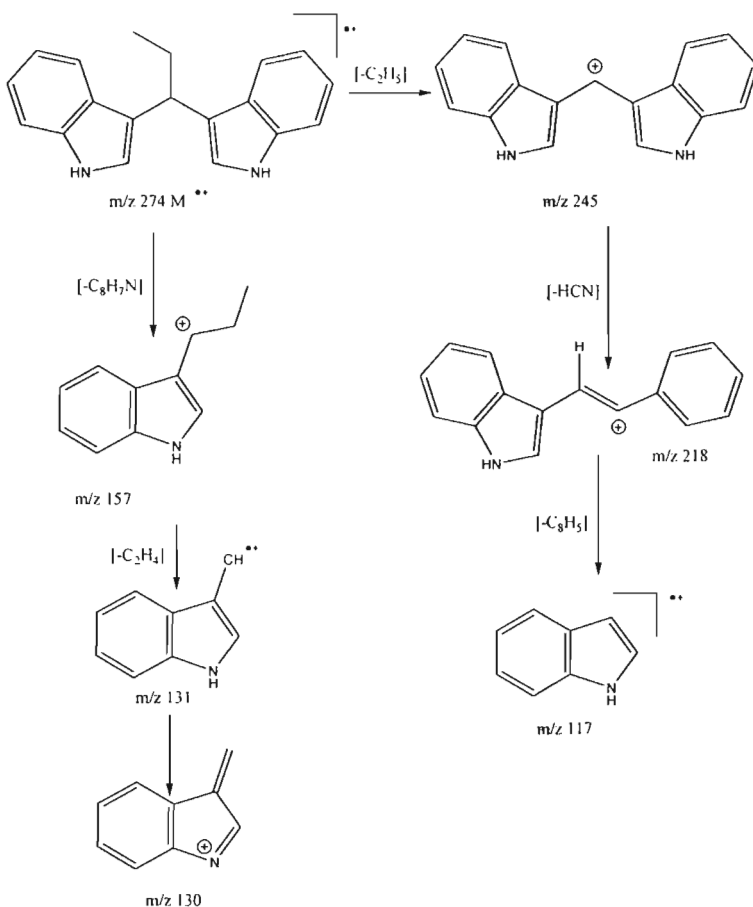


Figura 8. Patrón de fragmentación propuesto para el 1,1-bis(3-indolil)propano.

De acuerdo al espectro de <sup>13</sup>C de RMN (Espectro 2), las señales observadas importantes para el análisis son las que presentan desplazamiento químico entre 137-109 que corresponden a la región aromática del compuesto 35.6 ppm que corresponde a un carbono de metino (C<sub>10</sub>), se observa otra señal en 28.5 ppm que se puede relacionar al carbono del grupo metileno (C<sub>11</sub>), también se observa una señal en 12.9 ppm que corresponde al carbono del metilo (C<sub>12</sub>). Finalmente, observamos en la región aromática la presencia de señales que corresponden a la parte aromática del compuesto analizado.

En el espectro de RMN de <sup>1</sup>H (Espectro 3), las señales principales que se observan son las que tienen desplazamiento químico de 7.2-6.8 ppm correspondientes a la región aromática

del compuesto además, una señal triple con un desplazamiento químico de 4.5 ppm que es producida por el grupo metino ( $H_{10}$ ), en un desplazamiento químico de 2.4 ppm que es asignada al grupo metileno de la molécula ( $H_{11}$ ), y finalmente se observa una señal triple en 1.1 ppm producida por el metilo ( $H_{12}$ ) del compuesto.

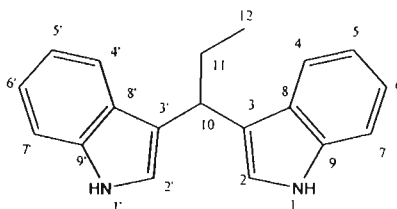


Figura 9. 1,1-bis(3-indolil)propano

### **1,1-Bis(3-indolil)butano.**

En el espectro 4 que es el espectro de masas del 1,1-bis(3-indolil)butano se observa un pico en 288 con una abundancia relativa de 32.8 el cual coincide con el peso molecular de la molécula (figura 10). En este espectro se observa que el pico base tiene una relación de masa carga de 245 y éste se refiere a un fragmento que ha perdido la cadena alifática. Otro pico importante que podemos explicar es el que tiene una relación masa carga de 171 que puede referirse a un fragmento que ha perdido una unidad de indol. Además se presenta un pico en 117 el cual puede ser una molécula de indol.

A continuación se presenta el patrón de fragmentación propuesto para el 1,1-bis(3-indolil)butano de acuerdo con el espectro de masas.



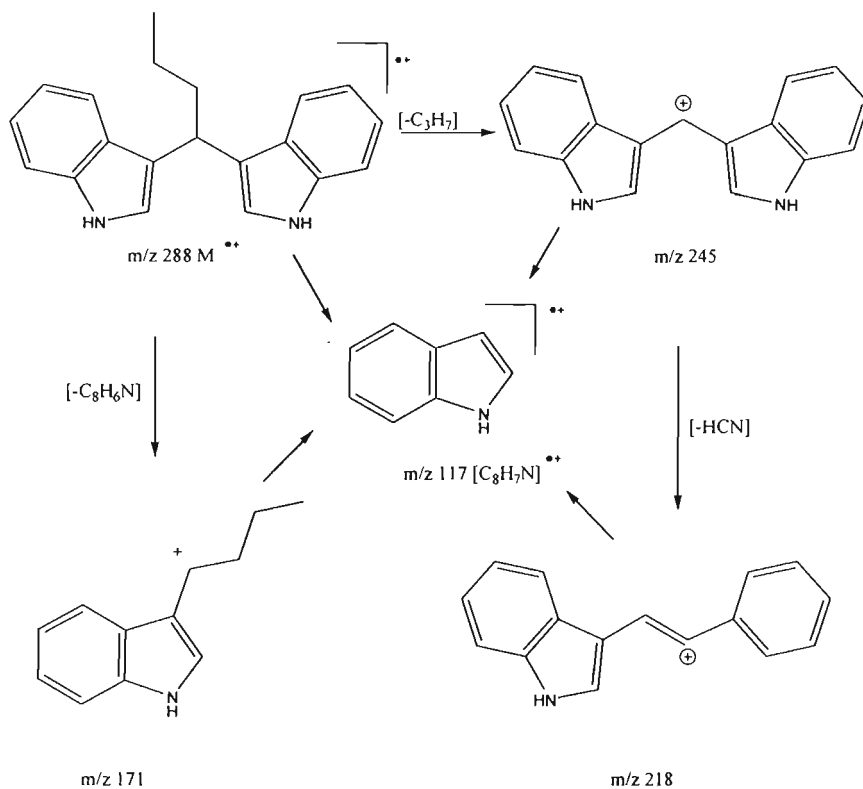


Figura 10. Patrón de fragmentación propuesto para el 1,1-bis(3-indolil)butano

En el espectro de RMN de  $^{13}C$  (Espectro 5), se observan varias señales en la región aromática con desplazamientos entre 136.9-118.0 ppm, otra señal con desplazamiento de 37.1 ppm que corresponde a un carbono alifático de metino (C<sub>10</sub>), se observa una señal en 34.1 ppm que se puede relacionar con un carbono de metileno (C<sub>11</sub>), con desplazamiento de 21.2 ppm otro carbono que también corresponde a un carbono de metileno (C<sub>12</sub>), y finalmente una señal con desplazamiento químico de 14.1 ppm que corresponde al carbono del metilo (C<sub>13</sub>).

En el espectro de RMN para  $^1H$  (Espectro 6), se observa una señal múltiple con desplazamiento químico de 7.5-6.9 ppm que corresponde a la región aromática, una señal en aproximadamente 5.7 ppm una señal múltiple el cual corresponde a los H unidos a los nitrógenos de la molécula, con desplazamiento químico centrado en 4.1 ppm se asignó al

hidrógeno del grupo metino ( $H_{10}$ ), y varias señales múltiples entre 1.6-0.8 correspondientes a los hidrógenos en  $H_{11}$ ,  $H_{12}$  y  $H_{13}$ .

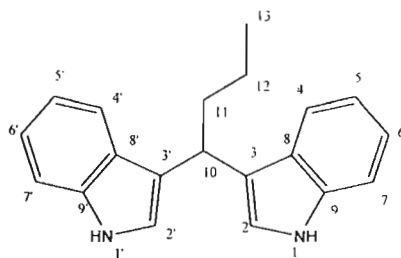


Figura 11 1,1-bis(3-indolil)butano.

### 1,1-Bis(3-indolil)isobutano.

En el espectro 7 de masas del 1,1-bis(3-indolil)isobutano se observa un pico con relación masa carga de 288 el cual corresponde al ión molecular y coincide con el peso molecular del compuesto, se observa el pico base en 245 el cual se debe a la pérdida de la cadena alifática.

A continuación se presenta el patrón de fragmentación propuesto para el 1,1-bis(3-indolil)isobutano.

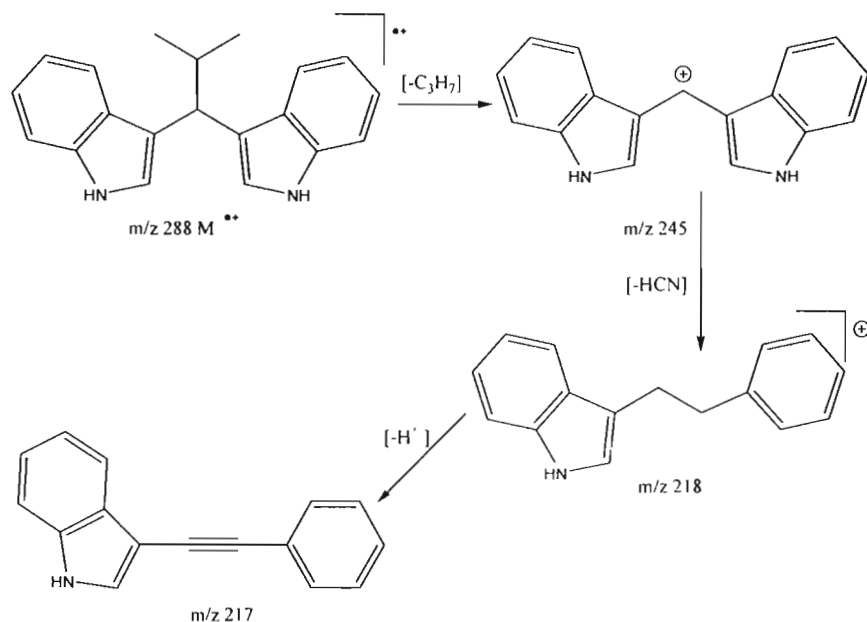


Figura 12 Patrón de fragmentación propuesto para el 1,1-bis(3-indolil)isobutano

En el espectro de  $^{13}\text{C}$  de RMN (Espectro 8) se observan varias señales en la región aromática con desplazamientos químicos entre 135.9 y 110.9 ppm, se observa una señal con un desplazamiento químico de 40.8 ppm la cual se debe al grupo metino ( $\text{C}_{10}$ ), otra señal en 32.7 ppm asignado al otro grupo metino ( $\text{C}_{11}$ ) presente en la molécula, y finalmente una señal con un desplazamiento químico en 13.9 ppm asignado a los grupos metilo ( $\text{C}_{12}$  y  $\text{C}_{12'}$ ) del 1,1-bis(3-indolil)isobutano.

En el espectro  $^1\text{H}$  RMN (Espectro 9) para hidrógeno del 1,1-bis(3-indolil)isobutano se observan varias señales en la región aromática 7.6-6.9 ppm, se observa una señal con desplazamiento químico de 4.1 ppm asignada a un grupo metino ( $\text{H}_{10}$ ), se observa una señal múltiple en 2.5 ppm asignada al otro grupo metino ( $\text{H}_{11}$ ) de la molécula, y por último un doblete con desplazamiento químico de 0.9 ppm asignado a los grupos metilo presentes en el 1,1-bis(3-indolil)isobutano.

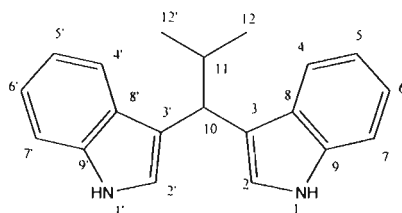


Figura 13. 1,1-bis(3-indolil)isobutano.

### 3,3-Bis(3-indolil)-1-fenil-1-propeno.

En el espectro 10 de masas encontramos que el pico base tiene una relación masa carga de 348 además de ser el ión molecular del compuesto analizado. Observamos un pico que tiene una relación de masa carga de 322 con una buena abundancia relativa de 74.37% el cual corresponde a un fragmento en donde se ha perdido una molécula de acetileno, otro pico en 245 el cual es asignado a una molécula de diindolilmetano, además se observa un pico con una relación de masa carga de 117 el cual corresponde al fragmento de una molécula de indol.

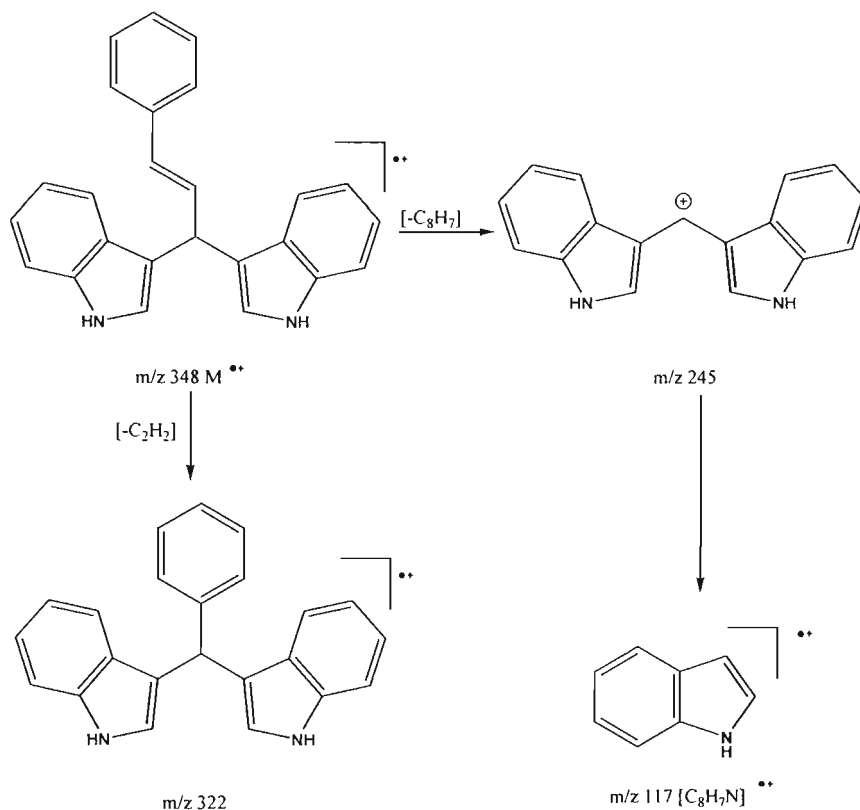


Figura 14. Patrón de fragmentación propuesto del 3,3-bis(3-indolil)-1-fenil-1-propeno

En el espectro de RMN de  $^{13}C$  (Espectro 11) se puede observar en la región aromática varias señales que corresponden a los carbonos de los anillos aromáticos de la molécula, con un desplazamiento de 144.0 ppm se localiza una señal que corresponde al carbono ( $C_{13}$ ), se observa una señal con un desplazamiento químico de 136.5 ppm la cual pertenece al carbono ( $C_{12}$ ), se observa una señal con un desplazamiento químico de 111.0 ppm el cual es asignado para el carbono ( $C_{11}$ ), y en campos más altos una señal con desplazamiento químico de 46.5 ppm relacionado al carbono del grupo metino ( $C_{10}$ ) de la molécula.

En el espectro de RMN  $^1H$  (Espectro 12) se observan varias señales con desplazamiento químico en 7.3-7.1 ppm que corresponden a la región aromática de la molécula. Se observa una señal doble de doble ( $J_{H_{11}, H_{12}} = 24\ Hz$ ) con desplazamiento químico de 7 ppm que

corresponde al hidrógeno vinílico ( $H_{11}$ ) que se encuentra acoplado con la señal en 5.3 que es una señal doble el cual pertenece a otro grupo metino ( $H_{12}$ ), se observa una señal doble con desplazamiento químico de 5.1 ppm perteneciente al  $H_{10}$  del grupo metino.

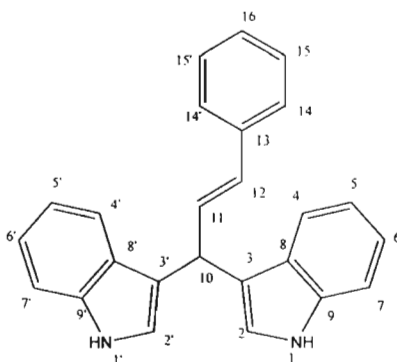


Figura 15. 3,3-bis(3-indolil)-1-fenil-1-propeno

### 1,1-Bis(3-indolil)-2-buteno

En el Espectro 13 de masas del 1,1-bis(3-indolil)-2-buteno observamos un pico con una relación de masa carga 286 el cual concuerda con el peso molecular de nuestro compuesto, se observa otro pico en 245 el cual se debe a la pérdida de la cadena lineal, el pico base se sitúa en  $m/z$  144 el cual corresponde a un fragmento que ha perdido un  $C_8H_6N$  que se propone sea una molécula de indol.

Este compuesto al igual que los otros, se observó que se descompone con el tiempo bajo condiciones ambientales. En este caso no se logró obtener los espectros de RMN  $^1H$  y  $^{13}C$  ya que el proceso de descomposición fue mayor que para los otros DIA's.

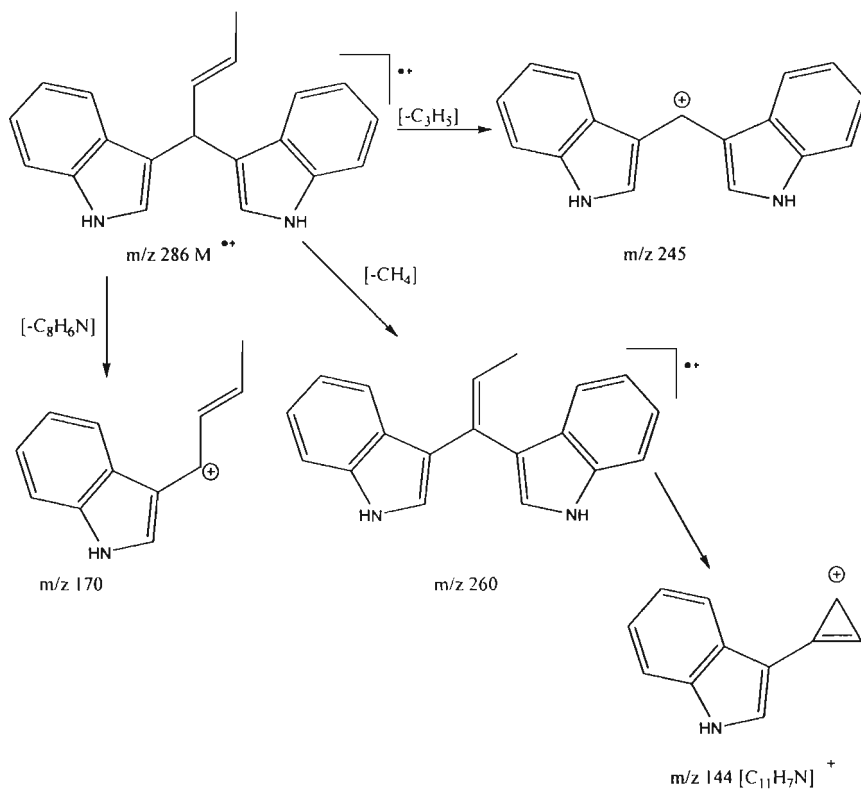


Figura 16 Patrón de fragmentación propuesto del 1,1-bis(3-indolil)-2-buteno.

# CONCLUSIONES

## 6. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados se puede establecer que la metodología empleada permite realizar la síntesis de diindolilalcanos de manera satisfactoria, ya que el uso de la arcilla como catalizador favorece la formación de los productos en un tiempo corto comparado con lo reportado en la literatura. Además de que se obtuvieron buenos rendimientos y se evita el uso de sustancias dañinas al medio ambiente.

A partir de este trabajo se sugiere para un trabajo posterior llevar a cabo la síntesis de diferentes DIA's empleando indoles sustituidos u otro tipo de aldehídos.

El emplear arcilla como catalizador para esta síntesis además de dar buenos resultados, es un método bastante económico si se compara con lo reportado en la literatura para estas reacciones, como lo es el empleo de ácidos de Lewis que son caros, o como el uso de reactivos de Grignard que además de caros es difícil trabajar con ellos; además de que se evita el uso de disolventes como medio de reacción así evitamos dañar mas al medio ambiente.

Además, al emplear microondas como fuente de energía se puede establecer, que si se desea utilizar este proceso para obtener DIA's cuantitativamente, a nivel industrial o de laboratorio, las condiciones estudiadas en este trabajo son óptimas para llevar a cabo este proceso, ya que se puede observar una repetibilidad en los resultados con lo cual se puede validar el método empleado.

Se lograron caracterizar de manera satisfactoria mediante las técnicas de EM y RMN con lo cual se pudo determinar que si son los compuestos esperados planteados al principio de este trabajo.



# REFERENCIAS

## 7. REFERENCIAS

1. Manas C., Gosh, N., Basak, R. y Harigaya. *Tet. Lett.*, 43, 4075-4078 (2002).
2. Chalaye-Mauger Hélène, Denis Jean Noel. *Tetrahedron*, 56, 791-804 (2000).
3. Noland Wayland E., M.R. Venkiteswarn., C.G. Richards, *J. Org. Chem.*, 26, 4241-4248, (1961).
4. Voisenet E. *Bull. Soc. Chim. Fra.*, 4, 736 (1909).
5. Manas Chakrabarty and Sandipan Sarkar. *Tet. Lett.*, 43, 1351-1353 (2002).
6. Penieres G., García, J., Álvarez, C., Gutiérrez, J. *Green Chemistry*, 5, 337-339 (2003).
7. García R. Emilia. "Las arcillas: propiedades y usos". Universidad Complutense (Madrid). Mercedes Suárez Barrios, Universidad de Salamaca. España. <http://www.uclm.es/users/higuera/yymm/Arcillas.htm>
8. Penieres G. "Síntesis de compuestos heterocíclicos asistida por una arcilla bentonítica en ausencia de disolventes". Tesis de doctorado. Facultad de química, 1999.
9. Miquel J., Hernandez L., Herce V. "Bases para la preparación y empleo de catalizadores sólidos". Universidad Nacional Autónoma de México. México (1983).
10. Carvajal, C. "Espectro electromagnético". <http://almaak.tripod.com/index.htm>
11. Resnick, J. *Física*. Editorial CECSA, México D.F., 2, 311-315 (2000).
12. López C., J. G.; Palacios, J. Memorias del simposium "Aplicación de la energía de las microondas como medio de activación de las reacciones químicas". XXXVI Congreso Mexicano de Química, (2001).
13. Valdéz Rojas E. "Reacción de desoximación versus transposición de Beckman de la oxima de la ciclohexanona". Tesis de Licenciatura FES-C UNAM, (2004).
14. López Cortés, J. G. "Una síntesis rápida y económica de difenilmetanos, bifenilos y análogos respectivos". Tesis de Licenciatura FES-C UNAM, (1993).
15. Kornfeld, E., Fornefeld, E., Kline, G., Mann, M., Morrison, D., Jones, R., y Woodward, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 18, 3087 (1956).
16. Woodward, R., Bader, F., Bickel, H., Frey, A., Kierstead, *Tetrahedron*, 2,1 (1958).
17. Paquette, L. "Fundamentos de química heterocíclica". Ed. Limusa, México D. F., 157-183 (1997).
18. Denis Jean Noel, Chalaye-Mauger Hélène. *Tetrahedron*. 38 8515-8518 (1997).
19. García López F. "Síntesis de 3,3'-diindolilmetano empleando una arcilla bentonítica y diferentes fuentes de energía (microondas, infrarrojo y ultrasonido)". Tesis de licenciatura FES-C UNAM. (2004).

# APÉNDICE

Spectrum Plot

C:\SATURN\DATA\PROP-P

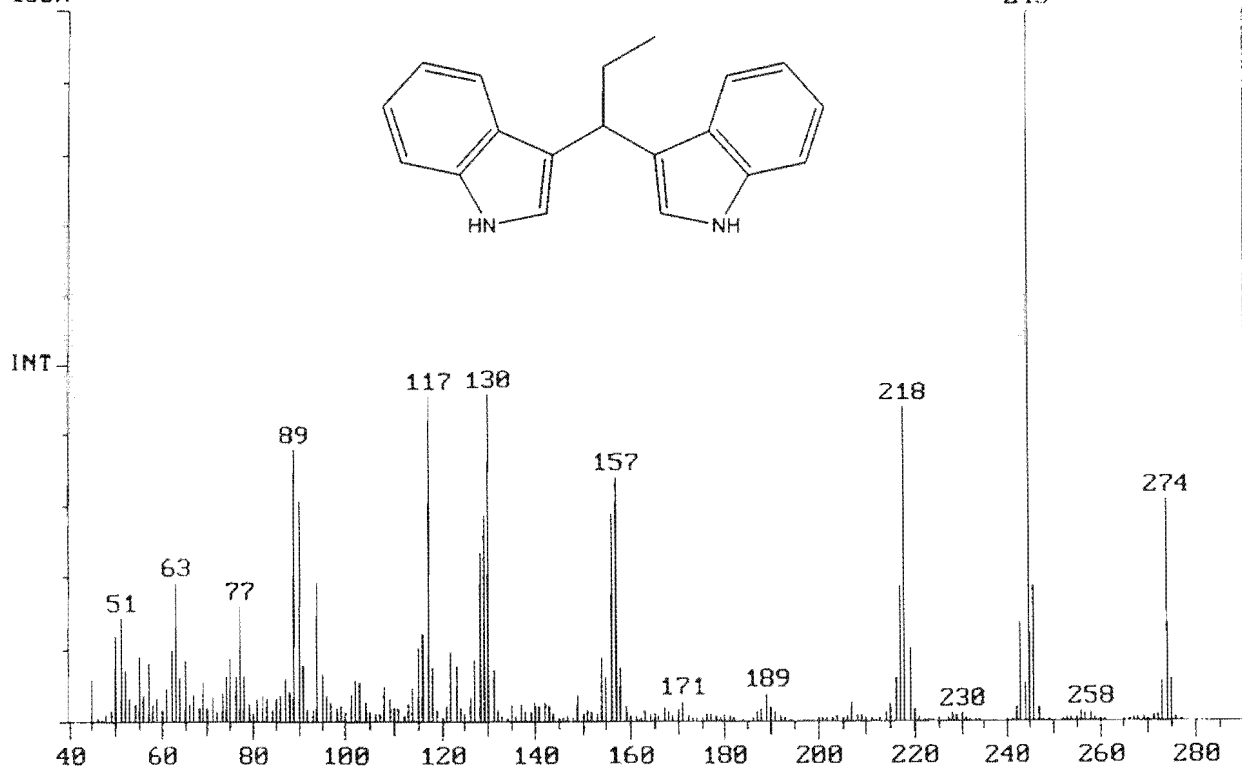
Date: 05/13/04 17:54:21

Comment: PM 274

Scan: 881 Seg: 1 Group: 8 Retention: 14.68 RIC: 43400 Masses: 45-277

# Pks: 218 Base Pk: 245 Int: 4204 100.00% = 4204

100%



Espectro No. 1. Espectro de masas del 1,1-bis(3-indolil)propano.

Dr. Penierres-Sandra L  
I-PRDP

Pulse Sequence: s2pul

Solvent: CDCl3

Ambient temperature

Mercury-300B5 "mercury300"

Relax. delay 0.800 sec

Pulse 54.3 degrees

Acq. time 0.301 sec

Width 18651.5 Hz

8856 repetitions

OBSERVE C13, 75.4549377 MHz

DECOUPLE H1, 300.0803393 MHz

Low power 1023 dB Atten.

continuously on

WALTZ-16 modulated

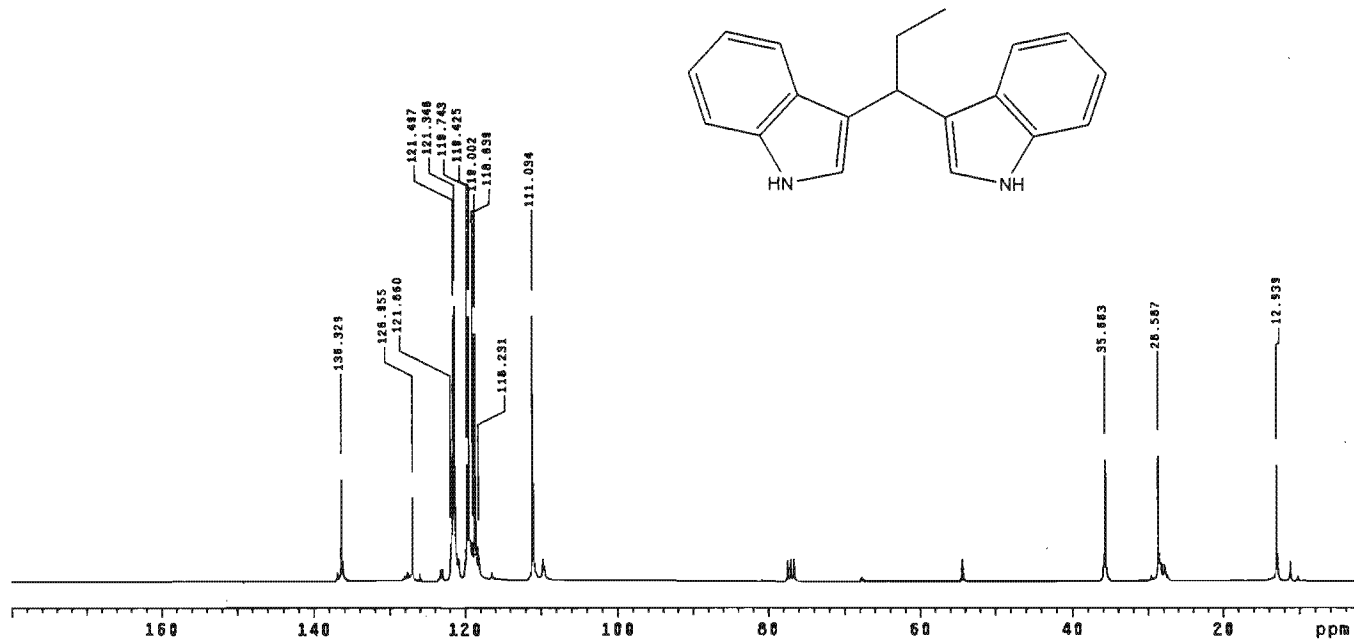
DATA PROCESSING

Line broadening 5.0 Hz

ft size 32768

Total time 3 hr, 15 min, 35 sec

INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	10286.792	136.329	18.2
2	8571.373	126.855	15.8
3	8184.814	121.660	7.2
4	8167.534	121.487	48.0
5	8156.126	121.946	51.8
6	8085.186	118.743	22.3
7	8011.238	118.425	50.0
8	8878.285	118.002	7.5
9	8851.815	118.639	46.8
10	8821.112	118.231	6.7
11	8376.070	111.034	50.1
12	2690.863	35.663	23.0
13	2157.048	28.587	23.7
14	876.274	12.839	22.0

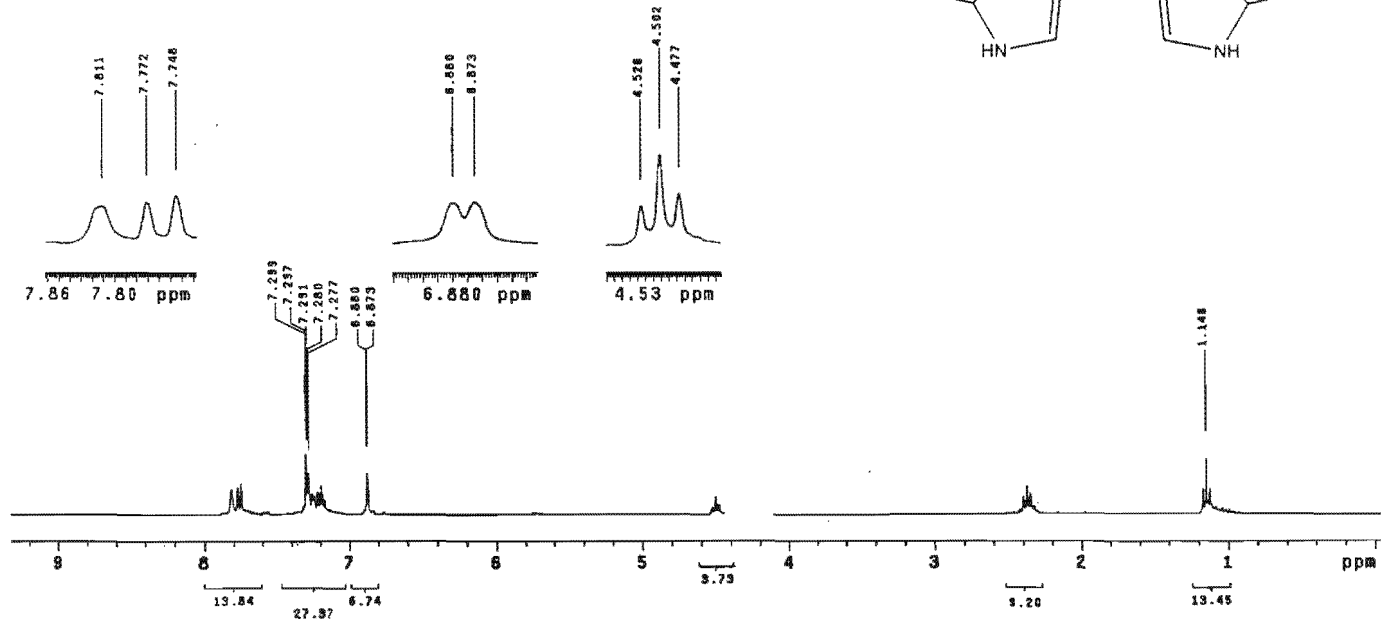
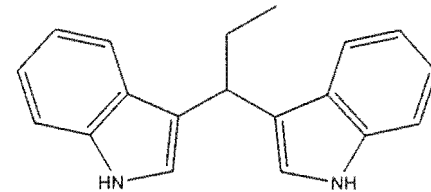


Espectro No. 2 Espectro de RMN de <sup>13</sup>C del 1,1-bis(3-indolil)propano.

Dr. Penieres-Sandra L  
 1-PROP  
 Pulse Sequence: s2pu1  
 Solvent: CDCl3  
 Ambient temperature  
 Mercury-300BB "mercury300"

Relax. delay 1.000 sec  
 Pulse 60.0 degrees  
 Acq. time 1.918 sec  
 Width 2814.5 Hz  
 16 repetitions  
 OBSERVE H1, 300.0789471 MHz  
 DATA PROCESSING  
 FT size 131072  
 Total time 0 min, 49 sec

INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	2190.338	7.289	10.8
2	2189.565	7.287	11.4
3	2187.939	7.291	9.1
4	2184.712	7.280	7.9
5	2183.724	7.277	7.2
6	2064.548	6.880	7.0
7	2062.315	6.873	7.9
8	343.852	1.148	10.9



Espectro No. 3. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del 1,1-bis(3-indolil)propano.

Spectrum Plot  
Comment: PM 288

C:\SATURN\DATA\BUT-P

Date: 05/13/04 15:28:26

Scan: 993

Seg: 1

Group: 0

Retention: 16.54

RIC: 370714

Masses: 45-290

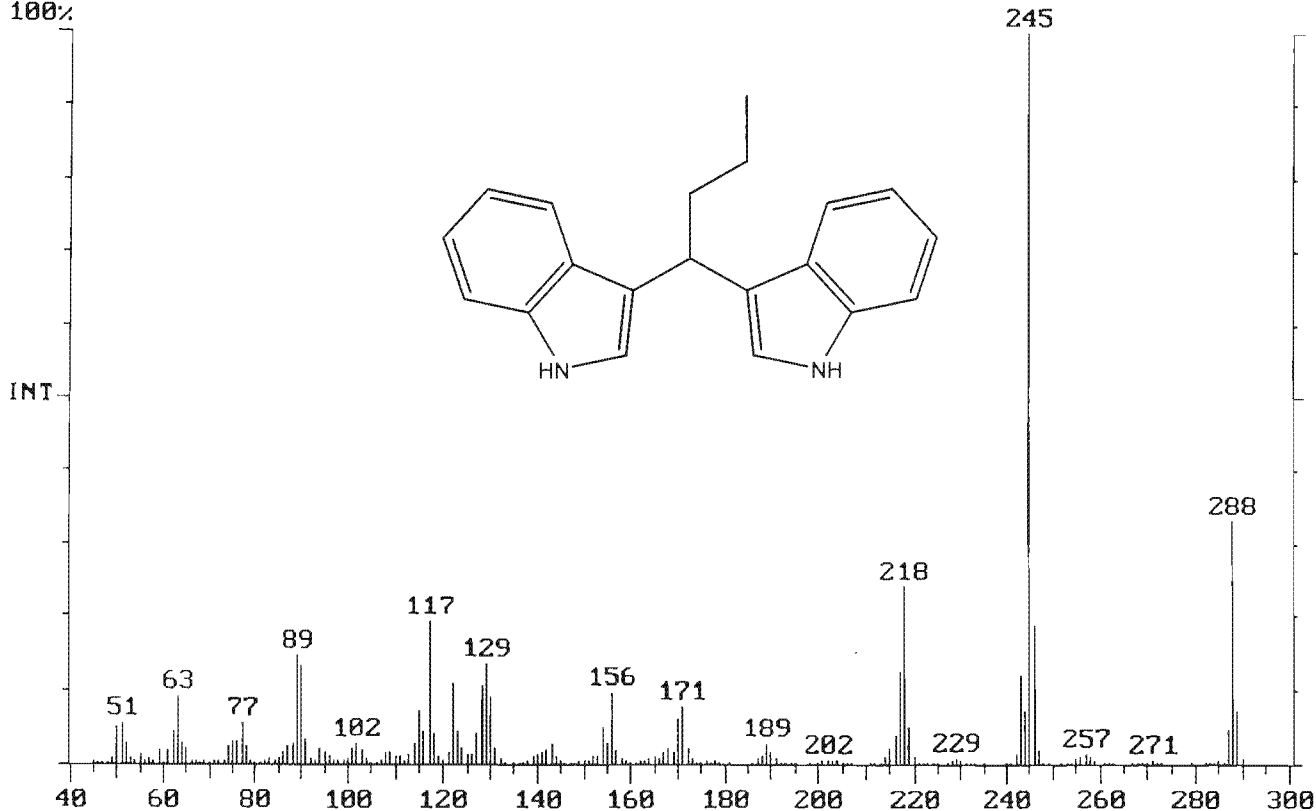
# Pks: 215

Base Pk: 245

Int: 69244

100.00% = 69244

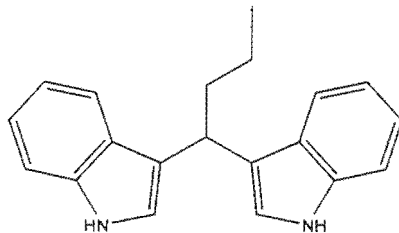
100%



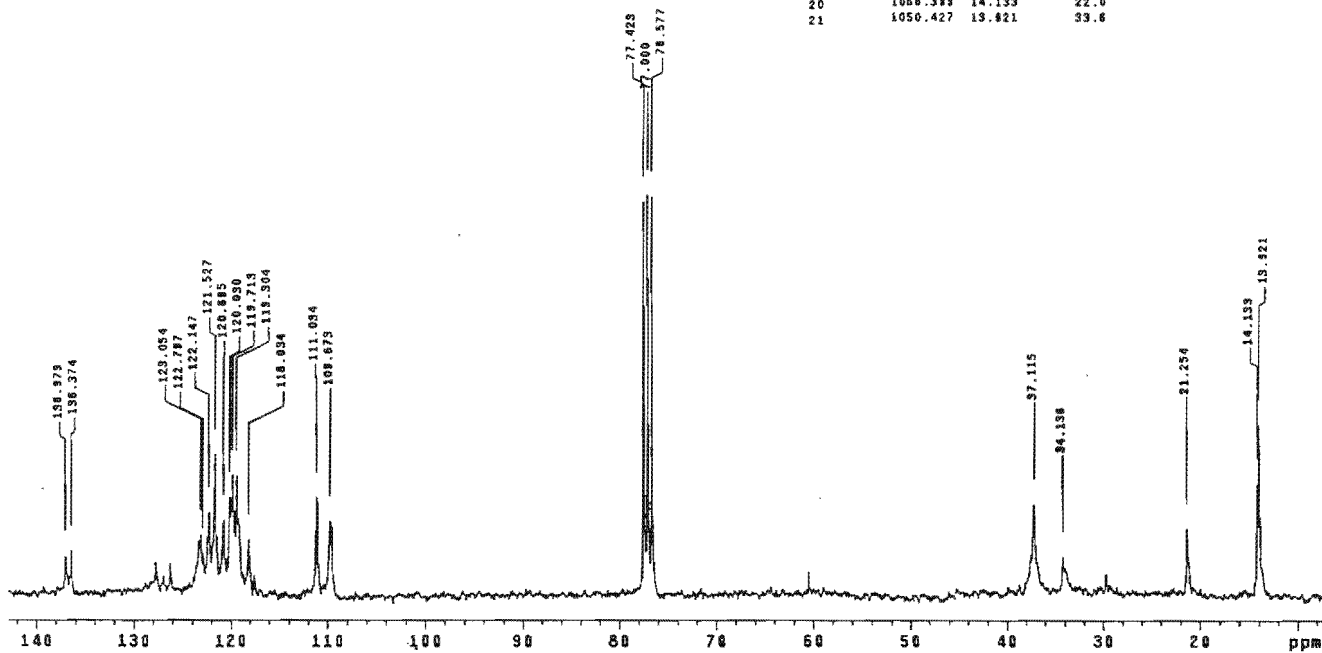
Espectro No. 4. Espectro de masas del 1,1-bis(3-indolil)butano.

Dr. Penieres-Sandra L  
 1-BUT  
 Pulse Sequence: s2pu)  
 Solvent: CDC13  
 Ambient temperature  
 Mercury-30086 "mercury300"

Relax. delay 0.800 sec  
 Pulse 54.3 degrees  
 Acq. time 0.301 sec  
 Width 18691.6 Hz  
 5824 repetitions  
 OBSERVE C13, 75.4543149 MHz  
 DECOUPLE H1, 300.0801285 MHz  
 Low power 1023 dB atten.  
 continuously on  
 WALTZ-16 modulated  
 DATA PROCESSING  
 Line broadening 5.0 Hz  
 FT size 32768  
 Total time 3 hr, 15 min, 35 sec



INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	10935.757	138.979	7.5
2	10280.123	136.374	8.5
3	8285.039	123.054	11.7
4	8285.645	122.787	8.0
5	8216.589	122.147	16.2
6	8168.814	121.527	27.5
7	8107.068	120.695	14.7
8	8056.871	120.030	18.2
9	8032.913	119.713	23.4
10	8002.110	119.304	23.3
11	8906.279	118.094	10.7
12	8978.088	111.034	19.1
13	8275.382	109.673	14.5
14	5841.872	77.423	78.0
15	5810.028	77.000	77.4
16	5778.085	76.577	77.0
17	2800.482	37.115	18.0
18	2575.736	34.136	7.6
19	1805.736	21.254	13.2
20	1068.319	14.133	22.0
21	1050.427	13.821	33.6



Espectro No. 5 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del 1,1-bis(3-indolil)butano.



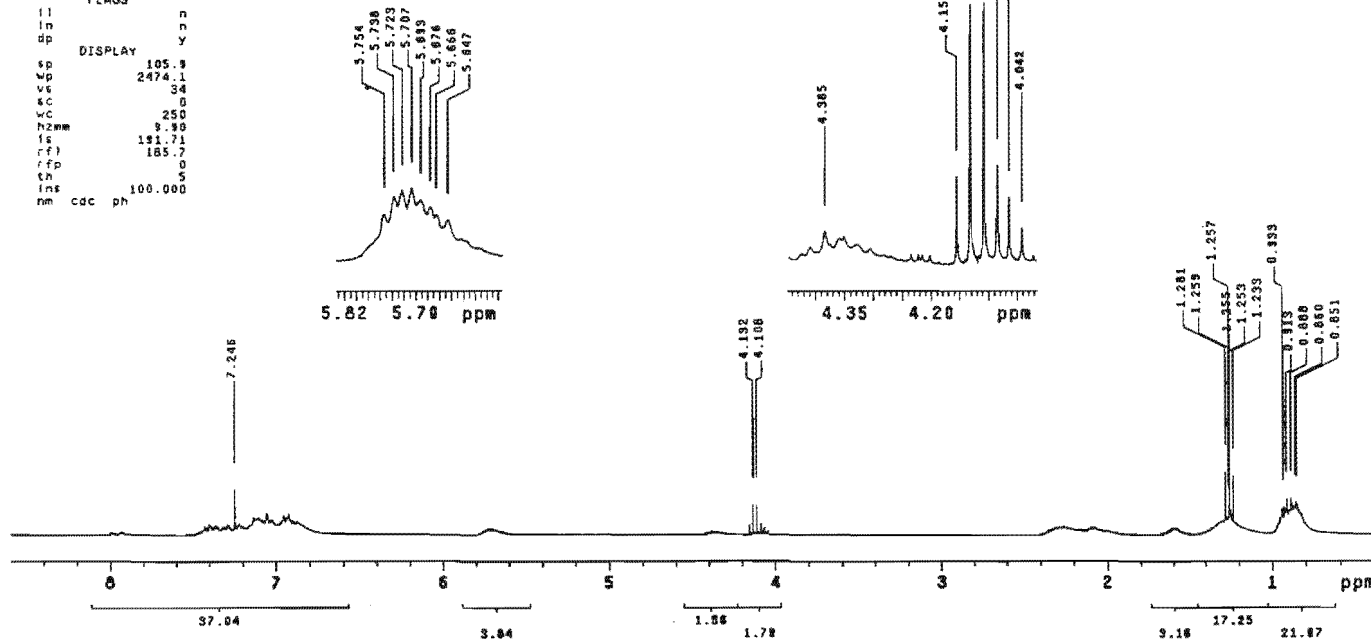
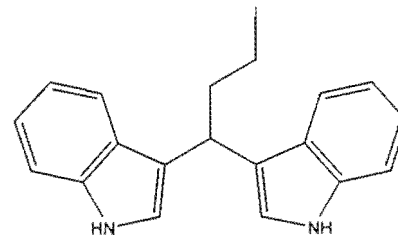
Dr. Penieres-Sandra L  
I-BUT

exp23 std1h

```

SAMPLE          DEC. & VT
date Dec 2 2004 dfrq 300.080
solvent CDC13   dn      M1
file           exp    dpwr 30
ACQUISITION    dof     0
sfrq 300.080   dm      nnn  c
tn            H1     dnm    c
at            1.990  dwf    200
np            11366
pw            2844.1  PRCESSING
fb            1600   pfile
bs            18     proc   ft
tpwr          51     fn
pw            7.0    werr
d1            1.000  wexp
tof          -224.7  wbs
nt            32     wnt
ct            32
elock         n
gain          not used
          FLAGS
ll           n
ln           n
dp           y
DISPLAY
sp           105.8
wp           2474.1
ve           34
sc           0
wc           250
h2mm        9.90
fs           191.71
rfi          185.7
rfp          0
tn           5
lns          100.000
nm          cac  ph
  
```

INDEX	FREQUENCY PPM	HEIGHT
1	2174.421	7.246
2	1238.872	4.132
3	1232.811	4.108
4	384.334	1.281
5	377.781	1.259
6	377.173	1.257
7	376.609	1.255
8	376.088	1.253
9	370.056	1.233
10	279.861	0.833
11	273.829	0.813
12	286.421	0.886
13	258.132	0.860
14	255.988	0.851



Espectro No. 6. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del 1,1-bis(3-indolil)butano.

Spectrum Plot  
Comment: PM 288

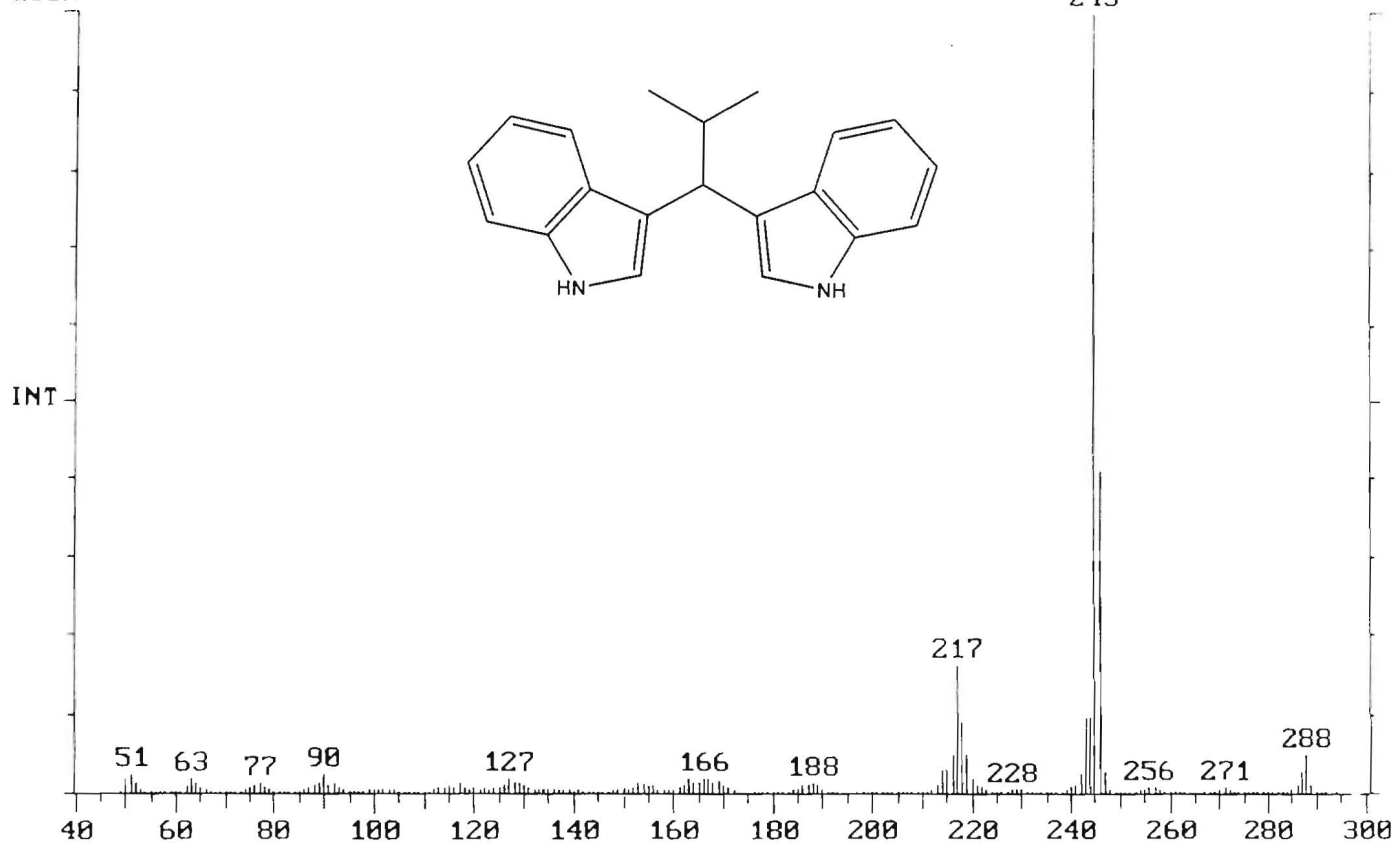
C:\SATURN\DATA\I-IBUT

Date: 04/23/04 13:01:57

Scan: 1411 Seg: 1 Group: 0 Retention: 23.51 RIC: 28715738 Masses: 45-294

# Pks: 247 Base Pk: 245 Int: 8995076 100.00% = 8995076

100%



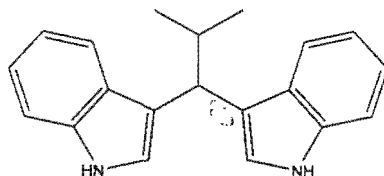
Espectro No. 7. Espectro de masas del 1,1-bis(3-indolil)isobutano.

Dr. Penleras-Sandra L  
I-150

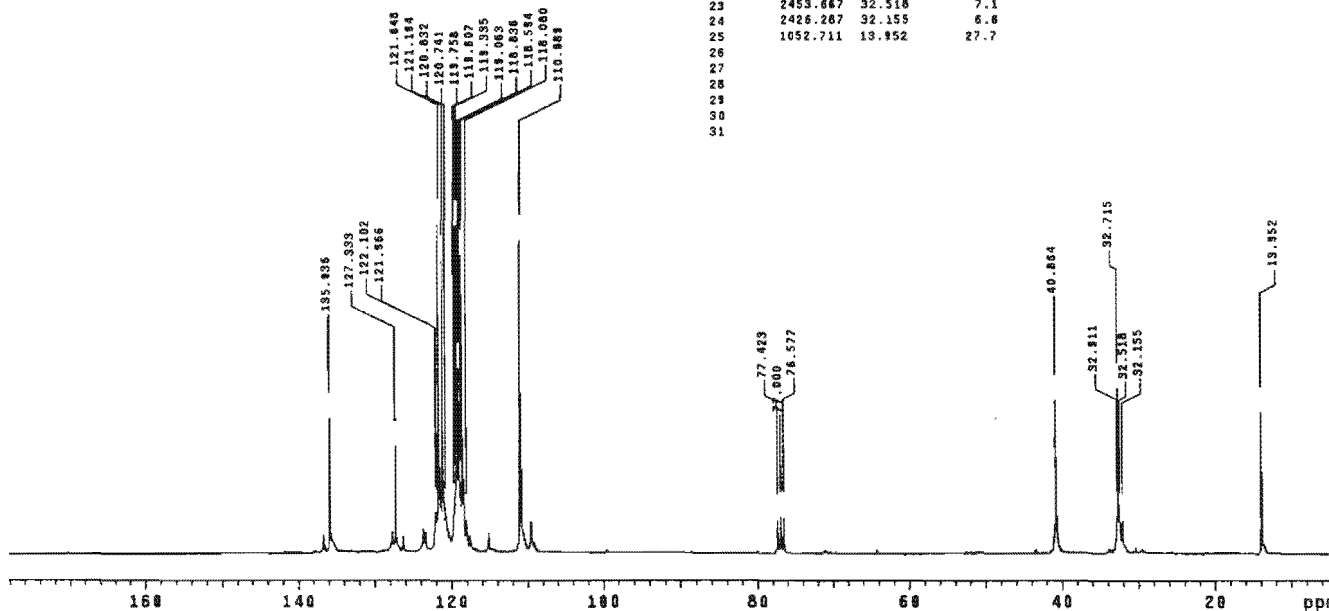
Pulse Sequence: s2pul

Solvent: CDCl3  
Ambient temperature  
Mercury-30065 "mercury300"

Relax. delay 0.800 sec  
Pulse 54.9 degrees  
Acq. time 0.301 sec  
Width 16891.6 Hz  
1536 repetitions  
OBSERVE C13, 75.4549400 MHz  
DECUPLE H1, 300.0804310 MHz  
Low power 1023 dB atten.  
continuously on  
WALTZ-16 modulated  
DATA PROCESSING  
Line broadening 5.0 Hz  
FT size 32768  
Total time 3 hr, 15 min, 35 sec



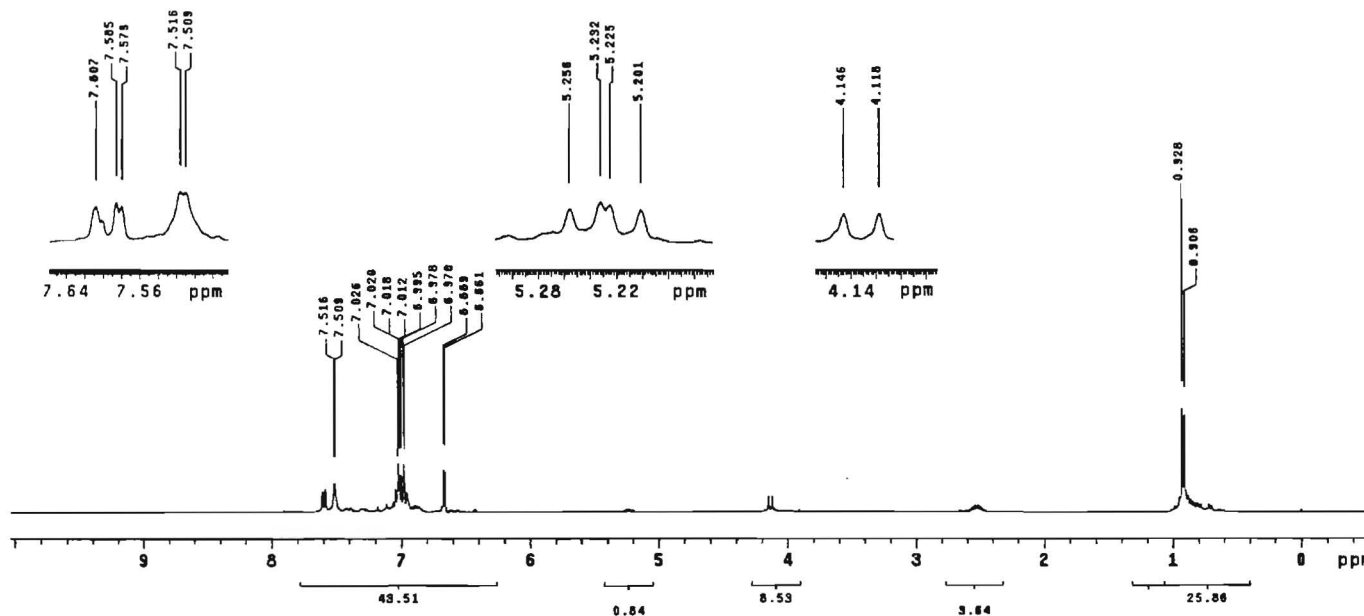
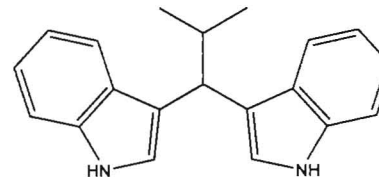
INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	10257.040	135.936	26.2
2	9607.900	127.333	20.8
3	9213.166	122.102	8.2
4	9202.901	121.866	7.5
5	9178.943	121.648	63.2
6	9144.718	121.194	56.3
7	9117.337	120.832	7.8
8	9110.482	120.741	7.7
9	9096.337	119.756	6.6
10	9024.929	119.607	12.4
11	9004.394	119.335	63.1
12	8889.859	119.063	35.9
13	8966.746	118.836	13.2
14	8946.432	118.584	57.4
15	8909.764	118.060	6.7
16	8374.648	110.989	60.3
17	5841.874	77.428	8.7
18	5810.030	77.000	7.2
19	5778.087	76.577	7.1
20	3083.413	40.864	28.8
21	2483.328	32.811	7.3
22	2468.498	32.715	32.2
23	2453.667	32.518	7.1
24	2426.267	32.155	6.6
25	1052.711	13.952	27.7
26			
27			
28			
29			
30			
31			



Espectro No. 8. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del 1,1-bis(3-indolil)isobutano.

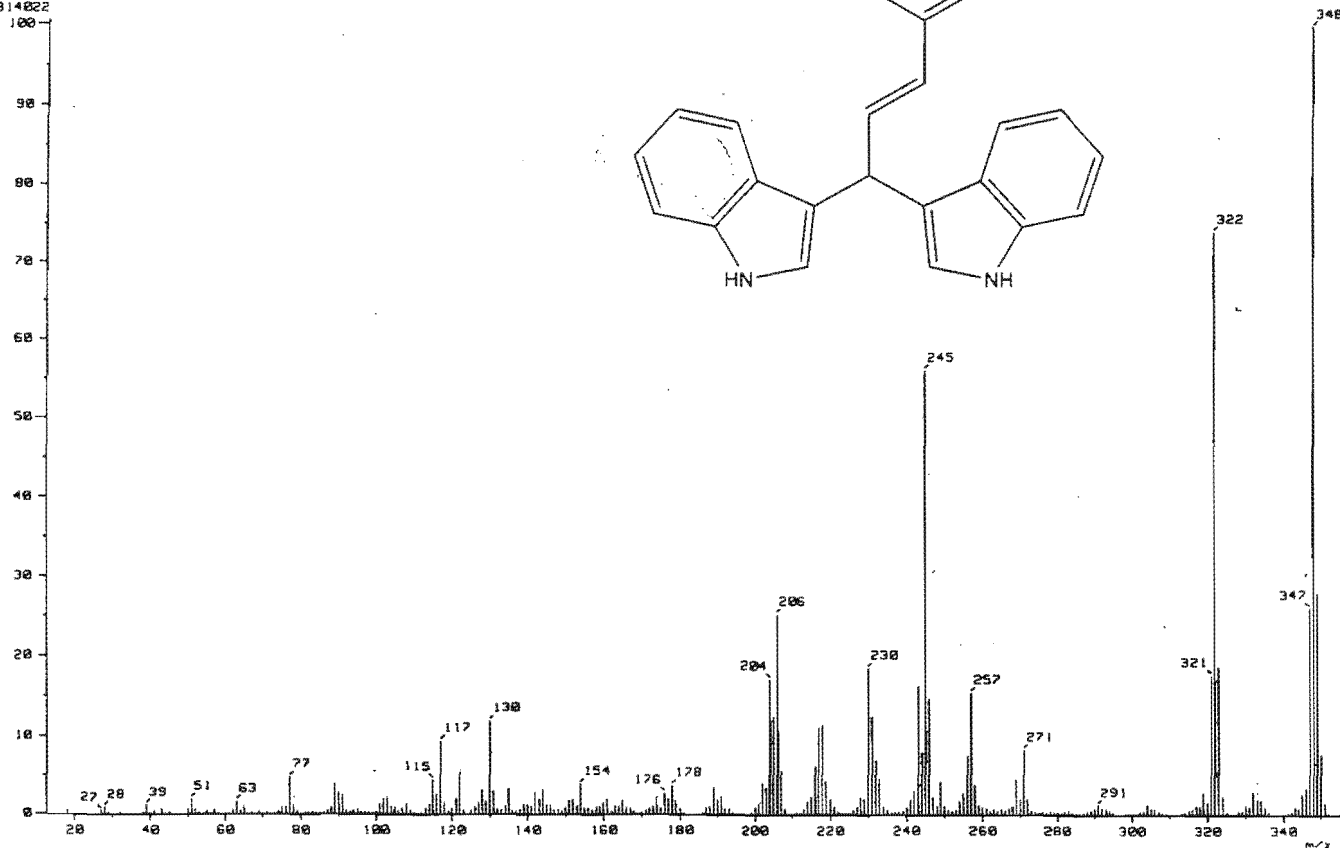
Dr. Penieres-Sandra L  
 I-ISO  
 Pulse Sequence: s2pul  
 Solvent: CDCl3  
 Ambient temperature  
 Mercury-30088 "mercury300"  
 Relax. delay 1.000 sec  
 Pulse 60.0 degrees  
 Acq. time 1.338 sec  
 Width 3187.8 Hz  
 32 repetitions  
 OBSERVE H1, 300.0790147 MHz  
 DATA PROCESSING  
 FT size 131072  
 Total time 1 min, 38 sec

INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	2255.304	7.516	5.5
2	2253.407	7.509	5.4
3	2108.282	7.026	5.4
4	2108.462	7.020	5.2
5	2105.878	7.018	9.0
6	2104.273	7.012	6.9
7	2089.088	6.935	7.1
8	2033.815	6.978	8.2
9	2081.578	6.970	6.8
10	2001.153	6.669	7.9
11	1988.819	6.661	7.5
12	278.589	0.928	19.3
13	271.954	0.906	18.2



Espectro No. 9. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del 1,1-bis(3-indolil)isobutano.

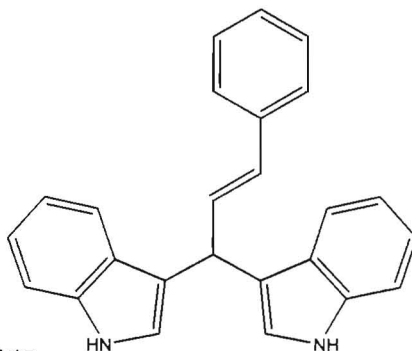
( Mass Spectrum )  
Data : D-Lopez-Jose-072 Date : 11-Jun-84 11:21  
Sample : 119624-85 CIN-P JMS-FX505HR  
Note : Javier-Perez  
Inlet : Direct Ion Mode : EI+  
Spectrum Type : Normal Ion (MF-Linear)  
RT : 2.59 min Scan# : (57,68) Temp : 297.6 deg.C  
BP : m/z 348.0000 Int. : 1319.32  
Output m/z range : 14.2433 to 423.2389 Cut Level : 0.00 %  
13914022



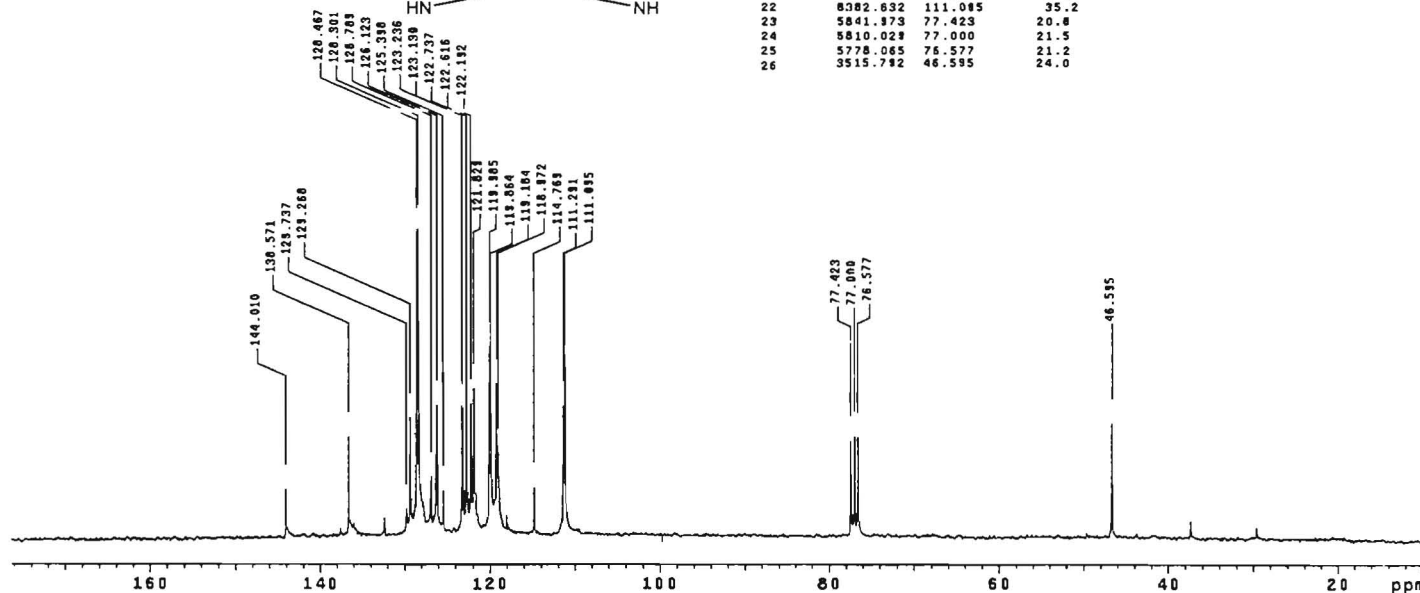
Espectro No. 10. Espectro de masas del 3,3-bis(3-indolil)-1-fenil-1-propeno.

Dr. Penieres-Sandra  
I-CIN  
Pulse Sequence: s2pul  
Solvent: CDC13  
Ambient temperature  
Mercury-30055 "mercury300"

Relax. delay 0.800 sec  
Pulse 54.9 degrees  
Acq. time 0.301 sec  
Width 18631.6 Hz  
1472 repetitions  
OBSERVE C13, 75.4548223 MHz  
DECOUPLE M1, 900.0802328 MHz  
LOW power 1023 db atten.  
continuously on  
WALTZ-16 modulated  
DATA PROCESSING  
Line Broadening 5.0 Hz  
Ft size 32768  
Total time 3 hr, 15 min, 35 sec



INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	10866.250	144.010	10.8
2	10304.955	138.571	21.2
3	9789.293	129.737	6.6
4	9753.927	129.288	25.2
5	8883.462	128.467	62.2
6	8880.813	128.301	63.1
7	8566.828	126.783	13.2
8	8516.631	126.123	27.7
9	8461.871	125.398	10.3
10	8288.730	123.236	27.6
11	8210.744	123.130	27.0
12	8261.082	122.737	27.0
13	8251.958	122.616	13.5
14	8220.012	122.192	27.3
15	8192.632	121.829	31.0
16	8053.448	119.885	39.4
17	8044.322	119.864	34.7
18	8892.984	119.184	32.0
19	8877.012	118.972	17.9
20	8659.857	114.769	11.0
21	8397.483	111.291	27.5
22	8382.832	111.085	35.2
23	5841.873	77.423	20.8
24	5810.029	77.000	21.5
25	5778.065	76.577	21.2
26	3515.792	46.595	24.0

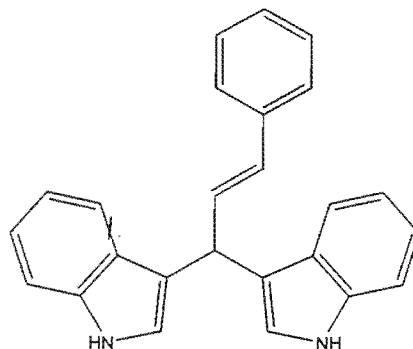


Espectro No. 11. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del 3,3-bis(3-indolil)-1-fenil-1-propeno.

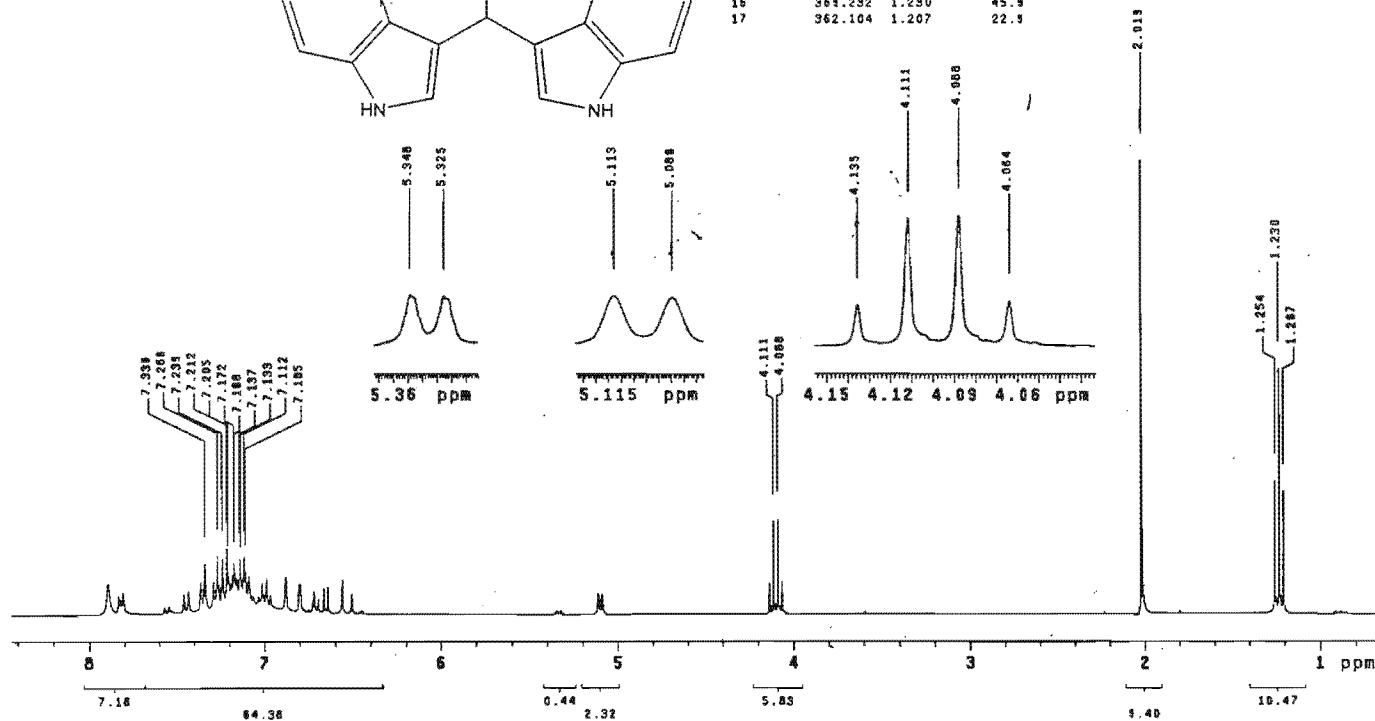
Dr. Panfieres-Sandra  
1-CIN

Pulse Sequence: s2pu1  
Solvent: CDCl3  
Ambient temperature  
Mercury-300MS "mercury300"

Relax. delay 1.000 sec  
Pulse 80.0 degrees  
Acq. time 1.998 sec  
Width 3003.9 Hz  
24 Repetitions  
OBSERVE H1, 300.0789722 MHz  
DATA PROCESSING  
FT size 262144  
Total time 1 min, 14 sec

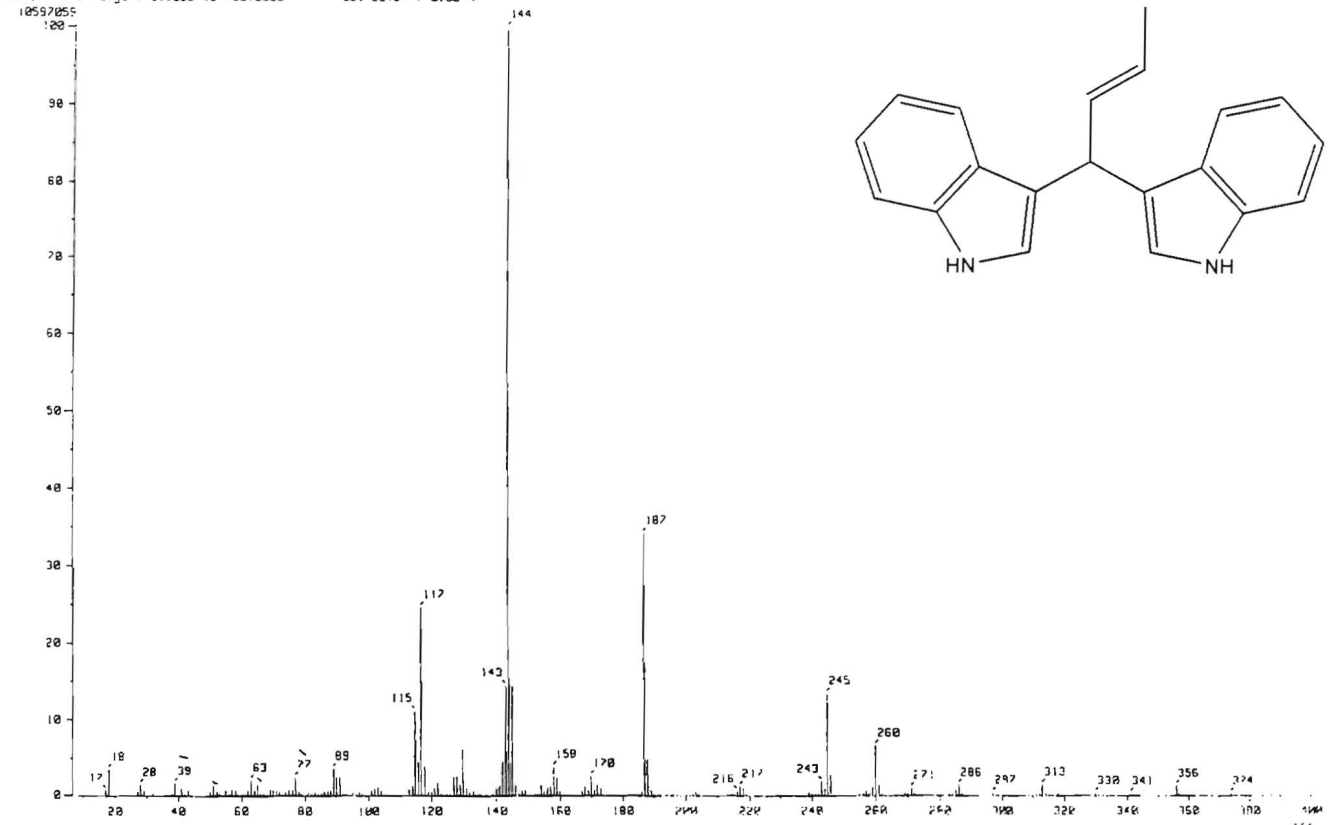


INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	2202.303	7.339	9.5
2	2180.439	7.286	10.9
3	2172.418	7.299	10.4
4	2164.078	7.212	12.4
5	2162.151	7.205	7.8
6	2152.138	7.172	9.7
7	2151.013	7.168	8.5
8	2141.791	7.137	10.3
9	2140.958	7.139	7.6
10	2134.030	7.112	10.6
11	2132.082	7.105	7.9
12	1233.766	4.111	17.4
13	1226.816	4.088	17.8
14	605.791	2.019	85.0
15	378.405	1.254	24.9
16	364.292	1.230	45.9
17	362.104	1.207	22.3



Espectro No. 12. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del 3,3-bis(3-indolil)-1-fenil-1-propeno.

Mass Spectrum  
Date: 11-Jun-04 11:21  
Sample: 118624-04 Cro-P JMS-RX505-H  
Note: Javier-Perez  
Inlet: Direct Ion Mode: EI+  
Spectrum Type: Normal Ion (MF-Linear)  
RT: 2.83 min Scan#: 135,599 Temp: 318.5 deg.C  
BP: m/z 144.0000 Int.: 100778  
Output m/z range: 8.3855 to 400.0000 Cut Level: 0.100 %



Espectro No. 13. Espectro de masas del 1,1-bis(3-indolil)-2-buteno.