

11
2. ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"CUAUTITLAN"

FORMACION DE AZOCOMPUESTOS A PARTIR
DE ANILINAS VIA OXIDACION CON MnO_2
SOPORTADO EN BENTONITA

TESIS PROFESIONAL
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICA FARMACEUTICA BIOLOGA
P R E S E N T A :
ANGELICA GALINDO CAMPOS

FALLA DE ORIGEN



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 está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

INDICE

	<i>Página</i>
1. - INTRODUCCION.....	1
2. - AZOCOMPUESTOS.....	2
2.1 Generalidades.....	2
2.2 Aplicaciones.....	3
2.3 Métodos de obtención.....	7
2.3.1 Diazotación.....	7
2.3.2 Copulación.....	8
3. - SISTEMAS HETEROGENEOS.....	10
4. - DIOXIDO DE MANGANESO.....	14
4.1.... Métodos de preparación.....	16
5. - BENTONITA.....	18
6. - PARTE EXPERIMENTAL.....	24
7. - RESULTADOS Y DISCUSION.....	26
8. - CONCLUSIONES.....	35
9. - BIBLIOGRAFIA.....	36

INTRODUCCION

1.- INTRODUCCION

Los azocompuestos comprenden uno de los grupos funcionales más importantes de la Química Orgánica, ya que tienen una gran aplicación en la Industria T xtil y Química, (1), como colorantes.

En particular, las anilinas sustituidas pueden ser oxidadas a los correspondientes azocompuestos por diversos reactivos.

Estas reacciones varian ampliamente en su rendimiento dependiendo del reactivo oxidante y el método utilizado, (2).

En el presente trabajo se propone una ruta alternativa para la transformación de anilinas a los azocompuestos correspondientes, en ella se utiliza el dióxido de manganeso soportado en una arcilla bentonitica, pretendiendo establecer condiciones de reacción más suaves e igualar o superar los rendimientos de conversión respecto a los reportados en la literatura.

2.- AZOCOMPUESTOS:

2.1 GENERALIDADES

Los azocompuestos son productos de la reacción entre aminas primarias aromáticas y diversos agentes oxidantes, en donde el anillo aromático favorece reacciones que pueden dar la formación de una nueva entidad llamada Azo ($-N=N-$).

Este grupo es uno de los más importantes en los colorantes orgánicos, incluidos en "Color Index", que enlista 31 clases químicas diferentes de colorantes. Muchas de ellas están relacionadas entre sí y otras son de menor importancia, pero todas se encuentran identificadas por la IUPAC. (3).

El color que exhiben los azocompuestos es debido a su capacidad de absorber la luz en la región visible comprendida entre los 4000 y 8000 Å. Esta absorción se debe a la transición electrónica en la molécula cuando los electrones tienen cierto grado de movilidad, la cual depende del grado de insaturación, resonancia y conjugación del sistema considerado.

La principal unidad estructural de un colorante orgánico, que es siempre no saturada, recibe el nombre de cromóforo y al compuesto que contiene el cromóforo se le llama cromógeno.

Cualquier átomo o grupo sustituyente que aumente la intensidad del color es un auxocromo, que además puede participar en el proceso de solubilidad y adherencia a las fibras.

El tono, intensidad y brillo de un colorante dependen de la totalidad del sistema absorbente de la luz.

Para producir un colorante de ciertas características es necesario controlar la naturaleza de estos grupos y sus posiciones en la molécula. (4).

2.2 APLICACIONES.

El hombre se ha servido de los colorantes desde hace miles de años, los primeros tuvieron un origen totalmente natural; hoy en día los colorantes empleados son en su mayoría sintéticos.

Los Estados Unidos fué el primer país en utilizar los colorantes como aditivos en productos tales como medicamentos, cosméticos y alimentos, los cuales tuvieron que ser legislados en la ley de 1906 sobre alimentos y medicamentos (Federal Food and Drug Act), que exige el registro de los colorantes con el propósito de no perjudicar a la salud, por lo que deben tener un grado de pureza elevado, existiendo categorías que los identifican como:

- # FD and C (Food, Drug and Cosmetic)
- # D and C (Drug and Cosmetic)
- # Ext. D and C (External Drug and Cosmetic)

Actualmente la ley promulgada ha tenido modificaciones en favor de la salud, que apoyada en estudios farmacológicos y en evidencias acumuladas por investigadores dedicados a la prescripción de límites en impurezas, garantiza el consumo sin provocar daño.

El control moderno incluye análisis como: Material insoluble, cloruros, sulfatos, plomo, arsénico, metales pesados, etc., específicos para cada colorante.

La tabla No. 1 enlista los usos más comunes de los colorantes azóicos. (3,5,6).

La elección y uso de los colorantes dependen muchas veces de los excipientes de una formulación, cualquiera que sea ésta, debido a que pueden presentar problemas en su incorporación o hasta llegar a interaccionar con alguno de los excipientes de dicha formulación, provocando posibles reducciones que a veces disminuyen la intensidad del colorante o lo precipitan, por lo que en general se consideran propiedades físicas tanto de los excipientes como de la mezcla óptima de colorantes a ser usada, dando coloraciones deseadas con posibles modificaciones en la tonalidad.

Usos no muy conocidos en los colorantes azóicos son su capacidad de impresión a la luz, llamada Diazotipia.

El procedimiento de la impresión involucra dos componentes en una base o papel revestido con una solución que contiene productos diazóicos sensibles a la luz y un componente de

TABLE No. 1

FDA Coding (a)	Color Index (b)	Ind. Cosméticos	Ind. alimenticia	Ind. Farmacéuticas
FD&C Red No. 2	FOOD RED 9 (16185)	Shampoo	Aceites y grasas	Jarabes
FD&C Red No. 4	FOOD RED 1 (14700)	Loción	Productos de cereal	Recubrimientos
FD&C Yellow No. 5	FOOD YELLOW 4 (19140)	Cremas	Pasteles	Emulsiones
FD&C Yellow No. 6	FOOD YELLOW 3 (15985)	Seles de baño	Productos de pasta	Cápsulas
D&C Orange No. 4	ACID ORANGE 7 (15510)	Tintes de pelo	Quesos	Sol. Biológicas
D&C Red No. 33	ACID RED 33 (17200)	Aceites minerales	Jamón	Insecticidas
D&C Yellow No. 5 Lake		Fonadas de petro- lato	Confitería de azú- car	Envases
D&C Yellow No. 6		Jabón	Aguas minerales	Medios de cultivo
D&C Red No. 6	PIGMENT RED 57 (15850)	Ondulantes de pelo	Bebidas de frutas	
D&C Red No. 7		Pulvo de tocador	Productos de menta	
D&C Red No. 8	PIGMENT RED 53 (15585)	Lápiz labial	Jaleas	
D&C Red No. 9		Barriz de uñas		
D&C Red No. 10	PIGMENT RED 4 (15630)	Rubores		
D&C Red No. 11				
D&C Red No. 12				
D&C Red No. 13				
D&C Orange No. 17	PIGMENT ORANGE 5 (12075)			

(a) Código Federal Food and Drug.

(b) Clasificación "Index Color"

copulación azóico, la exposición a la luz ultravioleta en el papel produce una reacción de copulación de los componentes presentes, dando impresiones fotográficas que pueden ser reveladas por diferentes sustancias.

En conclusión, de todos los productos empleados como colorantes de tejido, el compuesto Azo tiene un extenso uso debido a las posibles variaciones de su estructura química, por lo cual, dentro de la Química Orgánica, este grupo es uno de los más importantes por la gran variación en sus aplicaciones.

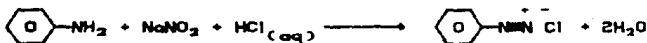
2.3 METODOS DE OBTENCION

El principal método de formación de los azocompuestos implica una diazotación de aminas aromáticas primarias, seguida de una copulación con derivados amínicos o hidrocarburos aromáticos. Tanto la amina aromática que se diazota, como el compuesto al que se copula, pueden tener varios sustituyentes, tales como grupos hidróxilos, halógenos, sistemas aromáticos, etc. (8); las reacciones se pueden realizar en medios acuosos con rangos de pH apropiados para la formación del azocompuesto.

El método general de preparación es el siguiente, (3,8):

2.3 1.- DIAZOTACION

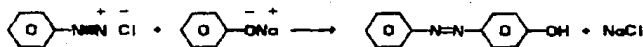
Se produce al reaccionar ácido nitroso (HNO_2), (formado "in situ"), con una amina aromática primaria, el medio ácido se encuentra en exceso para inhibir reacciones secundarias y formar la sal de diazonio correspondiente.



Las temperaturas usadas suelen ser de 0 a 5°C, pues la mayoría de las sales de diazonio son inestables, por lo general se usa ácido sulfúrico o clorhídrico y nitrato de sodio, lo cual genera el ácido nitroso.

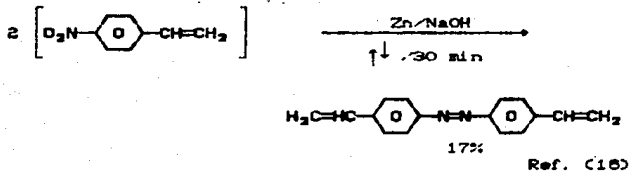
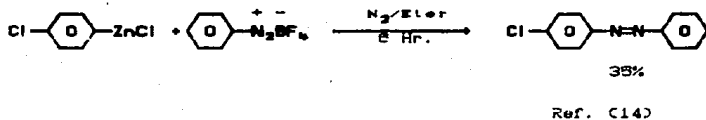
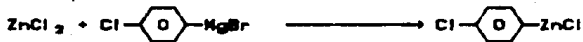
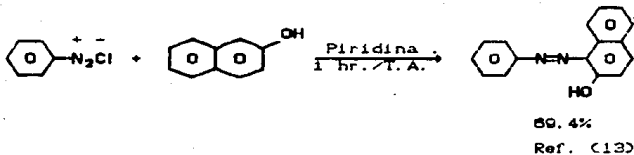
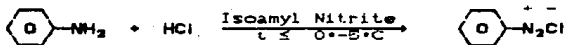
2.3.2. - COPULACION

Las condiciones para el segundo paso requieren un medio con un rango de pH apropiados o bien, puede realizarse en medios no acuosos para favorecer la reactividad de la sal de diazonio y que esta pueda copularse con compuestos aromáticos, (10,11,12).



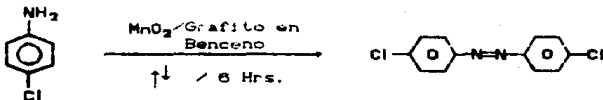
Entre los disolventes utilizados en reacciones de copulación se citan al metanol, etanol, tetrahidrofurano, N,N-dimetilamina y ácidos orgánicos (ácido fórmico, acético y propiónico), (11). En general, la copulación se lleva a cabo exclusivamente en posición *para*, si está se encuentra libre, o como segunda opción la copulación se realiza en la posición *orto*, (1).

Se ejemplifica a continuación una serie de reacciones para la formación de azocompuestos, donde se involucra el método general y otros en donde se utilizan diferentes reactivos, tales como complejos de cobre, medios básicos, zinc en medio básico y oxidante, teniendo la formación de azocompuestos con rendimientos no muy altos.



SISTEMAS HETEROGENEOS

En 1963 se reportó una variación en los métodos de obtención para azocompuestos. Wheeler usó dióxido de manganeso activado en un sistema de fase heterogénea para la oxidación de aminas aromáticas, de gran facilidad y con rendimientos elevados.



Ref. (17)

Las reacciones en fase heterogénea, desde hace algunos años a la fecha, han sido usadas en la transformación de diferentes grupos funcionales, empleando por ejemplo:

- i) En reducciones: NaBH_4 , LiAlH_4 .
- ii) En oxidaciones: Óxido de cobre, óxido de mercurio (II) y dióxido de manganeso.

que en general son materiales inorgánicos insolubles que pueden ser utilizados en diversas reacciones orgánicas. Además se utilizan otros materiales insolubles en dicha modalidad de reacción y estos son:

Celita, Sílica gel, Alúmina, Grafito, Arcilla bentonítica, etc., que pueden actuar como reactivos por sí mismos o como soportes de diferentes reactivos (ver tabla No. 2).

TABLA No. 2

Material inorgánico	Reactivo soportado	Gpo. Funcional Afactado	Productos de reacción	Rendimiento	Referencia
CELITA	Ag ₂ O 3	Alcoholes 1os. Alcoholes 2os. Dioles (1,4 o 1,5)	Aldehidos Cetonas Lactonas	34-100 % 43- 85 % -----	3 3 3
	CrO ₃ / Piridina 3	NH ₂ Alcoholes	Azocompuestos Cetonas	38 % -----	27,28 28
SILICA GEL	SOCl ₂ 2 O 3	Cloración de Aromáticos Introducción de -OH en ciclos NH ₂	Ar-Cl R-OH NO ₂	50- 93 % 20- 80 % -----	3 3 29
	CrO ₂ Cl ₂ / SiO ₂ * Al ₂ O ₃ 2 2 2 2 3	Alcoholes 1os. y 2os.	Cetonas	77- 95 %	3
	MnO ₂ 2	R-O-CH ₃ 3	R=O	-----	3
ALUMINA	R-YH Y= O, S, N R= CH ₂ (CH) 3 2 n	Aperturas de epóxidos	Glicoles	40- 85 %	3
	NaBH ₄ 4	Refacción de cetonas	Alcoholes	-----	3
	Cl C-CHO, C H -CHO 3 6 5	Alcoholes 2os.	Cetonas	63- 80 %	3
ARCILLA BENTONITICA	Ninguno	Apertura de epóxidos	Alcoholes	57- 67 %	31, 32
		Oximas	Ac. Carboxilicos	82- 85 %	33

Esta modalidad de transformación se basa en reacciones en fase heterogénea con superficies activas expuestas, en donde existen efectos de superficie ligados con fuerzas físicas sin alterar enlaces químicos, por lo que los efectos de superficie relacionados con la interacción que se establece entre el reactivo y la superficie pueden favorecer la formación de una nueva entidad química. (15).

Los tiempos de reacción pueden variar, así como los disolventes, que son inertes a las condiciones de reacción, pudiendo ser desde muy polares hasta poco polares.

La utilidad de los materiales inorgánicos es importante por ser altamente selectivos en condiciones de reacción suaves y un aislamiento del producto sencillo, en donde usualmente se involucra la filtración y evaporación del disolvente, seguido de su purificación. (27).

Las reacciones en fase heterogénea son semejantes al modelo biológico de la acción enzimática, ya que los compuestos involucrados en estas reacciones son atraídos por la fase sólida, asociándose a una superficie expuesta (adsorción).

La teoría de la acción enzimática involucra un acercamiento de la molécula de la enzima y la molécula o las moléculas en cuestión, donde el producto final se llama sustrato.

La enzima (E) y el sustrato (S) parecen formar un intermediario inestable, denominado complejo-enzima-sustrato (E-S). Durante la breve existencia de este complejo, la enzima activa al sustrato para una reacción posterior (E-S)^{*}, y pronto el producto final (P) empieza a formar un complejo (E-P) de donde se desprende la enzima lista para actuar nuevamente.

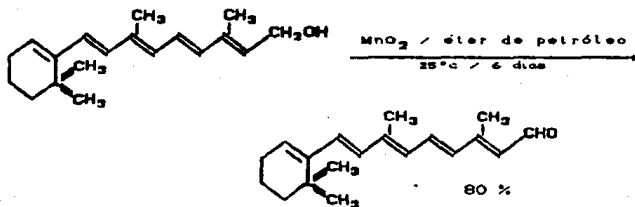


Este modelo biológico es eficaz en gran parte por una difusión de las sustancias, efectuado en dos dimensiones que se origina a través de la superficie entre la enzima y el sustrato.

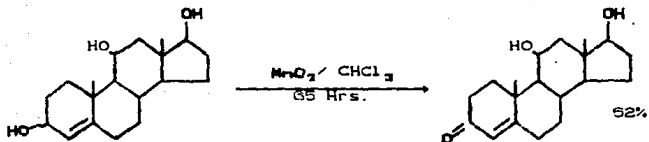
Dicho enfoque hace algunos años fué considerado en otros campos de la Química Orgánica para favorecer condiciones de reacción en la que los reactivos pueden ser retenidos en una superficie, imitando de alguna manera el modelo enzimático, aumentando así las probabilidades de reacción entre los reactivos involucrados y activar selectivamente ciertas modalidades de reacción con sustancias poco estables.

4. - DIOXIDO DE MANGANESO.

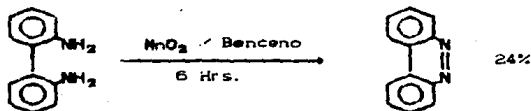
El dióxido de manganeso es uno de los reactivos más utilizados y que ha logrado tener un sitio importante en la síntesis orgánica, debido principalmente a su selectividad en las transformaciones en donde este se emplea, (18). Tales como deshidrogenación, copulación, etc., y en algunos casos en Química Analítica para determinar estructuras complejas, además de que permite la realización de oxidaciones bajo condiciones suaves con buenos rendimientos en moléculas que con el uso de otros agentes oxidantes originan subproductos no deseados o bajos rendimientos en el producto deseado, los cuales se ejemplifican a continuación:



Ref. (19)

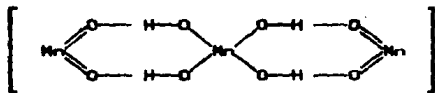


Ref. (20)



Ref. (22)

El MnO_2 que participa en las reacciones anteriores es un cristal amorfo oscuro, cuyos análisis espectroscopicos por rayos X e infrarrojo apoyan la siguiente estructura. (23):



4.1 METODOS DE PREPARACION.

El dióxido de manganeso puede ser preparado por varios metodos que, en general, involucran calentamiento de las sales de manganeso en medios ácidos, neutros y básicos dando diferentes grados de actividad, observandose que el MnO_2 preparado en medios básicos tiene mayor actividad. Tambien se ha logrado su preparación por pirólisis de sales de manganeso (IV) en forma de carbonatos, nitratos y oxalatos, pudiendo ser usado directamente, mientras que por los otros metodos se requiere de un secado por periodos de 24 Hrs. a $105 - 125 ^\circ C$ para su activación y uso, (18).

En la tabla No. 3 se encuentran algunos de los metodos más usados para la preparación de MnO_2 .

TABLA No. 3

Metodos de preparación	Temperatura de activación	Referencia
$MnSO_4 + KMnO_4$	$110 ^\circ C$	24
$MnSO_4 + KMnO_4$	$110 ^\circ C$	20
$MnCl_2 + KMnO_4$	$120 ^\circ C$	18
$MnCO_3 \longrightarrow MnO_2$	$110 ^\circ C$	25

En 1970, Carpino reporta un nuevo sistema heterogéneo para MnO_2 , el cual es soportado en carbón activado con gran facilidad, produciendo buenos resultados en reacciones de oxidación de compuestos orgánicos. (26).

Se ha visto que la actividad del MnO_2 en sistemas heterogéneos es afectada por tres factores, importantes a considerar en sus reacciones:

- 1) Efecto del disolvente.
- 2) Tiempo de reacción.
- 3) Temperatura.

5.- BENTONITA.

Las primeras arcillas bentoníticas se descubrieron en abril del año 1905 en Alta Baviera (Alemania), en excavaciones sobre un solar. Las propiedades químicas de estas arcillas bentoníticas son iguales a las tierras de Fuller, usadas en altas cantidades para la purificación de aceites y grasas. (30).

En México se localizan fondos mineros en zonas áridas en el estado de Tlaxcala, Puebla y Durango, conteniendo arcilla de la misma composición a la tierra de Fuller o arcilla bentonítica de Alemania, los cuáles desde 1905 han sido aprovechados por la Compañía Tonsil Mexicana, S. A. de C. V.

La bentonita es sometida, en forma de suspensión fina, al ataque de ácidos minerales, resultando una estructura muy porosa del hidrosilicato con una superficie interior, muy elevada y activa a la adsorción. De esta forma se eliminan impurezas tales como carbonatos y óxidos de hierro y magnesio. El producto obtenido es lavado y secado aproximadamente a 120 °C, con un contenido de agua por debajo del 10.0%.

Existen diversos tipos de Tonsil, según el tratamiento y condiciones a las que se someta la arcilla natural, como puede observarse en las tablas No. 4 y 5.

TABLA No. 4

ESPECIFICACIONES	'A'	TONSIL L-80	TONSIL OPTIMUM	TONSIL OP. EXTRA
Densidad aparente (g/ml.)	0.495	0.495	0.490	0.500
Cont. humedad (%)	7.5	7.5	8.5	8.5
Acidez (%)	0.0	0.007	0.018	0.225
Velocidad de filtrado (min.)	1'15''	1'10''	1'00''	0'45''
Retención de aceites (%)	37.50	37.50	36.50	38.50
pH	8.8	8.0	3.5	3.0
Retención (%)				
Malla 100	1.6	1.5	1.5	1.4
Malla 150	7.8	8.0	7.9	8.0
Malla 200	17.7	17.6	17.8	17.5
Malla 230	24.1	24.1	24.1	24.2
Malla 325	38.5	38.3	38.1	38.2
Silice (SiO ₂) (%)	73.5	85.4	71.5	72.5
Alúmina (Al ₂ O ₃)	11.1	15.2	13.5	13.0
Hierro (Fe ₂ O ₃)	4.8	5.1	4.5	5.0
Oxido de Magnesio (MgO)	---	-----	1.2	1.5
Oxido de Calcio (CaO)	2.5	4.0	2.3	0.8
Producto de Calcificación (%)	7.3	8.7	7.0	7.2

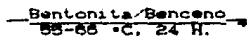
TABLA No. 5

GRADOS DE BENTONITA	
Tonsil Optimum Extra Tonsil Optimim Extra FF	Clarificante activo para aplicaciones en aceites quemados, sebo y parafinas.
Tonsil Optimum Tonsil Optimum FF	Tierra decolorante de máxima eficiencia para aceites difícilmente decolorables, como aceites de semilla de algodón de linaza, de oliva, de palma pescado y ácidos grasos.
Tonsil estandar Tonsil estandar FF	Calidades preferidas para la decoloración de aceites vegetales normalmente decolorables como, aceite de soya y cacahuato.
Tonsil L80 Tonsil L FF 80	Calidad especial para el tratamiento de aceites minerales usados y aceites para laminado en frío.
Tonsil 80 S	Adsorbente selectivo para la purificación de azúfre.
Tonsil CO	Arcilla para la percolación de aceites minerales.

La estructura del hidrosilicato obtenido presenta efectos de superficie que son aprovechados a nivel industrial en procesos de decoloración y purificación de aceites comestibles, ceras, jabones y otros productos orgánicos por un método de adsorción.

En la área de síntesis orgánica se le ha encontrado una nueva aplicación por tener características de reactivo en fase heterogénea, los parámetros de la reacción son suaves, dando productos bastante estables y de fácil recuperación que no habían sido posibles de obtener en otro tipo de reacciones. (31,32,33).

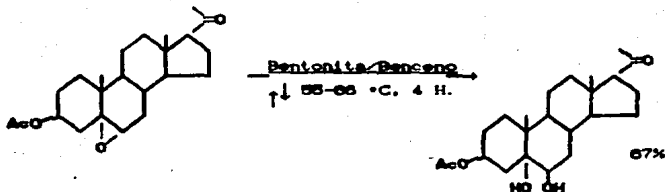
La formación de dioles en productos naturales fueron los primeros en obtenerse empleando como soporte bentonita demostrando sus propiedades al actuar como reactivo estereoespecífico y regioselectivo en la apertura de epóxidos, ya que no altera grupos lábiles como ésteres carboxílicos, grupos lactona y olefinas tetrasustituidas.



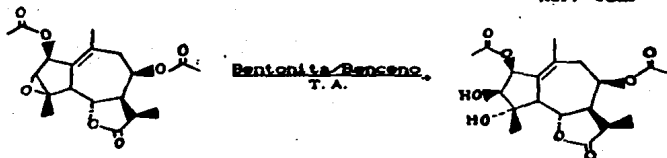
57%

Ref. (32)

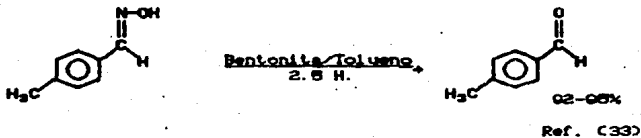
Otros ejemplos son:



Ref. C320



Un tercer ejemplo de la bentonita se tiene en reacciones de oximas:



Ref. C330

En todos los casos se involucran condiciones de reacción y metodología de purificación de los productos muy sencilla. los rendimientos de la apertura de epóxidos por comparación en la literatura, son similares o en algunos casos son superiores por lo que ha valido la pena considerarlo como un gran campo de investigación.

PARTE
EXPERIMENTAL

6. - PARTE EXPERIMENTAL

El desarrollo de las reacciones se determinó por cromatografía en capa fina (silica gel F₂₅₄), usando como reveladores yodo y sulfato cérico al 1%, y como eluyente acetato de etilo/hexano.

Las cromatografías en columna para la purificación de los productos se realizó con Silica Gel (70-230 mallas), utilizando como eluyentes hexano y acetato de etilo.

Todos los productos obtenidos en el presente trabajo fueron verificados por su punto de fusión en un aparato de Fisher-Jones y no están corregidos, corroborando la estructura de ellos con su correspondiente espectroscopia.

La espectroscopia por Resonancia Magnética Nuclear Protónica se realizó en un aparato FBO A VARIAN, la Infrarroja en un aparato Perkin Elmer 337, empleando bromuro de potasio; los espectros de masas en un aparato Hewlett Packard 5985 BSMMS

PREPARACION DEL MnO_2 SOPORTADO EN LA BENTONITA.

Una solución de 100 gr. de permanganato de potasio en 1000 ml. de acetona y 50 gr. de bentonita se colocaron en agitación magnética y a temperatura ambiente hasta la desaparición del color púrpura. Posteriormente, esta solución se filtró y el sólido es desecado a una temperatura de 120 °C durante 24 Hrs., obteniéndose 130 gr. de MnO_2 /Bentonita.

OXIDACION DE ANILINAS.

En un experimento típico, fueron colocados en un matraz de bola 0.01 moles de anilina, 20 gr. de MnO_2 / Bentonita y 50 ml. de benceno a temperatura de reflujo y agitación magnética durante 4 Hrs., después de las cuales se filtra en caliente, se realizan lavados del MnO_2 /Bentonita (3 x 20 ml.) y se concentra el filtrado.

El producto fué purificado por cromatografía en columna.

**RESULTADOS
Y
DISCUSION**

7. - RESULTADOS Y DISCUSION.

De acuerdo a los resultados experimentales y espectros-cópicos obtenidos, tabla No. 8, se puede ver que el sistema de MnO_2 /Bentonita actúa como un buen reactivo para la transformación de aminas aromáticas en sus correspondientes azocompuestos. Así, por ejemplo, en los espectros de infrarrojo se observa una banda en la región de los 1570 cm^{-1} , característica del doble enlace Nitrógeno-Nitrógeno ($=N=N-$, grupo Azo).

En cada espectro no aparece la banda para el enlace Nitrógeno-Hidrógeno ($-N-H-$) que se encuentra en la región de $3300-3310\text{ cm}^{-1}$, debido a alargamientos asimétricos y simétricos de las aminas primarias de los sustratos (ver tabla 8).

Además se manifiestan señales, de acuerdo al tipo de sustituyentes como:

- * C-N a $1030-1230\text{ cm}^{-1}$
- * C-H a $3100-3000\text{ cm}^{-1}$
- * C=C entre $1600-1570\text{ cm}^{-1}$
- * C-Cl entre $800-650\text{ cm}^{-1}$
- * C-Br a $500-650\text{ cm}^{-1}$
- * C- CH_3 en $1150-1250\text{ cm}^{-1}$.

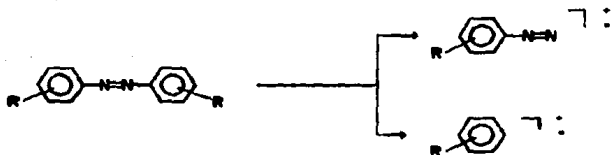
De manera similar en la Resonancia Magnética Nuclear no se observa la señal característica para el enlace Nitrógeno-Hidrógeno ($-N-H-$), manifestandose exclusivamente en todos los casos la señal para el enlace ($=C-H$) entre 6.5 a 8.5 ppm. para los protones aromáticos, y que concuerda con el número de señales del isomero correspondiente.

La espectroscopia de Masas confirma la caracterización de los Azocompuestos obtenidos, ya que el ión molecular corresponde al peso molecular esperado.

TABLA No. 6

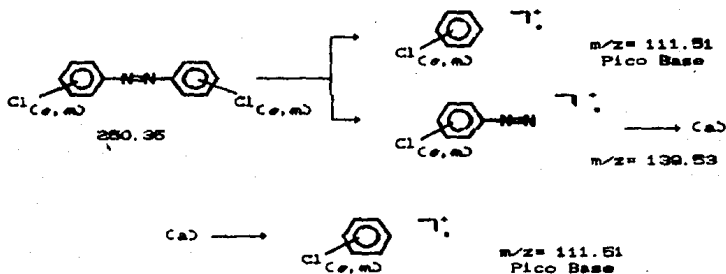
R- ϕ -NH ₂	R- ϕ -N=N- ϕ -R	RENDIMIENTO	p.f. °C	Infrarrojo (cm-1)	R ¹ H ppm	ESPECTRO DE MASAS (m/z)
R= o, Cl	2,2',Dicro- rozobenceno	30 %	134	C-Cl, 700 C-N, 1050 N=N, 1570	(h) 6.5-8.5	250 (+) 111 (+) PB 130 (+) (e)
R= m, Cl	3,3',Dicro- rozobenceno	45 %	99	C-Cl, 887 C-N, 1067 N=N, 1584 (a)	(b) 6.5-8.5	250 (+) 111 (+) PB 139 (+) (d)
R= p, Cl	4,4',Dicro- rozobenceno	75 %	185	-----	-----	-----
R= p, Br	4,4',Dibro- nozobenceno	68.4 %	205	C-Br, 537 C-N, 1065 N=N, 1570	(i) 6.5-8.5	339 (+) 183 (+) PB 260 (+) (f)
R= m, Br	3,3',Dibro- nozobenceno	48 %	126	-----	-----	-----
R= o, Br	2,2',Dibro- nozobenceno	28 %	135	-----	-----	-----
R= p, CH ₃	4,4',Dimetil azobenceno	77 %	143	-----	(j) 6.5-8.5	210 (+) 104 (+) PB 119 (+) (g)
R= H	Diazobenceno	80.5 %	68	C-H, 1447 C-N, 1068 N=N, 1571 (h)	-----	-----
R=o, OCH ₃	2,2',Dimeto- xiazobenceno	3 %	140	-----	-----	-----
R=p, OCH ₃	4,4',Dimeto- xiazobenceno	60 %	158	-----	-----	-----
R= p, I	4,4', Dilo- doazobenceno	35 %	235	-----	-----	-----
R = -NO ₂ (o, m, p) -CO H ₂	NO REACCIONARON	-----	---	-----	-----	-----

A partir de los espectros de masas, se observa la formación de dos fragmentos típicos, cuyas estructuras generales se representan a continuación:

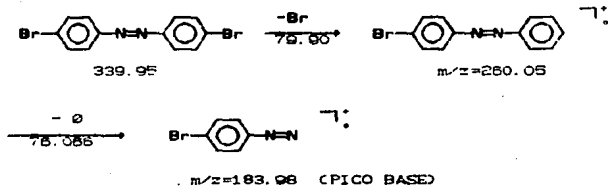


Siendo el pico base cualquiera de ellos, los datos de espectroscopia de Masas son congruentes con las entidades obtenidas como producto de oxidación.

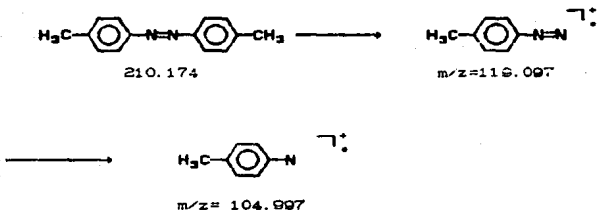
1) Para entidades de Azocompuestos formados con sustituyentes como Cl en posiciones *ortho* y *meta*, se muestra una pérdida de acuerdo al siguiente patrón de fragmentación:



ii) En productos con bromo, el pico base es el siguiente:



iii) Productos con influencia de $-\text{CH}_3$, presentan una fragmentación como sigue:



Así mismo, en cada fragmento que contiene halógenos se observa en el espectro tanto el ión molecular como los fragmentos correspondientes a la contribución isotópica del halógeno correspondiente.

Analizando otros datos contenidos en la tabla No. 6, puede proponerse que la reacción se encuentra afectada por factores estéricos y densidad electrónica, tomando en cuenta el tipo de sustituyente presente en el anillo bencénico, provocando una mayor o menor reactividad hacia sitios activos de MnO_2 soportado en Bentonita.

En presencia de halógenos, se observan porcentajes de oxidación aceptables, esto es debido a la variación del halógeno y su posición, lo anterior hace pensar que existe un efecto estérico de mayor influencia que un electrónico.

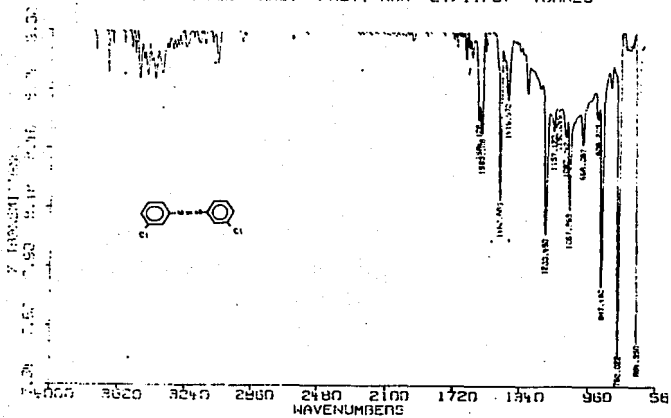
El orden de electronegatividad es el siguiente:



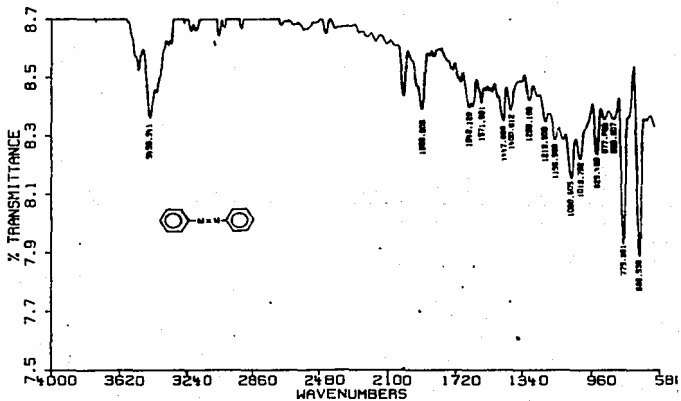
El efecto estérico se confirma en las reacciones de oxidación ya que en forma consistente se obtiene un mayor porcentaje de los compuestos que presentan sustituyentes en posición *para*, en comparación con las posiciones *meta* y *orto*.

Las anilinas que contienen grupos electroatrayentes, como $-NO_2$, $-CO_2H$, no generan producto de reacción, por lo que hace suponer que existe una afinidad sobre sitios de MnO_2 soportados en Bentonita que pueden ser saturados por estos sustituyentes a través de un efecto de adsorción, formalizando enlaces de mayor fuerza sobre la superficie de reacción y evitando la interacción del grupo $-NH_2$ con el MnO_2 soportado en bentonita para ser transformado bajo las condiciones de reacción utilizadas.

C.R. ALVAREZ AA01 PAST./KOR 24/11/87 TORRES



C. ALVAREZ AA PAST./KBR 12/02/88 TORRES

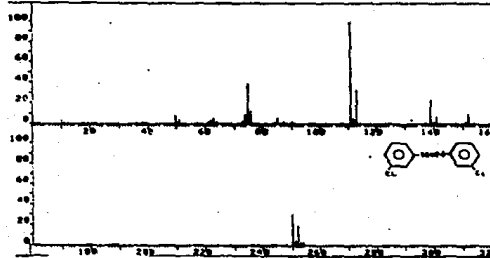


PRR 5167 SPECTRUM 19 RETENTION TIME 1.3
 LARGST #: 111.0:100.0 138.1: 89.0 75.1: 42.0 288.1: 24.0
 LAST #: 268.0: .1 268.9: .1 279.0: .1 279.1: .1
 PAGE 1 V = 1.00



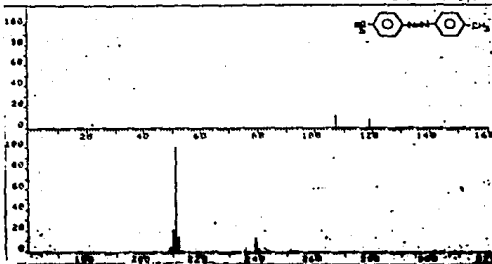
C

PRR 5223 SPECTRUM 8 RETENTION TIME 20.4
 LARGST #: 111.1:100.0 75.1: 39.0 288.1: 30.4
 LAST #: 262.1: 19.1 263.1: 3.0 284.1: 3.0 286.0: .0
 PAGE 1 V = 1.00

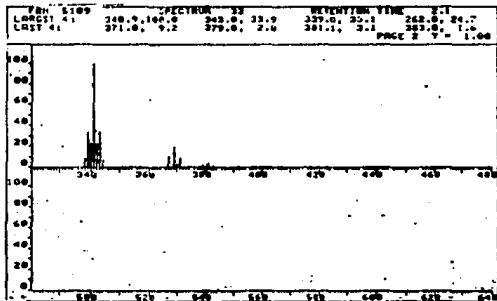
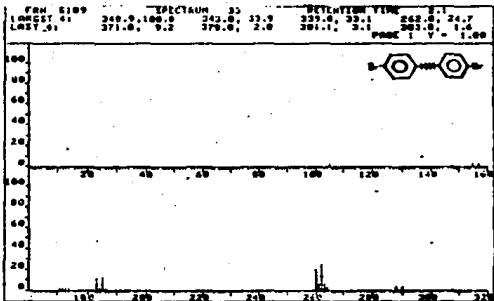


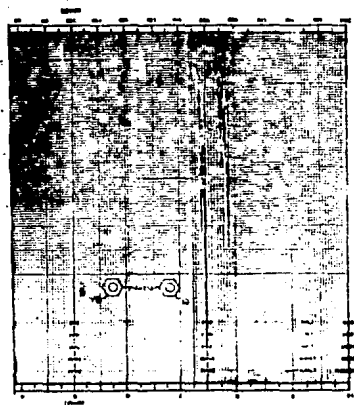
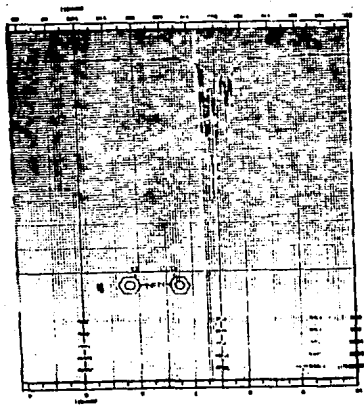
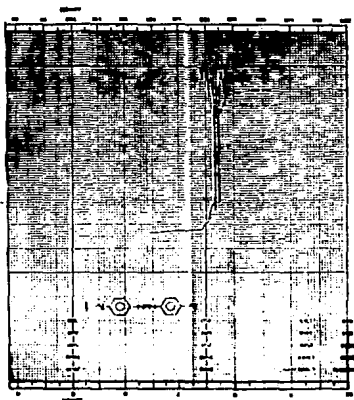
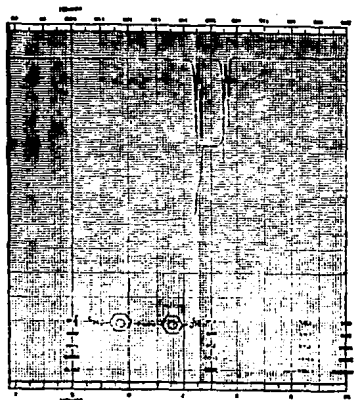
D

PRR 5188 SPECTRUM 26 RETENTION TIME 1.1
 LARGST #: 111.2:100.0 210.1: 21.5 212.1: 15.0 419.0: 12.0
 LAST #: 262.0: .4 262.1: .1 281.0: .1 419.0: .1
 PAGE 1 V = 1.00



E





CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- 1.- Se reporta un método nuevo y sencillo para la transformación de Anilinas en Azocompuestos mediante el uso de MnO_2 soportado en Bentonita.
- 2.- Este método es ventajoso, debido a que los tiempos de reacción son menores a los reportados en algunos casos, los rendimientos son mejorados y la purificación del producto es sencilla.
- 3.- De acuerdo a los resultados, se propone que la oxidación de anilinas a Azocompuestos se encuentra influenciada por efectos estéricos.
- 4.- Se emplea una Arcilla Bentonítica Nacional de bajo costo, la cual puede desarrollar nuevos campos en la Química Orgánica.

BIBLIOGRAFIA

Bibliografía

1. - Streitwiser, A. y Heathcock, C.H., Química Orgánica, 1a. Ed., Edit. Interamericana, Mex. D.F., 1981, pag. 798-799, 926-928.
2. - Wingrove, S.A.; Caret, L.R., Organic Chemistry, Edit. Harper and Row Publishers, N.Y., 1981, pag. 1143, 1153-1156.
3. - Kirk-Othmer, Enciclopedia de Química y Tecnología, 12 Ed., Interscience, Mex., D.F., 1980, Vol. III.
4. - Kent, A.J., Manual de Recetas de Química Industrial, Edit. Continental, Mex., D.F., 1984, pag. 735-738.
5. - Patton, T.C., Pigment Handbook, Ed. Interscience, 1981, Vol I, II, pag. 291-304; 332-334.
6. - The Society of Dyers and Colourists, Color Index, Ed. The American Association of Textils, Vol. 1,2,3,4.
7. - Food Science and Technology F.S.T.A., Vol. 20, No. 6, 1988.
8. - Morrison and Boyd, Química Orgánica, Ed. Fondo Educativo Interamericano, Mex., D.F., 1976, pag. 786-794.
9. - Smith, L.O. Jr., Química Orgánica, 1a. Ed., Ed. Reverté, Mex., D.F., 1970, pag. 512-517.
10. - Sandeler, R.S., Organic Functional Preparation, Ed. Academic Press, N.Y., 1971, Vol II, pag. 285.
11. - Zollinger, H., Azo and Diazo Chemistry Aliphatic and Aromatic Compound, Ed. Interscience, N.Y., 1981.
12. - Alexander, J.F., Reviews, 20, (1966).
13. - Hauser, C.R. y Breslow, D.S., J. Amer. Chem. Soc., 63, (1941).
14. - Curtin, D.Y. y Ursprung, J.A., J. Org. Chem. 21, (1966).
15. - Dowden, D.A., Endeavour, 24, 69, (1968) y 25, 144, (1967).

16. - Shine, H. J. y Channes, J. T., J. Org. Chem., 28, (1963).
17. - Wheeler, O. H. y González, D., Tetrahedron, 20, (1964).
18. - Young, D. W., Synthesis, 481, (1979).
19. - Attenborrow, J. y Cameron, A. F. B., J. Chem. Soc., 1094, (1952).
20. - Mancera, O. y Rosentrantz, F. S., J. Chem. Soc., 2199, (1974).
21. - Price, C. C., Acc. Chem. Res., 7, 294, (1974).
22. - Balachandran, K. S. y Balachandran, I. B., Chem. Ind., Londres, 953, (1969).
23. - Fatiadi, A. J., J. Chem. Soc., B, 899, (1971).
24. - Attenborrow, J., et al., J. Chem. Soc., 1004, (1953).
25. - Harfenist, M., Bauley, A., Lazier, W., J. Org. Chem., 19, 1508, (1954).
26. - Carpino, L. A., J. Org. Chem., 42, 844, (1977).
27. - Young, D., Synthesis 401, 402, 481, (1979).
28. - Fetizon, M., Golfier, M. y Milcent, R., Tetrahedron, 31, 185, (1975).
29. - Kernan y Mazur, E., J. Org. Chem. 42, 844, (1977).
30. - Tonsil Mexicana, S. A. de C. V., Puebla, Mex., Apdo. Postal 19-201.
31. - Penieres, J. G., Estudio Químico de Stevia Serrata Robinson, Título de Lic., Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, 1979.
32. - Domínguez, M. A., Apertura de epóxidos con tierra Bentonítica, Título de Lic., facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, 1982.

- 33.- Alvarez, C., Cano, A.C., Rivera, V. y Marquez C.
Synth. Comm., 279, (1987).
- 34.- Rivera, V.A., Regeneración de Compuestos Carbonili-
cos de oximas de aldehidos y Cetonas con una tierra
bentonítica Mexicana. Título de Lic., Universidad
Autónoma de Puebla, Esc. Ciencias Químicas, 1986