

1
2eju



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**

**SINTESIS DIRECTA DE NITRILOS AROMATICOS A
PARTIR DE ALDEHIDOS, Y DE AMIDAS A PARTIR
DE CETONAS UTILIZANDO UNA BENTONITA
MEXICANA**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
JOSE GUADALUPE ALVARADO RODRIGUEZ

A S E S O R E S :

M. C. JOSE FRANCISCO DELGADO REYES
DR. CECILIO ALVAREZ TOLEDANO



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.

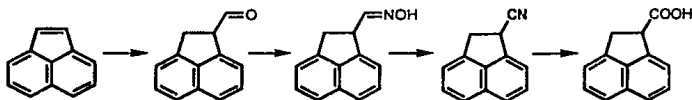
INDICE

I	Introducción	1
II	Objetivos	2
III	Generalidades	3
	Nitrilos	3
	Amidas	9
	Bentonita	14
	Microondas	19
IV	Desarrollo experimental	24
V	Resultados y discusión	27
VI	Conclusiones	35
VII	Bibliografía	36
VIII	Espectroscopía	40

I Introducción

En síntesis orgánica la optimización de rutas sintéticas implica por una parte, perfectibilidad en cada etapa para obtener los mejores resultados y, por otra parte de ser posible, una disminución en el número de etapas.

Dentro de las rutas sintéticas, la conversión de aldehídos aromáticos a los correspondientes nitrilos juega un papel importante. Por ejemplo, en la síntesis del ácido 1,2-dihidroacenaftileno-1-carboxílico a partir del acenaftileno¹, la ruta sintética considera la participación del grupo ciano en una de las etapas:



En la mayoría de las ocasiones, este es un proceso consistente en dos pasos:

- En un primer paso, la aldoxima es generada a partir de los aldehídos empleando ya sea un método clásico² (aldehído, hidroxilamina, en un disolvente) o métodos innovadores, como el bosquejado recientemente en el cual se emplean condiciones de reacción en medio seco (aldehído, hidroxilamina, alúmina-fluoruro de potasio) produciendo los correspondientes oximatos en buen porcentaje³.

- En un segundo paso, la aldoxima puede ser convertida en el nitrilo mediante deshidratación, utilizando una serie de métodos químicos de los cuales algunos presentan ciertos inconvenientes como: condiciones de reacción vigorosas, reactivos caros, procedimiento experimental difícil, etc.⁴⁻¹²

El presente trabajo tiene como objetivo estudiar la reactividad de aldehídos y cetonas aromáticos frente a clorhidrato de hidroxilamina, en presencia de una bentonita mexicana, empleando como fuente energética irradiación de microondas e infrarrojo.

II Objetivos

Estudiar la reactividad química de aldehídos y cetonas aromáticos respecto a clorhidrato de hidroxilamina en presencia de una arcilla bentonítica,

Emplear la radiación de microondas como fuente energética para efectuar las reacciones,

Proponer fuentes energéticas alternas tales como el empleo de la radiación de infrarrojo en las transformaciones orgánicas, y

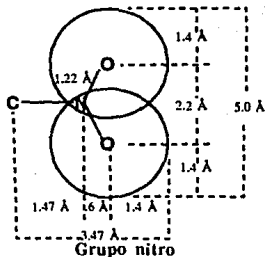
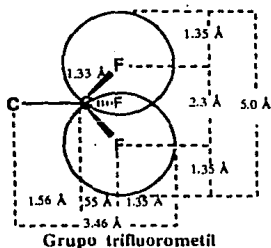
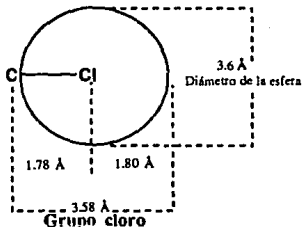
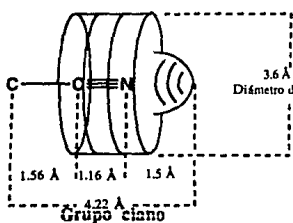
Comparar los resultados obtenidos mediante las técnicas de microondas e infrarrojo.

III Generalidades

Nitrilos.-

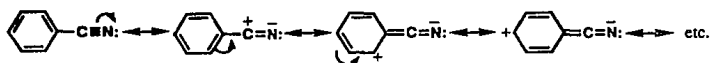
Los nitrilos poseen en su estructura un enlace triple carbono-nitrógeno: $R-C\equiv N:$, donde R es un sustituyente alquilo o arilo. La forma del grupo ciano es lineal y el par libre del nitrógeno está ubicado a 180° del enlace R-Carbono, además está rodeado por una nube de electrones p. El grupo ciano es considerado dentro de la química orgánica como un grupo fuertemente electroatrayente, en relación al hidrógeno, y es comparable a los grupos nitro, trifluorometilo, cloro y bromo.

Una característica notable entre estos grupos electroatrayentes es el tamaño¹³:



Se observa que el grupo ciano presenta un área transversal (Diámetro $d= 3.6 \text{ \AA}$) menor que el área que presentan los grupos $-\text{CF}_3$ ($d= 5.0 \text{ \AA}$) y NO_2 ($d= 5.0 \text{ \AA}$), y es similar a la del grupo $-\text{Cl}$ ($d= 3.6 \text{ \AA}$). De lo anterior se desprende que una característica del grupo ciano es su menor tamaño que se manifiesta en un menor impedimento estérico en relación a otros grupos electroatrayentes.

Los nitrilos poseen momentos dipolares altos (alrededor de 4.0D), lo cual conduce a fuertes interacciones dipolo-dipolo y fuertes asociaciones moleculares. El grupo ciano posee un fuerte dipolo dirigido hacia el nitrógeno, polarizando el enlace, debido al carácter más electronegativo del nitrógeno en relación al carbono. Por tanto, se pueden considerar estructuras resonantes que contribuyen a la forma canónica de, por ejemplo, un nitrilo aromático:



De esta forma, los nitrilos pueden experimentar ataques nucleofílicos en el carbono del grupo ciano, o ser nucleófilos, debido al par libre del nitrógeno, pudiendo interactuar con ácidos de Lewis.

Preparación.-

Actualmente existen una gran cantidad de métodos de preparación de diversos nitrilos, entre ellos se encuentran la preparación de: nitrilos saturados, nitrilos insaturados, aromáticos, heterocíclicos, síntesis estereoespecífica y asimétrica de nitrilos, cianoetilación, deshidratación de aldoximas, etc.¹⁴

Sin embargo, teniendo en cuenta uno de los objetivos del presente trabajo, se presentan a continuación transformaciones directas reportadas de un aldehído al correspondiente nitrilo.

Un método común reportado es el empleo de nitroalcanos para efectuar dicha transformación, en seguida se presentan las características esenciales de cada método:

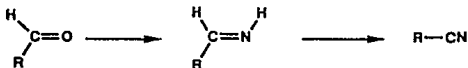
Métodos que emplean nitroalcanos
 en la transformación directa de un aldehído aromático a nitrilo

Sistema	Tiempo (h)	Rendimiento	Referencia
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4/\text{AcOH}$	16	77 - 31	15
$n\text{-C}_2\text{H}_5\text{NO}_2/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{H Cl}^-$	1	98 - 80	16
$n\text{-C}_2\text{H}_5\text{NO}_2/\text{NaAcO}/\text{AcOH}$	3 - 4	92 - 65	17

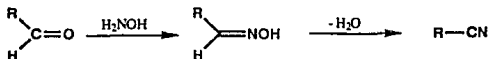
Todos estos métodos presentan un desarrollo experimental simple y eficiente; en estos se supone que la reacción procede vía la formación de una aldoxima como intermediario; por ejemplo, se sabe que los halogenuros de piridonio al reaccionar con los nitroalcanos son capaces tanto de generar aldoximas como de llevar a cabo la deshidratación de éstas para producir nitrilos¹⁶

Recientemente, Capdevielle¹⁸ ha reportado un método en una sola etapa, para preparar nitrilos aromáticos, heterocíclicos y alifáticos, en el que emplea $\text{NH}_4\text{Cl} / \text{Cu} (0) / \text{Piridina}$, reactivos por demás fácilmente asequibles, con rendimientos del 99-76% en tiempos de 15-60 h. Por otra parte, Yamazaki¹⁸ utiliza como fuente de nitrógeno amoníaco acuoso; el sistema empleado es $\text{NH}_3/\text{NiSO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ con rendimientos de 64-75%.

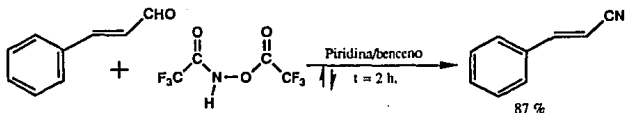
Estos métodos presuponen la formación de una aldimina que posteriormente sufre una deshidrogenación oxidativa:



Otro método común es el que emplea derivados de la hidroxilamina donde se propone que la reacción ocurre vía la formación de una aldoxima, la cual sufre una deshidratación posterior produciendo el nitrilo:

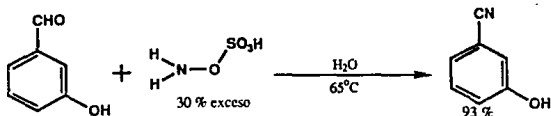


Por ejemplo, Pomeroy²⁰ utilizó un derivado de la hidroxilamina, la O,N-bis(trifluoroacetil)hidroxilamina para efectuar esta transformación:



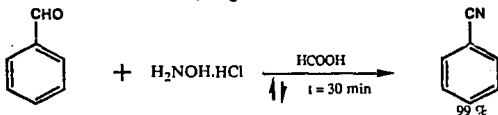
obteniendo también resultados aceptables para aldehídos alifáticos (heptanaldehído, 71.5%; valeralehído, 86.6%).

De una manera fortuita, Fizet²¹, en un intento por introducir un segundo átomo de nitrógeno, en un delta-aminoaldehído, encontró que el ácido hidroxilamino-O-sulfónico es un buen reactivo para efectuar la transformación:

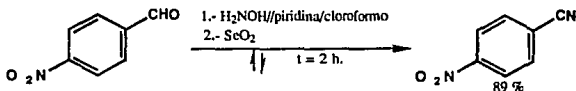


Los aldehídos alifáticos dan el nitrilo aún a temperatura ambiente.

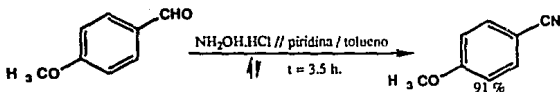
Olah²² reporta porcentajes de rendimiento altos, refluendo una solución de aldehído (alifático o aromático), clorhidrato de hidroxilamina (III) y ácido fórmico al 95-98%, llegando a su término en 30-60 min.:



También se reportan transformaciones que involucran la adición sucesiva de los reactivos. Por ejemplo, Sosnovsky²³ desarrolló un método en dos etapas en el cual, en un primer paso genera la oxima y en el mismo matraz de reacción añade en porciones definidas dióxido de selenio para obtener el nitrilo correspondiente:

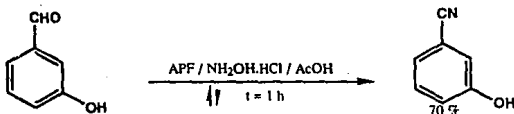


Por otra parte, Saednya²⁴ empleó un sistema en el cual utiliza (III) para formar la oxima *in situ*. El agua que se forma a partir de la dshidratación se elimina mediante una destilación azeotrópica con una mezcla de piridina y tolueno.

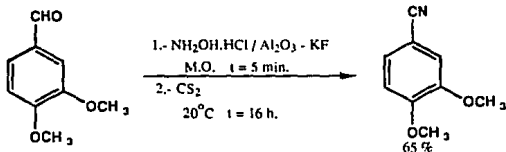


Debido al desalojo del agua por la formación del azeótropo (tolueno/agua, 79.8%:20.2%; p.eb. 85°C)²⁵ el método no es aplicable a la preparación de nitrilos de bajo punto de ebullición.

La utilización de un agente deshidratante tal como el ácido polifosfórico -APF-, se ha empleado para obtener nitrilos a partir de aldehídos. El APF es generado *in situ* por la reacción de ácido fosfórico y pentóxido de fósforo, al cual se adiciona sucesivamente ácido acético, aldehído y (III) para dar el correspondiente nitrilo²⁶:



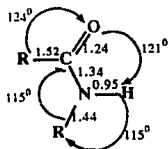
Recientemente, Villemin¹ reporta una síntesis en dos etapas para llevar a cabo la transformación de aldehído a nitrilo de una forma indirecta; en la primera etapa genera un oximato por la adición de (III) y un aldehído en alúmina (Al_2O_3), impregnada con fluoruro de potasio, mediante irradiación con microondas y, en un segundo paso, vierte la mezcla de reacción en disulfuro de carbono y agita a temperatura ambiente durante 16-48 h.:



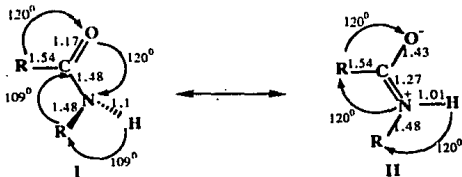
Así, de las propiedades mencionadas anteriormente de los nitrilos, se desprende que la importancia del grupo $\text{—C}\equiv\text{N}$: como grupo funcional radica en que es relativamente fácil introducirlo en las moléculas, aunado a su notable reactividad debido a una combinación única de insaturación, polarizabilidad y baja demanda estérica.

Amidas.-

Las amidas poseen en su estructura al grupo amida, el cual presenta, en promedio una geometría plana (las longitudes de enlace están expresadas en angstroms)²⁷:

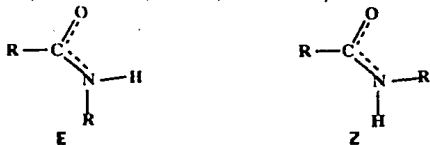


que puede atribuirse a un carácter parcial de doble enlace entre el carbono carbonílico y el nitrógeno, mostrado en las siguientes estructuras resonantes:



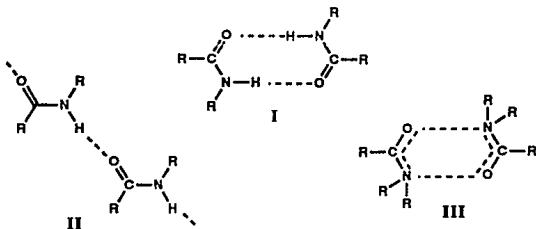
donde los valores son los esperados para carbono con número de coordinación 3 (geometría plana, hibridación sp^2), y nitrógeno con geometría trigonal piramidal en I y geometría plana en II.

Lo anterior se ve reforzado por la existencia de isómeros configuracionales E o Z, que surge de la rotación relativamente impedida en torno al enlace carbono carbonílico-nitrógeno (Barrera de rotación: Amida, 20 Kcal/mol; Etano, 2.9 Kcal/mol; Etileno, 65 Kcal/mol):



Las amidas poseen un momento dipolar alrededor de 3.8 D que se manifiesta en una marcada tendencia a asociarse entre ellas mismas. Los tres tipos de autoasociación son:

- Dímeros enlazados a través de puentes de hidrógeno (I),
- Polímeros enlazados a través de puentes de hidrógeno (II) y
- Dímeros dipolo-dipolo (III):

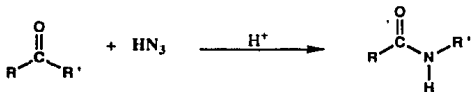


Preparación.-

La información acerca de la preparación de amidas es vasta, las divisiones a su vez dependen de los objetivos de la fuente, ya sea por reacciones específicas²⁷⁻²⁸ o por temática²⁹.

De acuerdo a los objetivos del presente trabajo, las transformaciones de interés son aquellas que consideren el paso de una cetona a un amida.

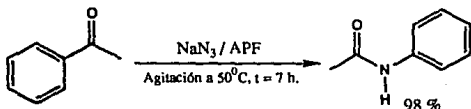
Así, una de las variantes de la reacción de Schmidt involucra la adición de ácido hidrazoico HN_3 a cetonas, para la conversión a la amida en un solo paso:



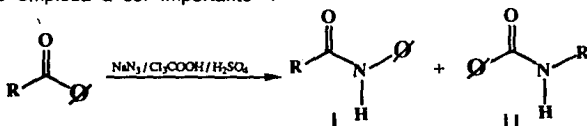
Cuando se utilizan como sustratos alquil-aril-cetonas, es el grupo arilo el que generalmente emigra hacia el nitrógeno durante el transcurso de la reacción.

Se ha reportado³⁰ que cuando se tratan tanto cetonas cíclicas como alquil-aril-cetonas con azida de sodio en ácido polifosfórico (APF), el cual

actúa como disolvente y catalizador, se obtienen buenos resultados en general, aún cuando la reacción procede a una velocidad lenta relativa a otros agentes empleados:



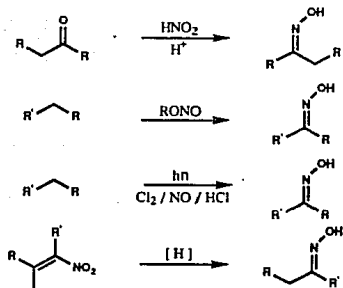
Cuando el grupo alquilo de las alquil-aril-cetonas es etilo o isopropilo, la fracción de producto formado por la migración del grupo alquilo empieza a ser importante³¹:



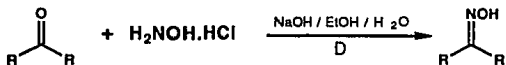
Fracción de productos obtenidos
de acuerdo al grupo que emigra

R-	% de amida obtenido	Fracción I C ₆ H ₅ -	Fracción II R-
metil-	81	0.95	0.05
etil-	80	0.85	0.15
isopropil-	57	0.51	0.49

La conversión de oximas es uno de los métodos sintéticamente más importantes en la obtención de amidas, ya que las primeras pueden ser producidas mediante varios métodos³²:

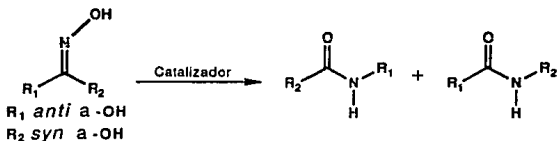


El método más común para obtener las oximas es mediante la reacción de una cetona con clorhidrato de hidroxilamina, por ejemplo²:



El paso de la oxima hasta la correspondiente amida ha sido objeto de un amplio estudio. Fué inicialmente reportado por E. Beckmann en 1886, siendo conocido como transposición de Beckmann, y consiste en el tratamiento sucesivo de una oxima con ácido o con un agente acetilante, y posteriormente con agua, produciendo una amida secundaria.

Dicha transposición consiste en la migración, generalmente estereoespecífica, del grupo que se encuentra en posición *anti* al grupo $-\text{OH}$ de la oxima. El papel del ácido o el agente acetilante es el de catalizar la reacción mediante la conversión del grupo $-\text{OH}$ en un mejor grupo saliente, ya sea por protonación, acetilación o coordinación con un ácido de Lewis:



Para llevar a cabo la transposición se han utilizado una amplia gama de reactivos y condiciones: Acido polifosfórico, el cual por ser altamente viscoso debe ser calentado a temperaturas de 90 a 130°C, fungiendo como catalizador y disolvente³³; trifluoruro de boro burbujeado en ligroína, donde el BF_3 se coordina con la oxima formando un complejo estable, el cual es calentado posteriormente a una temperatura relativamente alta (150°C) en un baño de aceite³⁴; solución de pentóxido de fósforo - acido metanosulfónico en proporción 1:10 con altos rendimientos reportados³⁵; sílica-gel utilizada como catalizador en una solución de oxima, en forma de p-toluensulfonato, en cloroformo³⁶.

Así, las amidas son de interés químico fundamental debido a que la conjugación entre el par solitario del nitrógeno y los electrones del enlace π del carbonilo, aunado a la isomería configuracional, puede conducir a propiedades distintivas tanto químicas como físicas, teniendo en cuenta también la extensa posibilidad de introducir a dicho grupo en las moléculas.

Bentonita.-

Bentonita es el nombre dado a una arcilla formada por la descomposición de cenizas volcánicas, y fué aplicado por primera vez por Knighth en 1948 a las arcillas encontradas en las proximidades del Fuerte Benton, en Wyoming, EUA. Actualmente se aplica a las arcillas que contienen como mínimo un 50% de minerales del tipo de las montmorillonitas*, siendo éste el componente principal.

La clasificación de la bentonita es la siguiente³⁷:

REINO:	Mineral
FAMILIA:	Silicatos
SUBCLASE:	Filosilicatos
GRUPO:	Smectita**
SUBGRUPO:	Montmorillonita
ESPECIES:	Montmorillonita y beidolita

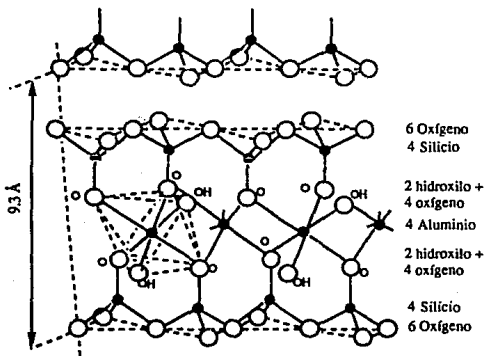
La estructura de la bentonita esta en función del componente principal, la montmorillonita, la cual esta formada por la superposición de capas laminares para formar una estructura laminar. Cada capa esta formada por tres unidades estructurales; dos de estas unidades consisten de silicatos tetraédricos, mientras que la unidad central consiste de grupos hidroxialuminatos octaédricos. Esta unidad comparte los átomos de oxígeno con las dos unidades tetraédricas anteriores para formar la capa laminar.

Una pequeña fracción de átomos de silicio (cerca del 15%) en la capa tetraédrica pueden ser sustituidos por átomos de aluminio, mientras que éstos, en la capa octaédrica, pueden ser reemplazados casi en su totalidad por otros cationes metálicos. Así, si dos cationes Al^{3+} son reemplazados por tres Mg^{2+} , es formado el mineral saponita, mientras que si el aluminio es reemplazado por fierro, se produce la nontronita; cuando el aluminio es reemplazado por cinc se obtiene la sauconita.

* Montmorillonita es el nombre dado a un mineral arcilloso encontrado en las cercanías de la localidad de Montmorillon, Francia, en 1874 ³⁸.

** Para los miembros del grupo de la montmorillonita se ha propuesto como un nombre general el término *smectita*, el cual comprende también a la illita y a la caolinita³⁸.

La estructura de la montmorillonita es la siguiente:



Las tres unidades que están enlazadas para formar la capa laminar de la montmorillonita están débilmente unidas de tal forma que se pueden intercalar moléculas polares con diferentes áreas seccionales. De acuerdo a lo anterior, la montmorillonita no mantiene una distancia fija entre las unidades y la dimensión vertical puede asumir valores entre 9.6Å, cuando está totalmente seca y 20.0Å o más, en suspensiones de montmorillonita diluidas donde las unidades laminares están probablemente aisladas casi en su totalidad.

La plasticidad y la absorción son mayores en la montmorillonita que en otra de las arcillas pertenecientes al mismo grupo de las esmectitas, la caolinita. Las arcillas montmorilloníticas están formadas por pequeñas unidades de forma indefinida, las cuales son dispersadas por el agua en finas plaquetas que están notablemente dotadas de propiedades plásticas y coloidales. En adición, las montmorillonitas poseen variables físicas características que dependen de las cantidades de agua que puedan ser intercaladas entre las unidades laminares. Los suelos que contienen a estas arcillas son altamente susceptibles a sufrir deslaves y desmoronamientos en virtud de lo anterior³⁹⁻⁴¹.

En México, existen yacimientos localizados en zonas áridas de los estados de Durango, Tlaxcala, Puebla, Zacatecas y el Estado de México, de

arcillas que presentan propiedades químicas y estructurales similares a las de la bentonita, con un cierto contenido de óxidos de hierro, calcio y magnesio. Una vez extraída, es tratada con ácidos minerales, tales como H_2SO_4 o HCl , para eliminar impurezas tales como los óxidos. Posteriormente es secada, conteniendo ácido residual, lo que le proporciona un cierto carácter de acidez de Brönsted. Comercialmente, es conocida como tonsil⁴².

La bentonita posee propiedades notables por lo cual es empleada en la industria de los aceites, grasas y otros productos orgánicos, en los procesos de decoloración y purificación.

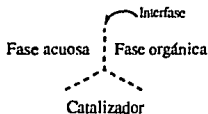
En síntesis orgánica, se ha utilizado como:

a) soporte de reactivos inorgánicos, manifestando grandes ventajas en relación a reacciones efectuadas bajo condiciones de solución homogénea tales como: una mayor selectividad que se manifiesta en un menor número de productos de reacción, incremento en los rendimientos, detención de la reacción mediante la separación de reactivos y catalizador (es decir, por filtración), y la recuperación sencilla del catalizador para que sea virtualmente reutilizable⁴³.

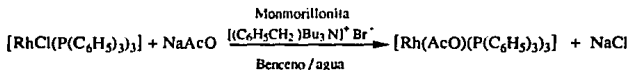
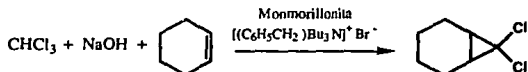
Algunos ejemplos de reactivos soportados son:

- MnO_2 /Bentonita utilizado en: la formación de azocompuestos a partir de aminas aromáticas⁴⁴, la oxidación de ésteres de Hantzsch⁴⁵⁻⁴⁶, la oxidación de alcoholes benéficos al correspondiente aldehído⁴⁷;
- Ag_2CO_3 /Bentonita utilizado en: la desalquilación oxidativa de 1,4-dihidropiridinas⁴⁸, la formación de azocompuestos a partir de anilinas⁴⁹;
- CrO_3 /Bentonita empleado en la oxidación de alcoholes al correspondiente aldehído o cetona⁵⁰;
- HNO_3 /Bentonita, sistema utilizado en la mononitración de fenoles⁵¹.

b) catalizador de transferencia de fase para promover la reacción de compuestos hidrofílicos con compuestos hidrofóbicos solubilizados en algun compuesto orgánico inmiscible con agua; a este tipo de reacciones se les conoce como catálisis trifásica:



Por ejemplo, ciertas arcillas montmorilloníticas han sido usadas como catalizador de transferencia de fase para intercambiar cationes encontrados en la arcilla por iones bencil-tributil-amonio⁵²:



Lo anterior es debido a la gran área superficial de la montmorillonita, aunado a la dispersión que experimenta al entrar en contacto con el agua, que permite un alto grado de contacto superficial entre la interfase de la mezcla.

c) catalizador de reacciones en:

- sistemas bifásicos (líquido-sólido) como reacciones de desoximación para la regeneración del grupo carbonilo empleando bentonita y tolueno⁵³; preparación de ditiolanos⁵⁴, apertura solvólítica de oxiranos⁵⁵, síntesis de farnesilhidroquinona⁵⁶.

- reacciones en medio seco* como la obtención de amidas a partir de oximas empleando como fuente energética irradiación de microondas⁵⁷.

* Reacciones efectuadas en ausencia de cualquier disolvente orgánico, que de otra forma necesitarían usualmente de la presencia de éste⁴³.

Microondas.-

Las microondas son radiación electromagnética y, por tanto, tienen asociada una energía; esta energía se encuentra dentro de un intervalo de 300 a 300,000 MHz en el espectro electromagnético; es una energía no ionizante que causa movimiento molecular por migración de iones y por rotación de dipolos, que no altera la estructura molecular⁵⁸.

A nivel industrial y científico, son cuatro las frecuencias de microondas utilizadas para procesos de calentamiento y secado: 915 ± 25 ; $2,450 \pm 13$; $5,800 \pm 75$ y $22,125 \pm 125$ MHz; de estas frecuencias, la de 2,450 MHz es la más comunmente empleada, y es utilizada en todos los hornos de microondas caseros que tienen una potencia típica de salida de 600 a 700 W. Sin embargo, también existen otras frecuencias como las empleadas en una espectroscopía de materiales paramagnéticos⁵⁹ conocida como resonancia paramagnética electrónica (EPR); las frecuencias empleadas principalmente son: la banda X (alrededor de 9,500 MHz, con un campo magnético aplicado de 3,400 Gauss) y la banda Q (35,000 MHz, con un campo de 12,500 Gauss)⁵⁹.

Cuando la energía de microondas penetra en una muestra, la energía es absorbida por la muestra a una velocidad que depende de el factor de disipación y de el tamaño de la muestra. El factor de disipación depende tanto de la capacidad de la muestra para obstruir el paso de las microondas que pasan a través de ella como de la capacidad para disipar esa energía en forma de calor.

Típicamente, la energía de microondas es perdida por la muestra mediante dos mecanismos, que pueden ser simultáneos:

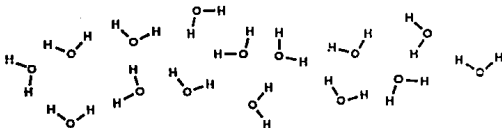
-Conducción iónica. Es la migración de iones disueltos por efecto de un campo electromagnético aplicado. Por ser partículas cargadas, los iones al ser desplazados por la acción del campo presentan una resistencia al movimiento generándose calor. Por tanto, la pérdida debido a la migración iónica depende del tamaño, carga y conductividad de los iones disueltos así

* Por ejemplo, 5 min de calentamiento a una potencia de 600 W proporcionaría en la cavidad de microondas una energía de 43.021 Kcal.

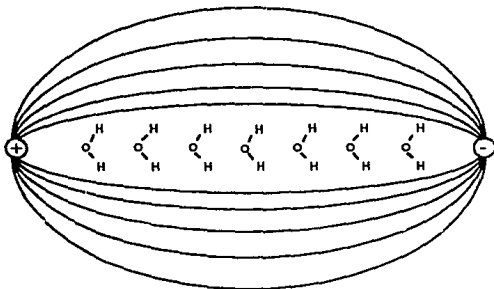
** El paramagnetismo es una propiedad de ciertas sustancias (como iones de los metales de transición y radicales libres orgánicos) de magnetizarse en presencia de un campo magnético en magnitud proporcional a éste.

como de parámetros tales como concentración iónica, movilidad iónica y temperatura de la solución.

-Rotación de dipolos. En ausencia de un campo eléctrico las moléculas de la muestra (y sus respectivos momentos dipolo que pueden ser permanentes o inducidos) se encuentran en equilibrio térmico, orientados al azar. Conforme se aplica un campo eléctrico, los dipolos se encuentran una mayor parte del tiempo alineados con los polos del campo; al disminuir éste, el equilibrio térmico es recuperado:



En ausencia de campo eléctrico



En presencia de campo eléctrico

A 2,450 MHz, el alineamiento de las moléculas seguido por el regreso al equilibrio térmico* ocurre unas 4.9×10^9 veces por segundo resultando en un rápido calentamiento el cual esta en función del tiempo de

* El tiempo al cual ocurre este proceso es llamado tiempo de relajación.

relajación, que a su vez depende de la temperatura y de la viscosidad de la muestra.

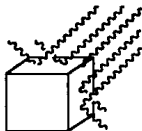
Un instrumento típico de microondas utilizado para calentamiento consiste de seis partes principalmente:

- 1) El generador de microondas (llamado magnetrón),
- 2) La guía de ondas,
- 3) La cavidad de microondas,
- 4) Distribuidor de la energía,
- 5) Un circulador y
- 6) Una base giratoria.

La energía de microondas es producida por el magnetrón, propagadas a través de la guía de ondas, e introducidas y distribuidas en la cavidad de microondas, generándose un regimen de ondas estacionario.

Existen tres tipos de materiales de acuerdo a la interacción que presentan con las microondas: reflectivos (como los metales), transparentes (baja pérdida de calor) y absorbivos (alta pérdida de calor) los cuales son esquematizados a continuación:

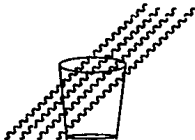
Conductor



Reflectivo

Los metales reflejan la energía de microondas y no se calientan.

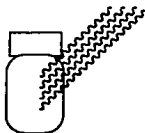
Aislante



Transparente

Numerosos materiales son transparentes a la energía de microondas y no se calientan pero pueden ser buenos aislantes.

Diélectrico



Absortivo

Estos materiales absorben las microondas y son calentados

Los recipientes deben ser construídos a partir de materiales que no absorban las microondas y permitan su paso hacia el interior del recipiente. Además, deben ser estables tanto química como térmicamente. El Teflón PTFE (politetrafluoroetileno, p.f.= 306°C) es un material transparente a las microondas, permitiéndole que la solución que se encuentra en el interior del recipiente sea calentada, donde las paredes de éste se comportan como aislante térmico. Por otra parte, el Teflón PTFE es resistente a una gran variedad de ácidos, excepto aquellos, como el ácido sulfúrico concentrado (p.eb.= 338°C), que poseen puntos de ebullición por encima del punto de fusión del Teflón PTFE; esta resistencia es explotada en la disolución ácida de minerales y en la digestión ácida de muestras orgánicas para la determinación de humedad y cenizas.

Los procesos de calentamiento suelen realizarse en sistemas cerrados; algunas de las ventajas son las siguientes:

- 1) En una digestión en sistema cerrado, se alcanzan mayores temperaturas debido a que el punto de ebullición del ácido es elevado por la presión generada en el recipiente; por tanto, el tiempo requerido para la digestión es reducido.
- 2) La posibilidad de perder componentes volátiles y/o flamables es, virtualmente, eliminada.
- 3) Se evita una posible corrosión y/o contaminación de la cavidad de microondas.

En 1986⁶⁰⁻⁶¹ se reporta la utilización de las microondas como fuente energética en la síntesis orgánica observándose la generación de altas temperaturas y presiones con una consecuente disminución en el tiempo de reacción obteniéndose mejores resultados en relación a los métodos reportados en la literatura.

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. Este efecto se debe a que las microondas involucran directamente la absorción de energía en moléculas que presentan un dipolo bien definido.

La utilización de disolventes esta limitada por su volatilidad y flammabilidad, en el caso de sistemas abiertos, y a la generación de altas temperaturas, y por ende, altas presiones que puede conducir a explosiones en los sistemas cerrados. Un sistema de reflujo convencional no puede ser

introducido en la cavidad de microondas debido a que el agua de enfriamiento circulante absorbe las microondas fuertemente y se calentaría rápidamente, y un condensador de aire podría no ser efectivo para condensar los disolventes.

Una alternativa para las reacciones que necesitan de un medio solvatante líquido es presentada en 1990 por Baghurst⁶² donde manifiesta la posibilidad de modificar hornos de microondas caseros de tal forma que únicamente el sistema de reacción este localizado dentro de la cavidad de microondas, y el sistema refrigerante es colocado fuera del horno.

Sin embargo, las reacciones pueden ser efectuadas en condiciones de medio seco, utilizando sólidos inorgánicos como medio de reacción. La sílice, alúmina, arcillas, etc. no absorben microondas a la frecuencia de 2,450 MHz, con lo que permite su uso como medio y/o catalizador.

Así, algunas de las aplicaciones de la irradiación de microondas en la síntesis orgánica son: la conversión de pinacol a pinacolona, reacciones de alquilación, hidrólisis de benzamida a ácido benzoico, oxidación de tolueno a ácido benzoico, reacciones de Diels-Alder, en la síntesis de compuestos organometálicos de metales de transición, etc⁶³.

IV Desarrollo experimental

En el grupo de trabajo se encontró que bajo condiciones de reacción en medio seco, al ser irradiada con microondas una mezcla de p-hidroxi-benzaldoxima y bentonita, se obtenía el p-hidroxibenzonitrilo en buen porcentaje; es decir, era factible la posibilidad de efectuarse la protonación del grupo -OH de la oxima seguida de una deshidratación para generar el correspondiente nitrilo.

A su vez, se reporta una observación interesante en el trabajo de regeneración de compuestos carbonílicos a partir de iminoderivados utilizando como catalizador una bentonita mexicana⁶⁴; dicha observación consiste en que en el caso de la p-hidroxi y p-metoxiacetofenona, el grupo carbonilo no es regenerado, sino se obtiene la amida correspondiente a la transposición de Beckmann.

El empleo de las microondas como fuente energética así como su éxito ya ha sido evidenciado. Por otra parte, se ha reportado el empleo de la radiación infrarroja como fuente de calor en la purificación de compuestos, principalmente organometálicos, por sublimación a presión reducida; este antecedente dió la pauta para pensar en la posibilidad de utilizar a la radiación infrarroja como fuente energética para ser utilizada en las reacciones químicas.

De esta forma se procedió a considerar la posibilidad de llevar a cabo la conversión directa de un aldehído a el nitrilo correspondiente, así como la obtención de amidas a partir de acetofenonas, utilizando como fuente de nitrógeno a un derivado de la hidroxilamina.

Reactivos y aparatos.-

Los aldehídos y las cetonas utilizadas, así como el clorhidrato de hidroxilamina, fueron empleados directamente de su presentación comercial, sin purificar.

La bentonita utilizada es conocida comercialmente como Tonsil Optimum extra, la cual fué activada mediante irradiación con infrarrojo durante 2 h., y resguardada en una estufa a 150°C.

La lámpara de infrarrojo empleada es una típica lámpara comercial de uso industrial (Osram, 250 watts, 127 volts). La fuente de energía de microondas fué proporcionada por un horno de microondas casero (Kenmore DMR-604, frecuencia 2450 MHz, a máxima potencia).

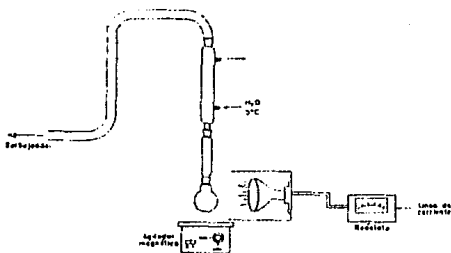
Los porcentajes de conversión fueron determinados por cromatografía de gases en un aparato Hewlett Packard 58301 utilizando una columna de 25 m por 0.33 mm de diámetro al 5% de fenilmetilsilicon.

Los productos fueron caracterizados por espectrometría de masas acoplada a cromatografía de gases (en un aparato Hewlett Packard 5985B GC/MS system de impacto electrónico a un potencial de ionización de 70 eV), así como por métodos espectroscópicos de I.R. (en un Perkin Elmer 283B utilizando como medio KBr y en un Nicolet FT-IR 5SX corridos en película) y de RMN¹H (en un aparato Varian FT-80A tomando como referencia interna tertrametilsilano y como disolvente cloroformo deuterado). Los puntos de fusión fueron obtenidos en un aparato Fisher-Jones sin corregir.

Técnica experimental.-

Una reacción típica mediante el empleo de I.R. como fuente energética es la siguiente:

1.- Se mezclan 1 g de bentonita activada (anhidra, mantenida en estufa a 150°C) con 0.1244 g (1.80 mmol) de clorhidrato de hidroxilamina, (un 10% de exceso) y 0.2 g (1.68 mmol) de 4-hidroxibenzaldehído. La mezcla se transfiere a un matraz de bola de 100 ml y se adapta el equipo de reacción de acuerdo al esquema mostrado a continuación:



Equipo para irradiación
con Lámpara Infrarroja

- 2.- Se irradia esta mezcla durante 15 min.
- 3.- La mezcla de reacción se deja enfriar a temperatura ambiente, se extrae con 50 ml de acetato de etilo caliente; se filtra sobre celita, lavando con 50 ml más de acetato de etilo y 50 ml de acetona caliente.
- 4.- El filtrado se seca sobre sulfato de sodio anhidro y se cuantifica mediante cromatografía de gases.
- 5.- Para la purificación, el filtrado se soporta en aproximadamente un gramo de sílica gel Merck (70-230 mesh), y se realiza la cromatografía en columna con un sistema de hexano-diclorometano.
- 6.- Se obtienen los espectros de I.R., RMN-¹H y de espectrometría de masas para su interpretación.

Una reacción típica mediante el empleo de **microondas** es el siguiente:

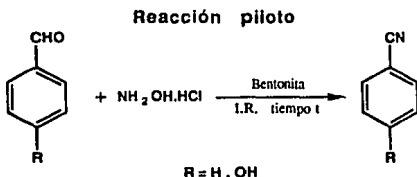
- 1.- Se mezclan 1 g de **bentonita activada**, 0.2 ml (1.72 mmol) de **acetofenona** y 0.1303 g (1.88 mmol) g de **clorhidrato de hidroxilamina**, que corresponde a la cantidad estequiométrica más un 10% de exceso; se transfiere la mezcla a un recipiente de teflón, se cierra y se coloca en el interior de un horno de microondas casero.
- 2.- Se irradia a máxima potencia durante 15 min.
- 3.- Se deja enfriar y se repiten los pasos anteriores a partir de 3.

V Resultados y discusión

Inicialmente se efectuaron reacciones piloto seleccionando a el benzaldehído como compuesto base así como al p-hidroxibenzaldehído debido al antecedente de que la oxima correspondiente, al ser tratada con bentonita e irradiada con microondas bajo régimen de medio seco, generaba el p-hidroxibenzonitrilo en buen rendimiento.

Lo anterior fué con la finalidad de determinar bajo que condiciones se obtenían los mejores resultados en cuanto a la conversión de aldehído al respectivo nitrilo mediante la irradiación con infrarrojo, donde la única variable considerada fué el tiempo al cual se sometió la reacción.

Los porcentajes de conversión fueron determinados mediante la técnica de cromatografía de gases, la elucidación de los compuestos se realizó mediante la técnica de espectrometría de masas acoplada a cromatografía de gases. Los resultados de dichas pruebas se muestran a continuación:

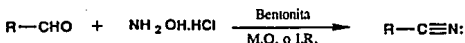


Resultados obtenidos para la reacción piloto

R	t (min)	% nitrilo	% aldehído	M ⁺ y pérdidas importantes del nitrilo
- H	5	37.25	38.71	M ⁺ = 103 (ion molecular)
	10	40.51	29.43	Pico base=50 (aromáticos)
	15	49.27	18.39	M ⁺ - 27 : (M - HCN)
-OH	5	77.70	19.71	M ⁺ = 119 (ion molecular)
	10	86.32	3.03	M ⁺ - 27 : (M - HCN)
	15	94.20	5.80	M ⁺ - 28 : (M - CO) M ⁺ - 29 : (M - CO - H)

De la tabla anterior se observa que el tiempo de irradiación que generó los mejores resultados para la conversión directa de aldehído al correspondiente nitrilo fué de 15 minutos, en base a ésto, se decidió, para una serie dada de aldehídos, realizar las reacciones de transformación directa mediante la irradiación con infrarrojo al tiempo seleccionado. Por otra parte, se consideró la posibilidad de utilizar otra fuente energética como las microondas y comparar los resultados de los dos métodos. Los resultados se presentan a continuación así como el análisis de los datos obtenidos por espectroscopía de infrarrojo, resonancia magnética nuclear de hidrógeno y espectrometría de masas.

Síntesis directa de nitrilos aromáticos a partir de aldehídos, utilizando una bentonita mexicana, mediante irradiación con infrarrojo o microondas:



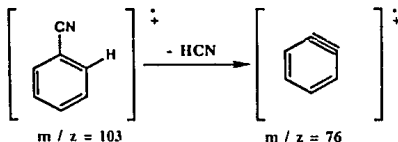
Porcentaje de conversión directa de aldehídos en nitrilos, con un tiempo de irradiación de 15 min

Aldehído	Infrarrojo	Microondas
Benzaldehído	49	50
3-hidroxibenzaldehído	75	69
4-hidroxibenzaldehído	94	85
2,3,4-trimetoxibenzaldehído	86	74
2,4-diclorobenzaldehído	48	38
4-nitrobenzaldehído	14	0
Cinamaldehído	68	60
2-hidroxinaftaldehído	31	46

Las características espectroscópicas en la espectrofotometría de infrarrojo de reactivos y de productos difieren notablemente. Por ejemplo, para los aldehídos, la banda que se encuentra en el intervalo de 1710 - 1685 cm^{-1} es atribuible a la contracción-elongación de el grupo carbonilo además de dos absorciones normalmente agudas y relativamente débiles en 2700 - 2900 cm^{-1} , atribuibles al enlace C-H del grupo aldehído. Por otra parte, los nitrilos aromáticos presentan una banda característica, generalmente aguda e intensa en la zona de 2240 - 2215 cm^{-1} atribuible a la contracción-elongación del grupo ciano. Los datos espectroscópicos (IR, RMN¹H, E.M.) para los diferentes productos son analizados en forma individual, divididos por aldehído (reactivo).'

Benzaldehído.-

Para el producto, se determinó un punto de ebullición de 179-182°C, sin corregir. El espectro de infrarrojo (Espectro I) muestra una banda aguda e intensa en 2220 cm^{-1} atribuible a un grupo ciano además una banda en 1600 cm^{-1} asignada al doble enlace carbono-carbono y una banda débil y ancha en 3040 cm^{-1} correspondiente a los enlaces carbono-hidrógeno de tipo aromático; en el espectro de RMN¹H (Espectro II) presenta una señal múltiple centradas en 7.5 ppm que es atribuible a hidrógenos de tipo aromático, esta señal se encuentra desplazada a campo bajo, en relación al singlete presentado por los hidrógenos del benceno, debido a la presencia del grupo ciano, grupo fuertemente electroatrayente, que reduce la densidad electrónica en el anillo aromático; en el espectro de masas (Espectro III) se observa un fragmento correspondiente al ion molecular en 103 m/z que corresponde al peso molecular del benzonitrilo, además de la pérdida de 27 m/z debida a la pérdida de HCN en nitrilo aromáticos:



De acuerdo a los datos espectroscópicos la estructura del producto es asignada a el benzonitrilo.

p-Hidroxibenzaldehído.-

El punto de fusión del producto de reacción es de 110°C. El espectro de infrarrojo (Espectro IV) muestra una banda aguda e intensa en 2220 cm^{-1} atribuible al grupo ciano, una banda ancha en 3240 - 3200 cm^{-1} que es debida al grupo -OH; en RMN¹H (Espectro V) se observa una señal sencilla que integra para un hidrógeno en 7.3 - 7.4 ppm atribuible a un hidrógeno unido a oxígeno, muestra además dos señales dobles en la zona de hidrógenos de tipo aromático, una en 7.6 ppm desplazada a campo bajo en relación a los hidrógenos del benceno por la acción del grupo ciano, y otra en 6.9 ppm desplazada a campo alto por el efecto de un grupo electrodonador como el -O-H, este tipo de espectros con señales relativamente sencillas son característicos de compuestos con una simetría notable; el espectro de masas (Espectro VI) presenta un pico base correspondiente al ion molecular en 119 m/z que coincide con el peso molecular del p-hidroxibenzonitrilo, muestra además una pérdida de 27 m/z debida a la salida de HCN y una pérdida de 28 m/z característica de oxígeno unido a anillo aromático. En base a los resultados anteriores, la estructura del producto es asignada a el p-hidroxibenzonitrilo.

m-Hidroxibenzaldehído.-

El punto de fusión determinado para el producto obtenido fué de 82°C. En el espectro de infrarrojo del producto se observa una banda intensa y aguda en 2240 cm^{-1} que es para el grupo ciano, otra banda ancha en 3300 cm^{-1} atribuible a el grupo -O-H; en RMN¹H se observa una señal múltiple que integra para 4 hidrógenos contrada en 7.2 ppm atribuible a los hidrógenos de tipo aromático y una señal simple en 4.8 ppm que desaparece con la adición de agua deuterada por lo que debe de ser un hidrógeno unido a un heteroátomo que en este caso es el oxígeno del grupo -OH; el espectro de masas (Espectro VII) muestra un pico correspondiente al ion molecular en 119 m/z con pérdidas de 27 unidades correspondiente a la salida de HCN, una pérdida de 28 unidades correspondiente a CO. Por tanto, en base a lo anterior, la estructura del producto es asignada a el m-hidroxibenzonitrilo.

2,3,4-Trimetoxibenzaldehído.-

Para el producto de la reacción, se encontró que el punto de fusión fué de 57°C. En el espectro de infrarrojo (Espectro VIII) se presenta la

banda característica del grupo ciano en 2220 cm^{-1} , además de bandas en 2980 cm^{-1} y 2240 cm^{-1} atribuibles a los grupos metilo y una banda en 3020 cm^{-1} atribuible a hidrógenos de tipo aromático; en RMN¹H (Espectro IX) se observan dos señales dobles en la zona de hidrógenos de tipo aromático donde cada una integra para un hidrógeno, un doblete se encuentra en 7.3 ppm desplazada hacia campo bajo en relación a los hidrógenos del benceno, por lo que deben de ser los hidrógenos en posición orto respecto al grupo ciano, el otro doblete aparece en 6.7 ppm y esta desplazado a campo alto por lo que debe ser el hidrógeno en posición orto a un grupo electodonador como los metoxilos; además se observan tres señales simples en 4.1, 4.0-3.9 y 3.9-3.8 ppm que integran cada uno para tres protones, estas son atribuibles a los hidrógenos de los grupos metoxilo; el espectro de masas (Espectro X) muestra un pico base correspondiente al ion molecular en 193 m/z, otro fragmento con una intensidad del 96.8% del pico base correspondiente a la pérdida de 15 unidades que se atribuye a la salida de $-\text{CH}_3$, la intensidad de este fragmento es un reflejo de la alta probabilidad de perder a un grupo CH_3 unido a un heteroátomo. En base a los datos, se asigna la estructura del producto a el 2,3,4-trimetoxibenzonitrilo.

p-Nitrobenzaldehído.-

Punto de fusión del producto: 144°C . En el espectro de infrarrojo (Espectro XI) se observa la banda característica para el grupo ciano en $2220 - 2240\text{ cm}^{-1}$ y dos bandas intensas en 1520 y en 1350 cm^{-1} correspondientes a vibraciones asimétrica y simétrica del grupo $-\text{NO}_2$; en RMN¹H (Espectro XII) se observan dos señales dobles desplazadas a campo bajo debido a la presencia de un grupo electroatrayente, una señal se encuentra centrada en 7.8 - 7.9 ppm y se asigna para los hidrógenos en posición orto respecto a el grupo ciano, la otra señal esta centrada en 8.3 - 8.4 ppm y se asigna para los hidrógenos en posición orto respecto al grupo nitro; en espectrometría de masas (Espectro XIII) se observa un fragmento en 148 m/z, una pérdida de 46 m/z correspondiente a la salida de $-\text{NO}_2$ y un pico base en 75 m/z correspondiente a las pérdidas de $-\text{NO}_2$ y de HCN. Así, la estructura del producto obtenido de acuerdo a los resultados es asignada a el p-nitrobenzonitrilo.

Cinamaldehído.-

En el espectro de infrarrojo se observa la banda característica del grupo ciano en 2217 cm^{-1} y un conjunto de bandas alrededor de 3000 cm^{-1} correspondiente al enlace C-H de tipo insaturado; en RMN¹H (Espectro XIV) se observa una señal doble centrada en 5.9 ppm que integra para un hidrógeno, en 7.35 se presenta una sola señal y en 7.45 se observa una señal múltiple; en conjunto, estas dos señales integran para seis veces la integral en 7.35 por lo que si esta señal se atribuye a un hidrógeno, el multiplete integra para los 5 hidrógenos de anillo aromático y oculta la otra señal del doblete esperado para el hidrógeno b al grupo ciano; el espectro de masas (Espectro XV) muestra un pico base correspondiente al ion molecular que coincide con el peso molecular del cinamonitrilo, además de una pérdida de 27 unidades correspondiente a HCN. Por tanto, en base a lo anterior, la estructura del producto de reacción es asignada al cinamonitrilo.

2,4-Diclorobenzaldehído y 1-hidroxinaftaldehído.-

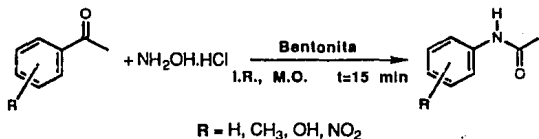
De los productos sólo se obtuvo el espectro de masas. Para el primero (Espectro XVI) se observa un fragmento en 171 m/z correspondiente al ion molecular seguido de fragmentos M+2 y M+4 cuyas intensidades relativas para los tres picos son 100:64:10 respectivamente, intensidades esperadas debido a la abundancia isotópica para dos átomos de cloro; el ion molecular corresponde con el peso molecular del 2,4-diclorobenzonitrilo, además se observan fragmentos con pérdidas correspondientes a: M-35 (salida de cloro), M-35-27 (salida de cloro y HCN), M-35-36 (salida de cloro y HCl), M-35-36-27 (salida de cloro, HCl y HCN). Para el segundo producto, (Espectro XVII) se obtuvo un pico base correspondiente al ion molecular en 169 m/z que coincide con el peso molecular del 1-hidroxinaftonitrilo, con pérdidas de 28 m/z correspondiente a la pérdida de CO (oxígeno unido a carbono de tipo aromático) y de M-28-27 m/z correspondiente a la salida de CO y HCN.

Se propone que la transformación directa del aldehído, al reaccionar con clorhidrato de hidroxilamina, para dar el correspondiente nitrilo es vía la formación de la aldoxima, ya que se sabe que un método común para obtener estas es mediante el tratamiento de un aldehído (o de una cetona, para dar la correspondiente cetoxima) con hidroxilamina (generalmente en forma de algún derivado estable respecto a condiciones de sistema abierto, a temperatura y presión estándar).

En base a esta proposición, y al antecedente de que la p-hidroxi- y p-metoxiacetofenona bajo condiciones de regeneración del grupo carbonilo producen la amida⁶⁴, entonces, si la reacción procede mediante la formación de la oxima, sería interesante analizar la reactividad de cetonas de tipo aromático (en particular, acetofenonas monosustituídas) frente a clorhidrato de hidroxilamina, bajo las mismas condiciones de reacción establecidas para los aldehídos.

Así, a continuación se presentan los resultados obtenidos:

**Conversión de acetofenonas a acetanilidas
utilizando bentonita mediante irradiación de I.R. y Microondas**



**Porcentajes de conversión
de acetofenonas a acetanilidas**

Sustrato	% de conversión	
	Infrarrojo	Microondas
Acetofenona	5.33	16.39
p-metilacetofenona	3.20	7.98
m-metilacetofenona	10.90	8.16
p-hidroxiacetofenona	37.97	4.17
p-nitroacetofenona	5.43	13.42

Los porcentajes de conversión fueron obtenidos mediante la técnica de cromatografía de gases; la elucidación de las estructuras fue realizada en forma similar a la hecha para los aldehídos. Al final se presentan algunos espectros de los productos de reacción (acetanilidas).

A pesar de que los rendimientos de la reacción de acetofenonas frente a clorhidrato de hidroxilamina para producir las correspondientes acetanilidas son bajos, sin embargo, permite proponer que la bentonita, bajo las condiciones de reacción consideradas, genera la formación de la cetoxima, lográndose a su vez en un solo paso la transposición del grupo fenilo para producir la acetanilida, es decir se lleva a cabo la transposición de Beckmann, con el inconveniente de rendimientos bajos.

Por otra parte, la reacción de clorhidrato de hidroxilamina frente a aldehídos y cetonas de tipo alifático bajo las mismas condiciones de reacción, da lugar a mezclas de reacción poco menos que complejas, limitándose por tanto el método presentado a su aplicación a aldehídos de tipo aromático.

VI Conclusiones

1.- De acuerdo a los resultados obtenidos, se presenta un método eficiente y simple, para la conversión directa de aldehídos aromáticos en los correspondientes nitrilos.

2.- Se presenta una fuente energética poco común, como lo es el uso de la radiación infrarroja, de fácil asequibilidad, para ser empleada en síntesis orgánica⁶⁶.

3.- En base a los resultados, en la serie de reacciones efectuadas por irradiación de IR, se obtienen, en general, mejores resultados que las correspondientes para reacciones inducidas mediante MO, lo que sugiere que IR sea un método que se presente como una alternativa en posteriores transformaciones.

4.- A pesar de los bajos rendimientos en la obtención de acetanilidas a partir de acetofenonas, es plausible la posibilidad de encontrar otras condiciones bajo las cuales los rendimientos de conversión se incrementen.

5.- Se demuestra una vez más, las bondades de la bentonita, una arcilla de procedencia nacional, para ser utilizada como medio de reacción, ya que las reacciones son efectuadas en ausencia de disolvente, lo que permite realizar dichas reacciones bajo el régimen de microondas empleado (sistema cerrado) sin los inconvenientes de las altas presiones generadas dentro del recipiente cerrado si fuera un disolvente el medio de reacción, actuando además como catalizador, aunado a las posibilidades de ser empleada como soporte de reactivos inorgánicos.

VII Bibliografía

- 1.- RAFAELLI, A.; Rosini, C.; Dini, M. y Salvadori, P. *SYNTHESIS* (1988) 893.
- 2.- LACHMAN, A. *Org. Syn Coll. Vol.* (1943) 2, 70.
- 3.- VILLEMEN, D.; Lataoui, H. y Ben Allouim, A. *Chem. and Ind.* (1991) 5, 176.
- 4.- FOLEY, G. H. y Dalton, D. *J.C.S. Chem. Comm.* (1973) 628.
- 5.- HARRISON, Ch.; Hodge, P. y Rogers, W. *SYNTHESIS* (1977) 41.
- 6.- SUZUKI, H.; Fuchita, T. E Iwasa, A. *SYNTHESIS* (1978) 905.
- 7.- OLAH, G.A.; Vankar, Y. y García-Luna, A. *SYNTHESIS* (1979) 227.
- 8.- DENIS, J. y Krief, A. *J.C.S. Chem. Comm.* (1980) 544.
- 9.- MOLINA, P.; Alajarin, M. y Vilaplana, M. *SYNTHESIS* (1982) 1016.
- 10.- SHINOZAKI, H. Imaizumi, M y Tajima, M. *Chem Letters* (1983) 930.
- 11.- MAI, K y Patil, G. *SYNTHESIS* (1986) 1037.
- 12.- HOFMANN, R. V. y Buntain, G. *SYNTHESIS* (1987) 831.
- 13.- SHEPPARD, W. A. en Patai y Rappoport "The chemistry of ciano group" John Wiley & Sons 1970.
- 14.- FATIADI, A. en Patai y Rappoport "The chemistry of functional groups" Suplemento C, parte 2, John Wiley & Sons 1983.
- 15.- BLATTER, H.; Lukasewski, H. y Stevens, G. *J.A.C.S.* (1961) 83, 2203.
- 16.- DAUZONNE, D.; Demerseman, P. y Royer, R. *SYNTHESIS* (1981) 739.
- 17.- KARMARKAR, S.; Kelkar, S. y Wadia, M. *SYNTHESIS* (1985) 510.
- 18.- CAPDEVIELLE, P.; Lavigne, A. y Maumy, M. *SYNTHESIS* (1989) 451.
- 19.- YAMAZAKI, S. y Yamazaki, Y. *Chem. Letters* (1990) 571.
- 20.- POMEROY, J. y Craig, C. *J.A.C.S.* (1959) 81, 6340.
- 21.- FIZET, C. y Streith, J. *Tetrahedron Letters* (1974) 36 3187.
- 22.- OLAH, G.A. y Keumi, T. *SYNTHESIS* (1979) 112.
- 23.- SOSNOVSKY, G.; Krogh, J. y Umhoefer, G. *SYNTHESIS* (1979) 722.
- 24.- SAEDNYA, Akbar *SYNTHESIS* (1982) 190.
- 25.- C.R.C. *Handbook of chemical and physics*, 58 ed., C.R.C. Press, E.U.A. 1977.
- 26.- GANBOA, I. y Palomo, C. *Synth. Commun.* (1983) 999.
- 27.- BARTON, D. y Ollis, D. *Comprehensive organic chemistry: The synthesis and reactions of organic compounds* Pergamon Press, Gran Bretaña, 1979.

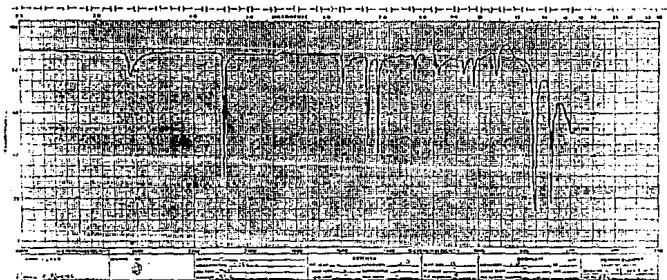
- 28.- MARCH, Jerry *Advanced Organic Chemistry* Tercer ed., John Wiley & Sons, E.U.A. 1985.
- 29.- BUEHLER, C. y Pearson, D. *Survey of organic synthesis* John Wiley & Sons, E.U.A. 1970.
- 30.- CONLEY, Robert J. *Org. Chem.* (1958) **23**, 1330.
- 31.- SMITH, P. y Horwitz, J. *J.A.C.S.* (1950) **72**, 3718.
- 32.- STANLEY, R. *Organic functional groups preparation*, vol 3, Academic Press, E.U.A., 1972.
- 33.- HORNING, E. y Stromberg, V. *J.A.C.S.* (1952) **74**, 2680.
- 34.- HAUSER, Ch. y Hoffenberg, D. *J. Org. Chem.* (1955) **20**, 1482.
- 35.- EATON, P.; Carlson, G. y Lee, J. *J. Org. Chem.* (1973) **38**, 1973.
- 36.- COSTA, A.; Mestres, R. y Riego, J. *Synth. Commun.* (1982) 1003.
- 37.- PENIERES CARRILLO, Guillermo *Modificación de reacciones orgánicas empleando reactivos soportados en una arcilla bentonítica de origen nacional* Tesis de maestría, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, 1992.
- 38.- GRIMSHAW, R. W. *The chemistry and physics of clays*, Cuarta ed., John Wiley & Sons, Gran Bretaña, 1971.
- 39.- STOCCHI, E. *Industrial Chemistry*, vol I, Ellis Horwood, Gran Bretaña, 1990.
- 40.- EGLINTON, G. y Murphy, M *Organic Geochemistry*, Alemania, 1969.
- 41.- BARRER, R. M. *Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves*, Academic Press, Gran Bretaña, 1978.
- 42.- Química SUMEX, S.A. de C.V. *Especificaciones productos tonsil*, México, D.F. 1979.
- 43.- LASZLO, P. *Preparative chemistry using supported reagents*, Academic Press, E.U.A., 1987.
- 44.- GALINDO CAMPOS, A. *Formación de azocompuestos a partir de anilinas vía oxidación con MnO₂/bentonita*, tesis de licenciatura, FES-C, UNAM, 1989.
- 45.- ALVAREZ, C.; Delgado, F.; García, O.; Medina, S. y Márquez, C. *Synth Commun.* (1991) **21**, 619.
- 46.- DELGADO, F.; Alvarez, C. García, O.; Penieres, G. y Márquez, C. *Synth. Commun.* (1991) **21**, 2137.

- 47.- MARTINEZ ARELLANO, L. *Oxidación de alcoholes en estado sólido, mediante los métodos de microondas y ultrasonido, utilizando MnO₂/bentonita* Tesis de licenciatura, FES-C, UNAM, 1992.
- 48.- CHIAPA NAVARRO, S. *Desalquilación oxidativa de 1,4-dihidropirinas con carbonato de plata soportado en tonsil*, Tesis de licenciatura, FES-C, UNAM, 1991.
- 49.- MIRANDA, R.; Trejo, E. y Cano, C. *Latinoameric. Quim.* (1990) **21**, 144.
- 50.- FLORES, G.A. *Uso del ácido crómico soportado en tonsil en la oxidación de alcoholes*, Tesis de licenciatura, FES-C, UNAM, 1989.
- 51.- ALVAREZ, C.; Delgado, F.; García, J.G.; Ortega, E. y Penieres, G. *Rev. Soc. Quim. Méx.* (1990) **34** 293.
- 52.- HARTLEY, F.R. *Supported Metal Complexes* Reidell Publishing, Holanda 1985.
- 53.- RIVERA VENEGAS, Victor *Regeneración de compuestos carbonílicos de oximas de aldehídos y cetonas con una tierra bentonítica mexicana* Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Puebla, 1986.
- 54.- MIRANDA, R.; Cervantes, H. y Joseph-Nathan, P. *Synth. Commun.* (1990) **20**, 153.
- 55.- CABRERA, A.; Rosas, N. Angeles, E. y Lozano, R. *Gazz. Chim. Ital.* (1991) **120**, 127.
- 56.- CRUZ-ALMANZA, R.; Pérez-Flores, F. y Avila, M. *Synth. Commun.* (1990) **20**, 1125.
- 57.- GARCIA RAMIREZ, Santa *Reacciones de oximas catalizadas por tonsil en fase sólida empleando microondas*. Tesis de licenciatura, FES-C, UNAM, 1991.
- 58.- KINGSTON, H. y Jessie, L. *Introduction to microwave sample preparation* A.C.S., E.U.A., 1988.
- 59.- DRAGO, R.S. *Physical methods of chemistry* Saunders, E.U.A., 1977.
- 60.- GEDYE, R.; Smith, F.; Westaway, K.; Ali, H.; Baldisera, L.; Laberge, L. y Rousell, J. *Tetrahedron Letters* (1986) **27**, 279.
- 61.- GIGUERE, J.; Bray, T.; Duncan, S. y Majetich, G. *Tetrahedron Letters* (1986) **27**, 4945.
- 62.- BAGHURST, D.R. y Mingos, M. J. *Organometallic Chem.* (1990) C57.

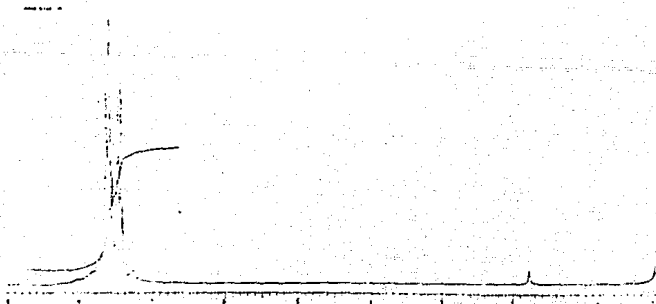
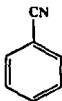
ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

- 63.- MINGOS, M. y Baghurst, D.R. *Chem. Soc. Rev.* (1991) 20, 1-45.
- 64.- CANO CALDERON, A.C. *Aplicación de carbonilos de hierro en química orgánica* Tesis de maestría, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, 1987.
- 65.- POOL, G. y Teuben, J. *I.R. Radiaton as a heat source in vacuum sublimation* en Wadya, A. y Darensbourg, M. A.C.S. Symposium Series, E.U.A., 1987; p. 30-33.
- 66.- DELGADO, F.; Cano, A.C.; García, O.; Alvarado, J.G.; Velasco, L.; Alvarez, C. y Rudler, H. *Synth. Commun.* (1992) 22, 2125-2128.

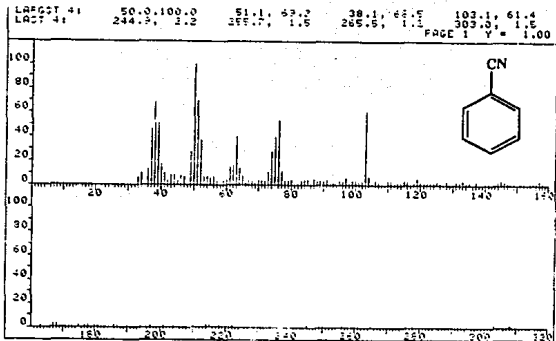
VIII Espectroscopía



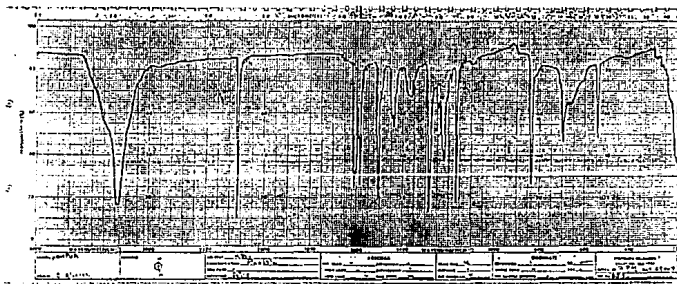
Espectro I



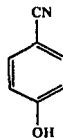
Espectro II

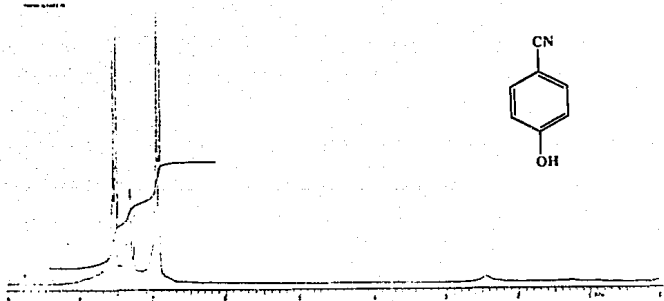


Espectro III

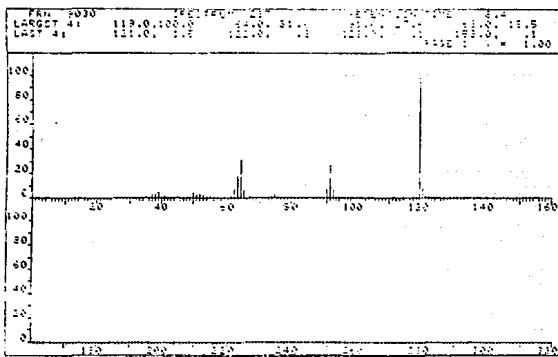


Espectro IV

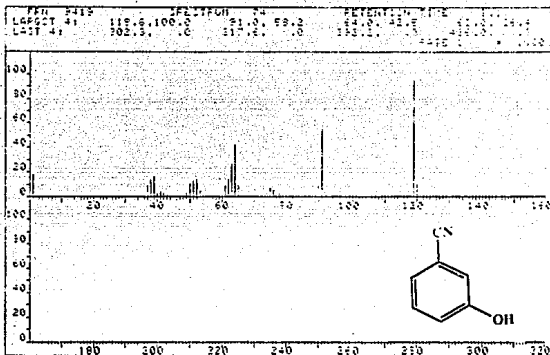




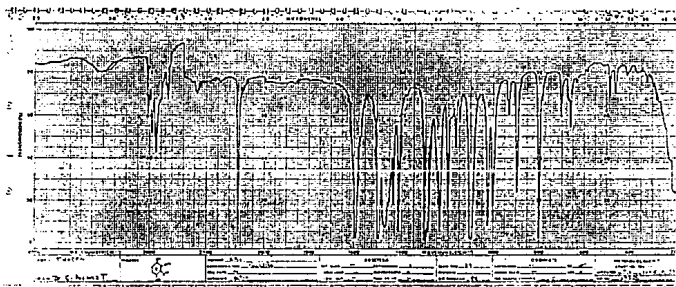
Espectro V



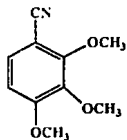
Espectro VI

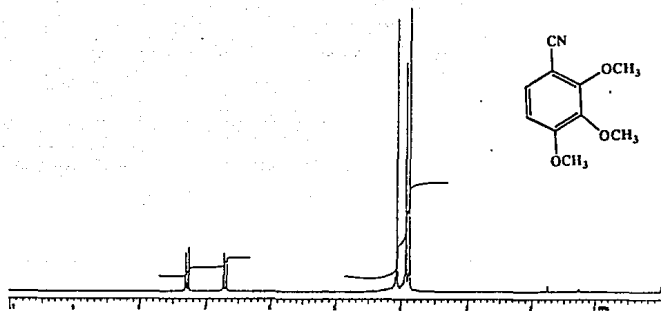


Espectro VII

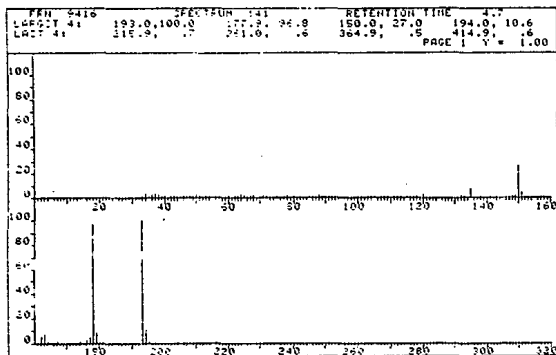


Espectro VIII

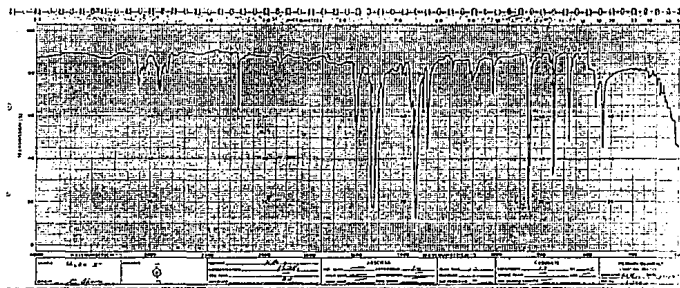




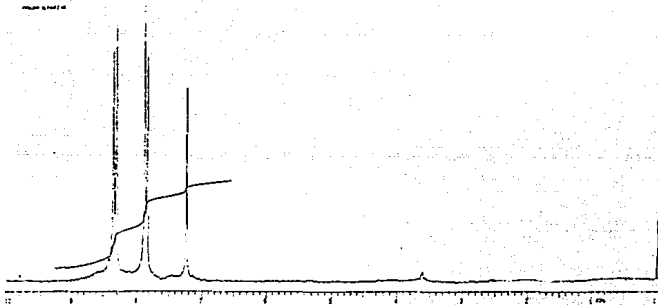
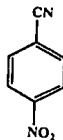
Espectro IX



Espectro X

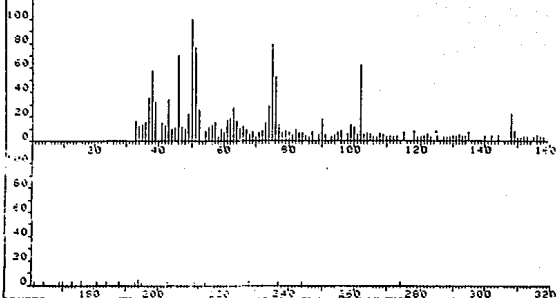


Espectro XI

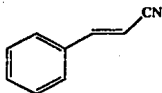
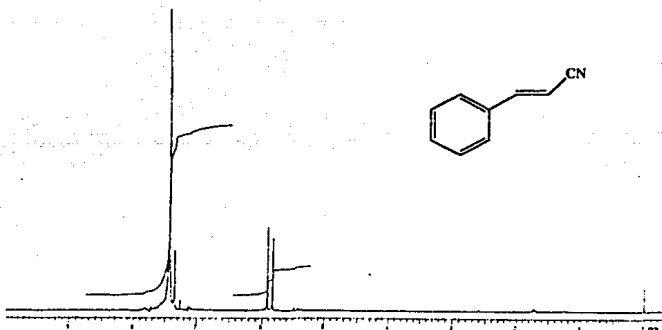
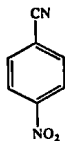


Espectro XII

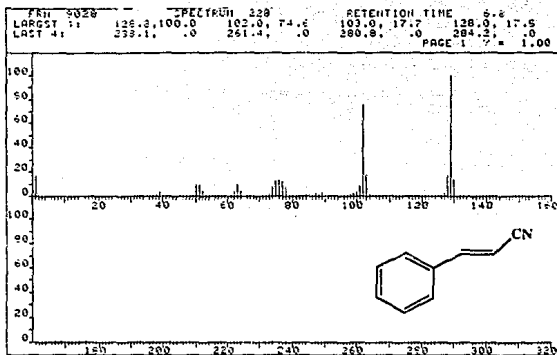
PK#	5026	SPECTRUM	526	RETENTION TIME	46
LARGST 4:	50.1, 100.0	75.0	75.0	51.0	75.3
LACT 4:	337.4, 3.2	244.0	3.2	273.9	3.2
				499.0	2.6
					PAGE 1 Y = 1.00



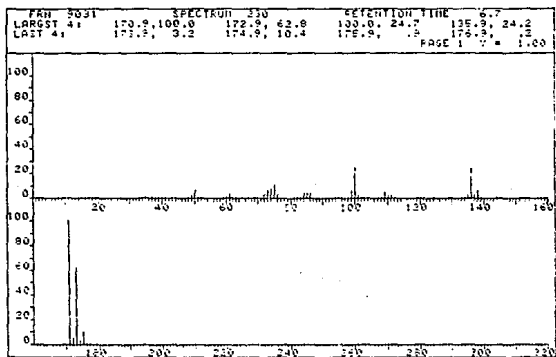
Espectro XIII



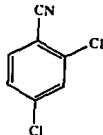
Espectro XIV



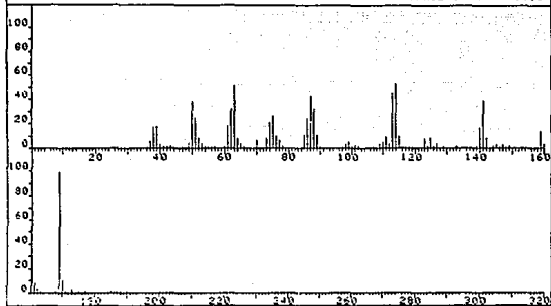
Espectro XV



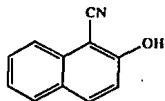
Espectro XVI

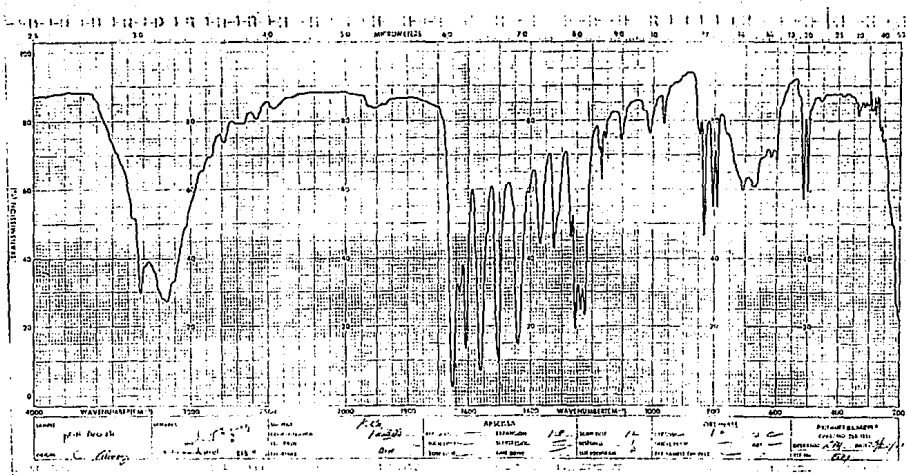


LARGST 4: 169.0, 100.0 114.0, 53.0 93.0, 51.6 113.0, 47.3
LAST 4: 176.9, 1.3 185.1, 1.2 187.9, 1.5 189.9, 1.1
PAGE 1 Y = 1.00

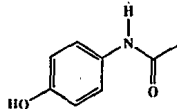


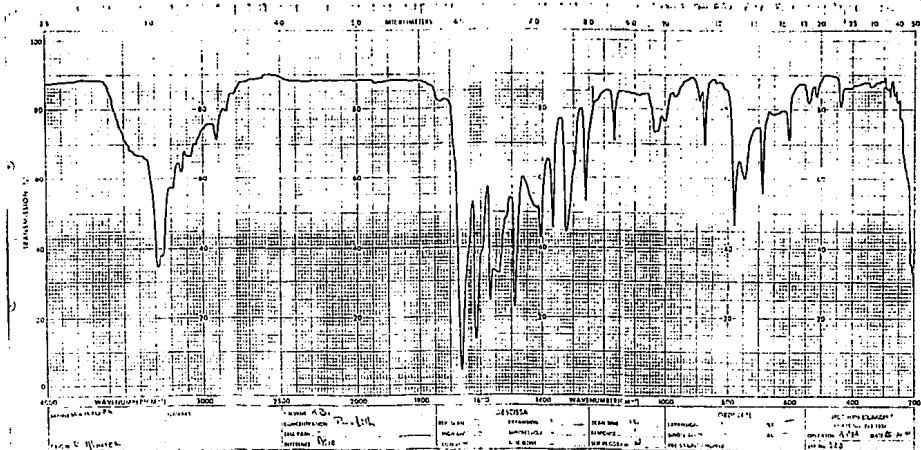
Espectro XVII



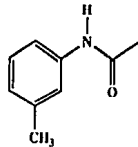


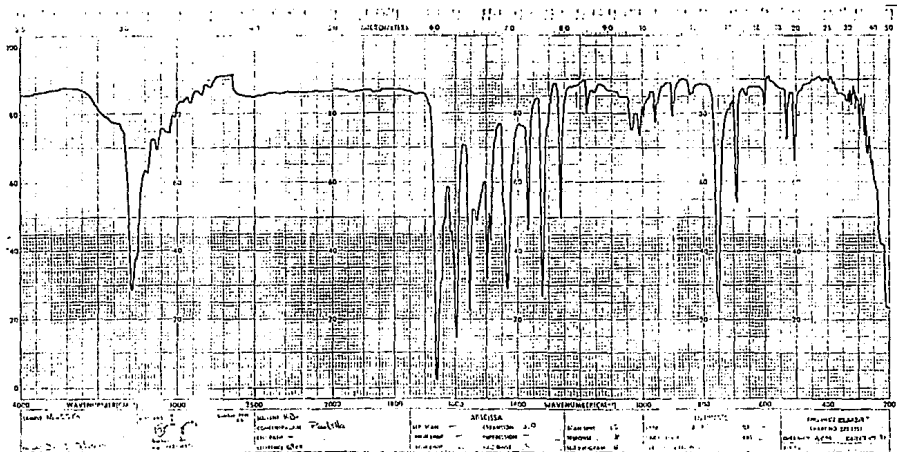
Espectro XVIII





Espectro XIX





Espectro XX

