

200



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN



APLICACION DEL METODO DE IRRADIACION INFRARROJA
PARA LA CONDENSACION EN FASE SOLIDA, ENTRE EL ESTER
MALONICO Y ALDEHIDOS AROMATICOS UTILIZANDO UNA
ARCILLA BENTONITICA COMO CATALIZADOR.

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 :
MIGUEL LANDA HERNANDEZ

ASESOR: DR. J. FRANCISCO DELGADO REYES
M en C. J. GUILLERMO PENIERES CARRILLO

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1993

TESIS CON
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

página

I.-	INTRODUCCION.....	1
II.-	GENERALIDADES.....	3
II.1.1.-	FORMACION Y ESTRUCTURA DE LOS CARBANIONES α	4
II.1.2.-	EQUILIBRIO CETO-ENOL PROMOVIDO POR UNA BASE.....	6
II.1.3.-	EQUILIBRIO CETO-ENOL CATALIZADO POR ACIDO.....	7
II.1.4.-	FORMACION Y ESTRUCTURA DE CARBANIONES DE COMPUESTOS β - DICARBONILICOS.....	8
II.2.-	TIPOS DE CONDENSACION CATALIZADAS POR BASES.....	10
II.2.1.-	CONDENSACION ALDOLICA.....	10
II.2.2.-	CONDENSACION DE ESTERES CON ALDEHIDOS Y CETONAS.....	12
II.2.3.-	ADICION DE COMPUESTOS CON H-ACTIVOS A CO_2 Y CS_2	13
II.2.4.-	REACCION DE PERKIN.....	13
II.2.5.-	CONDENSACION DE DARZEN (ESTER GLICIDICO).....	14
II.2.6.-	REACCION DE TOLLEN.....	15
II.2.7.-	REACCION DE WITTIG.....	16
II.2.8.-	REACCION DE THORPE.....	18
II.3.-	CONDENSACION DE KNOEVENAGEL.....	18
II.3.1.-	REACCIONES DE MALONATO DE DIETILO CON ALDEHIDOS AROMATICOS (KNOEVENAGEL).....	20
II.3.2.-	REACCIONES CON COMPUESTOS RELACIONADOS CON EL MALONATO DE DIETILO.....	22
III.-	BENTONITA.....	26
IV.-	ESPECTRO ELECTROMAGNETICO.....	39
IV.1.-	U.V. EN REACCIONES QUIMICAS (FOTOQUIMICA).....	40
IV.2.-	ULTRASONIDO.....	41
IV.3.-	MICROONDAS.....	43
IV.4.-	INFRARROJO.....	44
V.-	PARTE EXPERIMENTAL.....	46
V.1.-	PREPARACION DE LOS BENCILIDENMALONATOS.....	47
VI.-	DISCUSION DE RESULTADOS.....	56
VII.-	CONCLUSIONES.....	62
VII.-	BIBLIOGRAFIA.....	63
VIII.-	APENDICE.....	68

I.-INTRODUCCION

Entre las reacciones que tienen una gran relevancia en síntesis orgánica se encuentran las reacciones de condensación. Estas involucran al grupo carbonilo, el cual determina en gran medida la química de los compuestos que poseen este grupo funcional.

Debido a la polarización del enlace C=O, el grupo carbonilo de aldehídos y cetonas es susceptible de sufrir adiciones nucleofílicas, asimismo, el grupo carbonilo tiene una marcada influencia sobre el carácter ácido de los hidrógenos que se encuentran en posición α . Ambas características dan lugar a todo un conjunto de reacciones, entre las que se encuentran precisamente las de condensación.

El grupo carbonilo también se encuentra en compuestos que no son aldehídos o cetonas, como es el caso de los ésteres, en los que los H α también presentan un carácter ácido.

Dado que estos H α son débilmente ácidos los carbaniones resultantes son muy básicos y extremadamente reactivos, y en sus reacciones se comportan como nucleófilos.

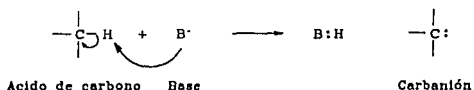
Por otro lado, recientemente se ha desarrollado en forma importante el uso de materiales inorgánicos como soportes o catalizadores en síntesis orgánica (Al₂O₃, SiO₂, Celita, Carbón activado, arcillas, etc.). Entre las arcillas que se han utilizado con esta finalidad se encuentra la bentonita y diferentes estudios muestran que presenta ventajas con respecto a las metodologías tradicionales, algunas de las ventajas estriban en que prácticamente la mayoría de las reacciones son: rápidas, con buenos rendimientos de reacción, requieren de condiciones suaves y muchas de las veces la separación de los productos se limita a un simple proceso de filtración.

Entre las fuentes energéticas utilizadas para llevar a cabo transformaciones químicas destacan: la térmica, la ultravioleta, el ultrasonido, las microondas. Existiendo poca o nula aplicación de la irradiación infrarroja, ya que hasta la fecha, sólo se tiene un antecedente de su utilización en síntesis orgánica.

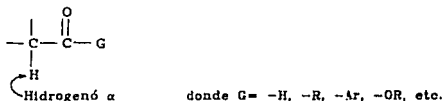
Así, en el presente trabajo de tesis se indica una nueva metodología para llevar a cabo la reacción de condensación de Knoevenagel ^{1,2}, entre aldehídos aromáticos y malonato de dietilo, utilizando como fuente energética irradiación infrarroja y como catalizador una arcilla bentonítica de origen nacional, en ausencia de disolventes. De tal forma que mediante este trabajo se realiza una importante contribución al estudio sistemático sobre la bentonita y a su utilización como catalizador en este tipo de reacciones, así como la aplicación en síntesis orgánica de una nueva fuente energética, como es la irradiación infrarroja.

II.- GENERALIDADES

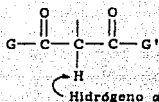
Cuando se habla de un ácido, normalmente se piensa en un ácido mineral de la química inorgánica (ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, etc.) o en un ácido de la química orgánica (ácidos carboxílicos, fenoles, etc.). Sin embargo, varias familias de compuestos orgánicos presentan enlaces C-H con carácter ácido, clasificándose como ácidos de carbono:



Los hidrógenos de la mayoría de los enlaces C-H no son ácidos, sin embargo, los hidrógenos unidos a un átomo de carbono adyacente a un doble enlace C=O son bastante ácidos; esta clase de hidrógenos ácidos se conocen como hidrógenos alfa (H_α).



La sustracción de un H_α por medio de una base, da lugar a la formación de un carbanión y la mayoría de las reacciones en donde estos intervienen se conocen como reacciones de condensación. Los H_α en los aldehídos, cetonas y ésteres, pueden abstraerse por una base fuerte. Los hidrógenos en posición α a dos dobles enlaces C=O son incluso más ácidos y, por tanto son abstraídos por bases más débiles; los compuestos que presentan este tipo de hidrógenos son por ejemplo, los compuestos β-dicarbónicos.

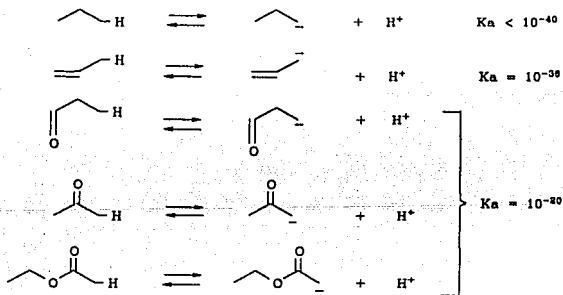


donde G y G' = -H, -R, -Ar, -OR y otros.

En el estudio de los K_a se debe examinar el equilibrio ceto-enol con gran interés, ya que involucra la formación de carbaniones α .

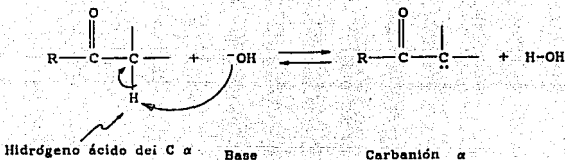
II.1.1.- FORMACION Y ESTRUCTURA DE LOS CARBANIONES α

Un método para determinar la acidez de cualquier compuesto carbonílico, consiste en examinar las constantes de equilibrio para la disociación de un hidrógeno (K_a).



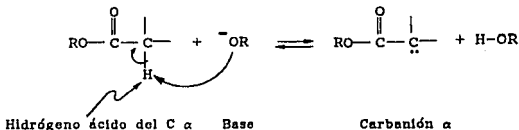
Al comparar las K_a 's de estos compuestos, se observa que el acetaldehído, la acetona y el acetato de etilo presentan una acidez bastante similar y todos poseen un doble enlace C=O. Las propiedades electroatrayentes del grupo carbonilo son bastante fuertes, retira densidad electrónica del átomo de C α y estabiliza el carbanión que resulta de la abstracción protónica.

El hidróxido de sodio acuoso es lo suficientemente básico como para abstraer un H α de un aldehído o una cetona, pero el equilibrio favorece al compuesto carbonílico neutro:



La concentración del carbanión en este equilibrio es muy pequeña.

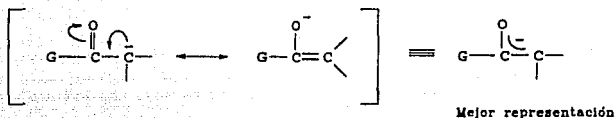
La solución de hidróxido de sodio acuoso no puede emplearse para eliminar un H_α de un éster, ya que hidrolizaría al grupo éster. No obstante, puede formarse un carbanión α en un éster mediante el uso de un ion alcóxido como base, disuelto en alcohol. Aquí, el equilibrio también favorece al éster más que a su carbanión α.



De hecho, los carbaniones α pueden formarse en compuestos diferentes a los aldehídos, cetonas, ésteres y compuestos β-dicarbonílicos. Con una selección adecuada de la base, se puede generar un carbanión en posición α a un grupo electroatrayente como: el acilo en un anhídrido, el ciano en un nitrilo, o el nitro en nitrocompuestos. Por supuesto, cada compuesto debe contener un H_α.

La estabilidad poco común de un carbanión α, generado en el carbono adyacente a un doble enlace C=O, proporciona una fuerza directriz adicional para su formación. Es posible indicar dos estructuras electrónicas de un carbanión α; tales estructuras de

resonancia se muestran junto con la estructura híbrida, que representa de una manera adecuada la distribución electrónica:



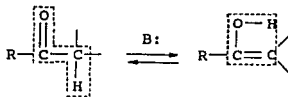
Estructura electrónica de un carbanión α

Donde G = -H, -R, -Ar, -OR, etc.

II.1.2.- EQUILIBRIO CETO-ENOL PROMOVIDO POR UNA BASE

Las reacciones de compuestos carbonílicos promovidas por bases son las más comunes; la siguiente ecuación ilustra los cambios estructurales que pueden ocurrir cuando un compuesto carbonílico, que contiene un H α ácido, entra en contacto con la base:

Equilibrio Ceto-Enol

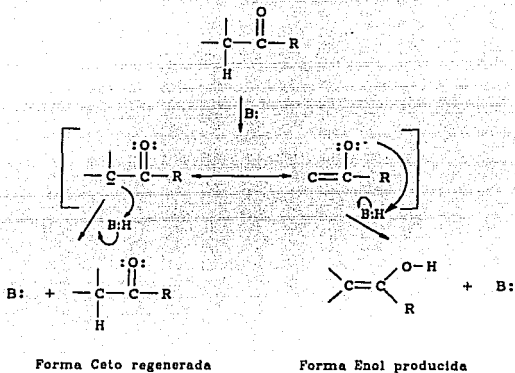


Forma Ceto más estable

Forma Enol menos estable

La forma ceto es normalmente más estable en el caso de la mayoría de los compuestos carbonílicos, de modo que, el equilibrio esta desplazado a la izquierda. Esto se muestra en el esquema que sigue, en donde el H α es sustraído por una base, para formar un carbanión. Una vez formado el carbanión, este puede reaccionar en una de dos formas: a) un protón puede unirse al átomo del C α para

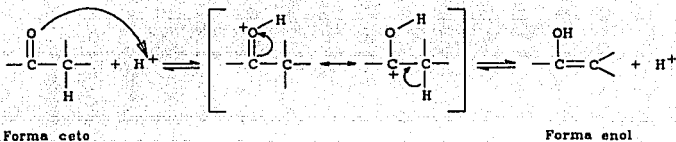
regenerar los materiales iniciales, o b) un protón puede enlazarse al átomo de oxígeno para producir la forma enólica:



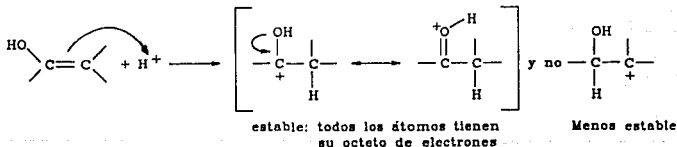
Esta representación destaca que el C α y el átomo de oxígeno han aumentado su densidad electrónica. Es probable que el oxígeno soporte la mayor cantidad de carga negativa, de modo que preferencialmente debería abstraer un protón de B:H. La forma enol debería producirse primero (control cinético), pero debido a que la forma ceto es más estable, es el producto final (control termodinámico).

II.1.3.- EQUILIBRIO CETO-ENOL CATALIZADO POR ACIDO

El intermediario importante en este equilibrio es el grupo carbonilo protonado, que puede perder el protón del oxígeno y regenerar el grupo carbonilo o perder un protón del átomo de C α para producir la forma enólica; generalmente, el equilibrio favorece en gran medida a la forma ceto.



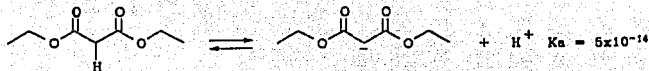
No resulta sorprendente que la reacción opuesta, es decir, la conversión catalizada con ácido de un enol a un compuesto ceto, involucre la protonación del enol para producir el carbocatión más estable. La protonación se representa con la carga positiva en el átomo de carbono enlazado al átomo de oxígeno. El carbocatión resultante es muy estable, ya que el oxígeno puede estabilizar la carga positiva, de manera que todos los átomos tienen completo su octeto de electrones:



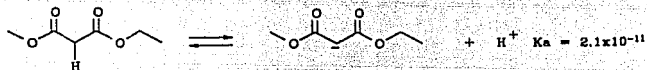
II.1.4.- FORMACION Y ESTRUCTURA DE CARBANIONES DE COMPUESTOS β -DICARBOILO

La constante de disociación (K_a), es la referencia más sencilla para indicar la acidez relativa de un ácido, este concepto también puede aplicarse a los compuestos β -dicarbonílicos.

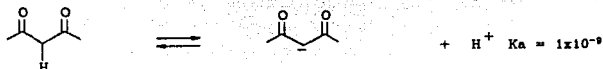
Malonato de dietilo



Acetoacetato de etilo



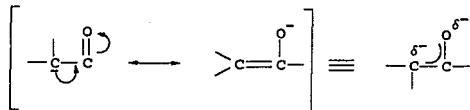
2,4-Pentanodiona



Los compuestos con sólo un grupo carbonilo (acetona, acetaldehído y acetato de etilo), tienen una K_a aproximada de 10^{-20} , mientras que los compuestos con dos carbonilos (malonato de dietilo, acetoacetato de etilo y 2,4-pentanodiona) presentan una K_a de 10^{-9} a 10^{-14} . Esto indica que la presencia de otro grupo carbonilo aumenta marcadamente la acidez de los H α .

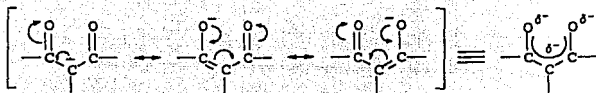
El carbanión que se forma de la abstracción de un H α , es mucho más estable en los compuestos β -dicarbonílicos que en las cetonas, aldehídos y ésteres sencillos.

En el caso del carbanión de un compuesto monocarbonílico, dos estructuras de resonancia muestran la deslocalización de la carga negativa en el anión:



Híbrido de resonancia

Mientras que para un compuesto β -dicarbonílico, tres estructuras de resonancia indican como la carga negativa puede diseminarse sobre la molécula:



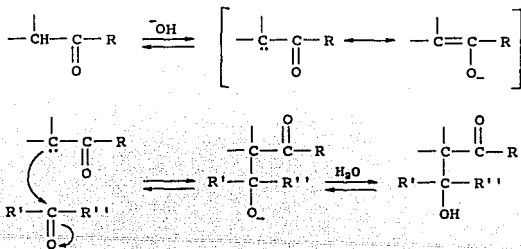
Híbrido de resonancia

Se sabe que la estabilidad normalmente aumenta con una mayor deslocalización de electrones, por lo que se espera que el carbanión de los sistemas β-dicarbonílicos sea más estable que el correspondiente a los carbonilos simples.

II.2.- TIPOS DE CONDENSACIONES CATALIZADAS POR BASES

II.2.1.- CONDENSACION ALDOLICA

En la condensación aldólica, el Ca de una molécula de aldehído o cetona se adiciona al carbono carbonílico de otra. La base comúnmente utilizada es HO^- , aunque bases fuertes, por ejemplo el t-butóxido de aluminio, son algunas veces empleadas. El ion hidróxido no es una base tan fuerte como para convertir sustancialmente todo el aldehído o cetona, al correspondiente enolato. El equilibrio esta desplazado a la izquierda, tanto en aldehídos como en cetonas, sin embargo, la concentración del enolato presente es suficiente para que la reacción prosiga.



El producto es un β -hidroxialdehído (o cetona), llamado aldol. Este, en algunos casos es deshidratado durante el curso de la reacción, para formar un aldehído (o cetona) α,β -insaturado.

El alcance de la condensación aldólica puede ser discutida dentro de cinco rubros:

1) Condensación entre dos moléculas del mismo aldehído: Este equilibrio esta muy desplazado a la derecha, y la reacción es totalmente factible. Muchos aldehídos pueden ser convertidos a aldoles y/o sus productos de deshidratación; por supuesto, el aldehído deben tener un $H\alpha$.

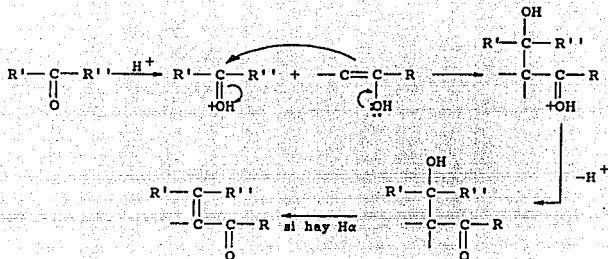
2) Condensación entre dos moléculas de la misma cetona: En este caso el equilibrio esta desplazado a la izquierda y la reacción es factible sólo si el equilibrio puede ser cambiado.

3) Condensación entre dos aldehídos diferentes: En el caso más general, esta produce una mezcla de cuatro productos (ocho, si las olefinas son consideradas). Sin embargo, si un aldehído no tiene $H\alpha$, sólo son posibles dos aldoles, y en muchos de los casos el producto cruzado es el principal. La condensación aldólica cruzada es comúnmente llamada la reacción de Claisen-Schmidt.

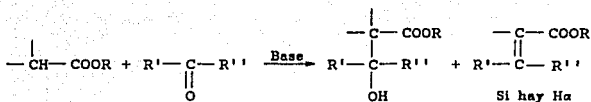
4) Condensación entre dos cetonas diferentes: Esta es rara vez intentada (excepto con el uso de enolatos prehechos), pero se aplican consideraciones similares a los casos anteriores. Cetonas enolizables, tales como las β -dicetonas, pueden ser condensadas con aldehídos y cetonas aromáticas con KH como base³.

5) Condensación entre un aldehído y una cetona: Esto es usualmente factible, especialmente cuando el aldehído no tiene $H\alpha$, ya que no hay competición de la cetona para condensarse consigo misma; esta condensación es llamada, reacción de Claisen-Schmidt. La reacción puede ser regloselectiva, por preparación de un enol derivado de la cetona ⁴ y adición posterior del aldehído, con lo cual se asegura que el acoplamiento se hace en el lado deseado de una cetona asimétrica.

La condensación aldólica puede también ser hecha con catálisis ácida, obteniéndose usualmente el producto de una deshidratación. Aquí, hay una protonación inicial del grupo carbonilo, el cual es atacado por otra molécula en forma enólica.



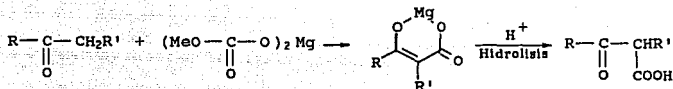
II.2.2.- CONDENSACION DE ESTERES CON ALDEHIDOS Y CETONAS.



En la presencia de una base fuerte, el C α de un éster puede condensarse con un aldehído o cetona y formar un β -hidroxiéster, el cual puede o no ser deshidratado; si ocurre da el éster α,β -insaturado. Esta reacción es conocida como condensación de Claisen⁵

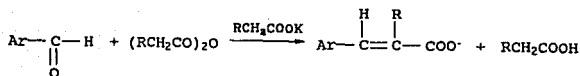
Para algunos ésteres, es necesario una base mucho más fuerte que la utilizada para la condensación aldólica; por ejemplo: LDA, Ph₃CN y LiNH₂⁶, etc. Sin embargo, ésteres como el acetoacetato de etilo reaccionan más fácilmente, y dichas bases fuertes no son necesarias. El succinato de dietilo y sus derivados se condensan con aldehídos y cetonas en presencia de bases como: EtONa, NaH o MeOK. Esta reacción es llamada condensación de Stobbe⁷.

II.2.3.- ADICION DE COMPUESTOS CON H-ACTIVOS A CO₂ Y CS₂.



Las cetonas de la forma RCOCH₃ y RCOCH₂R', pueden ser carboxiladas indirectamente por tratamiento con carbonato de metil magnesio⁸. Las reacciones también se realizan con CH₃NO₂ y compuestos de la forma RCH₂NO₂⁹. Varias cetonas, ésteres y otros compuestos con H-activos sufren una carboxilación en la posición α con la ayuda de bases como el fenóxido de sodio, ArONa, aunque los rendimientos son generalmente bajos. Las cetonas se carboxilan en la posición α para dar β-cetoácidos¹⁰.

II.2.4.- REACCION DE PERKIN.

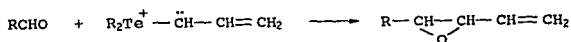


La condensación de aldehídos aromáticos con anhídridos es llamada la reacción de Perkin¹¹. Cuando el anhídrido tiene dos H_α, la deshidratación siempre ocurre; la sal de β-hidroxiácido nunca es aislada. La base en la reacción de Perkin es casi siempre la sal de sodio o potasio del ácido correspondiente al anhídrido.

Una variación interesante a la reacción de Perkin es la síntesis de azolactonas de Erlenmeyer¹². En esta reacción aldehídos

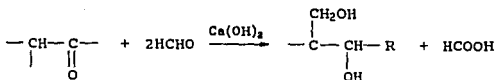
Aunque el intermediario haloalcóxido no es generalmente aislado, este ha podido ser aislado no tan solo en α -fluoroésteres, sino también en α -cloroésteres. El etóxido de sodio es comúnmente utilizado como base, aunque otras bases, incluyendo la amida de sodio, son usadas algunas veces. Los aldehídos aromáticos y las cetonas dan buenos rendimientos, mientras que, aldehídos alifáticos reaccionan poco. Sin embargo, la reacción puede llevarse a cabo con buenos rendimientos al utilizar como base a la bis (trimetilsilil) amida de litio $(\text{SiMe}_3)_2\text{LiN}$ en THF a -78°C , (para formar la base conjugada del éster), y la adición del aldehído o cetona a esta solución¹⁶.

Los aldehídos reaccionan con un ioduro dialquiltelurio para dar epóxidos α,β -insaturados¹⁷.

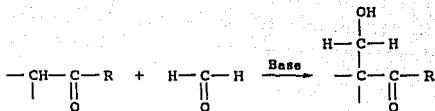


Los ésteres glicídicos son fácilmente convertidos a aldehídos. La reacción de Darzen también puede ser catalizada por diferentes ácidos¹⁸.

II.2.6.- REACCION DE TOLLEN



En la reacción de Tollen, un aldehído o cetona conteniendo un H_α es tratado con formaldehído en presencia de Ca(OH)_2 o una base similar. El primer paso es una mezcla de condensación aldólica, en la cual el C_α del aldehído o cetona se adiciona al carbono del formaldehído:

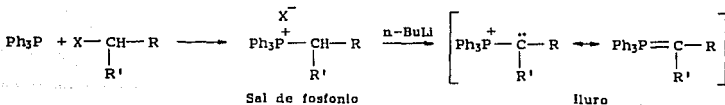


La reacción puede ser detenida en este paso, pero es más común que una segunda molécula de formaldehído sea utilizada para reducir el aldol formándose el 1,3-glicol, a través de una reacción cruzada de Cannizzaro. Si el aldehído o cetona tienen varios H α , todos pueden ser remplazados.

Cuando compuestos nitro alifáticos son usados en lugar de aldehídos o cetonas, no ocurre reducción, y la reacción es esencialmente una reacción de Knoevenagel, aunque esta es usualmente llamada como reacción de Tollen.

II.2.7.- REACCION DE WITTIG

En la reacción de Wittig un grupo carbonilo es tratado con un iluro de fósforo para dar una olefina¹⁹. Los iluros de fósforo son usualmente preparados por tratamiento de una sal de fosfonio con una base; y a su vez las sales de fosfonio pueden ser obtenidas a partir de una fosfina y un haluro de alquilo:



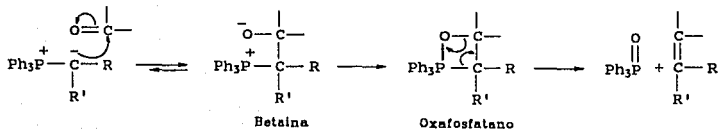
La secuencia total de tres pasos puede ser llamada la reacción de Wittig o sólo el paso final. Las sales de fosfonio son también preparadas por adición de fosfinas a olefinas de Michael y por otros caminos. Las sales de fosfonio son muy comúnmente convertidas a los iluros por tratamiento con una base fuerte tal como butillitio, amiduro de sodio, hidruro de sodio o un alcóxido de sodio, aunque bases débiles pueden ser usadas si la sal es bastante ácida.

Los iluros de fósforo pueden también contener dobles o triples enlaces y ciertos grupos funcionales. Los iluros simples ($R, R' = H$ o alquilo) son altamente reactivos, reaccionan con oxígeno, agua, alcoholes, así como con compuestos carbonílicos. Cuando un grupo electroatrayente ($-COR$, $-CN$, $-COOR$, $-CHO$, etc.)²⁰ está presente en la posición α , los iluros son mucho más estables. La estabilidad se incrementa porque la carga en el carbono es deslocalizada por resonancia:



Estos iluros reaccionan fácilmente con aldehídos y con mayor dificultad con cetonas.

El mecanismo²¹ propuesto para la reacción de Wittig consiste de un mínimo de dos o quizás de tres etapas:

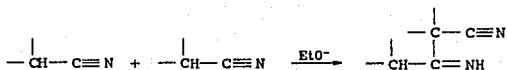


La etapa 1 puede o no ser un equilibrio de reacción, las etapas 2 y 3 involucran una eliminación de Ph_3PO y pueden ser simultáneas. La etapa 1 es reversible para iluros estables (los que contienen grupos $-\text{COR}$, $-\text{CN}$, etc.).

La preparación independiente de la betaína, ha demostrado que esta se forma inicialmente y que el iluro se genera posteriormente²².

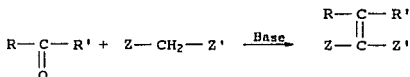
Con iluros inestables se ha comprobado que las etapas 1 y 2 son simultáneas, así que la betaína no es un intermediario.

II.2.8.- REACCION DE THORPE.



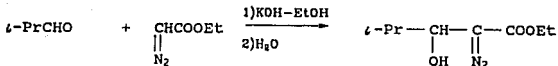
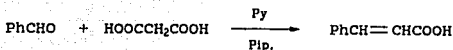
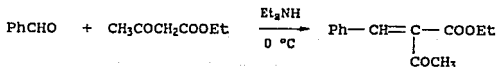
En la reacción de Thorpe, el $\text{C}\alpha$ de un nitrilo se adiciona al carbono CN de otra molécula, así que esta reacción es análoga a la condensación aldólica. El $\text{C}=\text{NH}$ es susceptible de hidrolizarse, por lo que β -cetonitrilos pueden ser preparados de esta manera. La reacción de Thorpe puede ser intramolecular, en dicho caso se llama la reacción de Thorpe-Ziegler. El producto de esta reacción no es la imina, pero sí la enamina tautomérica; la cual puede ser hidrolizada y descarboxilada. Otros compuestos activos pueden también ser adicionados a nitrilos.

II.3.- CONDENSACION DE KNOEVENAGEL.



La condensación de aldehídos y cetonas, que no contienen $\text{H}\alpha$, con compuestos de la forma $\text{Z-CH}_2\text{-Z}'$ o $\text{Z-CHR-Z}'$, es usualmente

llamada la reacción de Knoevenagel^{1,2}; Z y Z' pueden ser CHO, COR, COOH, COOR, CN, NO₂, SOR, SO₂R, SO₂OR o grupos similares²³. Cuando Z=COOH, la descarboxilación del producto comúnmente se hace in situ. Si una base fuerte es usada, la reacción puede ser realizada con compuestos que posean sólo un simple grupo Z. Otros sustratos con hidrógenos activos pueden también ser empleados, como el CHCl₃, 2-metilpiridinas, acetilenos terminales, ciclopentadienos, etc. Los siguientes ejemplos ilustran el amplio alcance de la reacción:

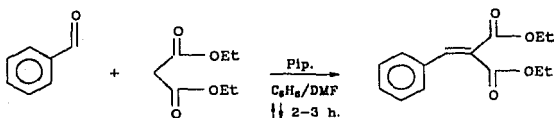


Con muchos de estos reactivos el alcohol no es aislado (sólo la olefina, si el alcohol tiene un hidrógeno en la posición adecuada). Sin embargo, en algunos casos el alcohol es el producto mayoritario. Cuando el reactivo es de la forma ZCH₂Z', los aldehídos reaccionan mucho mejor que las cetonas (pocas reacciones se logran con cetonas obteniendo buenos rendimientos). En las reacciones con ZCH₂Z', el catalizador más común es una amina secundaria (piperidina). Cuando el catalizador es piridina, la reacción se conoce como la modificación de Doebner a la reacción de Knoevenagel. Los alcóxidos son también catalizadores comunes.

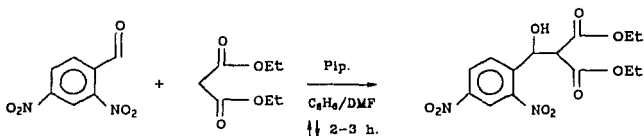
Como en la condensación aldólica, esta reacción también puede catalizarse con ácidos²⁴.

II.3.1.- REACCIONES DE MALONATO DE DIETILO CON ALDEHIDOS AROMATICOS (KNOEVENAGEL)

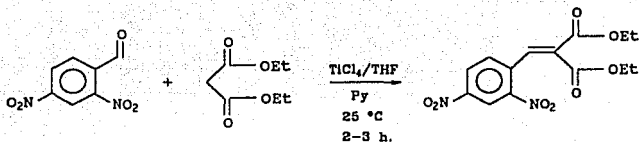
La reacción llevada a cabo entre el malonato de dietilo y aldehidos aromáticos se conoce como la reacción de condensación de Knoevenagel^{1,2}, quien fué el primero en trabajar con este tipo de compuestos, bajo las condiciones siguientes:



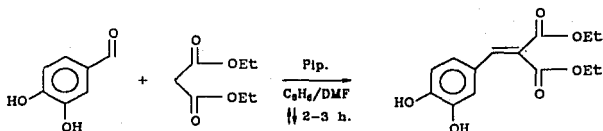
La reacción de Knoevenagel ha sido objeto de numerosos estudios, en los cuales se han modificado las condiciones de reacción. Uno de los más importantes, es el realizado por Kianastowski y Wnuk²⁵, quienes observaron que el producto obtenido de la reacción en condiciones originales, no era el mismo que reporta Knoevenagel, sino que se obtenía el alcohol correspondiente.



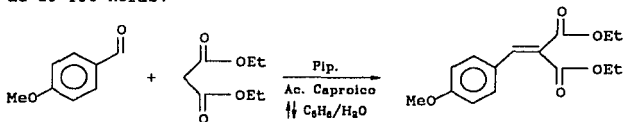
Otra modificación a esta reacción, es la reportada por Lehnert²⁶, quien obtiene el compuesto α - β insaturado en buenos rendimientos; las condiciones empleadas por él son el uso de TiCl_4 y piridina en una mezcla de benceno y THF, durante 2-3 horas y temperatura entre 0 - 25 °C.



Sin embargo, existen otros estudios en los cuales se muestra que bajo las mismas condiciones originales usadas por Knoevenagel, la condensación se favorece, tal es el caso reportado por Veda y Tamaoka²⁷, quienes trabajaron con aldehídos di y trisustituídos obteniendo rendimientos aceptables:

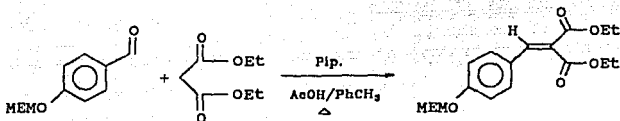


Otro de los cambios o variaciones a la condensación de Knoevenagel, es la reportada por Pratt y Werble²⁸, quienes hacen una continua separación del producto de reacción, por destilación dentro de un separador de fases, para lo cual utilizan benceno para remover el agua que se forma durante la reacción. El tiempo durante el cual se lleva a cabo la reacción, junto con la destilación, es de 28-100 horas:



Otra de las modificación a esta reacción es la indicada por Gregory y colaboradores²⁹, quienes utilizan piperidina y ácido

acético a temperatura de reflujo de tolueno, para llevar a cabo la condensación entre éster malónico y aldehídos. La reacción se esquematiza de la siguiente forma:

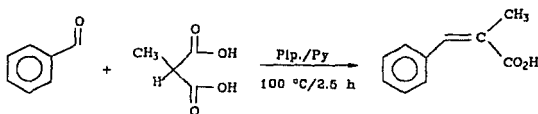


II.3.2.- REACCIONES CON COMPUESTOS RELACIONADOS CON EL MALONATO DE DIETILO

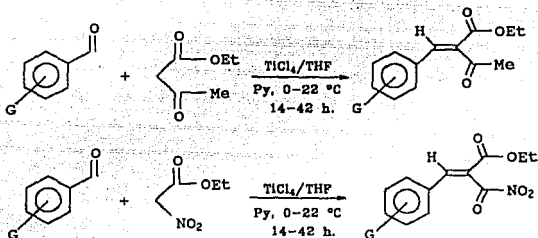
Como se mencionó, la condensación de aldehídos y cetonas que no contienen un H_{α} , llevada a cabo con compuestos de la forma ZCH_2Z' o $ZCHRZ'$, donde Z y Z' pueden ser $-CHO$, $-COR$, $-COOH$, $-COOR$, $-CN$, NO_2 , SOR , SO_2R , SO_2OR o grupos similares, se conoce como la reacción de Knoevenagel.

A continuación se mencionan algunas reacciones con compuestos similares al malonato de dietilo, el cual es objeto del presente trabajo de tesis.

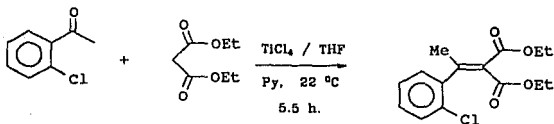
Walter y colaboradores³⁰, mostraron que algunos benzaldehídos pueden reaccionar con ácido metilmalónico en presencia de piperidina y piridina como disolvente; la reacción se lleva a cabo bajo condiciones de ebullición de la piridina durante 1.5-2.5 horas. En el transcurso de la reacción se observa desprendimiento de CO_2 , lo cual indica que existe descarboxilación durante la reacción, por lo que el producto es el ácido- α -metilcinámico.



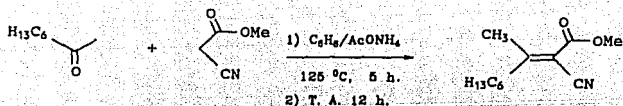
Lehnert³¹ trabajó con acetato de etilo y nitroacetato de etilo para llevar a cabo condensaciones con aldehídos, variando únicamente los tiempos y la temperatura de reacción²⁶, tal como se indica a continuación:



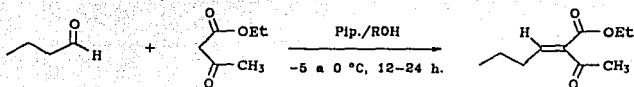
El mismo Lehnert³², realiza la condensación de malonato de dietilo con cetonas aromáticas y alifáticas, utilizando los reactivos antes mencionados variando nuevamente temperaturas y tiempos de reacción, esto se observa a continuación:



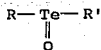
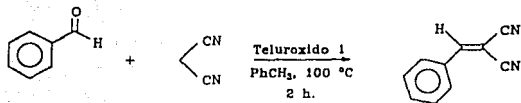
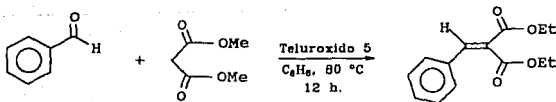
Por su parte, Cope³³ realizó una serie de condensaciones entre cetonas y el cianoacetato de metilo en las cuales varía únicamente el catalizador, dejando la mezcla de reacción 5 horas a una temperatura de 125 °C y después, toda una noche a temperatura ambiente, para posteriormente lavar o extraer con agua y destilar a vacío, utilizando un disolvente inerte como benceno, para obtener los productos. Observando que los rendimientos se incrementan cuando se utiliza ácido acético, tal como se muestra en seguida:



Cope y Hofmann³⁴, llevaron a cabo varias condensaciones entre aldehídos alifáticos y acetoacetato de etilo, bajo las condiciones que a continuación se muestran:



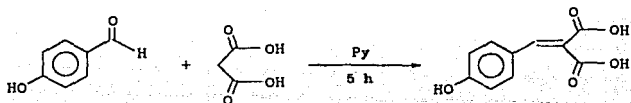
Por su parte, Akiba y colaboradores³⁵ indican la utilización de una serie de catalizadores de telurio, conocidos como teluróxidos, para llevar a cabo la condensación entre aldehídos y diferentes compuestos con metilenos activos, tal como se indica a continuación:



Donde: R = *p*-metoxifenil y R' = *p*-(dimetilamino)fenil para 5

R=R' = *p*-metoxifenil para 1

En cambio Kurien y colaboradores³⁶ utilizan el ácido malónico para llevar a cabo condensaciones con el p-hidroxibenzaldehído de acuerdo a las condiciones que se indican en seguida^{37,38}.



III.- BENTONITA

Definición de Arcilla: Se define como arcilla³⁹ a una roca sedimentaria de aspecto detritico compuesta basicamente por silicatos de aluminio hidratados, que presenta diversos colores y al mezclarse con agua adquiere una apariencia pastosa.

Para Searle⁴⁰, arcilla es una materia natural que tiene la composición química de un aluminosilicato y por lo general, esta mezclada con una cantidad definida de arena y otros minerales formando un conjunto que se hace plástico cuando se mezcla con la cantidad apropiada de agua.

Origen y Clasificación: Knight en 1898, asigna por primera vez el nombre de bentonita a una arcilla mineral que tiene la composición química de un ácido aluminosilícico, encontrada cerca de Fort Benton, Wyoming. Posteriormente en 1905 se descubrió en las proximidades de Moosburg, Alta Baviera en Alemania una arcilla cuyas características físicas y químicas son muy similares a las de Wyoming. Analisis químicos confirmaron que las propiedades de estas arcillas bentoníticas son iguales a las de las tierras Fuller empleadas para la purificación de aceites y grasas.

Las arcillas se caracterizan por la extremada finura de sus partículas, que muestran extensas variaciones en sus propiedades físicas y térmicas, así como en su composición mineral y química.

A través de estudios realizados sobre minerales arcillosos, estos se han organizado en cuatro grupos cristalinos y uno no cristalino:

- a) Grupo del Caolín.
- b) Grupo diversamente llamada de la Illita, la Bravasita o la Hidrómica.
- c) Grupo de la Montmorillonita.
- d) Grupo de la Attapulgita.
- e) Grupo de la Alofana, no cristalino.

La bentonita conocida comercialmente como Tonsil⁴¹, se le clasifica de la siguiente forma:

Reino: Mineral.
Familia: Silicatos.
Subclase: Filosilicatos.
Grupo: Smectita.
Subgrupo: Montmorillonita.
Especie: Montmorillonita y Beidelita.

La definición de bentonita según Wright⁴², se aplica para todas aquellas arcillas que contienen más del 50% de minerales del grupo de la Montmorillonita, siendo este el componente principal. En las bentonitas, se pueden contener otros minerales del grupo de la Smectita, como la Illita y Kaolinita.

De esta manera, la Bentonita se encuentra dentro de las arcillas llamadas interestratificadas, al estar formada por distintas especies de arcillas, del mismo o diferente grupo.

En nuestro país, primordialmente en los estados de Durango, Morelos, Puebla y Tlaxcala, se explota un mineral rico en montmorillonita, la Bentonita conocida como Tonsil, mencionada y clasificada arriba.

Propiedades: Dependiendo de su composición química y de su origen, la Bentonita se encuentra en forma de polvos coloreados con un área específica de 119 m²/g, una capacidad de intercambio catiónico de 102.8 meq/100g de arcilla y una distancia de intercapa de 3.39 Å, un volumen de poro de 0.4789 cm³/g, una acidez total por NH₃ termodesorción de 0.099 meq/g, tamaño de partícula de 325 mallas 43,44.

Las arcillas presentan en su estructura cristalina sitios ácidos de Lewis y de Brønsted; al remover gradualmente el agua contenida en el espacio formado por las capas con tratamientos térmicos, se generan los sitios ácidos de Lewis y son considerados determinantes en procesos químicos. El posible equilibrio que se establece con el tratamiento térmico se esquematiza en seguida:

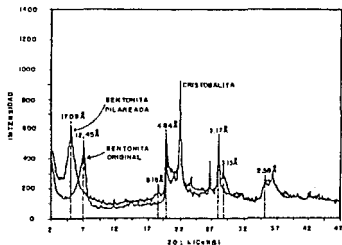


Los materiales altamente porosos poseen la propiedad de adsorber moléculas sobre su superficie. La adsorción en las arcillas se atribuye principalmente a fuerzas de atracción, originadas por la falta de compensación de cargas o enlaces de los átomos superficiales. Por este motivo, se genera una atracción sobre moléculas que están fuera de los límites de la arcilla.

Cuando la Bentonita es tratada con un ácido mineral o sometida a un tratamiento térmico fuerte, se obtiene un polvo más fino y con mayor poder de adsorción.

Por otra parte, la interacción interlamina de complejos organometálicos en las arcillas provoca la expansión de la estructura y mediante un tratamiento oxidativo de las especies oligoméricas, es posible fijar permanentemente los espacios intercapa; a este proceso se le conoce como pilareado⁴⁵.

Consecuentemente existe un aumento del espacio intercapa, del área específica, del poder de adsorción y de la acidez. Mediante un estudio de Rayos X se puede apreciar el cambio ocurrido en la composición química y el corrimiento importante de la distancia intercapa de la arcilla pilareada con respecto a la original (Figura 1).



Estructura cristalina: La Montmorillonita es un hidrosilicato, que presenta una disposición espacial como la que se muestra en la figura 2⁴⁶, en la cual se observa que el mineral se encuentra formado por capas laminares (filosilicatos), existiendo un espacio entre cada una de ellas, llamado espacio interlaminar.

Cada celda esta formada por tres unidades estructurales, dos tetraédricas externas conteniendo como átomo central al silicio enlazado a átomos de oxígeno, y una interna octaédrica con aluminio como átomo central unido también a átomos de oxígeno (filosilicato del tipo 2:1, Tetraédrica-Octaédrica-Tetraédrica), en una celda, formada por 24 átomos de oxígeno y 4 grupos hidroxilo, existen 12 sitios tetraédricos y 6 octaédricos⁴⁷.

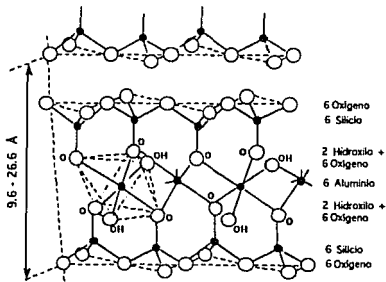


Figura 1

De acuerdo a la figura 3⁴⁸, se define como átomos de oxígeno basales a aquellos que se encuentran enlazados en las partes externas de las estructuras tetraédricas formando un patrón hexagonal, y como átomos de oxígeno apicales a aquellos que son perpendiculares a la cavidad hexagonal y forman parte de la capa octaédrica adyacente. Por último, los grupos hidroxilo sin compartir de la unidad octaédrica, caen en el centro del hueco hexagonal⁴⁹. Así, 9 capas de esta naturaleza forman un cristal de

la arcilla.

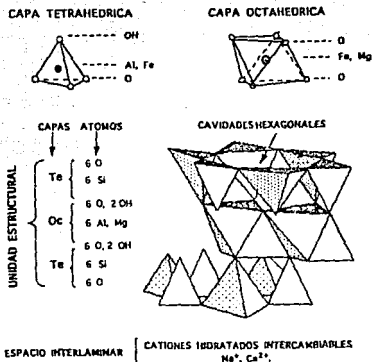
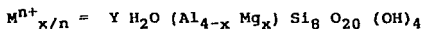


Figura 2

Para el caso de la Bentonita se ha probado que el silicio de las estructuras internas pueden ser reemplazados por aluminio y rara vez por hierro, también el aluminio de la unidad interna puede ser reemplazado por algunos átomos como hierro o magnesio, lo que origina la formación de una carga negativa neta, la cuál es compensada por iones calcio, sodio e hidronio regularmente.

Estos cationes se ubican preferentemente en el espacio intercapa; de esta manera, es entendible que estos puedan ser intercambiados si el mineral se somete a una solución con otro tipo de cationes; además, entre capa y capa puede existir agua ocluida.

Composición química: Se considera que la fórmula estructural ideal de la arcilla bentonítica corresponde a:



Y su composición química revelada por un estudio de difracción de Rayos X, mostró ser la que se da en la siguiente tabla:

Composición química de la Bentonita	
Compuesto	Porcentaje %
SiO ₂	75.43
Al ₂ O ₃	9.33
MgO	0.43
Fe ₂ O ₃	1.26
CaO	4.04
K ₂ O	0.40
TiO ₂	0.43
H ₂ O	9.46

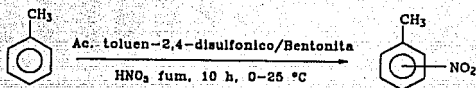
Existen otras técnicas con las cuales se puede determinar la composición química de las arcillas, dichas técnicas son: La emisión de plasma, la adsorción atómica, la vía húmeda y la espectroscopia por dispersión de energías.

La Bentonita de origen nacional (Tonsil Optimun Extra) se utilizó originalmente, en laboratorios de química orgánica como fase estacionaria en columnas de cromatografía y posteriormente ha sido empleada para realizar diferentes tipos de reacciones orgánicas, ya sea como catalizador o como soporte de algún reactivo inorgánico.

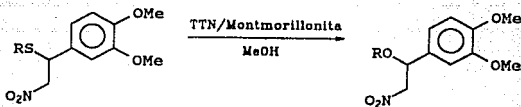
Originalmente la intención de soportar la fase activa fue sólo propiciar un aumento en el área expuesta por dichas especies, y en efecto, la dispersión de la fase activa se ve notablemente modificada cuando esta se deposita sobre soportes de diferente naturaleza. A este fenómeno contribuye especialmente el área específica propia del soporte.

Existen diversas publicaciones sobre el uso de arcillas como soporte en los cuales resalta el empleo de la Montmorillonita, las

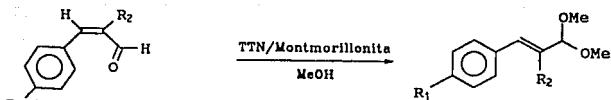
cuales se presentan a continuación⁵⁰⁻⁶¹:



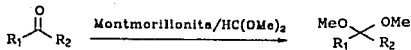
Ref. (50)



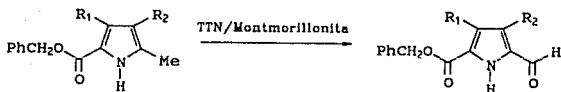
Ref. (51)



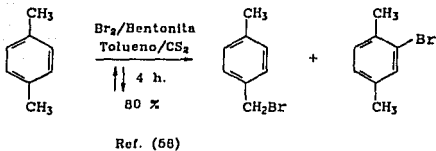
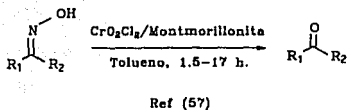
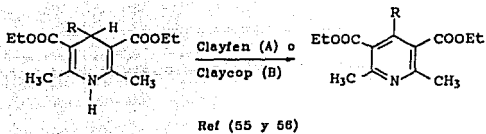
Ref. (52)

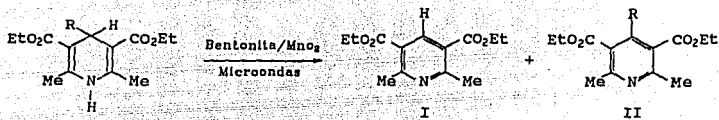


Ref (53)

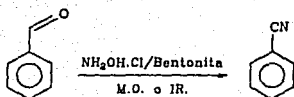


Ref. (54)



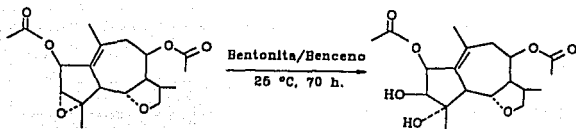


Ref. (59 y 80)



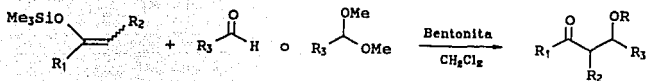
Ref. (81)

Por otra parte se han desarrollado trabajos de investigación empleando a la Montmorillonita como catalizador, sobre dichos trabajos se dan a continuación algunos ejemplos 62-69:



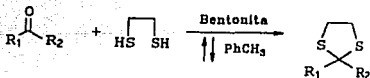
Ref. (62 y 63)

70%

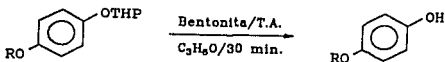


R = SiMe₃, Me

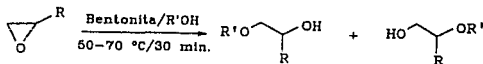
Ref. (64 y 65)



Ref. (66 y 67)



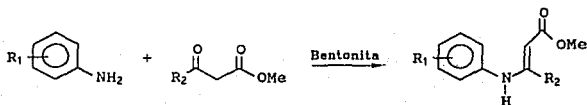
Ref. (68)



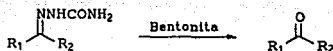
Ref. (69)

De los trabajos reportados en esta línea de trabajo, se desprende la importancia de los materiales inorgánicos insolubles, los cuales también son importantes para llevar a cabo reacciones en ausencia de cualquier otro reactivo, es decir que los soportes por sí solos pueden presentar reactividad.

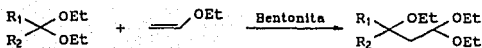
Se han realizado varios trabajos en los cuales se emplea a este tipo de materiales, en ausencia de cualquier otro tipo de reactivo, a continuación se citan algunos ejemplos: 70-75



Ref. (70)



Ref. (71)



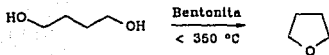
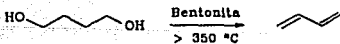
Ref. (72)



Ref. (73)

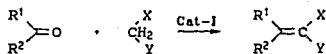


Ref. (74)

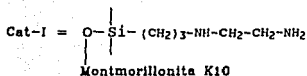
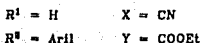


Ref. (75)

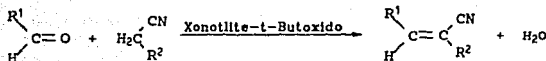
Directamente relacionado con este trabajo existen tres reportes en donde se utilizan materiales inorgánicos como la: montmorillonita K-10/sililpropiletildiamina⁷⁶; xonotlite/t-butóxido⁷⁷ y Al₂O₃⁷⁸ para llevar a cabo reacciones de Knoevenagel. De acuerdo a las condiciones de reacción que se indican a continuación:



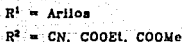
84 - 99%



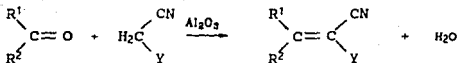
Ref (76)



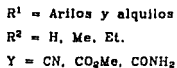
34 - 92%



Ref (77)



53 - 100%



Ref (78)

IV.- ESPECTRO ELECTROMAGNETICO

La interacción de la materia con la radiación ocurre en todo el espectro electromagnético, el amplio intervalo de radiaciones que se extiende desde los rayos cósmicos, con longitudes de onda tan pequeñas como 10^{-9} nm, hasta las ondas de radio con longitudes de onda superiores a los 1000 Km. Dentro de estos extremos y comenzando desde las longitudes de onda más cortas tenemos: Los rayos gama, rayos X, rayos UV, el visible, los rayos IR y las micro radio ondas. La naturaleza de todas esas radiaciones es la misma y todas se desplazan a la misma velocidad (la velocidad de la luz); sus diferencias se encuentran en la frecuencia, la longitud de onda y los efectos que producen sobre la materia.

La siguiente tabla muestra las radiaciones más utilizadas en la química orgánica, así como su longitud de onda y la frecuencia correspondiente a cada una de ellas.

	λ (m)	ν Frecuencia (MHz)
U.V. y Visible	$10^{-8} - 10^{-6}$	$3 \times 10^{10} - 3 \times 10^8$
Infrarrojo	$10^{-6} - 10^{-3}$	$3 \times 10^8 - 3 \times 10^4$
Microondas	$10^{-3} - 1$	$3 \times 10^4 - 3 \times 10^2$
Radio y T.V.	$1 \rightarrow$	$3 \times 10^2 \rightarrow$

Los efectos físicos y químicos de los diferentes tipos de radiación pueden entenderse en términos de las diferencias de energía de sus fotones. En el intervalo de las radiofrecuencias la energía fotónica es muy baja y las transiciones energéticas implican las reorientaciones de los estados de spin nuclear de las sustancias dentro de un campo magnético. En la región de las Microondas, la energía de sus fotones es más grande, y producirán cambios en los estados de spin electrónico para aquellas sustancias

que posean electrones no apareados, cuando se sometan a la acción de un campo magnético. En la región Infrarroja la absorción de energía produce cambios en los estados energéticos puramente rotacionales y del tipo rotacional-vibracional, mientras que la absorción de radiación correspondiente a la región del Ultravioleta, provoca cambios en la energía de los electrones de valencia junto con cambios de tipo rotacional-vibracional. Los rayos X provocan emisión de los electrones internos de la materia y, en el extremo de alta energía del espectro, los rayos Γ pueden causar cambios en el núcleo atómico.

IV.1.- U.V. EN REACCIONES QUIMICAS (FOTOQUIMICA)

La Fotoquímica trata el estudio del efecto de la energía radiante en las reacciones químicas y de las velocidades y mecanismos de las reacciones iniciadas por la acción de la luz.

La Fotoquímica tiene su origen en la absorción de luz de la región de 180-800 nm (1800-8000 Å) del espectro; es decir, de la denominada luz Ultravioleta.

La excitación térmica introduce energía al azar en forma translacional, vibracional y rotacional, originando una distribución de energía en todas las moléculas.

La absorción de radiación electromagnética en la región de Ultravioleta excita instantáneamente a una molécula a un estado electrónico excitado; no es por tanto, sorprendente que las consecuencias químicas de los métodos de introducción de energía sean a menudo profundamente diferentes.

La cantidad de energía que contiene dicha radiación depende de su longitud de onda según establece la relación que sigue, en la que E es la energía por molécula, h la constante de Planck, y ν la frecuencia de la radiación, que es inversamente proporcional a la longitud de onda:

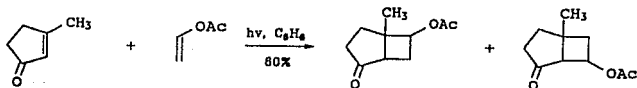
$$E=h\nu$$

Cuando una molécula absorbe radiación incidente, esta puede

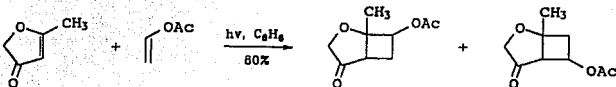
producir la activación o la disociación de aquellas. Estas posibilidades dependen de la cantidad de energía absorbida, la que a su vez depende de la frecuencia de la luz.

La molécula activada fotoquímicamente emitirá la energía como fluorescencia a menos que se dirija a colisionar con otro átomo o molécula a la cual pasa la energía de excitación. En este caso el producto de la colisión, es a veces, otra partícula activada, una molécula nueva, en la cual la molécula a templar se disocia.

La absorción de energía radiante puede conducir también a la disociación de la molécula absorbente, de hecho en la mayoría de las reacciones fotoquímicas que comprenden moléculas, la primera etapa ordinariamente es la disociación de alguna molécula en átomos, moléculas más simples o radicales libres que por interacción posterior continúan la secuencia de reacción. A continuación, se muestran algunas reacciones llevadas a cabo por este método⁷⁹⁻⁸⁰:



Ref (79)



Ref (80)

IV.2.- ULTRASONIDO

El ultrasonido fué utilizado por primera vez en 1927 por Richards y Loomis⁸¹, sobre los efectos de la sonoquímica. A pesar de estos primeros reportes, el uso del Ultrasonido para acelerar o

producir reacciones químicas permaneció inactivo y hasta la década de los 50's es cuando empiezan ha aparecer algunos reportes sobre el uso de la sonoquímica.

Posteriormente, en la década de los 60's el uso del Ultrasonido entre las sociedades químicas permaneció inactivo; sin embargo, este empezó a tomar importancia en otras aplicaciones tales como en la atomización de líquidos, la ruptura de células biológicas, la homogenización y formación de emulsiones. En los 70's se muestra ya un poco más de interés de la sonoquímica y en consecuencia aparece un mayor número de reportes sobre el tema. Pero con todo esto, no es hasta hace unos 10 años que la sonoquímica se generalizó grandemente en el campo de la química.

Es importante mencionar que no todos los baños de Ultrasonido son viables para la realización de reacciones por sonoquímica, la realización de la sonoquímica no consiste solamente en sumergir el matríz dentro del baño, sino que hay que determinar el sitio en el cual el baño presenta un máximo de poder ya que las ondas de Ultrasonido no son lineales; además, también hay que considerar como es que viajan estas ondas através del agua del baño, por lo que se debe encontrar la distancia adecuada a la cual las ondas tengan un máximo de amplitud, esto puede ser calculado utilizando la siguiente expresión matemática:

$$C=lf$$

de donde C= velocidad del sonido

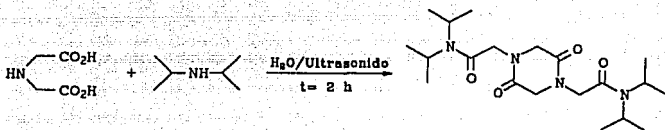
f= frecuencia del Ultrasonido

l= longitud de la onda

Esto también se puede hacer utilizando un papel de aluminio, irradiarlo 30 seg., y el sitio donde se observe un máximo de perforaciones será el punto en el que existirá un máximo de intensidad.

Las reacciones por Ultrasonido se realizan a temperatura ambiente y por lo general en soluciones (estas se llevan a cabo así debido a la formación de cavitaciones, que son pequeñas burbujas de gas-líquido). Las siguientes reacciones son ejemplos donde se ha

utilizado el Ultrasonido para llevarlas a cabo.⁸²



Ref (82)

IV.3.- MICROONDAS

Las Microondas durante más de 40 años han sido empleadas por el hombre en su provecho, y ha construido el magnetrón, que es un aparato transmisor de Microondas. Las ventajas que brindan las Microondas en las telecomunicaciones y en la industria, son de gran importancia. Asimismo, los científicos han descubierto que esta energía puede ser utilizada en diferentes campos de la investigación tanto a nivel biológico, médico y minero.

Recientemente en el área de la química, el uso de Microondas en un laboratorio fué reportada por primera vez en 1974 para la determinación de humedad en materiales biológicos y geológicos. En 1981 se utilizó para la determinación de funciones termodinámicas. En 1984 las Microondas se emplearon en la disolución de metales en medio ácido para su análisis. En 1986 fueron utilizadas por Gedye⁸³ en síntesis orgánica, encontrando que existe una considerable disminución en los tiempos de reacción además de mejorar los rendimientos, en comparación con los métodos tradicionales.

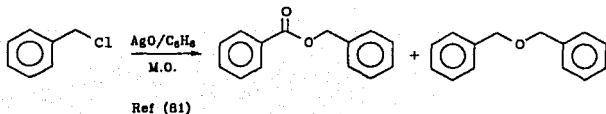
Posteriormente, Ciguere y colaboradores⁸⁴ aplicaron la energía de Microondas en reacciones de Diels-Alder y de Claisen, observando también disminución en los tiempos de reacción.

Toda reacción que se lleva a cabo por Microondas, se debe al sobrecalentamiento que sufren las sustancias en un tiempo corto,

generando con esto altas presiones en el sistema. Esto es porque las moléculas que presentan un dipolo bien establecido absorben energía de Microondas.

La gran disminución en el tiempo de reacción e incrementos en los rendimientos, por el uso de Microondas, ha despertado un gran interés en el área química y Smith⁸⁴ estableció algunas variables que pueden afectar el uso del horno de Microondas. A pesar de ser un método eficiente, este procedimiento se encuentra limitado debido al uso de disolventes ya que se generan temperaturas y presiones elevadas provocando con ello situaciones peligrosas.

Gutiérrez⁸⁵ describió una alternativa para inducir reacciones orgánicas utilizando reactivos soportados en ausencia de disolventes, eliminando de esta manera problemas experimentales. Las siguientes reacciones son ejemplos de la utilización de este método:



IV.4.- INFRARROJO

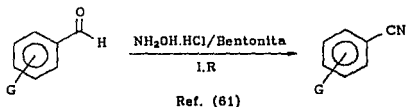
La región del Infrarrojo en el espectro electromagnético se extiende desde el extremo del rojo del espectro visible hasta la región de las Microondas. Esta región incluye radiación de longitudes de onda comprendidas entre 0.7 y 500 μm , o en número de onda, entre 14 000 y 20 cm^{-1} .

Desde el punto de vista de las aplicaciones como de los instrumentos, es conveniente subdividir la región Infrarroja tal y como se muestra en la tabla 2.

Regiones del espectro I.R.		
Región	Frecuencia (cm^{-1})	Longitud de onda (μm)
Cercano	13300-4000	0.75 - 2.5
Medio	4000-200	2.5 - 25
Lejano	200-10	25 - 500
Más usado	4000-670	2.5 - 15

En la interacción con la radiación Infrarroja, parte de la radiación incidente es absorbida a longitudes de onda específicas. Sin embargo, la absorción de radiación Infrarroja se limita a gran parte de especies moleculares, en las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotatorios. Para que una molécula pueda absorber radiación Infrarroja debe experimentar un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento rotatorio o vibratorio. La rotación de moléculas no simétricas alrededor de sus centros de masa, produce una fluctuación dipolar periodica haciendo posible su interacción con la radiación.

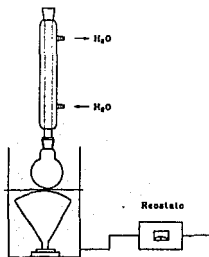
De esta fuente energética no existe más que un sólo antecedente, en el que se marca la utilización de la irradiación Infrarroja como fuente de energía para realizar síntesis orgánica. Esto se marca a continuación dando la reacción en la cual se utilizó, así como las demás condiciones:



V.- PARTE EXPERIMENTAL

Los Benzilidenmalonatos fueron preparados utilizando malonato de dietilo y benzaldehídos monosustituídos marca Aldrich, de los cuales no se verificó su pureza.

Las reacciones de condensación se llevaron a cabo en un matraz bola de 50 ml y se utilizó una lámpara comercial de uso industrial (Osram, 250 w, 127 v). La figura 4 ilustra la forma en que se adaptó la lámpara y el sistema para llevar a cabo la irradiación.



Lámpara de Infrarrojo

El avance de la reacción fué seguido por cromatografía en capa fina utilizando, sistemas de Hexano-Acetato de etilo para su desarrollo.

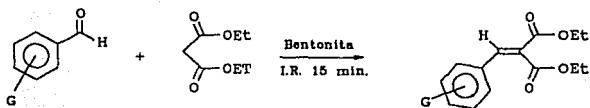
Los diferentes productos fueron purificados por recristalización, cromatografía en columna utilizando sílica gel Merck (70-230 mallas) y/o destilación mediante un aparato Kulgerhor. Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fischer-Jones y no fueron corregidos.

Todos los productos fueron caracterizados por métodos espectroscópicos (IR., RMN¹H, ¹³C y E. M.). Los espectros de Infrarrojo se registraron en un aparato Perkin Elmer 283B, los espectros de RMN¹H en un aparato Varian Gemini 300 tomando como referencia interna tetrametilsilano y usando como disolvente deuterocloroformo, y los espectros de masas en un espectrofotómetro

Hewlett Packard 5971 acoplado a un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890.

Activación de la Bentonita: La Bentonita utilizada es la conocida como Tonsil Optimum Extra, la cual fue activada colocándola en un matraz de fondo plano y se puso a irradiar con Infrarrojo (Figura 4), además se conecta a vacío para extraer la mayor cantidad de agua y ácido que esta pueda todavía contener; la irradiación se hace por 4 o 5 horas, después de esto la Bentonita es colocada a 150°C para mantenerla en condiciones antes de usarse.

V.1.- PREPARACION DE LOS BENCILIDENMALONATOS

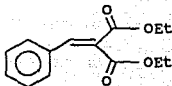


El procedimiento general que se siguió para la preparación de los Bencilidenmalonatos fue el siguiente:

En un matraz de bola de 50ml, se colocaron 3g de Bentonita activada, 1g (0.006 mmol) de malonato de dietilo y 1g (0.009 mmol) de benzaldehído correspondiente, se mezcló lo mejor posible y se puso a irradiar con el aparato de infrarrojo durante 15'. La cantidad de corriente se controló por medio de un reostato, esto fue con la condición de evitar que se proyectara la reacción. Se dejó enfriar y se extrajo el o los productos de reacción con acetato de etilo caliente, se concentró y se purificó, por recristalización o cromatografía en columna para obtener así los productos puros.

A continuación se dan los compuestos preparados en este trabajo, así como sus propiedades físicas y sus características en las diferentes técnicas espectroscópicas utilizadas:

BENCILIDENMALONATO DE DIETILO (1)



Aceite amarillo.

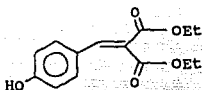
IR (Película, cm^{-1}): 1729 ($\text{O}=\text{C}-\text{OEt}$); 1629 ($\text{C}=\text{C}-\text{CO}_2\text{Et}$).

RMN^1H (300 MHz, CDCl_3 ; δppm): 7.74 (1H, s, $\text{H}-\text{C}=\text{C}$);
 7.40 (5H, m, H_{arom} .);
 4.31 (2H, c, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$, $J=10.4$ Hz);
 4.21 (2H, c, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$, $J=10.7$ Hz);
 1.31 (3H, t, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$, $J=10.4$ Hz);
 1.27 (3H, t, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$, $J=10.7$ Hz).

RMN^{13}C (300MHz, CDCl_3 , δppm): 166.4 ($\text{C}=\text{O}$); 163.8 ($\text{C}=\text{O}$);
 141.8 ($\text{H}-\text{C}=\text{C}$); 132.6 (C_1arom);
 130.3 (C_4arom); 129.1 (C_2 y C_6arom);
 125.8 (C_3 y C_5arom); 126.1 ($\text{H}-\text{C}=\text{C}$);
 61.3 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$); 13.8 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$);
 13.6 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$).

EM (m/z): M^+ 248; 203 ($\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$); 158 ($\text{M}^+-2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$);
 130 [$\text{M}^+-2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CO}))$]; 102 P.B. [$\text{M}^+-2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CO})$].

p-HIDROXIBENCILIDENMALONATO DE DIETILO (2)



Cristales blancos.

P.f. = 98 °C

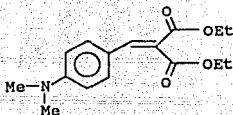
IR (KBr, cm^{-1}): 3330 (-OH); 1728 ($\text{C}=\text{O}-\text{OEt}$); 1628 ($\text{C}=\text{C}-\text{CO}_2\text{Et}$).

RMN¹H (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 7.66 (1H, s, H-C=C);
7.30 (4H, ABA'B', m, Harom.);
6.81 (1H, sa, H-O);
4.36 (2H, c, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$, J=7.2 Hz);
4.30 (2H, c, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$, J=7.2 Hz);
1.32 (6H, t, $2\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$, J=7.2 Hz);

RMN¹³C (300MHz, CDCl_3 , δ ppm): 167.9 ($\text{C}=\text{O}$); 164.9 ($\text{C}=\text{O}$);
158.8 (C_4arom); 142.7 (H-C=C);
131.7 (C_2 y C_6arom); 124.6 (C_1arom);
122.6 (H-C=C); 115.9 (C_3 y C_5arom);
61.9 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$); 61.7 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$);
14.0 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$); 13.8 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$).

EM (m/z): M^+ 264; 219 ($\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$); 174 ($\text{M}^+-2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$);
146 [$\text{M}^+-2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{CO})$]; 118 P.B. [$\text{M}^+-2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2(\text{CO})$];
101{ $\text{M}^+-2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2(\text{CO})(\text{OH})$ }.

D-(N,N'DIMETILAMINO)-BENCILIDENMALONATO DE DIETILO (3)



Cristales amarillos

P.f. = 95 °C

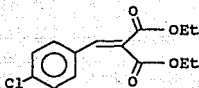
IR (KBr, cm^{-1}): 1717 ($\text{O}=\text{C}-\text{OEt}$); 1594 ($\text{C}=\text{C}-\text{CO}_2\text{Et}$).

RMN¹H (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 7.63 (1H, s, $\text{H}-\text{C}=\text{C}$);
 6.98 (4H, ABA'B', m, H_{arom});
 4.38 (2H, c, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$, $J=10.6$ Hz);
 4.27 (2H, c, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$, $J=10.7$ Hz);
 3.02 (6H, s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$);
 1.34 (3H, t, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$, $J=10.6$ Hz);
 1.31 (3H, t, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$, $J=10.7$ Hz).

RMN¹³C (300MHz, CDCl_3 , δ ppm): 168.0 ($\text{C}=\text{O}$); 165.0 ($\text{C}=\text{O}$);
 151.8 (C_4 arom); 142.7 ($\text{H}-\text{C}=\text{C}$);
 131.8 (C_2 y C_6 arom); 120.1 (C_1 arom);
 119.1 ($\text{H}-\text{C}=\text{C}$); 111.5 (C_3 y C_5 arom);
 61.4 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$); 61.1 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$);
 41.2 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$]; 14.2 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$);
 14.0 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$).

EM (m/z): M^+ 291; 246 ($\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$); 201 ($\text{M}^+-2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$);
 173 [$\text{M}^+-2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{CO})$]; 145 P.B. [$\text{M}^+-2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2(\text{CO})$];
 101 [$\text{M}^+-2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2(\text{CO})\{\text{N}(\text{CH}_3)_2\}$].

p-CLOROBENCILIDENMALONATO DE DIETILO (4)



Aceite amarillo

IR (KBr, cm^{-1}): 1726 (C=O), 1634 (C=C-CO₂Et)

RMN¹H (300 MHz, CDCl₃; δ ppm): 7.70 (1H, s, H-C=C);

7.34 (4H, ABA'B', m, Harom.);

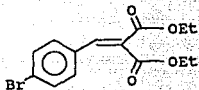
4.30 (2H, c, CH₃-CH₂-O, J=7.2 Hz);

4.27 (2H, c, CH₃-CH₂-O, J=7.2 Hz);

1.34 (3H, t, CH₃-CH₂-O, J=7.2 Hz);

1.31 (3H, t, CH₃-CH₂-O, J=7.2 Hz).

p-BROMOBENCILIDENMALONATO DE DIETILO (5)



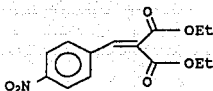
Aceite amarillo

IR (película, cm^{-1}): 1730 ($\text{O}=\text{C}-\text{OEt}$); 1631 ($\text{C}=\text{C}-\text{CO}_2\text{Et}$).

RMN¹H (300 MHz, CDCl_3 ; δ ppm): 8.10 (1H, s, $\text{H}-\text{C}=\text{C}$);
7.25 (4H, ABA'B', m, H_{arom});
4.10 (2H, c, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$, $J=10.6$ Hz);
4.00 (2H, c, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$, $J=10.7$ Hz);
1.24 (3H, t, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$, $J=10.6$ Hz);
1.21 (3H, t, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$, $J=10.7$ Hz).

EM (m/z): M^+ 328; 283 ($\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$); 238 ($\text{M}^+-2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$);
210 [$\text{M}^+-2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{CO})$]; 182 ($\text{M}^+-2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2(\text{CO})$);
157 P.B. ($\text{M}^+-2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2(\text{CO})(\text{C}_2\text{H})$);
102 [$\text{M}^+-2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2(\text{CO})(\text{Br})$].

p-NITROBENCILIDENMALONATO DE DIETILO (6)



Cristales amarillos

P.f. = 67 °C

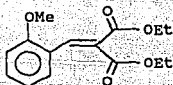
IR (KBr, cm^{-1}): 1727 ($\text{O}=\text{C}-\text{OEt}$); 1637 ($\text{C}=\text{C}-\text{CO}_2\text{Et}$).

RMN¹H (300 MHz, CDCl_3 ; δ ppm): 8.24 (4H, ABA'B', m, Harom.);
7.76 (1H, s, H-C=C);
4.34 (2H, c, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$, J=7.2 Hz);
4.33 (2H, c, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$, J=7.2 Hz);
1.35 (3H, t, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$, J=7.2 Hz);
1.28 (3H, t, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$, J=7.2 Hz).

RMN¹³C (300MHz, CDCl_3 , δ ppm): 165.6 ($\text{C}=\text{O}$); 163.3 ($\text{C}=\text{O}$);
148.4 (C_4 arom); 139.2 (C_1 arom);
139.1 (H-C=C); 130.0 (H-C=C);
129.9 (C_3 y C_5 arom);
123.9 (C_2 y C_6 arom); 62.1 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{O}$);
62.0 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$); 4.1 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$);
13.9 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$).

EM (m/z): M^+ 293; 248 ($\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$); 203 P.B ($\text{M}^+-2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$);
175 [$\text{M}^+-2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{CO})$]; 147 [$\text{M}^+-2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2(\text{CO})$];
101{ $\text{M}^+-2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2(\text{CO})(\text{NO}_2)$ }.

o-METOXIBENCILIDENMALONATO DE DIETILO (7)



Aceite rojo

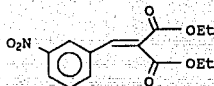
IR (película, cm^{-1}): 1728 ($\text{C}=\text{O}-\text{OEt}$); 1626 ($\text{C}=\text{C}-\text{CO}_2\text{Et}$).

RMN^1H (300 MHz, CDCl_3 ; δppm): 8.09 (1H, s, $\text{H}-\text{C}=\text{C}$);
 7.35 (4H, m, H_{arom});
 4.28 (2H, c, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$, $J=10.7$ Hz);
 4.27 (2H, c, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$, $J=10.7$ Hz);
 3.87 (3H, s, CH_3-O);
 1.31 (3H, t, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$, $J=10.7$ Hz);
 1.22 (3H, t, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$, $J=10.7$ Hz).

RMN^{13}C (300MHz, CDCl_3 , δppm): 166.4 ($\text{C}=\text{O}$); 164.0 ($\text{C}=\text{O}$);
 157.7 (C_2arom); 137.8 ($\text{H}-\text{C}=\text{C}$);
 131.7 (C_6arom); 128.8 (C_4arom);
 125.8 (C_1arom); 121.9 ($\text{H}-\text{C}=\text{C}$);
 110.0 (C_3arom); 61.1 (CH_3-O);
 55.2 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$); 55.1 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$);
 13.8 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$); 13.5 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$).

EM (m/z): M^+ 278; 247 ($\text{M}^+-\text{CH}_3\text{O}$); ($\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$); 203 P.B ($\text{M}^+-2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$);
 175 [$(\text{M}^+-2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}))(\text{CO})$]; 147 [$(\text{M}^+-2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}))_2(\text{CO})$];
 101 [$(\text{M}^+-2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}))_2(\text{CO})(\text{CH}_3\text{O})$].

m-NITROBENCILIDENMALONATO DE DIETILO (8)



Sólido blanco

P.f. = 70 °C

IR (KBr, cm^{-1}): 1727 (C=O), 1637 (C=C-CO₂Et)

¹H RMN (CDCl₃; δ ppm): 7.95 (4H, m, Harom);
7.65 (1H, s, H-C=C);
4.39 (2H, c, CH₃-CH₂-O, J=10.7Hz);
4.34 (2H, c, CH₃-CH₂-O-C=O J=10.7Hz);
1.36 (3H, t, CH₃-CH₂-O, J=10.7Hz);
1.33 (3H, t, CH₃-CH₂-O, J=10.7Hz);

¹³C RMN (300MHz, CDCl₃, δ ppm): 165.5 (C=O); 163.2 (C=O);
148.2 (C₃arom); 138.8 (H-C=C);
134.9 (C₂arom); 134.4 (C₁arom);
129.8 (C₄arom); 129.1 (H-C=C);
124.6 (C₆arom); 123.5 (C₅arom);
62.0 (CH₃-CH₂-O); 61.9 (CH₃-CH₂-O);
13.9 (CH₃-CH₂-O); 13.7 (CH₃-CH₂-O).

EM (m/z): M⁺ 293; 248 P.B. (M⁺-C₂H₅O); 203 (M⁺-2C₂H₅O);
175 [(M⁺-2(C₂H₅O)(CO)]; 147 (M⁺-2(C₂H₅O)2(CO));
101 [(M⁺-2(C₂H₅O)2(CO))[(NO₂)]].

VI.- DISCUSION DE RESULTADOS

La mayoría de las reacciones de condensación comúnmente son catalizadas por una base (KOH, piridina, t-butóxido de potasio, LiNH_2 , etc.) y pueden realizarse con aldehídos cetonas y/o ésteres. Dependiendo del grupo carbonilo utilizado reciben el nombre de condensación de Perkin, Stobbe, Claisen, Darzen, Knoevenagel, etc.

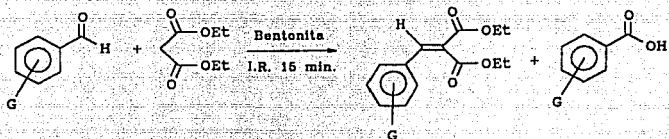
Entre las diferentes formas de síntesis de bencilidenmalonatos la más vérsatil y ampliamente utilizada es, sin lugar a dudas, la condensación de Knoevenagel.

Sin embargo, en algunos casos se obtiene como producto de reacción el β -hidroxicarbonilo, por lo que es necesario utilizar otro reactivo, como por ejemplo el TiCl_4 , además de aumentar la temperatura y tiempos de reacción para formar el carbonilo α,β -insaturado.

De acuerdo a lo anterior, en el presente trabajo de tesis se indica una modificación a la síntesis de Knoevenagel a partir de la condensación entre el malonato de dietilo y aldehídos aromáticos, mediante el uso de irradiación infrarroja y una arcilla de origen nacional (Bentonita).

A partir de este nuevo método fueron preparados los Bencilidenmalonatos (1-8), obteniendo rendimientos del 25 al 73% (Tabla 1), su caracterización fué hecha en base a los datos espectroscópicos y puntos de fusión correspondientes.

T A B L A I



G		(%) Conversion
1	H	31.5
2	<i>p</i> -OH	25.0
3	<i>p</i> -N(Me) ₂	47.6
4	<i>p</i> -Cl	67.0
5	<i>p</i> -Br	61.0
6	<i>p</i> -NO ₂	73.0
7	<i>o</i> -OMe	38.0
8	<i>p</i> -NO ₂	64.0

Los Bencilidenmalonatos (1-8), muestran en sus espectros de IR, dos absorciones características: una entre $1725 - 1730 \text{ cm}^{-1}$, asignada al enlace $\text{C}=\text{O}$ del grupo carbonilo y otra en 1630 cm^{-1} , atribuida al enlace $\text{C}=\text{C}-\text{CO}_2\text{Et}$ (Espectros 1-6) .

A pesar de no existir isómeria geométrica en los bencilidenmalonatos puede observarse, en todos los espectros de RMN^1H , dos cuartetos y dos señales triples asignables a los metilenos y metilos del los grupos carboxilo; uno de ellos desplazado a campo bajo. Este desplazamiento se puede atribuir al efecto de campo ejercido por el anillo aromático sobre el carboxilo cis a él.

Asimismo, en el espectro de RMN^1H puede observarse claramente una señal simple correspondiente al hidrógeno vinílico, el desplazamiento químico de este protón va a depender del sustituyente en el anillo aromático.

Por otro lado, la múltiplicidad presentada para los hidrógenos aromáticos esta en función del tipo de sustituyente y la posición que este guarde en el anillo.

Por ejemplo para el p-(*N,N'*-dimetilamino)bencilidenmalonato (3) presenta las siguientes señales (Espectro 7): una señal simple en 7.63 ppm que integra para un hidrógeno, asignada al protón vinílico $\text{H}-\text{C}=\text{C}$; señales para un sistema ABA'B', centrado en 6.98 ppm que integra para cuatro protones correspondientes a los hidrógenos aromáticos *Harom*; las señales desplazadas a campo bajo fueron asignadas a los protones orto y las señales desplazadas a campo alto fueron atribuidas a los protones meta al grupo $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$; dos cuartetos: uno desplazado a 4.38 ppm con una constante de acoplamiento de 10.6 Hz y otro en 4.27 ppm con una constante de acoplamiento de 10.7 Hz, asignados a los protones metilénicos del grupo carboxilo cis y trans al anillo aromático respectivamente, que integran para dos hidrógenos cada uno de ellos; una señal simple a 3.02 ppm, que integra para seis protones correspondientes a los hidrógenos de los metilos enlazados al átomo de nitrógeno; y dos señales triples: una a 1.34 ppm con una constante de acoplamiento de 10.6 Hz y otra en 1.31 ppm con una constante de acoplamiento de 10.7 Hz, asignadas a los protones del metilo del grupo carboxilo cis y trans al anillo aromático respectivamente,

que integran para tres hidrógenos cada uno de ellos.

Mientras que, para el *p*-nitrobenzilidenmalonato de dietilo, (6) presenta las siguientes señales (Espectro 8): señales características para un sistema ABA'B', centrado en 8.24 ppm que integra para cuatro protones correspondientes a los hidrógenos aromáticos Harom, las señales desplazadas a campo bajo fueron asignadas a los protones orto al grupo -NO₂ y las señales desplazadas a campo alto fueron asignadas a los protones meta al mismo grupo; una señal simple en 7.76 ppm que integra para un hidrógeno, asignada al protón vinílico H-C=C; dos cuartetos: uno desplazado a 4.34 ppm con una constante de acoplamiento de 7.2 Hz y otro en 4.33 ppm con una constante de acoplamiento de 7.2 Hz, asignados a los protones metilénicos del grupo carboxi cis y trans al anillo aromático, que integran para dos hidrógenos cada uno de ellos; y dos señales triples: una en 1.35 ppm con una constante de acoplamiento de 7.2 Hz y otra en 1.28 ppm con una constante de acoplamiento de 7.2 Hz, asignadas a los protones del metilo del grupo carboxi cis y trans al anillo aromático respectivamente, que integran para tres hidrógenos cada uno de ellos.

De acuerdo a los datos anteriores, se manifiesta la influencia del grupo sustituyente en el anillo sobre los desplazamientos químicos tanto de los protones vinílicos como de los aromáticos. Ya que cuando el sustituyente es un grupo electroatrayente, estos protones son desplazados hacia campo bajo, mientras que, cuando es un grupo electrodonador los protones mencionados son desplazados a campo alto.

Asimismo, la multiplicidad de los protones aromáticos, como se sabe, varía de acuerdo la posición y tipo de sustituyente en el anillo aromático (Espectros 7, 8, 9 y 10).

Cabe mencionar que para el caso del *o*-metoxibenzilidenmalonato (7), no fue posible aislar el compuesto totalmente puro, sin embargo, es evidente su formación a partir de los datos mostrados en el Espectro 11. De acuerdo a la integración y a las señales en 10.5 (CHO); 7.5 (Harom) y 3.9 (OCH₃) ppm, la impureza que se encuentra presente es el *o*-metoxibenzaldehído.

Los espectros de RMN¹³C fueron un punto importante para

corroborar la estructura propuesta de los diferentes benzilidenmalonatos, al proporcionar información sobre el ambiente electrónico, de acuerdo al desplazamiento químico e indicar el número de átomos de carbono presentes en cada uno de los productos de condensación obtenidos.

En todos los espectros de RMN^{13}C , se observan dos señales para:

los carbonos cuaternarios ($\text{C}=\text{O}$); los carbonos secundarios (CH_2) y los carbonos primarios (CH_3) correspondientes a los grupos carboxilo, cada uno de ellos desplazado a campo bajo (Espectros 12, 13, 14, 15 y 16). Este desplazamiento, de nueva cuenta es atribuido a la corriente diamagnética ejercida por el anillo aromático sobre el carboxilo cis a él.

Asimismo, en los espectros de RMN^{13}C los desplazamientos químicos para los carbonos vinílicos y aromáticos se ven afectados por la posición y el tipo de sustituyente en el anillo aromático.

En sus espectros de Masas, todos los Benzilidenmalonatos muestran un patrón de fragmentación común (Esquema 1). Así, a partir del ion molecular correspondiente, se observan dos pérdidas sucesivas de 45 unidades de m/z ; seguida de dos pérdidas de 28 unidades de m/z .

El pico base en cada uno de estos compuestos varía de acuerdo al sustituyente y su posición en el anillo; por ejemplo el compuesto (1, 2, y 3) presenta el P.B. en 102, 118 y 145 m/z respectivamente, debido a la fragmentación inicial de los dos grupos carboxilo (Espectro 17, 18 y 19).

Mientras que, los compuestos (5, 6 y 7) muestran un pico base en: 157 por la pérdida de ambos etoxilos del grupo carboxilo seguida de la pérdida del grupo sustituyente del anillo (Br); 203 por la pérdida de los etoxilos del grupo carboxilo; 173 debido a pérdidas de un etoxilo, un etilo y del grupo sustituyente (OCH_3) y 248 debido a la pérdida de un etoxilo, respectivamente (Espectros 20, 21 y 22).

Además del producto de condensación, se aisló un segundo compuesto, para el cual los datos espectroscópicos indican que se trata del ácido carboxílico correspondiente a cada materia prima (Espectros 23, 24 y 25). Esta reacción lateral, permite entender

mejor el porque los aldehídos aromáticos con sustituyentes electrodonadores generan los rendimientos más bajos.

La mayoría de las reacciones de condensación son llevadas a cabo en fase homogénea y en todas es necesario la utilización de un catalizador básico (piridina, piperidina, etc.), y en algunos casos la utilización de reactivos más sofisticados como es el caso de el $TiCl_4$.

En los últimos años, se ha incrementado el empleo de materiales inorgánicos como soporte de reactivos inorgánicos para llevar a cabo cierto tipo de transformaciones en fase heterogénea. Dentro de estas reacciones se encuentran las de condensación, sin embargo, con esta metodología también es necesario la presencia de una base, como por ejemplo, la condensación de Knoevenagel catalizada por el sililpropiletildiamina soportada en Montmorillonita K10⁷⁷, *t*-butóxido de potasio depositado en la Xonotlita⁷⁸. Pero quizás, el trabajo más directamente relacionado con este que ahora se presenta, es aquel en donde se utiliza como catalizador Al_2O_3 ⁷⁹ para realizar reacciones de condensación tipo Knoevenagel.

Este trabajo de tesis contribuye al estudio sistemático de la bentonita mexicana, objeto de estudio durante más de una década en la sección de Química Orgánica de la FES-Cuautitlán, al ser utilizado como catalizador ácido en reacciones de condensación. Además, de implementar como fuente energética la irradiación infrarroja.

VII.- CONCLUSIONES

1.- En este estudio se presenta a la Bentonita como un catalizador ácido, para llevar a cabo una modificación a la reacción de Knoevenagel entre malonato de dietilo y aldehidos aromáticos, en fase sólida e inducida por Irradiación Infrarroja⁸⁸.

2.- Este nuevo método es una alternativa sencilla y eficaz para realizar reacciones de condensación, ya que no involucra la utilización de los catalizadores tradicionales (aminas secundarias, $TiCl_4$, etc.) y disolventes; además, de disminuir el tiempo y costo de la reacción. A pesar de que en la literatura química se han reportado trabajos en donde se utilizan materiales inórganicos para llevar a cabo este tipo de reacciones, sin embargo, estos actúan en presencia de un catalizador básico⁷⁶.

3.-De acuerdo a los resultados obtenidos y presentados en la Tabla 1, se observa que: los tiempos de reacción se disminuyen en mucho, y que los rendimientos son comparables a los reportados por otros métodos para la reacción de Knoevenagel.

4.- En base a los resultados mostrados, el uso de la Irradiación Infrarroja como fuente energética puede abrir un campo más amplio para su aplicación en síntesis y/o transformaciones orgánicas.

5.- Los porcentos de conversión obtenidos indican que, bajo las condiciones de reacción utilizadas, aldehidos con sustituyentes electroatrayentes se condensan con mayor facilidad respecto a aquellos que presentan grupos electrodonadores.

VII.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- Knoevenagel L., *Ann.*, **281**, 25 (1894).
- 2.- Jones G., *Org. React.*, **15**, 204 - 599 (1967).
- 3.- Rathman T. L., Greenwood T.D., Wolfe J.F., Morris G.F., *J. Org. Chem.*, **45**, 1086 (1980).
- 4.- Paterson I., Fleming I., *Tetrahedron Lett.*, **2179** (1979).
- 5.- Claisen L., *Ber.*, **23**, 977 (1890).
- 6.- Dunnivant W.H., Hauser C.R., *J. Org. Chem.*, **25**, 503, 1693 (1960).
- 7.- Johnson W.S., Daub G.H., *Org. React.*, **6**, 1-73 (1951).
- 8.- Crombie L., Hemesley P., *Tetrahedron Lett.*, **3021** (1968).
- 9.- a) Finkbeiner H.L., Stiles M., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 616 (1963).
- b) Fink H.L., Wagner G.W., *J. Org. Chem.*, **28**, 215 (1963).
- 10.- Corey E.J., Chen R.H.K., *J. Org. Chem.*, **38**, 486 (1973).
- 11.- Johnson J.K., *Org. Reac.*, **1**, 210 - 266 (1942).
- 12.- Crawford M., Little W.T., *J. Chem. Soc.*, 722 (1959).
- 13.- a) Crawford M. Little W.T., *J. Chem. Soc.* 729 (1959).
- b) Carter H.E., *Org. Reac.*, **3**, 198 - 239 (1946).
- 14.- Baltazzi E., Robinson K. *Chem. Ind.* 191 (1954).
- 15.- Roux-Schmitt M., Seyden-Penne J., Wolf S., *Tetrahedron.*, **28**, 4965 (1972).
- 16.- Borch R.F., *Tetrahedron Lett.*, 3761 (1972).
- 17.- Osuka A., Suzuki H., *Tetrahedron Lett.*, **24**, 5109 (1983).
- 18.- Sipos G. Schöbel G., Balaspiri L., *J. Chem. Soc. C.* 1154 (1974).
- 19.- Zbiral E., *Synthesis.* 775 - 797 (1974).
- 20.- Greewald R. Chaykosky M., Corey E.J., *J. Org. Chem.*, **28**, 1128 (1963).

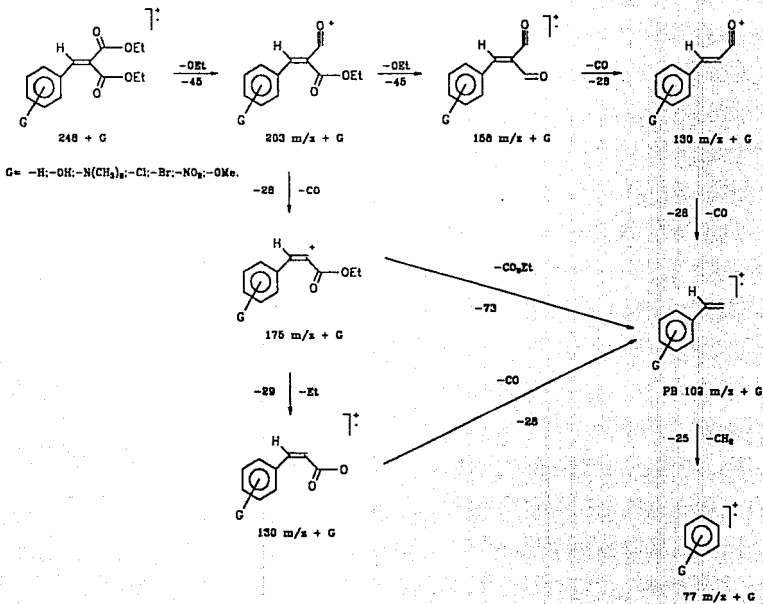
- 21.- Olah G.A., Krishnamurthy V.V., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3987 (1982).
- 22.- Speziale A.J., Bissing D.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3878 (1963).
- 23.- Wollenberg R.H., Miller S.J., *Tetrahedron Lett.*, 3219 (1972).
- 24.- Rappoport Z., Patai S., *J. Chem. Soc.*, 731 (1962).
- 25.- Kinastowski S., Wnuk S., *Synthesis.*, 654 (1983).
- 26.- Lehnert W., *Tetrahedron.*, **29**, 635 (1973).
- 27.- Cho H., Ueda M., Aisaka K., *J. Med. Chem.*, **34**, 1503 (1991).
- 28.- Pratt E.F., Werble E., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4638 (1949).
- 29.- Mapelli C., Turocy G., *J. Org. Chem.*, **54**, 387 (1989).
- 30.- Gensler W.J., Berman E., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4949 (1958).
- 31.- Lehnert W., *Tetrahedron.*, **28**, 663 (1972).
- 32.- Lehnert W., *Tetrahedron Lett.*, **54**, 4723 (1970).
- 33.- Cope A.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2327 (1937).
- 34.- Cope A.C., Hofmann C.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3452 (1941).
- 35.- Akiba M., Lakshmikanthan M.V., *J. Org. Chem.*, **49**, 25 (1984).
- 36.- Gupta S.K., Ray S.K., *J. Ind. Chem. Soc.*, **65**, 187 (1988).
- 37.- Kurien P.H., Pandya K.C., *J. Ind. Chem. Soc.*, **11**, 823 (1914).
- 38.- Pandya K.C., Vahidy T.A., *Proc. Ind. Acad. Sci., Sec. A*, **4**, 134 (1936).
- 39.- Nuevo Diccionario Enciclopédico Grijalbo, Ediciones Grijalbo S. A. Tomo 1. España 1991.
- 40.- Searle, A. B., *Refractory Materials*, Griffin, Londres 1924.
- 41.- Tonsil Tierras Decolorantes Superativas, Tonsil Mexicana S. A. de C. V. Puebla Mex. Folleto publicitario.

- 42.- Penieres J. G., *Modificaciones de Reacciones Orgánicas Empleando Reactivos Soportados en una Arcilla de Origen Nacional*, Tesis de Maestría, U. A. E. M. (1992).
- 43.- Química Sumex S. A. de C. V., *Especificación de Productos*. Tonsil, México D. F. (1979).
- 44.- Gómez S. A., Aguilar J., Bosch P., *Rev. Soc. Quim. Méx.*, 36, 64 (1992).
- 45.- Berry L. G., Mason B., Dietrich R. V., *Minerology; Concepts, Descriptions, Determinations*. 2ad Ed. W. H. Freeman y Cia, San Francisco, (1983).
- 46.- Pinnavaia T., *Science*, 220, 365 (1983).
- 47.- Laszlo P., *Preparative Chemistry Using Supported Reagents*. Academic Press. N. Y. (1987).
- 48.- Weaver C. E., *Clays Muds y Shales Developments in Sedimentology*. Elsevier, Amsterdam. (1989).
- 49.- Domínguez J.M., Montoya A., Galan L.P., Gómez L.A. Guzmán O., Shiffer I., *Rev. del Instituto Mexicano del Petróleo.*, 23, 52 (1991).
- 50.- Kameo T., Manabe O., *Chem. Lett.*, 33 (1972).
- 51.- Nagao Y., Kaneko K., *J. C. S. Chem. Commun.*, 202 (1976).
- 52.- Mckillop A., Taylor E. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 6750 (1976).
- 53.- Taylor E. C., Chih-Shu C., *Chem. Commun.*, 467 (1977).
- 54.- Jackson A. H., Nagaraja K. R., *Tetrahedron Lett.*, 6049 (1984).
- 55.- Balogh M., Hermezc I., *Helv. Chim. Acta.*, 67, 2270 (1984).
- 56.- Cornelis A., Laszlo P., *Synthesis.*, 909 (1985).
- 57.- Salmón M., Miranda R., Angeles E., *Synth. Commun.*, 16, 1827 (1986).
- 58.- Salmón M., Angeles E., Miranda R., *J. C. S. Chem. Commun.*, 1188 (1990).
- 59.- Alvarez C., Delgado F., García O., Medina S., Marqués C. *Synth. Commun.*, 21, 619 (1991).
- 60.- Delgado F., Alvarez C., García O., *Synth. Commun.*, 21, 2137 (1991).

- 61.- Delgado F., Cano A. C., Alvarado J., Alvarez C., *Synth. Commun.*, **22**, 2125 (1992).
- 62.- Salmón M., Penieries G., Miranda R., Alvarez C., J. *Heterocyclic Chem.*, **18**, 1475 (1981).
- 63.- Ortega A., Maldonado E., *Heterocycles.*, **29**, 635 (1989).
- 64.- Kawai M., Onaka M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 1237 (1988).
- 65.- Kawai M., Onaka M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 2157 (1988).
- 66.- Miranda R., Cervantes H., Joseph-Nathan P., *Synth. Commun.*, **20**, 153 (1990).
- 67.- Labiad B., Villemin D., *Synth. Commun.*, **19**, 31 (1989).
- 68.- Cruz Almanza R., Pérez Flores J. F., Avila M. V., *Synth. Commun.*, **20**, 1125 (1990).
- 69.- Cabrera A., Rosas N., Márquez C., Salmón M., *Gazz. Chim. Ital.*, **121**, 127 (1991).
- 70.- Werner W. *Tetrahedron.*, **27**, 1755 (1971).
- 71.- Fishman D., Shani A., *Chem. Commun.*, 137 (1981).
- 72.- Cano A. C., Delgado F., Cordoba A. A., Alvarez C. *Synth. Commun.*, **18**, 2051 (1988).
- 73.- Gutierrez E., Loupy A., *Tetrahedron Lett.*, **30**, 945 (1989).
- 74.- *Chem. Abstr.*, 18195 (1961).
- 75.- Grim R. E. *Clay Mineralogy*, 2da. Ed., McGraw-Hill, N. Y. (1968).
- 76.- Subba Y.V., B. M. Choudary, *Synthetic Commun.*, **21**, 1163 (1991).
- 77.- Chalais S., Laszlo P., Mathy A., *Tetrahedron Lett.*, **26**, 4453 (1985).
- 78.- Texier-Bouillet F., Foucaud A., *Tetrahedron Lett.*, **23**, 4927 (1982).
- 79.- Nori K., Sasaki M., *Tetrahedron Lett.*, 1329 (1979).
- 80.- Ogino T., Kubota T., Manak K., *Chemistry Lett.*, 323 (1976).
- 81.- Richards W. T., Loomis A. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 3086 (1927).

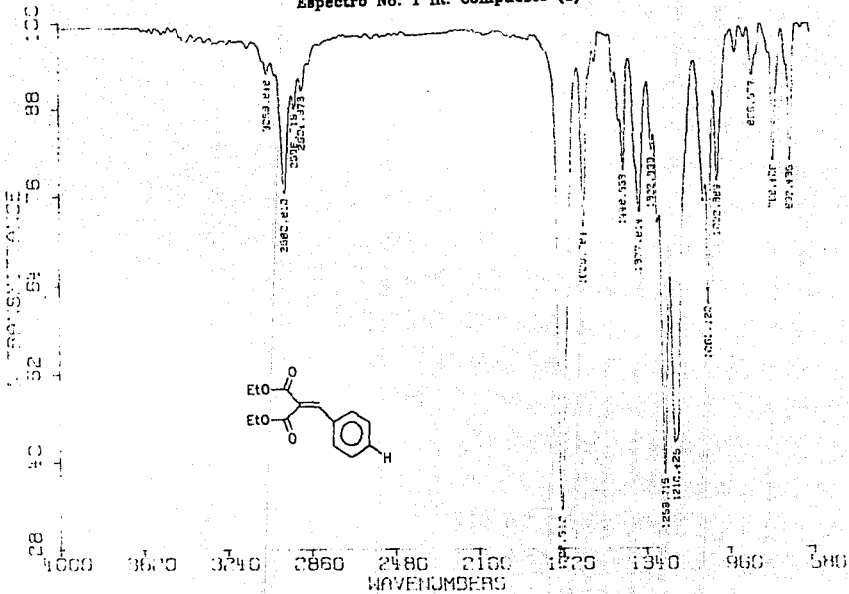
- 82.- Herrera H. H., *Comparación de Fuentes Energéticas en Síntesis Orgánica (Clásico vs Ultrasonido vs Microondas)* Tesis de U. Veracruzana 1990.
- 83.- Geyde R., Smith F., Westaway K., Ali H., *Tetrahedron Lett.*, 27, 279 (1986).
- 84.- Ciguere R. J., Bray T., Duncan S., *Tetrahedron Lett.*, 27, 4945 (1986).
- 85.- Gutierrez E., Loupy A., *Tetrahedron Lett.* 30, 945 (1989).
- 86.- Camarena H. R., *Obtención de Trioxanos a partir de Aldehidos utilizando una Bentonita Mexicana e Irradiación Infrarroja en ausencia de disolventes*, Tesis de Licenciatura U.A.E.M. 1993.
- 87.- Willard H. A., Merrit, Jr. L. L., Dean J. A. *Métodos Instrumentales de Análisis.*, Ed. Grupo Editorial Iberoamerica, México, D.F. 1991, pp. 97, 98, 280 y 284.
- 88.- Landa M., Delgado F., Tamariz J., Zepeda G., Miranda R., García J., *TETRAHEDRON LETT.*, (enviado a publicación)

Esquema 1.- Patrón de Fragmentación.

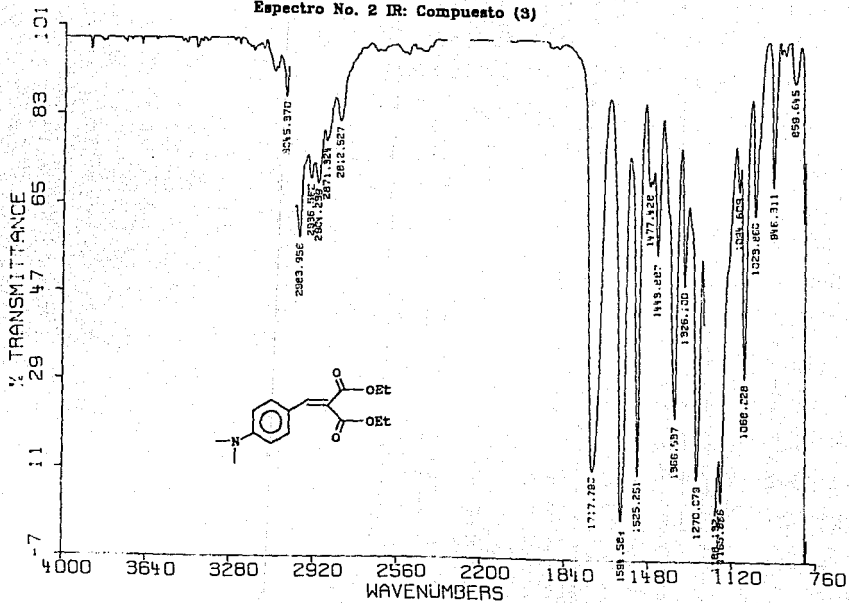


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Espectro No. 1 IR: Compuesto (1)

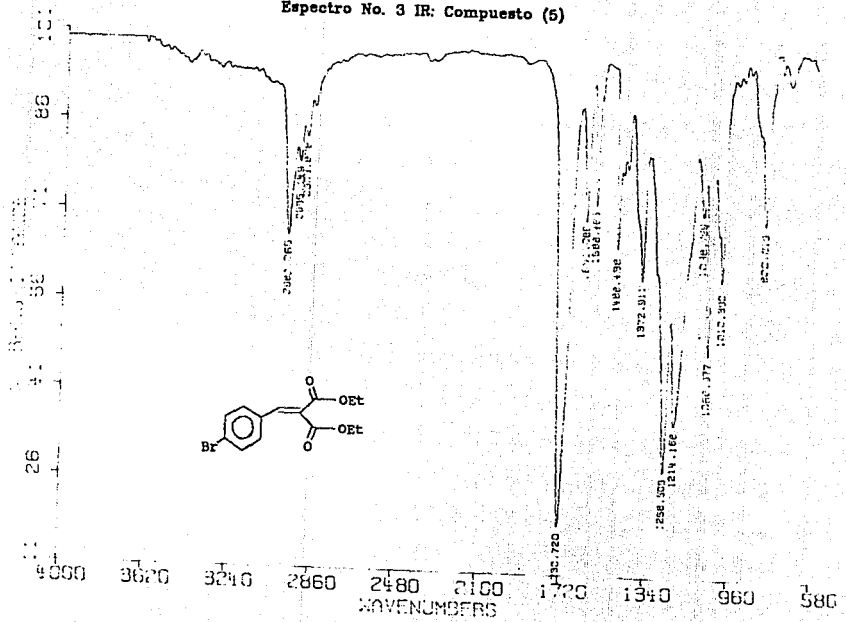


Espectro No. 2 IR: Compuesto (3)

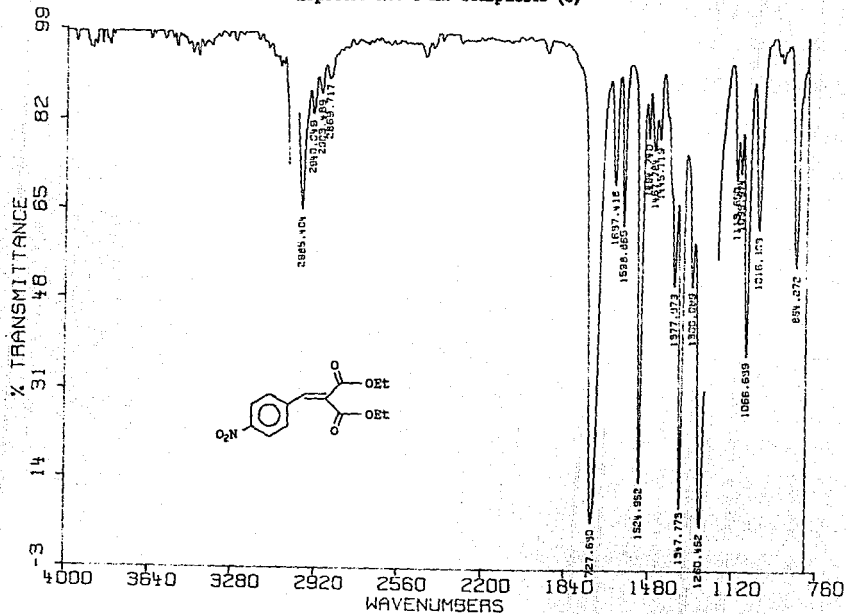


TESIS CON
VALIA TE CROSEN

Espectro No. 3 IR: Compuesto (5)

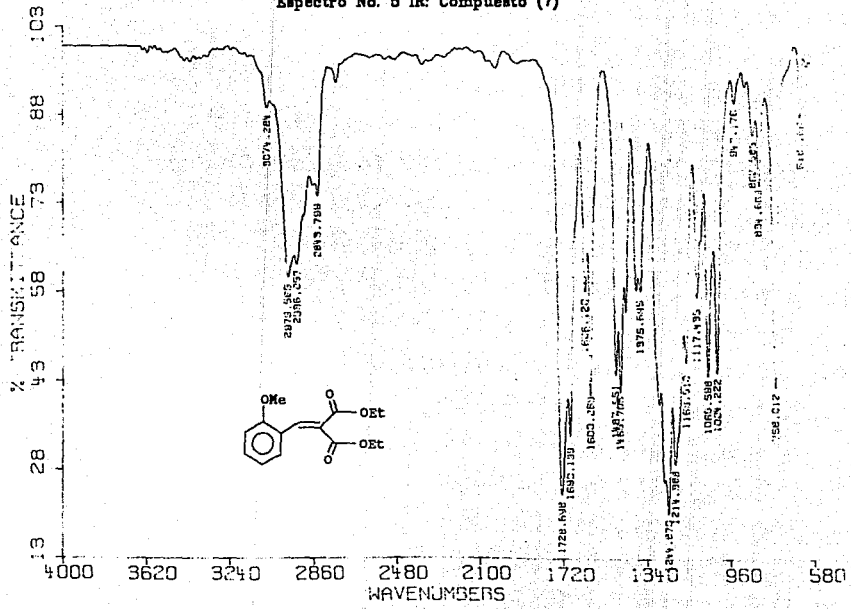


Espectro No. 4 IR: Compuesto (6)



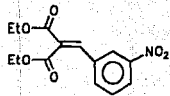
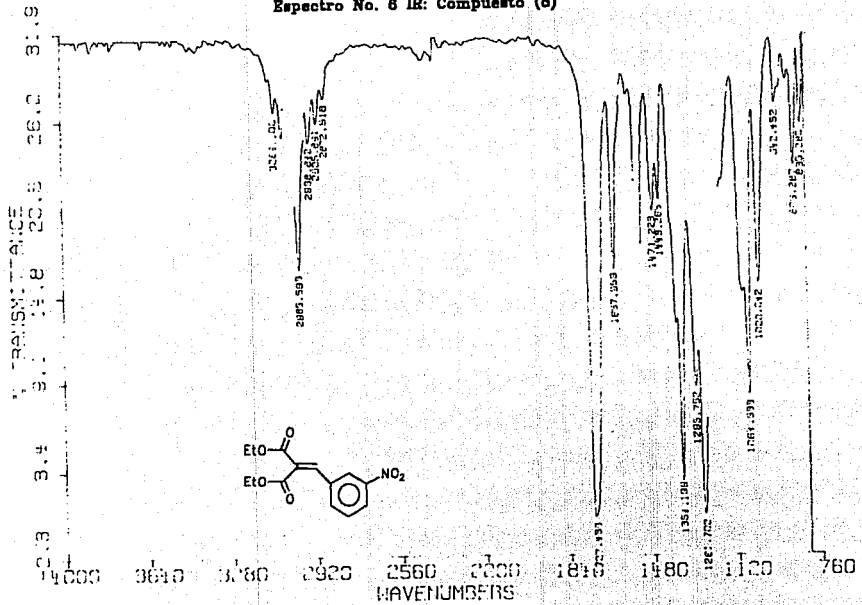
TESIS CON
 AYUDA DE ORGANO

Espectro No. 5 IR: Compuesto (7)

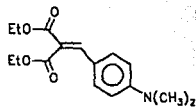
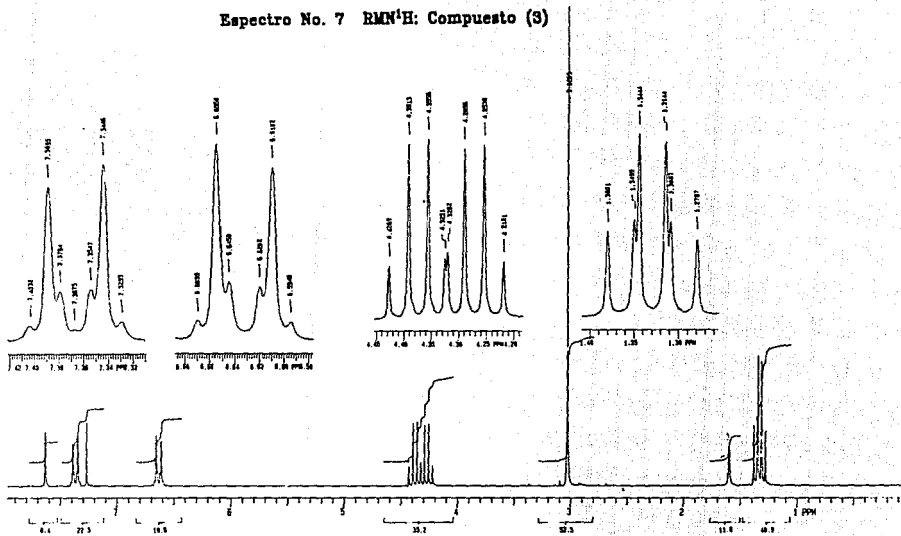


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

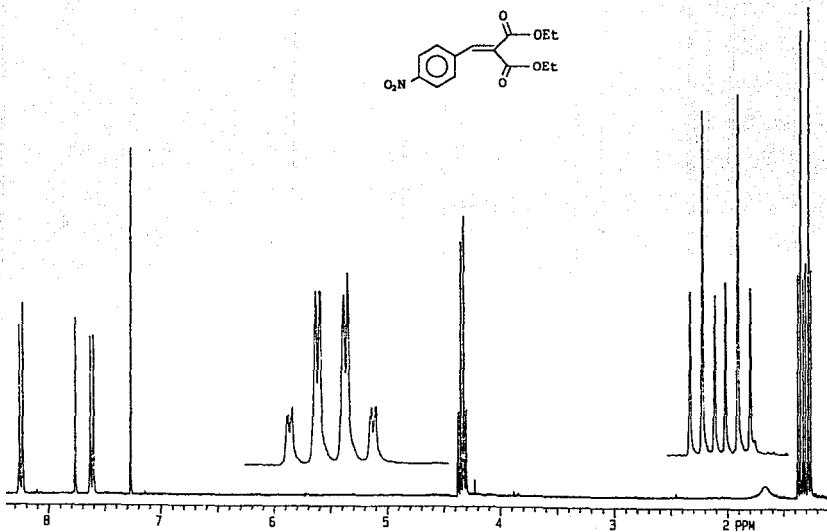
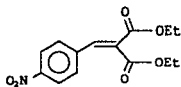
Espectro No. 6 IR: Compuesto (8)



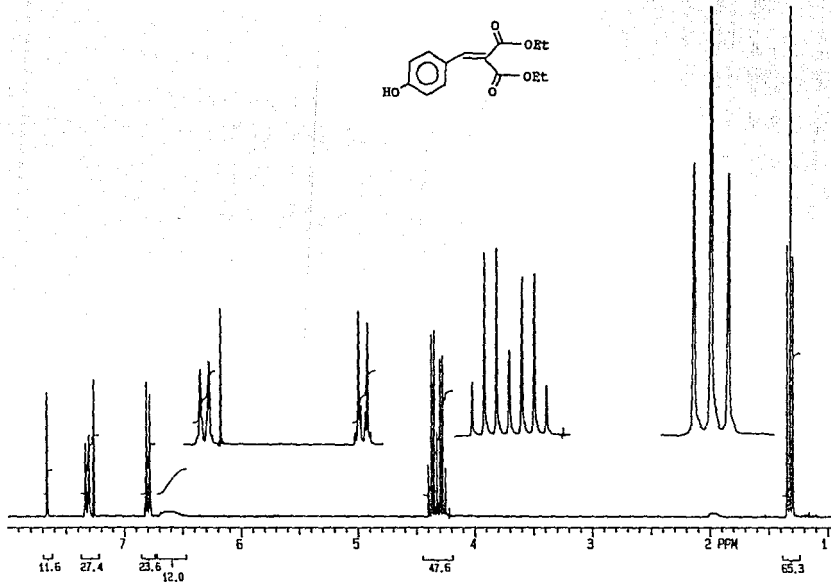
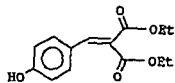
Espectro No. 7 RMN¹H: Compuesto (3)



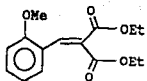
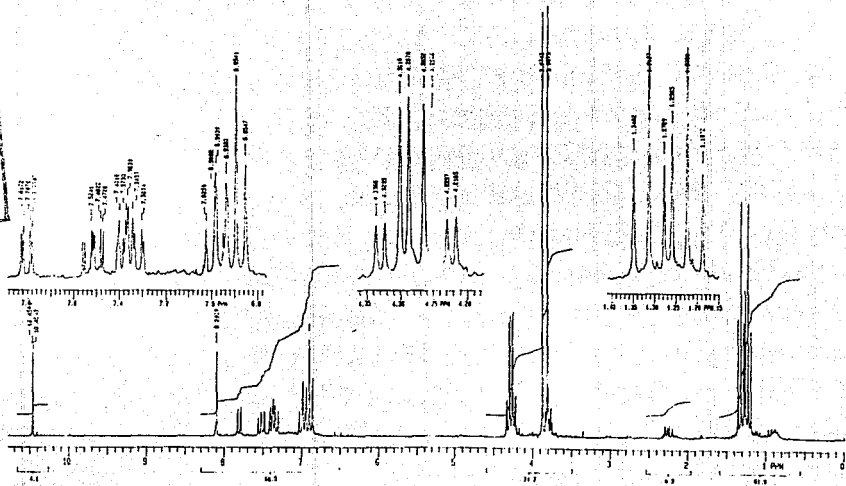
Espectro No. 8 RMN¹H: Compuesto (6)



Espectro No. 9 RMN¹H: Compuesto (2)

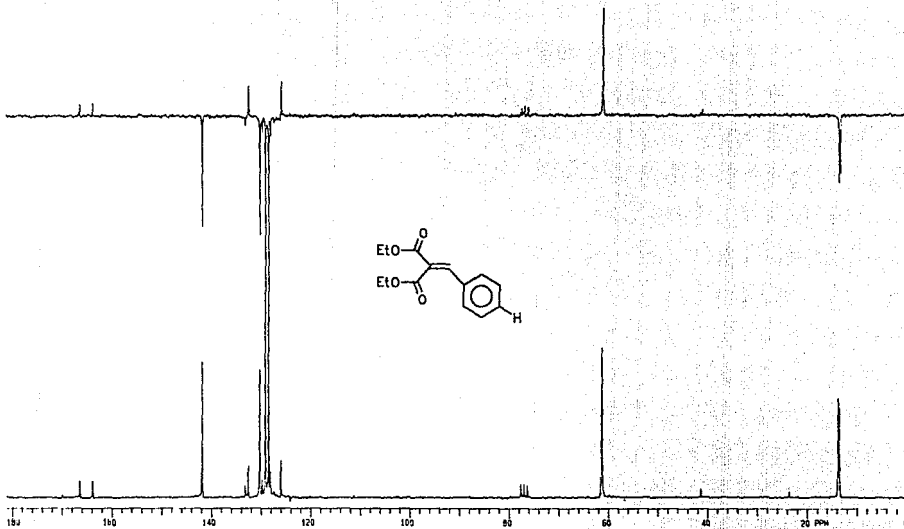


TESIS CON
NOTA
NÚMERO DE FOLIOS



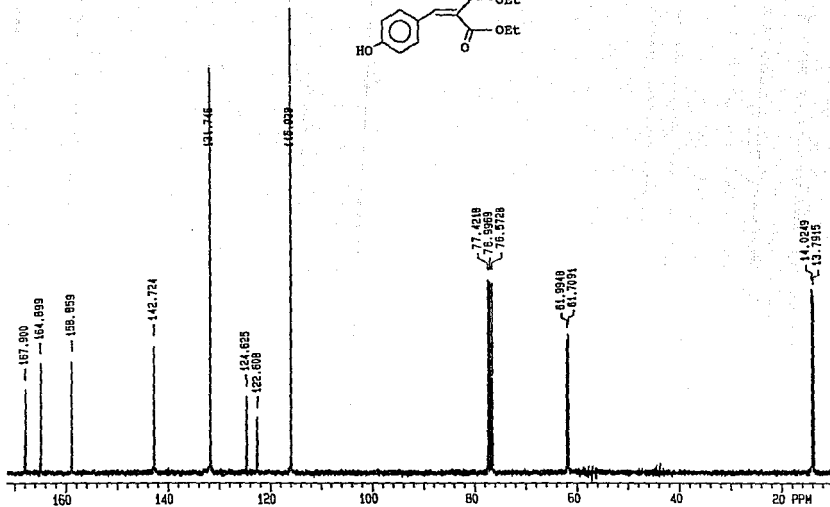
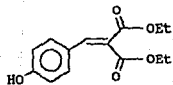
Espectro No. 11 RMN¹H: Compuesto (7)

TEJIS CON
FALTA DE ORIGEN

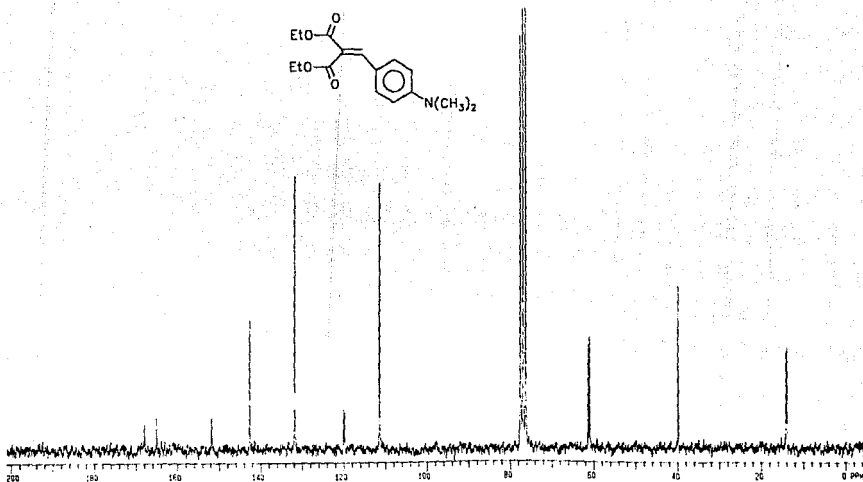
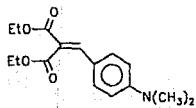


Espectro No. 12 RMN¹³C: Compuesto (1)

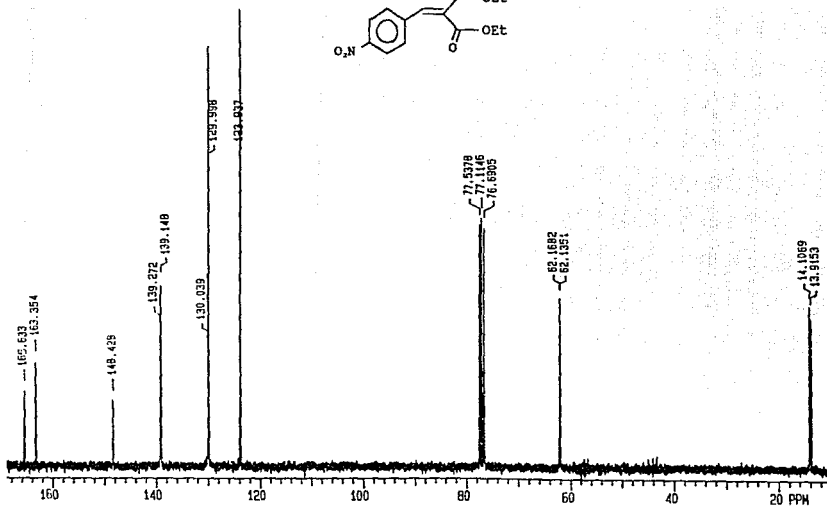
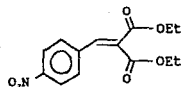
Espectro No. 13 RMN¹³C: Compuesto (2)



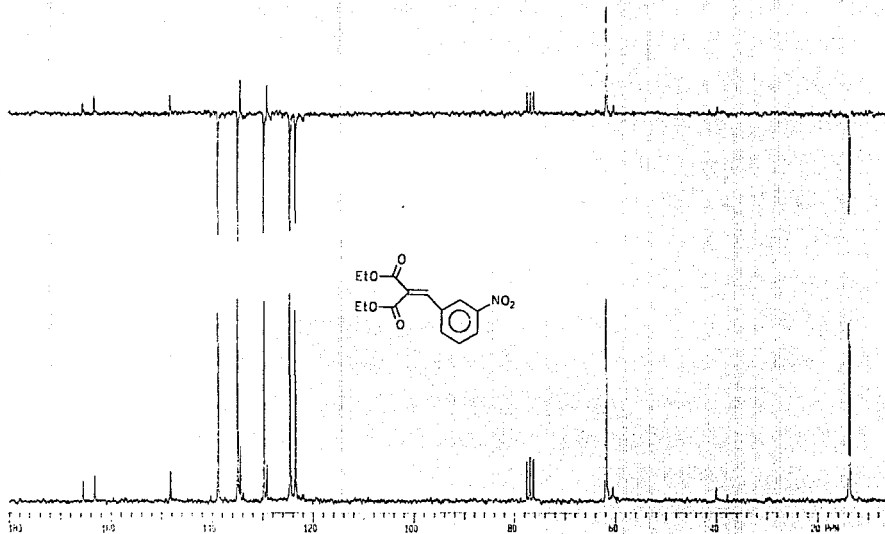
Espectro No. 14 RMN¹³C: Compuesto (9)



Espectro No. 15 RMN¹³C: Compuesto (8)



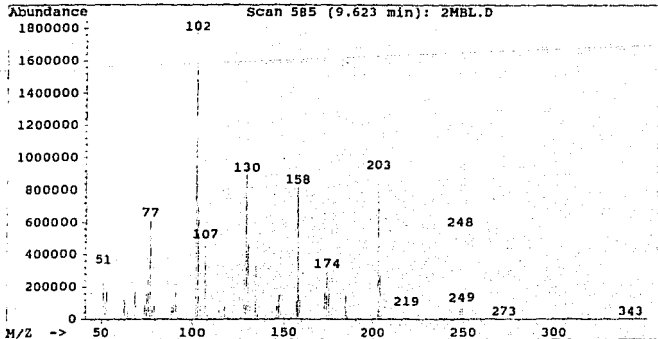
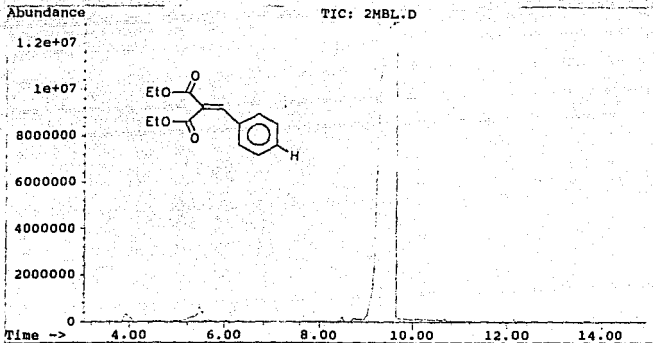
TESIS CON
FALTA DE ORGAN



Espectro No. 16 RMN¹³C: Compuesto (8)

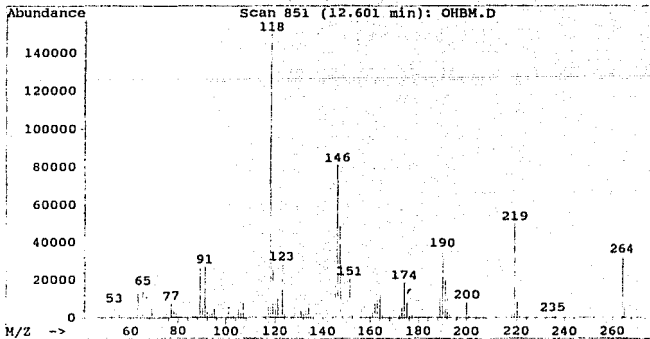
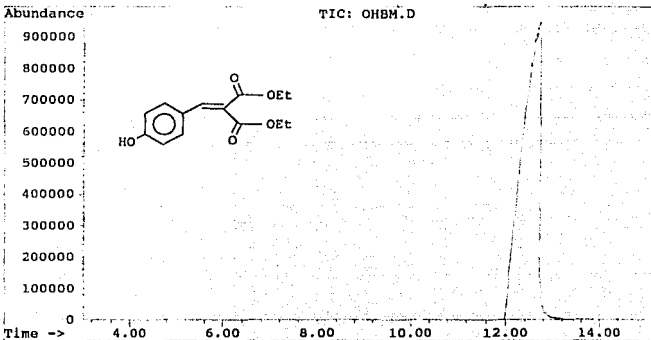
File: C:\CHEMPC\DATA\FDEL\2MBL.D
Operator: FERNANDO LABARRIOS
Date Acquired: 18 May 93 6:00 pm
Method File: DEFAULT.M
Sample Name: FCO DELGADO 2-MBL
Misc Info: FCO DELGADO
ALS vial: 1

Espectro No. 17 EM: Compuesto (1)



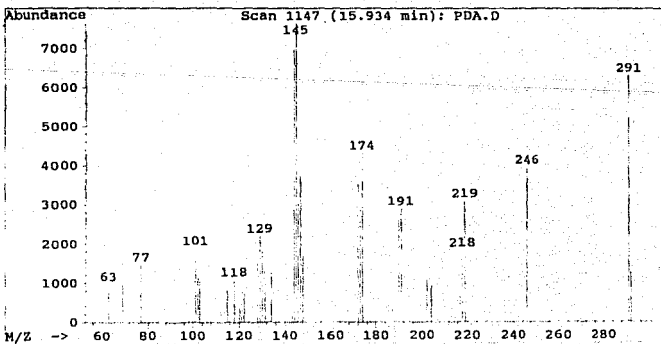
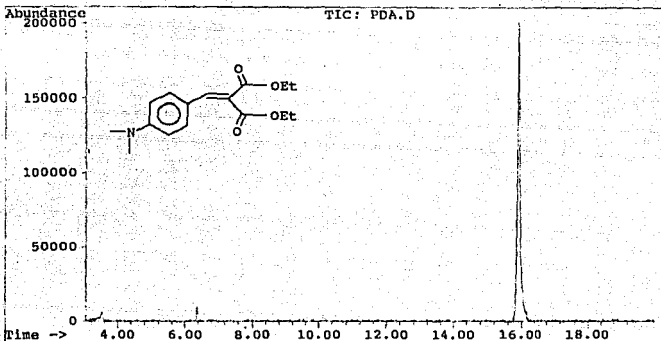
File: C:\CHEMPC\DATA\FDEL\OHBM.D
Operator: FERNANDO LABARRIOS
Date Acquired: 17 Aug 93 8:16 pm
Method File: DEFAULT.M
Sample Name: OHBM
Misc Info: FRANCISCO DELGADO
ALS vial: 1

Espectro No. 18 EM: Compuesto (2)



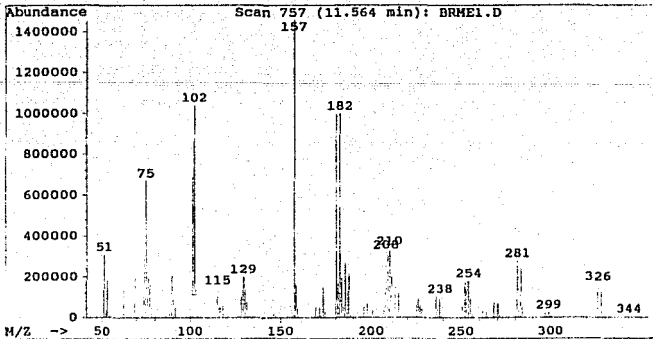
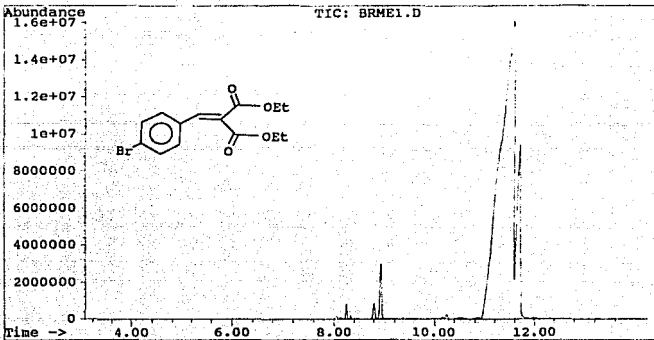
File: C:\CHEMPC\DATA\FDEL\PDA.D
Operator: francisco delgado
Date Acquired: 19 Aug 93 5:12 pm
Method File: DEFAULT.M
Sample Name: p- diaminmalonato de etilo pm 291
Misc Info: francisco delgado
ALS vial: 1

Espectro No. 19 EM: Compuesto (3)



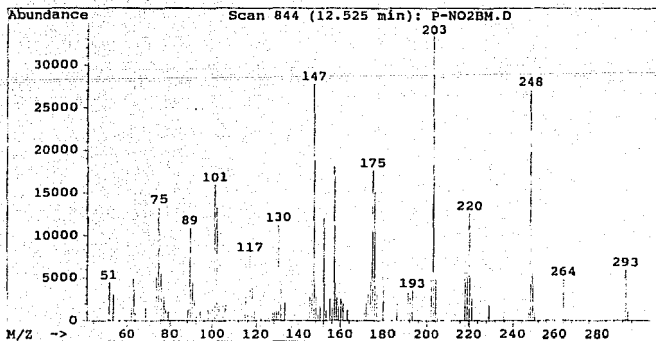
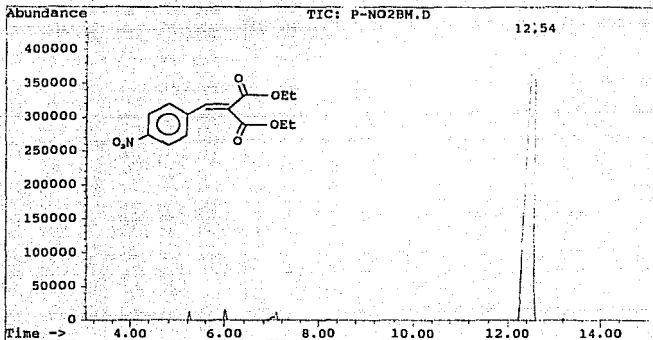
File: C:\CHEMPC\DATA\FDEL\BRME1.D
Operator: francisco delgado
Date Acquired: 19 Aug 93 6:11 pm
Method File: DEFAULT.M
Sample Name: p-Bromo malonato de DE pm 328
Misc Info: francisco delgado
ALS vial: 1

Espectro No. 20 EM: Compuesto (5)



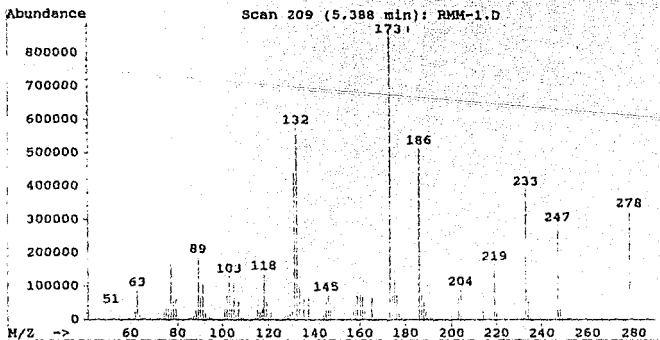
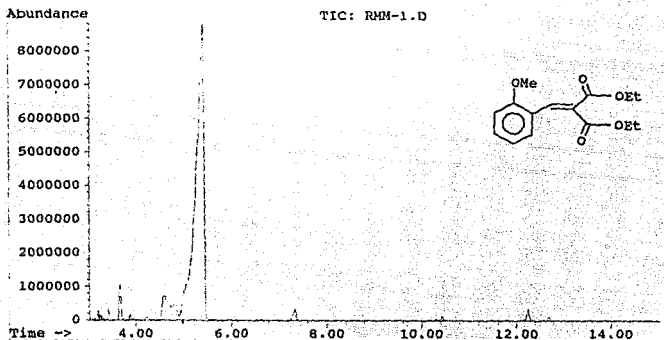
File: C:\CHEMPC\DATA\FDEL\P-NO2BM.D
Operator: FRANCISCO DELGADO
Date Acquired: 9 Jun 93 7:30 pm
Method File: DEFAULT.M
Sample Name: P-NO2BM PM 293
Misc Info: FRANCISCO DELGADO
ALS vial: 1

Espectro No. 21 EM: Compuesto (8)



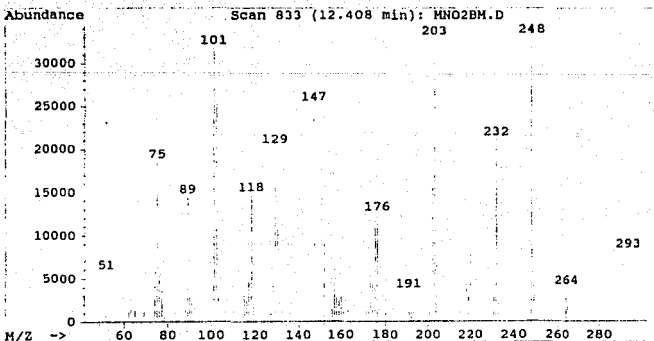
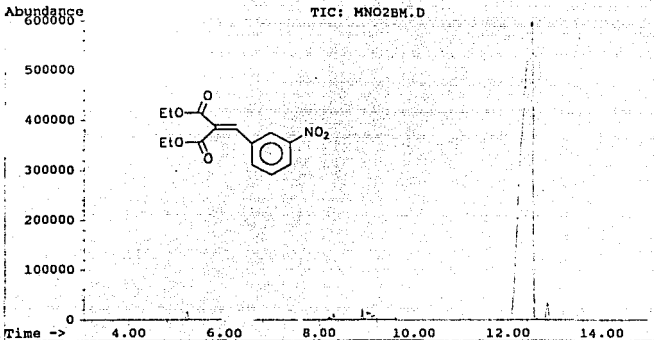
File: C:\CHEMPC\DATA\FDEL\RMM-1.D
Operator: FERNANDO LABARRIOS
Date Acquired: 18 May 93 8:26 pm
Method File: DEFAULT.M
Sample Name: FCO DELGADO RMM-1 PH 278
Misc Info: FCO DELGADO
ALS vial: 1

Espectro No. 22 EM: Compuesto (7)



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

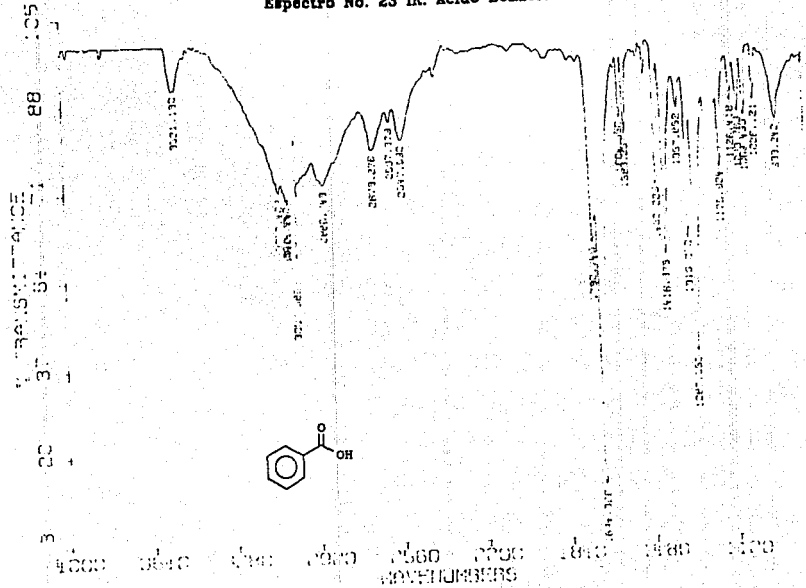
File: C:\CHEMPC\DATA\FDEL\MNO2BM.D
Operator: FRANCISCO DELGADO
Date Acquired: 9 Jun 93 8:11 pm
Method File: DEFAULT.M
Sample Name: MNO2BM PM 293
Misc Info: FRANCISCO DELGADO
ALS vial: 1



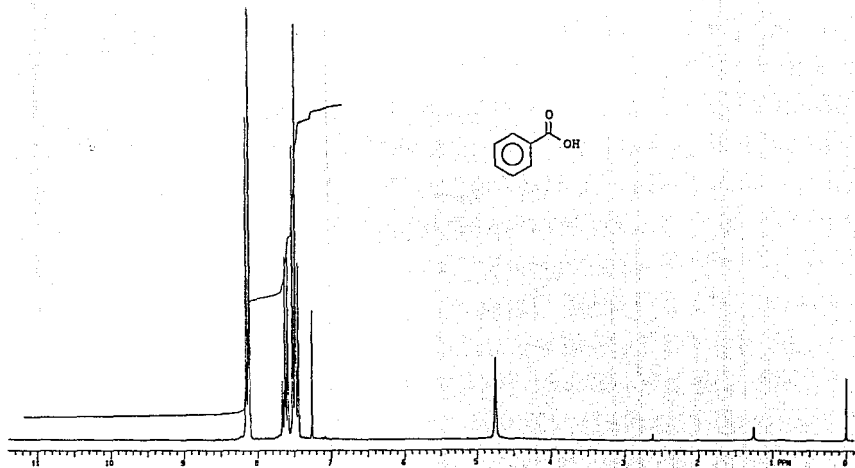
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS COM
PATA DE CA COM

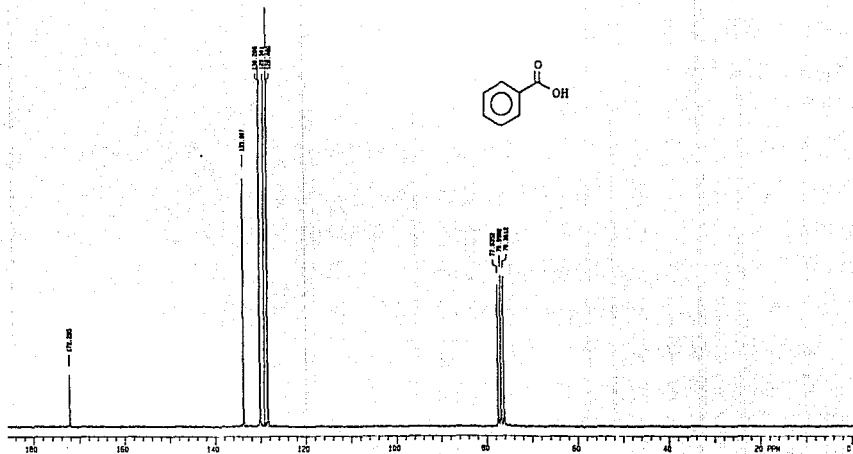
Espectro No. 23 IR: Acido Benzico



Espectro No. 24 RMN¹H: Acido Benzoico



Espectro No. 25 RMN¹³C: Acido Benzoico



File: C:\CHEMPC\DATA\FDEL\2MBL.D
Operator: FERNANDO LABARRIOS
Date Acquired: 18 May 93 6:00 pm
Method File: DEFAULT.M
Sample Name: FCO DELGADO 2-MBL
Misc Info: FCO DELGADO
ALS vial: 1

Espectro No. 26 EM: Acido Benzolico

