

2  
24



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN



U.N.A.M.

"REACCIONES DE CONDENSACION DE KNOEVENAGEL  
ENTRE LA 2-CIANOACETAMIDA Y ALDEHIDOS  
AROMATICOS, CATALIZADAS CON UNA ARCILLA  
BENTONITICA EN AUSENCIA DE DISOLVENTES"

**T E S I S**

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

ALEJANDRA DAZA GONZALEZ

ASESORES: DR. en C. JOSE FRANCISCO DELGADO REYES.

M. en C. RENE MIRANDA RUVALCABA

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1996

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

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

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

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

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

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA: Reacciones de condensación de Knoevenagel entre la 2-cianoacetamida y aldehídos aromáticos, catalizadas con una arcilla bentonítica en ausencia de disolventes".

que presenta la pasante: Alejandra Daza González  
con número de cuenta: 8708499-9 para obtener el TITULO de:  
Química

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

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

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuatitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 8 de Noviembre de 1995

PRESIDENTE	<u>M.enC. René Miranda Ruvalcaba</u>
VOCAL	<u>Q. Jaime Mondragón Aguilar</u> <i>Jaime Mondragón A</i>
SECRETARIO	<u>M.enC. Enrique Angeles Anguiano</u> <i>Enrique A</i>
PRIMER SUPLENTE	<u>M.enC. Guillermo Penieres Carrillo</u> <i>Guillermo C</i>
SEGUNDO SUPLENTE	<u>Q. José Guadalupe García Estrada</u> <i>José G</i>

Cualquier agradecimiento que expresara hacia todos aquellos que han estado a mi lado en el transcurso de los años sería insuficiente. Por lo que me permito mencionar algunos que han contribuido en tal grado, que sus nombres sobresalen en mi vida:

**Eva González López**, mi mamá a quien yo admiro por su ejemplo, su valor, su fuerza y más que nada por todo el amor que siempre me ha dado, por lo que le dedico muy especialmente este trabajo.

**Abraham Daza López**, mi papá que con su cariño y apoyo siempre ha estado presente, dejándome ser su pequeña.

**Adriana Daza González** y **Abraham Daza González** mis hermanos que siempre me motivaron a seguir adelante y de los cuales estoy orgullosa. Así como también del nuevo integrante de la familia **Eduardo Vivaldo Lima**.

Expreso mi mas sincera gratitud a mis directores:

**Dr. en C. José Francisco Delgado Reyes**, por la confianza depositada en mi persona, por su amistad y por mostrarme un camino de aprendizaje.

**c. Dr. en C. René Miranda Ruvalcaba**, por su apoyo y la amistad brindada llena de sabiduría.

Agradezco los consejos y orientación de mis simolades para la culminación del presente trabajo.

**Q. Jaime Mondragón Aguilar**

**M. en C. Enrique Angeles Anguiano**

**M. en C. Guillermo Penieres Carrillo**

**Q. José Guadalupe García Estrada**

A mis amigos con los que he compartido momentos inolvidables:

**Eduardo, Rodrigo, Araceli, Isabel, Ana Lilia, Claudia, Carlos; Lu, Olivia, Judith, Eva, Emma, Lupita, Angélica, Martín, Tere, Gabriel, Julian, Raymundo, Raúl, Elizdad, Esteban, Jorge, Oscar, Eleazar, Jenny, José, Monica, Noé, Roberto, Ale, químicos 18° y al profesor Jesús.**

A quienes no he nombrado, por favor sepan que aunque permanecen anónimos, no lo son para mi y son apreciados más de lo que suponen.

Gracias a la Universidad Nacional Autónoma de México  
Que se queda con la mejor de las épocas, la de estudiante

**El Presente Trabajo se Realizó en el Laboratorio de investigación  
de Química Orgánica de la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas  
(E.N.C.B. - I.P.N.), bajo la Dirección del Dr. en C. José Francisco  
Delgado Reyes y del e Dr. en C. René Miranda Ruvalcaba**

**“Reacciones de Condensación de Knoevenagel entre la 2-Cianoacetamida y Aldehídos Aromáticos, Catalizadas con una Arcilla Bentonítica en Ausencia de Disolventes”**

## ÍNDICE

	Página
I.- Introducción.....	1
II.-Generalidades.....	3
II.1.-Reacciones de Condensación.....	3
1.1.-Condensación Aldólica.....	4
1.2.-Condensación de Claisen.....	6
1.3.-Condensación de Dieckmann.....	6
1.4.- Condensación de Perkin .....	7
1.5.-Condensación de Knoevenagel.....	8
II.2.-Bentonita.....	11
2.1.-Definición.....	12
2.2.-Clasificación de Arcillas.....	12
2.3.-Estructura.....	14
2.4.-Composición Química.....	16
II.3.-Espectro Electromagnético.....	18
3.1.-Rayos X.....	19
3.2.-Ultravioleta.....	19
3.3.-Visible.....	19
3.4.-Microondas.....	20
3.5.-Infrarrojo.....	21
II.4.-Infrarrojo.....	22
4.1.-Naturaleza de las Vibraciones Normales.....	23
4.2.-Fuentes de Radiación Infrarroja.....	25
4.3.-Aplicaciones.....	25
III.-Parte Experimental.....	27
III.1.-Métodos y Aparatos.....	27
III.2.-Activación de la Bentonita.....	28
III.3.-Preparación de las Bencilidencianoacetamidas.....	28



<b>III.4 .-Resultados.....</b>	<b>30</b>
<b>IV .-Discusión de Resultados.....</b>	<b>40</b>
<b>V .-Conclusiones.....</b>	<b>51</b>
<b>VI .-Referencias.....</b>	<b>52</b>
<b>VII .-Apéndice.....</b>	<b>56</b>

## I.- INTRODUCCIÓN

La síntesis orgánica ha sido, desde hace tiempo, una de las áreas de la química de mayor interés debido a la importancia que ésta presenta en diferentes aspectos científicos, sociales, políticos, económicos y de salud, los cuales influyen en el desarrollo del país.

A pesar de los grandes avances en síntesis, gran parte de su tiempo el químico lo sigue invirtiendo en buscar rutas sintéticas cada vez más eficientes, selectivas y rápidas. Algunas de estas rutas sólo varían las condiciones termodinámicas, que por lo general produce efectos colaterales. Una solución al problema se encuentra en la catálisis, copia de un modelo natural similar al de las reacciones enzimáticas, que tan sólo utilizando una pequeña cantidad de catalizador, favorece la selectividad, velocidad y grado de consumo de la reacción.

Un catalizador dentro de un concepto químico incrementa la velocidad de reacción sin aparecer en los coeficientes estequiométricos de la misma. Los catalizadores dependiendo del medio pueden ser homogéneos o heterogéneos. En la catálisis heterogénea se pueden distinguir dos tipos de catalizadores: los másicos, que presentan una actividad química intrínseca (como por ejemplo el catalizador de Adams, la cromita de zinc y las arcillas, entre otros) y los soportados, que se caracterizan por estar constituidos por una fase activa y un soporte, (como por ejemplo Pt/alúmina, Pd/carbón activado, etc.), que se consideran de gran importancia en la industria<sup>1</sup>. Algunos catalizadores másicos suelen ser empleados como soportes, ejerciendo una acción paralela y/o cooperativa con la fase activa, por lo cual se les denomina catalizadores bifuncionales.

Así, recientemente se han empleado una gran variedad de materiales inorgánicos no contaminantes, como soportes o catalizadores en reacciones químicas, tal es el caso de la bentonita conocida comercialmente como "Tonsil Actisil FF", una arcilla de origen nacional con un gran contenido de Montmorillonita, que presenta sitios ácidos de Lewis y Brønsted-

Lowry debido a los aluminosilicatos que componen su estructura. La bentonita muestra grandes perspectivas para llegar a sustituir un gran número de reactivos peligrosos, sofisticados y de alto costo.

Uno de los métodos utilizado para la formación de enlaces carbono-carbono es la condensación de Knoevenagel, que involucra la formación de carbaniones, que son factibles de obtener si se tiene presente el grupo carbonilo y un hidrógeno  $\alpha$  en la molécula. Las reacciones de Knoevenagel se pueden llevar a cabo en presencia tanto de ácidos débiles como de bases.

Entre las fuentes energéticas empleadas en las transformaciones químicas se tienen con un gran auge, en los últimos años, a las radiaciones electromagnéticas destacando las de microondas, ultrasonido, ultravioleta e infrarrojas. De ésta última existen pocos antecedentes sobre su utilización en transformaciones orgánicas.

Por otra parte, en relación a los aspectos biológicos de algunos derivados de las benzilidencianoacetamidas presentan una capacidad *in vitro* para inhibir selectivamente el crecimiento de protooncógenos y oncógenos de la enzima proteica tirosinquinasa (PTQ)<sup>2,3,4</sup>. Así mismo inhibe a la 12 - lipoxigenasa que produce el 12 - HETE, (presente en plaquetas<sup>5</sup>, leucocitos<sup>6</sup> y macrófagos<sup>7</sup>), causante del incremento de la quimiotaxis leucocitaria<sup>8</sup>, la agregación de plaquetas<sup>9</sup>, migración de células del músculo vascular liso<sup>10,11</sup> y el desarrollo de arteroesclerosis<sup>12</sup>.

Finalmente en correlación a todo lo anterior y debido a la inquietud de adentrarse más a este tipo de reacciones y compuestos, el presente trabajo de tesis pretende emplear la bentonita como catalizador en un estudio para la modificación a la reacción de Knoevenagel, en particular al estudiar la reacción entre la 2-cianoacetamida y diferentes benzaldehídos en ausencia de disolvente, dando una aplicación más a la radiación infrarroja como fuente energética en procesos químicos.

## II.- GENERALIDADES

### II.1.- REACCIONES DE CONDENSACIÓN

En síntesis orgánica tienen gran importancia las reacciones que dan lugar a la formación de enlaces carbono-carbono, ya que permiten generar moléculas estructuralmente más complejas. En algunos procesos intervienen carbaniones (carbonos con carga negativa) en donde éste carbono actúa como un carbono nucleofílico que interacciona con un carbono electrofílico, el cual por lo general presenta un buen grupo saliente, que es desplazado a través de un mecanismo de adición-eliminación.

Los carbaniones se pueden obtener de dos maneras generales:

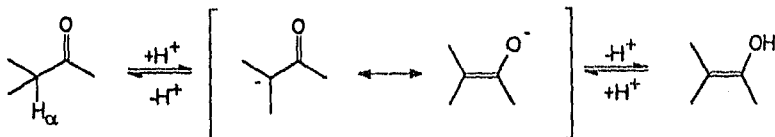
a) Mediante la formación de compuestos organometálicos, que comúnmente se generan por la reacción entre un halogenuro orgánico y un metal (litio, potasio, sodio, zinc, magnesio, plomo, talio, etc); un ejemplo de estos grupos con carácter aniónico son los reactivos de Grignard.

b) Los generados por separación de hidrógenos  $\alpha$  a grupos electroatrayentes, mediante una base o un ácido débil como sucede en las condensaciones aldólicas, Claisen, Knoevenagel y similares.

El primer caso se puede ejemplificar, con los reactivos de Grignard ( $\text{RMgX}$ ), los cuales tienen un enlace covalente carbono-magnesio muy polar, ya que el carbono atrae al magnesio con carga positiva, y el enlace magnesio-halógeno es esencialmente iónico, por lo que no debe sorprender la adición de la parte orgánica con otro carbono perteneciente a un grupo carbonílico.

En el segundo caso, de mayor interés para este trabajo es la formación de carbaniones a expensas de especies carbonílicas, para lo cual es necesario entender la

tautomería ceto-enólica, la que demuestra la acidez de los hidrógenos  $\alpha$  conferida por el grupo carbonilo:



Actualmente, se pueden encontrar un gran número de condensaciones que parecen diferentes, pero que en general se llevan a cabo mediante el ataque de un carbanión a un grupo carbonilo. Cada condensación cuenta con su nombre propio y entre otras se encuentran la Aldólica, de Claisen, de Perkin, de Dieckmann, de Stobbe, de Knoevenagel, etc. En cada caso el carbanión, se genera debido a la acidez que le confiere el grupo carbonilo al hidrógeno  $\alpha$  de una cetona o un aldehído, que ataca al carbono de otra molécula de aldehído o cetona, por lo cual se puede decir que estas reacciones guardan gran relación y semejanza<sup>13</sup>.

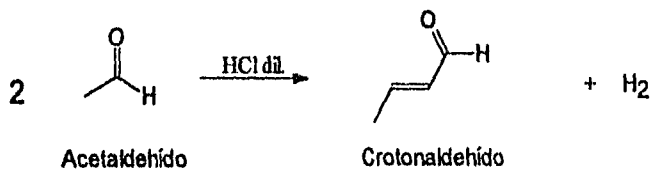
### 1.1.- CONDENSACIÓN ALDÓLICA\*

a) Simple:

Se da, de la combinación de dos moléculas de un aldehído, catalizada con una base o un ácido débil generándose un "aldol" (nombre genérico para los  $\beta$ -hidroxialdehídos y  $\beta$ -hidroxicetonas), el cual se deshidrata generalmente, obteniéndose en el producto principal un doble enlace carbono-carbono entre las posiciones  $\alpha$  y  $\beta$  al carbonilo<sup>13</sup>. (Debe notarse que el aldehído inicial debe tener un hidrógeno  $\alpha$ ).

\* Al hablar de una reacción de condensación aldólica en un sentido estricto es la que se lleva a cabo entre aldehídos y una reacción de condensación cetónica es entre cetonas; aunque en algunos textos las dos se consideran como condensaciones aldólicas.

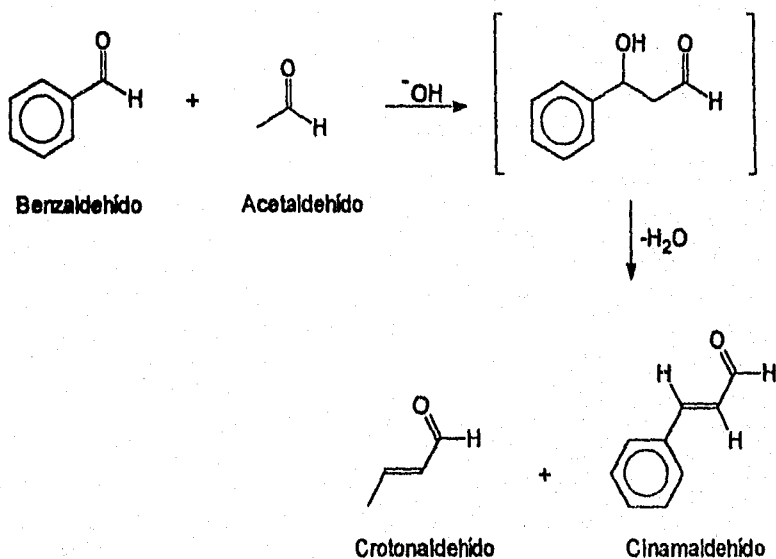
Ejemplo:



b) Cruzada:

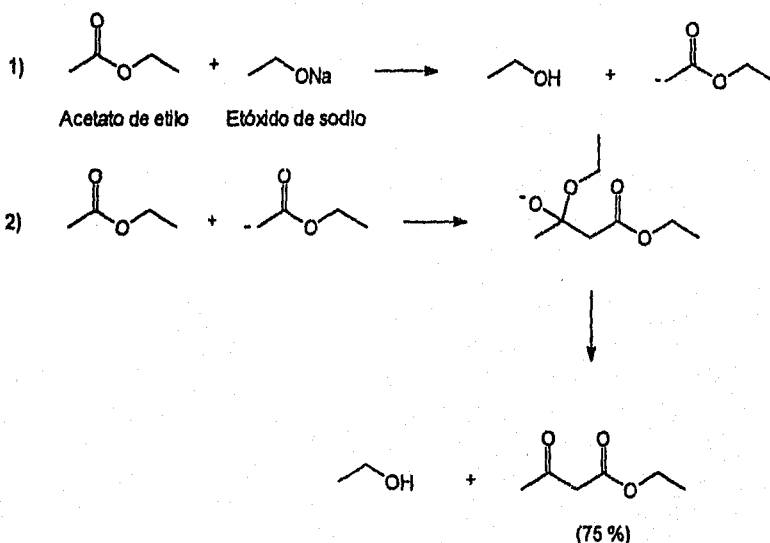
Esta clase de condensación procede igual a la aldólica, la única diferencia es que la combinación que se lleva a cabo es entre dos compuestos carbonílicos diferentes. Cabe destacar que dependiendo de la estructura de los sustratos es posible obtener un solo producto, como por ejemplo, cuando uno de los reaccionantes no contiene hidrógenos  $\alpha$  este es incapaz de autocondensarse evitando reacciones laterales, y si el otro es un aldehído con hidrógenos  $\alpha$ , se obtienen dos productos de acuerdo al siguiente esquema:

Ejemplo:



## 1.2.- CONDENSACIÓN DE CLAISEN

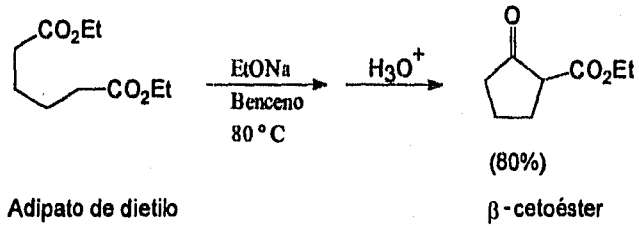
La condensación de Claisen, se lleva a cabo mediante carbaniones formados a partir de ésteres y que al igual que las anteriores condensaciones atacan al carbono de otro compuesto carbonílico, dando a diferencia de las reacciones anteriores como producto final una molécula dicarbonílica<sup>14</sup>. La condensación simple es entre un mismo reactivo y la cruzada es entre dos reactivos dicarbonílicos diferentes. Las etapas que sigue la reacción se ilustran en el ejemplo siguiente:



## 1.3.- CONDENSACIÓN DE DIECKMANN

Es una reacción de ciclización comúnmente entre ésteres dicarboxílicos dentro de la misma molécula, es decir, una reacción intramolecular catalizada por una base y que generalmente produce ciclos de seis o cinco miembros<sup>15</sup>.

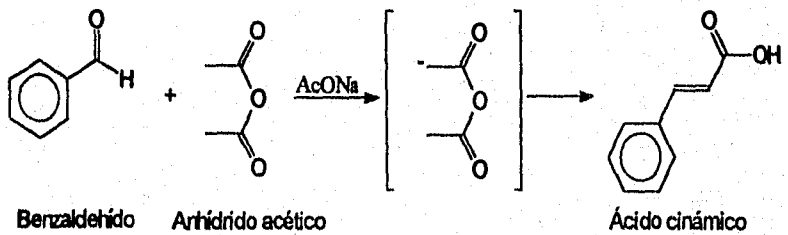
Ejemplo:



#### 1.4.- CONDENSACIÓN DE PERKIN

La reacción de Perkin depende de la ausencia de hidrógenos  $\alpha$  en los aldehídos y el uso de un anhídrido y la sal correspondiente. En la reacción el ión de la sal actúa como base generadora del anión enolato del anhídrido que da pie al carbanión que ataca al carbono de un carbonilo de otra molécula<sup>16</sup>.

Ejemplo:





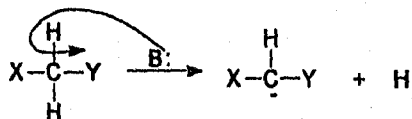
## 1.5.- CONDENSACIÓN DE KNOEVENAGEL

La condensación aldólica y la de Knoevenagel están íntimamente relacionadas, su diferencia radica en que la reacción de Knoevenagel es entre un aldehído que no tiene hidrógeno  $\alpha$  con un compuesto que tiene metilenos activos ( $\alpha$ -dos grupos electroattractores); para tal efecto se emplea tradicionalmente amoníaco o una amina terciaria como catalizador<sup>17</sup>. Es conveniente mencionar que éstas reacciones se pueden llevar a cabo tanto en medio básico como en medio ácido<sup>18</sup>.

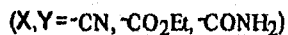
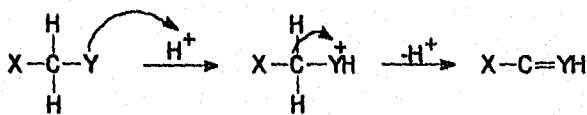
El mecanismo propuesto de la reacción de Knoevenagel se lleva a cabo principalmente en tres pasos<sup>19,20</sup>:

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

En medio básico:

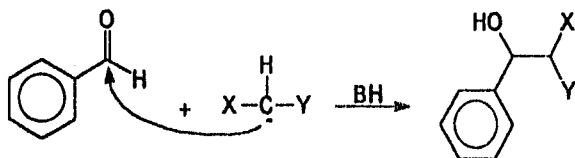


En medio ácido:

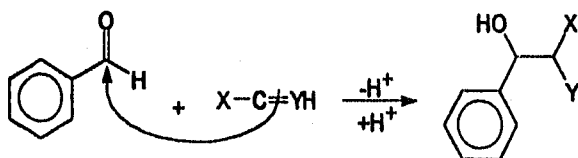


2).- Ataque del nucleófilo al carbono deficiente en electrones del grupo carbonilo del aldehído aromático, formando el compuesto  $\beta$ -hidroxicarbonilo.

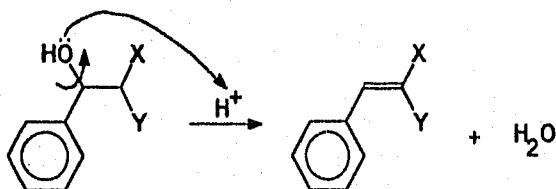
En medio básico:



En medio ácido :



3).- Formación del doble enlace por eliminación de agua, generando el producto carbonílico  $\alpha,\beta$ -insaturado.



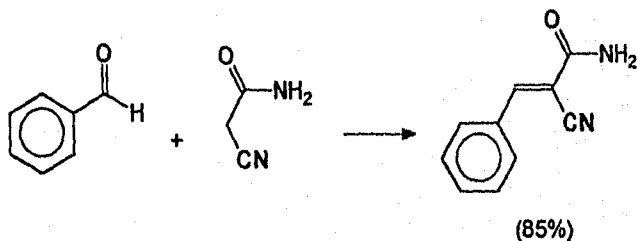
La reacción de Knoevenagel la han utilizado para la obtención de las bencilidencianoacetamidas tal es el caso de Zabicky<sup>19</sup>, que hizo reaccionar diferentes aldehídos con la 2-cianoacetamida en un reflujo en etanol al 95% junto con una disolución de hidróxido de potasio al 10%, obteniendo los rendimientos indicados en la tabla 1:

**TABLA 1.-** Obtención de bencilidencianoacetamidas por el método de Zabicky

Compuesto*	Sustituyente del Ar.	Rendimiento (%)	Tiempo (hr.)
5	<i>p</i> -N(Me) <sub>2</sub>	71	4.0
10	<i>p</i> -Br	60	3.4
3	<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	10	2.8
2	<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	49	2.0

\*El número asignado a los compuestos de la tabla anterior, está relacionado con los productos obtenidos en el presente trabajo de tesis.

A su vez, Foucaud<sup>21</sup> en 1982, preparó la bencilidencianoacetamida utilizando óxido de aluminio como catalizador, disolviendo los reactivos en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> o C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, a temperatura ambiente o entre 50-100 ° C durante 3-5 min.

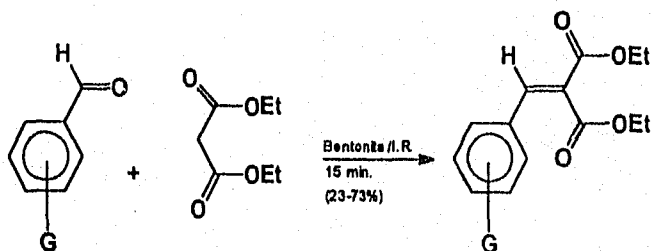


También Saul Patai<sup>22</sup>, reporta el estudio cinético de las reacciones de condensación entre cianoacetamidas y aldehídos aromáticos en etanol al 95% y una solución de hidróxido de sodio, manteniendo la mezcla en reflujo durante 3 horas. Los rendimientos obtenido de los compuestos varían desde el 75 al 85%.

## II.2.- BENTONITA

Los minerales se presentan como compuestos naturales en la tierra, los más conocidos gracias a su utilidad son los metales, sin embargo, los no metales, no menos importantes, sólo se han utilizado en cerámica e ingeniería. Las arcillas pertenecientes al grupo de los minerales no metálicos son un ejemplo que hasta fechas recientes se han tratado de explotar mejor. En los Estados Unidos, Asch y Bayers<sup>23</sup> consideraron que los componentes esenciales de las arcillas son los aluminosilicatos ácidos o sus sales correspondientes con composición definida, confirmándose posteriormente mediante un análisis más detallado que efectivamente los compuestos esenciales de las arcillas son sílica, alúmina y agua frecuentemente con cantidades apreciables de metales, alcalinos y alcalinotérreos. No conformes con lo anterior, sugirieron el nombre de algunas arcillas minerales. Way<sup>24</sup> y sus sucesores completaron el estudio demostrando que dichos materiales sólidos tienen la capacidad de intercambio catiónico.

De la gran variedad de arcillas, la Bentonita ha tomado un lugar en la química orgánica utilizándola como fase estacionaria en columnas cromatográficas y principalmente como soporte<sup>25-36</sup> o catalizador<sup>37-40</sup> en reacciones químicas, como por ejemplo en la preparación de bencilidenmalonatos, obtenidos de la condensación entre el éster malónico y aldehídos aromáticos<sup>41</sup> siendo ésta la modificación más reciente a la reacción de Knoevenagel.



## 2.1 .- DEFINICIÓN

El nombre de montmorillonita es dado por Damour y Saletad<sup>42</sup> en 1847 a un mineral de Montmorillon, Francia. La Bentonita según Wright<sup>43</sup> es una arcilla que esta compuesta con más del 50% de Montmorillonita  $Al_4[(OH)_{12}/Si_8O_{16}] \cdot nH_2O$  (hidroxialuminosilicatos). Su formación se deriva de la descomposición de cenizas volcánicas o tufa y también por la acción hidrotermal en depósitos como sedimentos. Se pueden encontrar en una gran variedad de colores que varían desde el blanco o grisáceo a rojo. La Bentonita, en México, era conocida comercialmente como "Tonsil Optimum Extra" y actualmente se maneja con el nombre de "Actisil FF" entre otras marcas. En 1932, Kerr<sup>44</sup> muestra que la smectita es miembro del grupo de la montmorillonita, y Ross<sup>45</sup> en 1945 también mostró que la saponita pertenece a la montmorillonita, lo único que varía es la proporción de sílica y el reemplazamiento de aluminio por hierro y magnesio.

## 2.2 .- CLASIFICACIÓN DE ARCILLAS

A través de una variedad de estudios la sociedad mineralógica de la Gran Bretaña propuso que las arcillas minerales pueden clasificarse de acuerdo a la forma que presentan<sup>46</sup>:

### I) Amorfas: Grupo Alófanas

### II) Cristalinas:

A).- Tipo dos arcillas (estructuras laminares compuestas por unidades de sílica tetraédrica y alumina octaédrica)

#### I. Grupo Equidimensional de la Caolinita.

Caolinita, Nacritra, etc.

## 2. Grupo Elongante Hallostita.

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

### 1. Expansión de redes cristalinas

a) Grupo Equidimensional de la Montmorillonita, Sauconita, Vermiculita, etc.

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

### 2. Grupo de no expansión de celosías: Illita.

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

D).- Tipo cadena-estructura (cadenas de silicato tetraédricas con grupos octaédricos de oxígeno e hidroxilos coteniendo átomos de aluminio y magnesio): Atapulgita, Sepiolita.

Otro tipo de clasificación de las arcillas, de acuerdo a su estructura de capas laminares (filosilicatos) las divide en tres familias, de las cuales las más importantes son: a) trifórmicas 2:1 y b) difórmicas 1:1. Subdivididas en dioctaédricas y trioctaédricas, lo cual caracteriza a éste tipo de minerales<sup>47</sup>, tabla 2.

**TABLA 2 .-** Clasificación de arcillas de acuerdo a su estructura

Tipo	Grupo	Subgrupo	Especie
2:1	Pirofillitas	Pirofillitas	Pirofillitas
	Tales	Tales	Tales
	Smectita	Diocáédrica Smectita	Montmorillonita, Beidelita,
	Montmorillonita	Montmorillonita	Nontronita
	Saponita	Triocáédrica Smectita	Saponitas, Hectoritas, Sauconita
		Saponitas	
Vermiculita	Diocáédrica Vermiculita	Diocáédrica Vermiculita	
	Triocáédrica Vermiculita	Triocáédrica Vermiculita	
Mica	Diocáédrica Micas	Muscovita, Paragonita	
	Triocáédrica Micas	Biopita	
2:1:1	Clorita	Triocáédrica Clorita	Pennina, Elinocloro, Proclorita
1:1	Caolinita	Caolinitas	Caolinita, Hallostita
	Serpentina	Serpentinas	Chisotila, Lizardita, Antigorita

**2.3 .- ESTRUCTURA**

Las montmorillonitas principales componentes de las bentonitas estructuralmente están formada por capas laminares conocidas como filosilicatos de tipo 2:1, es decir, la componen tres estructuras fundamentales alternadas: una tetraédrica, otra octaédrica y nuevamente una tetraédrica; los esquemas siguientes sugeridos por Edelman y Favejee<sup>48</sup> muestran la estructura correspondiente.

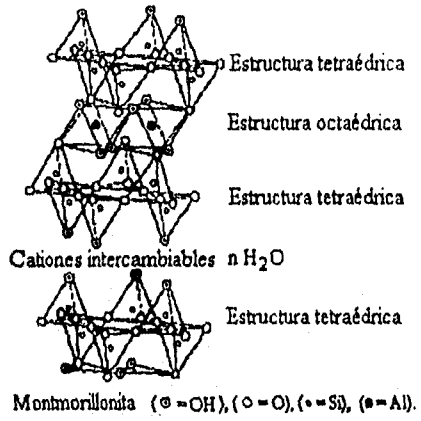
**TABLA 2 .-** Clasificación de arcillas de acuerdo a su estructura

Tipo	Grupo	Subgrupo	Especie
2:1	Pirofillitas	Pirofillitas	Pirofillitas
	Tales	Tales	Tales
	Smectita	Dioctaédrica Smectita	Montmorillonita, Beidelita,
	Montmorillonita	Montmorillonita	Noutronita
	Saponita	Trioctaédrica Smectita	Saponitas, Hectoritas, Sauconita
		Saponitas	
	Vermiculita	Dioctaédrica Vermiculita	Dioctaédrica Vermiculita
	Trioctaédrica Vermiculita	Trioctaédrica Vermiculita	
Mica		Dioctaédrica Micas	Museovita, Paragonita
		Trioctaédrica Micas	Biopita
2:1:1	Clorita	Trioctaédrica Clorita	Pennina, Elinocloro, Proclorita
1:1	Caolinita	Caolinitas	Caolinita, Hallostita
	Serpentina	Serpentinas	Chisotila, Lizardita, Antigorita

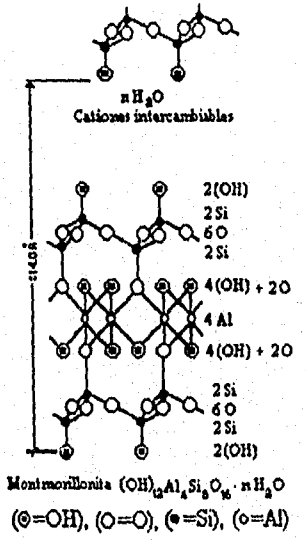
### 2.3.- ESTRUCTURA

Las montmorillonitas principales componentes de las bentonitas estructuralmente están formada por capas laminares conocidas como filosilicatos de tipo 2:1, es decir, la componen tres estructuras fundamentales alternadas: una tetraédrica, otra octaédrica y nuevamente una tetraédrica; los esquemas siguientes sugeridos por Edelman y Favejee<sup>48</sup> muestran la estructura correspondiente.

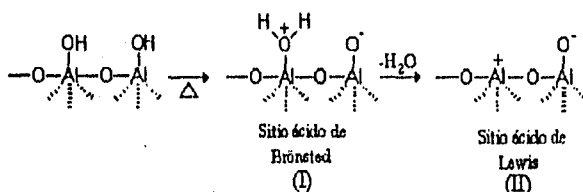




Si se desglosan las capas laminares se observa que la estructura tetraédrica la conforman 2 grupos hidroxilos, 6 oxígenos y 2 átomos centrales de silicio; así mismo la capa octaédrica está formada por 4 grupos hidroxilo, 2 oxígenos, 4 átomos de aluminio centrales, 4 hidroxilos y 2 oxígenos. El espacio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



Una montmorillonita, debido al tratamiento que recibe en la industria y a su estructura presenta sitios ácidos de Lewis y de Brønsted-Lowry, formados por la interacción de dos grupos hidroxilo (unidos directamente cada uno a un átomo de aluminio diferente) de los cuales el protón de uno de los grupos hidroxilos interacciona con el oxígeno del otro hidroxilo para formar el sitio ácido de Brønsted (I) y posteriormente el desprendimiento de agua da un sitio activo de Lewis (II), quedando siempre un balance de carga. Este proceso se conoce como activación, postulada por Thomas en el año de 1950<sup>48</sup>



## 2.4.- COMPOSICIÓN QUÍMICA

La composición química de los minerales en general suele comunmente determinarse por fluorescencia de Rayos X; así en la tabla 3 se muestra la composición de ocho diferentes\* bentonitas originarias del mismo número de yacimientos<sup>48</sup>.

**TABLA 3** .- Datos de análisis por fluorescencia de Rayos X de varias bentonitas.

	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub>	52,09	50,3	50,2	51,14	55,44	57,55	49,91	45,12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,98	15,96	16,19	19,76	20,14	19,93	17,2	28,24
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06	0,86	4,13	0,83	3,67	6,35	2,17	4,12
FeO					0,3	0,95	0,26	
MgO	3,8	6,53	4,12	3,22	2,49	3,92	3,45	2,32
CaO	3,28	1,24	2,18	1,62	0,5	1,94	2,31	0,88
K <sub>2</sub> O		0,45	0,16	0,11	0,6	0,59	0,28	
Na <sub>2</sub> O		1,19	0,17	0,04	2,75	0,33	0,14	
TiO <sub>2</sub>			0,2		0,1	0,32	0,24	
H <sub>2</sub> O'	14,75	23,61	15,58	14,81	14,7		15,77	18,72
H <sub>2</sub> O''	7,46	23,61	7,57	7,99	14,7	8,53	7,7	18,72
Total	100,42	100,14	100,5	99,52	100,69	100,41	99,43	99,4

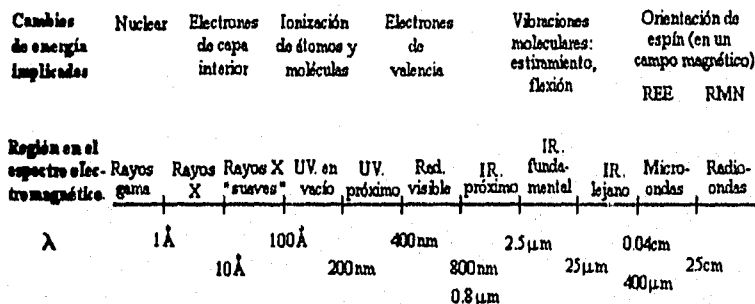
\*1)Tatatilla, México; 2) Otay, California; 3) Polkille, Mississippi; 4) Montmorillon, Francia; 5) Upton, Wyoming; 6) Pontotoe, Mississippi; 7) Chambers, Arizona; 8) Nashuille, Arkansas

En México, existen yacimientos localizados en zonas áridas de los estados de Tlaxcala, Puebla, Durango y Zacatecas; cabe mencionar que la exportación en particular de las arcillas en México es muy baja<sup>49</sup>.

## II.3.- ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO

El hombre se encuentra familiarizado con varios tipos de radiación electromagnética tales como la luz visible, ultravioleta, infrarrojo, microondas, rayos X, ondas de radio y radar, entre otras radiaciones que forman parte del espectro electromagnético (**esquema 1**).

Las radiaciones electromagnéticas son ondas que se transmiten a través del espacio y que suelen describirse por su frecuencia ( $\nu$ ) o longitud de onda ( $\lambda$ ), obteniéndose del producto de ellas la velocidad de la luz ( $c$ ). La radiación electromagnética se compone de paquetes de energía ( $E$ ) llamados cuantos, dicha energía se obtiene de la relación de la constante de Planck ( $h = 6.63 \times 10^{-27}$  erg. x seg. / molécula) y la frecuencia, es decir,  $E = h\nu = hc/\lambda$ . De lo anterior se deduce que la energía es directamente proporcional a la frecuencia e indirectamente proporcional a la longitud de onda.



**Esquema 1** .- Regiones del Espectro Electromagnético.

Debido a las diferentes aplicaciones y a que las ondas electromagnéticas cubren un intervalo enorme de longitud de onda y frecuencia, se acostumbra una división en grupos

que cambia ligeramente de texto a texto. A continuación se mencionarán algunos de los grupos mas usuales:

### 3.1.- RAYOS X

Fueron descubiertos por Wilhem Conrad<sup>50</sup> en 1895. Los rayos X provienen de los electrones más cercanos a los núcleos atómicos. Se emplean en exámenes médicos y terapias, científicamente se ha utilizado para el análisis de la estructura de los materiales sólidos, obtener distancias interatómicas, estructura de los cristales e interacción de radiación y materia incluyendo células vivas. La exposición prolongada puede destruir completamente tejidos e incluso provocar lesiones genéticas de consecuencias irreversibles. El intervalo contemplado es de  $\lambda \approx 10^{-9}$ - $6 \times 10^{-12}$  m. y  $\nu = 3 \times 10^{17}$ - $5 \times 10^{19}$  Hz.

### 3.2.- ULTRAVIOLETA

La radiación ultravioleta del sol alcanza la superficie terrestre a pesar de que gran parte es absorbida en las capas más altas de la atmósfera produciendo iones (por eso el nombre de ionósfera). Las descargas eléctricas producidas sobre átomos o moléculas son una fuente de esta radiación. Se utiliza como germicida, fuente de vitaminas y en la elucidación de estructura atómica, fotoelectricidad, descargas de los gases y fluorescencia. Para el hombre es peligrosa por ser responsable de quemaduras y cáncer en la piel. Los intervalos que contempla son de  $\lambda = 3.8 \times 10^{-7}$ - $10^{-9}$  m. y  $\nu = 4 \times 10^{14}$ - $3 \times 10^{17}$  Hz.

### 3.3.- VISIBLE

La radiación más común ya que puede ser detectada por la retina humana como color, el cual varía de acuerdo con la longitud de onda (la óptica se encarga de una gran parte del estudio de la luz visible) **Tabla 4**. Su utilidad no es necesario mencionarla por su obviedad, sin embargo, científicamente se ha venido aplicando en diferentes análisis químicos. La radiación visible se encuentra en los siguientes intervalos de  $\lambda = 7.8 \times 10^{-7}$ - $3.8 \times 10^{-7}$  m. y  $\nu = 4 \times 10^{14}$ - $8 \times 10^{14}$  Hz.

**TABLA 4 .-Relación entre la longitud de onda la luz absorbida y el color observado**

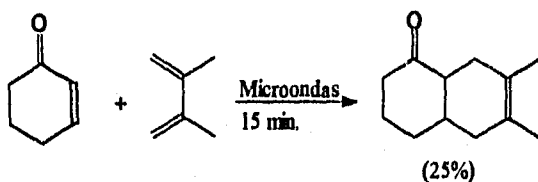
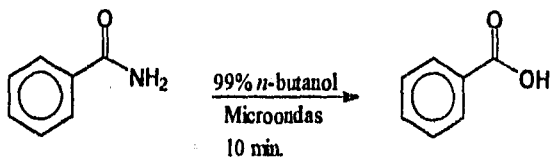
Luz adsorbida		Color observado
Longitud de onda (nm)	Color correspondiente	
400	Violeta	Amarillo verdoso
425	Azul indigo	Amarillo
450	Azul	Naranja
490	Verde azulado	Rojo
510	Verde	Púrpura
530	Verde amarillento	Violeta
550	Amarillo	Azul indigo
590	Naranja	Azul
640	Rojo	Verde azulado
730	Púrpura	Verde

### 3.4.- MICROONDAS

Las microondas pueden ser generadas por dispositivos electrónicos como el magnetrón. El magnetrón es un tubo termoelectrónico con un ánodo y un cátodo que oscila rápidamente y produce cierta frecuencia, que para el caso particular de un horno de microondas doméstico, es propagada por una guía de onda hacia la cavidad del mismo<sup>51</sup>. Las microondas se emplean en radares y otras formas de telecomunicación. Siendo su intervalo de  $\lambda=0.3-10^{-3}$  m. y  $\nu=10^9-3 \times 10^{11}$  Hz.

Al respecto en los laboratorios químicos las microondas se han utilizado para hacer determinaciones de cenizas y humedad de algunos productos inorgánicos, así como para el análisis de metales en medio ácido; en 1986, Gedye<sup>52,53</sup> y sus colaboradores las emplearon en síntesis orgánica obteniendo muy buenos resultados en las reacciones:

Ejemplo:



### 3.5.- INFRARROJO

Por comodidad el intervalo del infrarrojo se subdivide en tres zonas:

Infrarrojo lejano:  $\lambda$  de  $10^3$ - $3 \times 10^3$  m.

Infrarrojo medio:  $\lambda$  de  $3 \times 10^3$ - $3 \times 10^6$  m.

Infrarrojo cercano:  $\lambda$  de  $3 \times 10^6$  m.-7800 Å.

El infrarrojo se utiliza para percepción remota, lámparas caloríficas, fotografía y para análisis de estructura atómica y moleculares.

## II.4.- INFRARROJO

Debido a la importancia de la irradiación correspondiente a la zona del infrarrojo dentro del espectro electromagnético en el presente trabajo de tesis, a continuación se desarrolla de manera mas amplia el tema. La radiación infrarroja es una emisión de energía electromagnética que se encuentra localizada en el espectro electromagnético entre los límites de radiación visible y de microondas.

Al irradiar una molécula con infrarrojo, ésta absorbe la radiación que provoca un movimiento vibratorio y como consecuencia cambia el momento dipolar de éstas. Las especies homonucleares como: O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> o Cl<sub>2</sub>, entre otras, no absorben la radiación infrarroja<sup>54</sup>.

Las vibraciones de una molécula muy simple corresponden a las categorías básicas de "extensión y flexión". Una vibración por extensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace, sin presentar cambio en el ángulo. Las vibraciones por flexión presentan un cambio en el ángulo de dos enlaces y son de cuatro tipos: Oscilación en el plano (Wagging), tjereteo (Twisting), sacudida y de torsión.

Esquema 1.- Movimientos de extensión:



simétrica  
(Stretching)



asimétrica  
(Bending)



## Esquema 2.- Movimientos de flexión:



oscilación en el plano  
(Wagging)



tijereteo en el plano  
(Twisting)



sacudida fuera del plano



torsión fuera del plano

### 4.1.- NATURALEZA DE LAS VIBRACIONES NORMALES

Las moléculas poliatómicas pueden tener diferentes niveles de energía vibracionales y por consiguiente, los modos de vibración son activos desde un punto de vista espectroscópico.

Las frecuencias de las bandas de vibración fundamentales, en forma general, son iguales a  $3n - 6$  frecuencias clásicas de vibración normales de la molécula, donde  $3$  es el número de coordenadas y  $n$  es el número de átomos, se dice que la molécula tiene  $3n$  grados de libertad. No todos describen grados de vibración, tres de ellos describen la translación de la molécula como una unidad rígida<sup>55</sup>

XYZ lineal:



I.R. activa



activa



activa

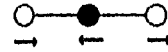
YX<sub>2</sub> lineal:



I.R. inactiva

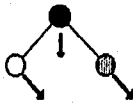


activa

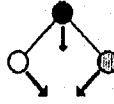


activa

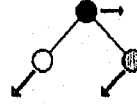
XYZ angular:



I.R. activa

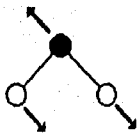


activa

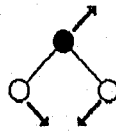


activa

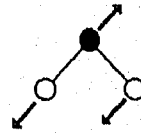
YX<sub>2</sub> angular:



I.R. activa



activa



activa

## 4.2 .- FUENTES DE RADIACION INFRARROJA

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

Entre los filamentos utilizados para generar radiaciones infrarrojas se encuentran el de Nernst y el de Globar. El filamento de Nernst a grandes rasgos está constituido por un tubo de óxido de circonio e itrio, el cual es calentado eléctricamente a unos 1750 °C . El filamento de Globar es una barra de carburo de silicio que opera a temperaturas entre 750 a 1200 °C.

La mayoría de los materiales no tienen las propiedades refractarias para generar radiaciones que abarquen todo el intervalo del infrarrojo. Sin embargo, se han encontrado materiales que generan radiaciones a una frecuencia específica, como es el caso del cuarzo natural y el sintético empleados para transmitir radiación en la región del infrarrojo próximo. También algunos materiales cristalinos con redes de coordinación iónicas como cloruro de sodio, bromuro de potasio, cloruro de plata y bromoyoduro de talio (KRS-5) se han empleado para generar radiaciones en la región de infrarrojo ordinario o medio<sup>56</sup>.

## 4.3 .- APLICACIONES

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

Por el año de 1880, se desarrollaron importantes aplicaciones de la radiación infrarroja tanto en medicina como en agricultura. En medicina, se logró mediante técnicas infrarrojas el diagnóstico de condiciones patógenas y en el campo de la agricultura mediante sensibilidad remota por medio de aire y fotografía infrarroja se monitorearon condiciones de cultivo, insectos y hasta deterioros en largas áreas de agricultura. También se utilizó en la localización de depósitos minerales, satélites artificiales y en la industria (investigación de aleaciones)<sup>57</sup>. Generalmente se utiliza en espectroscopía para la caracterización de compuestos inorgánicos y orgánicos.

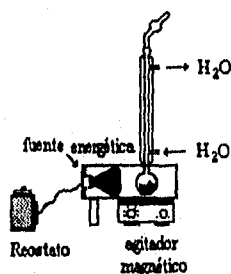
En la segunda guerra mundial con el empleo del infrarrojo se logró, alcanzar objetivos de tiros certeros en la oscuridad. Actualmente el infrarrojo se utiliza para analizar el medio ambiente mediante un monitoreo de aire que contiene trazas de gases y compuestos orgánicos volátiles<sup>58</sup>.

### III.- PARTE EXPERIMENTAL

#### III.1.- MÉTODOS Y APARATOS

Los diferentes reactivos utilizados para la obtención de las bencilidencianoacetamidas fueron diversos benzaldehídos monosustituídos así como la 2-cianoacetamida todos ellos marca Aldrich, de los cuales no se verificó su pureza; a su vez la bentonita empleada es de origen nacional conocida comercialmente como Tonsil Actisil FF.

Todas las reacciones de condensación de Knoevenagel se realizaron en un equipo con una fuente de energía infrarroja, esquematizado en el **esquema 2**:



**Esquema 2**.- Sistema con fuente de energía infrarroja

La purificación de los productos se realizó mediante las técnicas de extracción y recristalización de acuerdo a su solubilidad, y sólo en pocos casos se llevó a cabo la purificación del producto mediante cromatografía en columna (cc) empacada con sílica gel Merck (70-230 mallas). El avance de las reacciones se realizó mediante cromatografía en capa fina (ccf) con sílica-gel Merck G60, utilizando como fase móvil el sistema *n*-hexano-AcOEt 1:1.

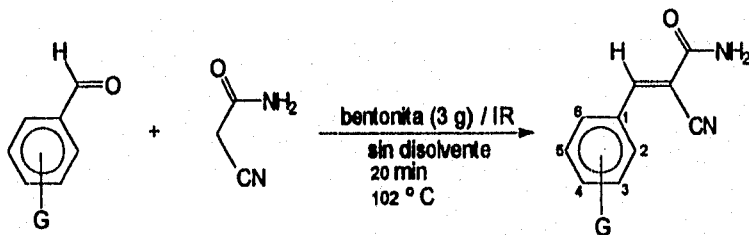
Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se obtuvieron en un espectrómetro Varian Gemini 300, tomando como referencia interna tetrametilsilano y como disolvente  $d_6$ -dimetilsulfóxido; los espectros de infrarrojo (IR) en un espectrofotómetro Perkin Elmer 283 B; los de masas fueron adquiridos por impacto electrónico (EMIE) en un espectrómetro Hewlett Packard 595 B. Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Electrothermal y no fueron corregidos.

### III.2.- ACTIVACIÓN DE LA BENTONITA

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

### III.3.- PREPARACIÓN DE LAS BENCILIDENCIANOACETAMIDAS

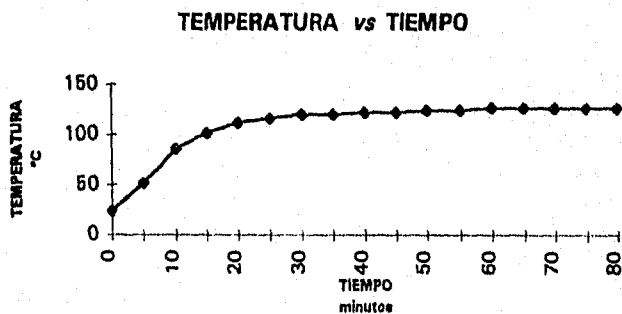
Método General:



G = -OH, -OCH<sub>3</sub>, -Cl, -Br, -F, -NO<sub>2</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -H.

En un matraz de bola de 50 mL se colocaron 3 g de bentonita activada (como catalizador) con 1 g del aldehído y su equivalente molar de la 2-cianoacetamida. La mezcla de reacción fue homogeneizada por medio de un agitador magnético e irradiada con una lámpara de infrarrojo de uso comercial marca Osram (250 watts, 127 volts) conectada a un reostato para controlar su voltaje a 80 volts (112 °C), durante un tiempo de 20 minutos. Una vez terminada la irradiación, la mezcla de reacción se deja enfriar a temperatura ambiente, se disuelve en acetona y se filtra sobre celita, para así separar la arcilla. Posteriormente el disolvente se evapora, obteniéndose en todos los casos un sólido cristalino. El producto se lavo varias veces con *n*-hexano caliente para eliminar el aldehído de la mezcla de reacción. El sólido obtenido se colocó en una solución de saturada NaHCO<sub>3</sub> para separar la 2-cianoacetamida que no reaccionó, se lavo con agua para neutralizar, finalmente los productos puros se dejan secar mediante un sistema de vacío.

Con la finalidad de comparar los resultados obtenidos con los reportados en trabajos relacionados<sup>20, 22, 23</sup>, los cuales involucran tiempos de reacción largos y temperaturas relativamente elevadas, se realizó lo siguiente: 3 g de bentonita fueron colocados en un matraz e irradiados durante un lapso de tiempo de 0 a 80 minutos con el equipo de infrarrojo antes descrito, tomando la temperatura cada 5 minutos, con el potencióstato a 80 volts, los datos obtenidos se muestran en la siguiente gráfica.

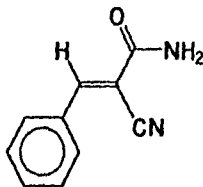


**Gráfica 1** .- Temperatura del sistema a diferentes tiempos de irradiación

### III.4.- RESULTADOS:

A continuación se presentan algunos datos físicos y espectroscópicos de todos los productos obtenidos.

#### BENCILIDENCIANOACETAMIDA (1)



Sólido de color amarillo

p.f. = 113 -115 °C

Rendimiento: 35.27 %

IR (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 3400.662 (N-H sin asociar); 3165.757 (N-H asociado); 2219.222 (C $\equiv$ N); 1693.616 (C=O); 1597.247 (C=C).

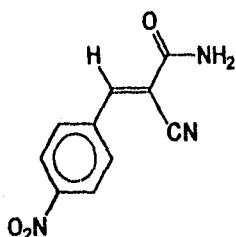
RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz;  $\delta$  ppm;  $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$ ): 8.2 (s, 1H, HC=C); 7.96-7.87 (m, 3H, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>, NH); 7.77 (sa, 1H, NH); 7.59 - 7.52 (m, 3H, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>4</sub>).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz;  $\delta$  ppm;  $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$ ): 163.1 (C=O); 150.92 (HC=C); 132.65 (C<sub>4</sub>); 132.34 (C<sub>1</sub>); 30.34 (C<sub>3</sub> y C<sub>5</sub>); 129.58 (C<sub>2</sub> y C<sub>6</sub>); 116.79 (CN); 107.16 (C=CH).

EMIE [m/z (% ar)]: 172 (71) M $^+$ , 171 (100) [M-1] $^+$ , 156 (15) [M-NH<sub>2</sub>] $^+$ , 155 (10) [M-17] $^+$ , 128 (30) [M-NH<sub>2</sub>-CO] $^+$ , 102 (31) [M-NH<sub>2</sub>-CO-CN] $^+$ , 77 (15) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>] $^+$ .



**p-NITROBENCILIDENCIANOACETAMIDA (2)**



Sólido de color amarillo

p.f.= 226 - 229 °C

Rendimiento: 57.49 %

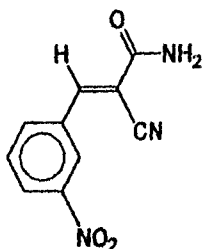
IR (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 3439.729 (N-H sin asociar); 3345.913 (N-H asociado); 2225.056 (C=N); 1692.851 (C=O); 1601.625 (C=C).

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz;  $\delta$  ppm;  $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$ ): 8.4 (d, 2H,  $\text{H}_3$  y  $\text{H}_5$ ); 8.33 (s, 1H,  $\text{HC}=\text{C}$ ); 8.15 (d, 2H,  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_6$ ); 8.07 (sa, 1H,  $\text{NH}_2$ ); 7.95 (sa, 1H,  $\text{NH}_2$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz;  $\delta$  ppm;  $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$ ): 162.4 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 149.3 ( $\text{C}_4$ ); 148.6 ( $\text{HC}=\text{C}$ ); 138.5 ( $\text{C}_1$ ); 131.4 ( $\text{C}_2$  y  $\text{C}_6$ ); 124.5 ( $\text{C}_3$  y  $\text{C}_5$ ); 116 (CN); 111 ( $\text{HC}=\text{C}$ ).

EMIE [m/z (% ar)]: 217 (100)  $\text{M}^+$ , 216 (94)  $[\text{M}-1]^+$ , 200 (63)  $[\text{M}-\text{NH}_3]^+$ , 170 (41)  $[\text{M}-\text{H}-\text{NO}_2]^+$ , 127 (19)  $[\text{M}-\text{NO}_2-\text{NH}_2-\text{CO}]^+$ , 101 (16)  $[\text{M}-\text{NO}_2-\text{NH}_2-\text{CO}-\text{CN}]^+$ , 77 (6)  $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$ .

***m*-NITROBENCILIDENCIANOACETAMIDA (3)**



Sólido de color amarillo

p.f.=139 - 142 °C

Rendimiento: 41.02 %

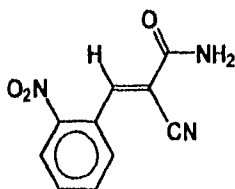
**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3331.850 (N-H sin asociar); 3200.301 (N-H asociado); 2216.337 (C $\equiv$ N); 1703.787 (C=O); 1597.434 (C=C).

**RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz;  $\delta$  ppm;  $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$ ): 8.72 (s, 1H,  $\text{H}_2$ ); 8.33 (dd, 1H,  $\text{H}_1$ ); 8.26 (s, 1H,  $\text{HC}=\text{C}$ ); 8.0 y 7.85 (sa, 2H,  $\text{NH}_2$ ); 7.8 (t, 1H,  $\text{H}_3$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (75 MHz;  $\delta$  ppm;  $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$ ): 162.5 (C=O); 148.7 (HC=C); 148.4 (C $_3$ ); 136.4 (C $_2$ ); 133.4 (C $_1$ ); 131.2 (C $_4$ ); 126.6 (C $_6$ ); 124.1 (C $_5$ ); 116.1 (CN); 109.6 (HC=C).

**EMIE** [m/z (% ar)]: 217 (91)  $\text{M}^+$ , 216 (52)  $[\text{M}-1]^+$ , 200 (86)  $[\text{M}-\text{NH}_3]^+$ , 199 (90)  $[\text{M}-18]^+$ , 170 (100)  $[\text{M}-\text{H}-\text{NO}_2]^+$ , 127 (53)  $[\text{M}-\text{NO}_2-\text{NH}_2-\text{CO}]^+$ , 101 (33)  $[\text{M}-\text{NO}_2-\text{NH}_2-\text{CO}-\text{CN}]^+$ , 77 (12)  $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$ .

***o*-NITROBENCILIDENCIANOACETAMIDA (4)**



Sólido de color anaranjado

p.f. = 163 - 165 °C

Rendimiento: 62.66 %

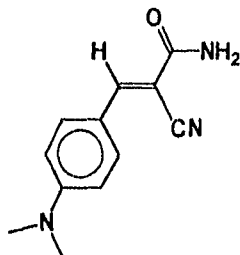
**IR** (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 3393.743 (N-H sin asociar); 3183.225 (N-H asociado); 2233.262 (C $\equiv$ N); 1718.035 (C=O); 1673.748 (C=C).

**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz;  $\delta$  ppm; C<sub>2</sub>D<sub>6</sub>SO): 8.6 (s, 1H, HC=C); 8.4 (d, 1H, H<sub>3</sub>); 8.02 y 7.99 (sa, 2H, NH<sub>2</sub>); 7.94 (dd, 1H, H<sub>4</sub>); 7.85 (d, 1H, H<sub>6</sub>); 7.82 (d, 1H, H<sub>5</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (75 MHz;  $\delta$  ppm; C<sub>2</sub>D<sub>6</sub>SO): 161.9 (C=O); 150.2 (HC=C); 147.5 (C<sub>2</sub>); 135 (C<sub>5</sub>); 132.2 (C<sub>3</sub>); 131 (C<sub>4</sub>); 129 (C<sub>1</sub>); 125.6 (C<sub>6</sub>); 115.4 (CN); 111.7 (HC=C).

**EMIE** [*m/z* (% ar)]: 217 (2) M<sup>+</sup>, 171 (100) [M-NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 157 (27) [M-60]<sup>+</sup>, 127 (11) [M-NO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>-CO]<sup>+</sup>, 101 (10) [M-NO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>-CO-CN]<sup>+</sup>, 77 (13) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>.

*p*-N',N'-(DIMETIL)-BENCILIDENCIANOACETAMIDA (5)



Sólido de color anaranjado

p.f.=185 - 187 °C

Rendimiento: 45.27 %

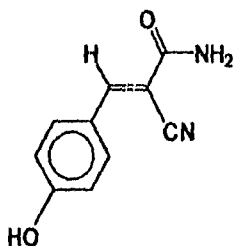
**IR** (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 3359.240 (N-H sin asociar); 3166.350 (N-H asociado); 2198.739 (C $\equiv$ N); 1680.876 (C=O); 1611.136 (C=C).

**RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz;  $\delta$  ppm;  $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$ ): 7.98 (s, 1H,  $\underline{\text{H}}_{\text{C}=\text{C}}$ ); 7.85 (d, 2H,  $\underline{\text{H}}_2$  y  $\underline{\text{H}}_6$ ); 7.98 y 7.51 (sa, 2H,  $\underline{\text{NH}}_2$ ); 6.80 (d, 2H,  $\underline{\text{H}}_3$ ,  $\underline{\text{H}}_5$ ); 3.05 (s, 6H, N-( $\underline{\text{CH}}_3$ ) $_2$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (75 MHz;  $\delta$  ppm;  $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$ ): 162.5 (C=O); 153.1 (C $_4$ ); 151 (HC=C); 133 (C $_2$  y C $_6$ ); 119 (C $_1$ ); 112 (C $_3$  y C $_5$ ); 102.5 (CN); 97.9 (HC=C); 40 (N-( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ) $_2$ ).

**EMIE** [m/z (% ar)]: 215 (100)  $\text{M}^+$ , 214 (88)  $[\text{M}-1]^+$ , 171 (52)  $[\text{M}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$ , 155 (7)  $[\text{M}-\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{NH}_2]^+$ , 127 (4)  $[\text{M}-\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{NH}_2-\text{CO}]^+$ , 101 (5)  $[\text{M}-\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{NH}_2-\text{CO}-\text{CN}]^+$ , 77 (6)  $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$ .

**p-HIDROXIBENCILIDENCIANOACETAMIDA (6)**



Sólido de color amarillo

p.f = 245 - 246 °C

Rendimiento: 20.86 %

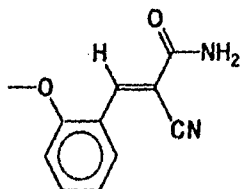
IR (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 3454.3 (N-H sin asociar); 3193.977 (N-H asociado); 2228.989 (C $\equiv$ N); 1656.8 (C=O); 1600.8(C=C).

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz;  $\delta$  ppm;  $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$ ): 10.54 (sa., 1H, OH); 8.02 (s, 1H, HC=C); 7.86 (d, 2H, H $_2$  y H $_6$ ); 7.75 y 7.60 (sa, 2H, NH $_2$ ); 6.9 (d, 2H, H $_3$  y H $_5$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz;  $\delta$  ppm;  $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$ ): 163.9 (C=O); 162.1 (C $_4$ ); 151 (HC=C); 133.2 (C $_2$  y C $_6$ ); 123.2 (C $_1$ ); 117.9(CN); 116.8 (C $_3$  y C $_5$ ); 102 (HC=C).

EMIE [m/z (% ar)]: 188 (100) M $^+$ , 187 (98) [M-1] $^+$ , 172 (26) [M-NH $_2$ ] $^+$ , 171 (10) [M-OH] $^+$ , 144 (24) [M-NH $_2$ -CO] $^+$ , 118 (14) [M-NH $_2$ -CO-CN] $^+$ , 89 (17) [M-NH $_2$ -CO-CN-CHO] $^+$ , 77 (2) [C $_6\text{H}_5$ ] $^+$ .

**o-METOXIBENCILIDENCIANOACETAMIDA (7)**



Sólido de color amarillo

p.f.=149 - 151 °C

Rendimiento: 57.58 %

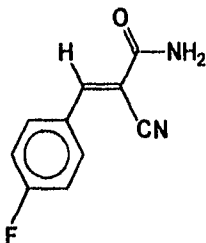
**IR** (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 3402.3 (N-H sin asociar); 3265.3 (N-H asociado); 2211.317 (C $\equiv$ N); 1664.5 (C=O); 1581.6 (C=C).

**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz;  $\delta$  ppm; C<sub>2</sub>D<sub>6</sub>SO): 8.5 (s, 1H, HC=C); 8.05 (d, 1H, H<sub>6</sub>); 7.5 y 7.95 (sa, 2H, NH<sub>2</sub>); 7.58 (t, 1H, H<sub>4</sub>); 7.2 (d, 1H, H<sub>3</sub>); 7.13 (t, 1H, H<sub>5</sub>); 3.91 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (75 MHz;  $\delta$  ppm; C<sub>2</sub>D<sub>6</sub>SO): 163.25 (C=O); 163.21 (C<sub>2</sub>); 159.82 (C<sub>1</sub>); 149.3 (HC=C); 135.31 (C<sub>5</sub>); 129.65 (C<sub>4</sub>); 121.43 (C<sub>3</sub>); 117.96 (CN); 111.81 (C<sub>6</sub>); 103.28 (HC=C); 56.26 (OCH<sub>3</sub>).

**EMME** [m/z (% ar)]: 202 (18) M<sup>+</sup>, 171 (100) [M-OCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 156 (3) [M-NH<sub>2</sub>-CO]<sup>+</sup>, 127 (3) [M-NH<sub>2</sub>-CO-OCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 101 (5) [M-NH<sub>2</sub>-CO-OCH<sub>3</sub>-CN]<sup>+</sup>, 77 (5) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>.

**p-FLUORBENCILIDENCIANOACETAMIDA (8)**



Sólido de color amarillo

p.f.= 149 - 151 °C

Rendimiento: 53.20 %

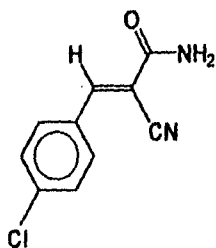
IR (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 3470.661 (N-H sin asociar); 3169.649 (N-H asociado); 2216.230 (C $\equiv$ N); 1700.678 (C=O); 1590.210 (C=C).

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz;  $\delta$  ppm;  $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$ ): 8.2 (s, 1H,  $\text{HC}=\text{C}$ ); 8.05 (t, 2H,  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_6$ ); 7.92 y 7.79 (sa, 2H,  $\text{NH}_2$ ); 7.44 (t, 2H,  $\text{H}_3$  y  $\text{H}_5$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz;  $\delta$  ppm;  $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$ ): 166 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 163.1 ( $\text{C}_4$ ); 149.9 ( $\text{HC}=\text{C}$ ); 133 ( $\text{C}_2$  y  $\text{C}_6$ ); 129.1 ( $\text{C}_1$ ); 117 ( $\text{C}_3$  y  $\text{C}_5$ ); 117(CN); 106.9 ( $\text{C}=\text{CH}$ ).

EMME [m/z (% ar)]: 190 (100)  $\text{M}^+$ , 189 (99)  $[\text{M}-1]^+$ , 174 (25)  $[\text{M}-\text{NH}_2]^+$ , 146 (37)  $[\text{M}-\text{NH}_2-\text{CO}]^+$ , 120 (40)  $[\text{M}-\text{NH}_2-\text{CO}-\text{CN}]^+$ , 96 (3)  $[\text{M}-\text{NH}_2-\text{CO}-\text{CN}-\text{C}_2]^+$ , 75 (10)  $[\text{M}-\text{NH}_2-\text{CO}-\text{CN}-\text{C}_2-\text{F}]^+$ .

**p-CLOROBENCILIDENCIANOACETAMIDA (9)**



Sólido de color amarillo

p.f.=193 - 196 °C

Rendimiento: 47.19 %

**IR** (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 3455.626 (N-H sin asociar); 3155.642 (N-H asociado); 2212.2 (C $\equiv$ N); 1703.474 (C=O); 1586.984 (C=C).

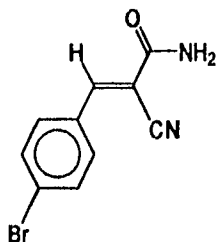
**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz;  $\delta$  ppm; C<sub>2</sub>D<sub>6</sub>SO): 8.18 (s, 1H, HC=C); 7.95 (d, 2H, H<sub>2</sub> y H<sub>6</sub>); 7.82 (sa, 2H, NH<sub>2</sub>); 7.65 (d, 2H, H<sub>3</sub> y H<sub>5</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (75 Mhz;  $\delta$  ppm; C<sub>2</sub>D<sub>6</sub>SO): 162.8 (C=O); 149.55 (HC=C); 137.23 (C<sub>4</sub>); 132.02 (C<sub>2</sub> y C<sub>6</sub>); 131.23 (C<sub>1</sub>); 129.73 (C<sub>3</sub> y C<sub>5</sub>); 116.57 (CN); 107.78 (HC=C).

**EMIE** [m/z (% ar)]: 206 (93) M<sup>+</sup>, 205 (100) [M-1]<sup>+</sup>, 190 (15) [M-NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 171 (17) [M-Cl]<sup>+</sup>, 162 (31) [M-NH<sub>2</sub>-CO]<sup>+</sup>, 136 (32) [M-NH<sub>2</sub>-CO-CN]<sup>+</sup>, 127 (23) [M-Cl-NH<sub>2</sub>-CO]<sup>+</sup>, 77 (3) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>.



***p*-BROMOBENCILIDENCIANOACETAMIDA (10)**



Sólido de color blanco

p.f.= 212 - 214 °C

Rendimiento: 10.80 %

**IR** (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 3440.3 (N-H sin asociar); 3153.5 (N-H asociado); 2215.896 (C≡N); 1699.2 (C=O); 1601.417 (C=C).

**RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz;  $\delta$  ppm;  $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$ ): 8.18 (HC=C); 7.98 (sa, 2H, NH<sub>2</sub>); 7.88 (d, 2H, H<sub>2</sub> y H<sub>6</sub>); 7.77 (d, 2H, H<sub>3</sub> y H<sub>5</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (75 MHz;  $\delta$  ppm;  $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$ ): 162.8 (C=O); 149.7 (HC=C); 132.7 (C<sub>2</sub> y C<sub>6</sub>); 132.4 (C<sub>3</sub> y C<sub>5</sub>); 131.5 (C<sub>4</sub>); 126.4 (C<sub>1</sub>); 116.8 (CN); 107.8 (HC=C).

**EMIE** [m/z (% ar)]: 251 (100) M<sup>+</sup>, 250 (84) [M-1]<sup>+</sup>, 249 (96) [M-2]<sup>+</sup>, 207 (14) [M-NH<sub>2</sub>-CO]<sup>+</sup>, 181 (17) [M-NH<sub>2</sub>-CO-CN]<sup>+</sup>, 171 (24) [M-Br]<sup>+</sup>, 155 (20) [M-Br-NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 127 (44) [M-Br-NH<sub>2</sub>-CO]<sup>+</sup>, 101 (16) [M-Br-NH<sub>2</sub>-CO-CN]<sup>+</sup>, 77 (3) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>.

## IV.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Las bencilidencianoacetamidas o  $\alpha$ -ciano- $\beta$ -fenilacrilamidas, objeto del presente trabajo de tesis, fueron preparadas utilizando una modificación a la metodología reportada por Knoevenagel a través del uso de la bentonita como catalizador y como medio de reacción e inducida mediante radiación infrarroja, en ausencia de disolvente.

De acuerdo a la **grafica 1** la temperatura de 110 °C es la que resultó a los 20 min. de irradiación infrarroja, temperatura estimada que corresponde a la de trabajo. Una vez estimado el rango de temperatura alcanzada al tiempo de irradiación de las reacciones, se realizó un evento en donde los tiempos de reacción y temperatura fueran similares a los reportes de los trabajos relacionados con éste<sup>19, 21, 22</sup>, así cuando el *p*-nitrobenzaldehído se hizo reaccionar en presencia de 2-cianoacetamida, 3 g de bentonita y radiación infrarroja, en ausencia de disolvente, se encontró que al aumentar el tiempo de radiación, el rendimiento del producto de condensación se incrementaba, obteniéndose los resultados que se indican en la **Tabla 5**

**Tabla 5** .- Porcentaje de rendimiento a diferentes tiempos

tiempo de irradiación	Rendimiento (%)
60 min.	93.5
40 min.	62.9
20 min.	55.4

Esta prueba preliminar nos indica que, es posible lograr mejores rendimientos del producto a mayor tiempo de radiación, mediante esta modificación a la condensación de Knoevenagel; sin embargo, se decidió de acuerdo a lo anterior, irradiar la mezcla de reacción por 20 min. para poder analizar las ventajas y desventajas de nuestra metodología con

respecto a las ya reportadas. Así por ejemplo, en los resultados obtenidos por Zabicky para la *p*-nitrobencilidencianoacetamida, que en un tiempo de reacción de 2 horas obtuvo 49 % de rendimiento similar a otros reportes del mismo producto, en los que variando las condiciones de reacción, por lo que también se decidió trabajar a los 20 min. de irradiación para las reacciones de condensación de la 2-cianoacetamida y diferentes aldehídos aromáticos en presencia de la arcilla bentonítica.

Los resultados obtenidos del por ciento de rendimiento para los diferentes productos de reacción son mostrados en la **Tabla 6**.

**TABLA 6** .- Porcentajes de rendimiento de cada compuesto y su p.f. correspondiente

No.	Producto de condensación	Rendimiento (%)	p.f. (°C)
1	bencilidencianoacetamida	35.3	113-115
2	<i>p</i> -nitrobencilidencianoacetamida	55.4	226-229
3	<i>m</i> -nitrobencilidencianoacetamida	41.25	139-142
4	<i>o</i> -nitrobencilidencianoacetamida	62.6	163-165
5	<i>p</i> -N,N-dimetilbencilidencianoacetamida	45.3	185-186
6	<i>p</i> -hidroxbencilidencianoacetamida	20.9	245-246
7	<i>o</i> -metoibencilidencianoacetamida	57.6	149-152
8	<i>p</i> -fluorbencilidencianoacetamida	53.2	149-151
9	<i>p</i> -clorbencilidencianoacetamida	47.2	193-196
10	<i>p</i> -bromobencilidencianoacetamida	10.8	212-214

A pesar de no contar con las series completas (*orto*, *meta* y *para*) para los productos con grupos electrodonadores es posible hacer el siguiente análisis: en primer instancia se considera 1 como referencia, (por no contar con sustituyentes en el anillo aromático).

En función de lo anterior, el análisis se realizará en grupos, empezando por la serie de los compuestos con sustituyentes nitro (-NO<sub>2</sub>) en los que se puede observar que en las posiciones *orto* (compuesto 4) y *para* (compuesto 2) presentan un mayor rendimiento a comparación del compuesto de referencia y al compuesto sustituido en *meta*, debido posiblemente a un efecto electrónico que ejercen los sustituyentes en las posiciones *orto* y *para* al carbono del grupo carbonilo. Tomando en cuenta que en la posición *meta* el efecto electrónico no interferiría en el rendimiento igualando al de referencia; sin embargo, se observa que la presencia del sustituyente aumenta el rendimiento probablemente por efecto de campo.

Un segundo grupo es el de compuestos con halógeno (8, 9 y 10), que al compararlos entre sí se encontró que el porcentaje de rendimiento varía de acuerdo a su electronegatividad (-F > -Cl >> Br).

El último grupo es con los sustituyentes electrodonadores (5, 6 y 7); de los cuales se pueden comparar los compuestos 6 y 2 sustituidos en *para* con un grupo electrodonador y un grupo electrotractor respectivamente, en los que de acuerdo a los porcentajes obtenidos los aldehídos con sustituyentes electrotractores generan mejores rendimientos que con aldehídos sustituidos con grupos electrodonadores, lo que podría justificarse con base al efecto electrónico que ejercen los sustituyentes del anillo aromático sobre el grupo carbonilo. De la misma manera, parece ser que se manifiesta un efecto de campo, ya que los productos en donde existe un sustituyente en posición *orto* se obtienen en mayores rendimientos (4 y 7) con respecto a aquellos que presentan sustituyentes en las posiciones *meta* y *para* (2, 5, 6, 8, 9 y 10). Como caso particular se considera el producto 5 (sustituido con el grupo -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) que al parecer debido al medio ácido de la mezcla de reacción, el nitrógeno del grupo sustituyente se protona pasando de un grupo electrodonador a un grupo electrotractor, por lo que su porcentaje de rendimiento es aún mayor que el de referencia.

El estudio y resultados obtenidos sobre la modificación propuesta a la condensación de Knoevenagel, presenta desde nuestro punto de vista, las siguientes ventajas comparativamente a otras metodologías en fase homogénea: bajo las condiciones utilizadas no es necesaria el uso de un catalizador orgánico (como la piperidina, piridina, trimetilamina, etc.), las cuales son de difícil manipulación por sus características tóxicas, irritantes y carcinogénicas; tampoco es necesario el uso de algún disolvente (como el etanol, en el caso del reporte de Zabicky<sup>19</sup>); los tiempos de reacción no necesariamente tienen que ser tan largos (4-5 horas o más) y finalmente como se puede observar en el procedimiento experimental, la purificación de los productos fue más sencilla.

Por otro lado, en los trabajos directamente relacionados con la presente tesis se encuentran los de Zabicky<sup>19</sup>, Foucaud<sup>21</sup> y Patai<sup>22</sup>, (descritos en la parte de reacciones de condensación de Knoevenagel), se puede indicar que a pesar de que reportan mejores o similares rendimientos en comparación con los resultados mostrados en la **Tabla 6**, se debe considerar que para ellos es necesaria la utilización de una base como catalizador para la activación previa del metileno, lo que en este trabajo no fue necesario.

A su vez, con respecto al trabajo reportado por Foucaud<sup>21</sup>, quien utilizó  $Al_2O_3$  (Merck 90 activada I-III, US \$ 175.50/100 g)<sup>39</sup> en fase heterogénea para la obtención de la bencilidencianoacetamida, reporta rendimientos superiores, tiempos y temperatura de reacción menores (85%; 10 minutos; 50 °C) con respecto a los mostrados en la **Tabla II**, sin embargo, el costo del mineral Actisil FF, utilizado en este trabajo es mucho menor (US \$ 0.95/Kg)<sup>60</sup>.

La elucidación estructural de los productos fue realizada con base a los diferentes datos espectroscópicos de cada uno de ellos. Así, los espectros de infrarrojo demuestran que efectivamente se llevó a cabo la condensación ya que no se observa la banda del grupo carbonilo del aldehído aromático, observándose en su lugar 4 bandas características

correspondientes a los grupos NH<sub>2</sub>, C=O, C=C y CN (Espectros I-V) pertenecientes a las bencilidencianoacetamidas **Tabla 7**.

**Tabla 7** .- Datos de espectroscopia infrarroja

No	Producto de Condensación	N-H no asociado (cm <sup>-1</sup> )	N-H asociado (cm <sup>-1</sup> )	C = N (cm <sup>-1</sup> )	C = O (cm <sup>-1</sup> )	C = C (cm <sup>-1</sup> )
1	Bencilidencianoacetamida	3400.662	3165.757	2219.222	1693.616	1597.247
2	<i>p</i> -nitrobencilidencianoacetamida	3439.729	3345.913	2225.056	1692.851	1601.625
3	<i>m</i> -nitrobencilidencianoacetamida	3331.850	3200.301	2216.337	1703.787	1597.434
4	<i>o</i> -nitrobencilidencianoacetamida	3393.743	3183.225	2233.262	1718.035	1673.748
5	<i>p</i> -N,N-dimetilbencilidencianoacetamida	3359.240	3166.350	2198.739	1680.876	1611.136
6	<i>p</i> -hidroxi bencilidencianoacetamida	3454.300	3193.977	2228.989	1656.800	1600.8
7	<i>o</i> -metoxibencilidencianoacetamida	3402.300	3265.300	2211.317	1664.500	1581.6
8	<i>p</i> -fluorobencilidencianoacetamida	3470.661	3169.649	2216.230	1700.678	1590.210
9	<i>p</i> -clorobencilidencianoacetamida	3455.626	3155.642	2212.200	1703.474	1586.984
10	<i>p</i> -bromobencilidencianoacetamida	3440.300	3153.500	2215.896	1699.200	1601.417

Analogamente, los datos de RMN <sup>1</sup>H y RMN <sup>13</sup>C corroboran que efectivamente se llevó a cabo la condensación, ya que además de los acoplamientos y señales correspondientes a los diferentes sistemas aromáticos, y grupos presentes en los diferentes productos, es posible observar señales bastante significativas que permiten caracterizar los productos obtenidos; Así: En los espectros de RMN <sup>1</sup>H, la señal asignada al protón vinílico presenta diferencias en el desplazamiento químico, para cada uno de los espectros de las bencilidencianoacetamidas. Por lo que es posible resaltar los siguientes datos de desplazamiento químico para los protones vinílicos correspondientes.

#### Referencia

(1) bencilidencianoacetamida

8.2 ppm

Electroatractores	Electrodonadores
(2) <i>p</i> -nitrobencilidencianoacetamida 8.33 ppm	(5) <i>p</i> -N,N-dimetilbencilidencianoacetamida 7.98 ppm
(3) <i>m</i> -nitrobencilidencianoacetamida 8.35 ppm	(6) <i>p</i> -hidroxibencilidencianoacetamida 8.02 ppm
(4) <i>o</i> -nitrobencilidencianoacetamida 8.6 ppm	(7) <i>o</i> -metoxibencilidencianoacetamida 8.5 ppm

#### Halógenos

(8) <i>p</i> -fluorbencilidencianoacetamida 8.2 ppm
(9) <i>p</i> -clorobencilidencianoacetamida 8.18 ppm
(10) <i>p</i> -bromobencilidencianoacetamida 8.18 ppm

Los productos con grupos electroatractores en posición *para*, con respecto al desplazamiento químico del hidrógeno vinílico en el producto de reacción 1 (8.2 ppm; Espectro VI), muestran un desplazamiento a campos bajos (8.33 ppm; producto 2; Espectro VII); mientras que para los compuestos con grupos electrodonadores en la misma posición se encuentran desplazados a campos altos (7.98 y 8.02 ppm; productos 5 y 6; Espectros X y XI). Estos desplazamientos químicos pueden ser atribuidos al efecto electrónico del sustituyente.

Por lo que es conveniente recordar que p 15 los grupos electrodonadores al ceder densidad electrónica tienen como efecto proteger al protón vinílico, mientras que, los grupos electroatractores presentan un efecto contrario desprotegiendo al protón vinílico; sin embargo, el producto 7 a pesar de tener un grupo electrodonador, muestra una señal asignable al protón vinílico en 8.5 ppm y que, comparada con la del producto 1 (8.2 ppm) se encuentra desplazada a campos bajos. Una posible explicación a este desplazamiento

sería atribuida a la electronegatividad y cercanía del hidrógeno vinílico al sustituyente electrodonador (OMe) en posición *orto*.

Este efecto de campo puede ser confirmado al analizar la serie de las nitrobenzildencianoacetamidas (productos 2, 3 y 4; Espectros VII, VIII y IX); en donde el protón vinílico del isómero *orto* (8.6 ppm) muestra un mayor desplazamiento a campo bajo comparado con el del isómero *meta* (8.35 ppm) y éste a su vez se encuentra desplazado a campo más bajo que el del isómero *para* (8.33 ppm).

En consecuencia como es de esperar si se resume lo anterior, el desplazamiento químico del proton vinílico, en las benzildencianoacetamidas, depende tanto del tipo de sustituyente (electrodonador o electrotractor) como de la posición (*orto*, *meta* y *para*) del mismo en el anillo aromático. También para las benzildencianoacetamidas 8, 9 y 10 las señales para los protones vinílicos (8.2, 8.18 y 8.18 ppm) respectivamente no manifiestan un desplazamiento considerable con respecto a la señal del producto 1 (8.2 ppm), por las características y posición de estos grupos en el anillo.

Otra de las señales importantes que muestran los espectro de RMN <sup>1</sup>H, y que ayudaron a la caracterización de las diferentes benzildencianoacetamidas, fue la del enlace N-H, observándose como señales amplias entre 7.4 y 8.11 ppm.

Por otro lado mediante la resonancia magnética nuclear de carbono 13, a través de experimentos como el PND (Proton Noise Decoupled, Carbono Desacoplado de Protón) y el APT (Attachment Proton Test, Prueba de Protón Enlazado a Carbono), es posible observar señales características interesantes para la elucidación de los productos de condensación de Knoevenagel.

Así en los espectros de RMN <sup>13</sup>C, los experimentos PND muestran el número de carbonos correspondientes a las diferentes benzildencianoacetamidas. Entre ellos, en forma inequívoca, se asignaron las siguientes señales: la del carbono del grupo



carboxamida  $O=C-NH_2$  (166-162 ppm); la del carbono vinílico monosustituído  $H-C=C$  (151-148 ppm); la del carbono del grupo  $CN$  (117-102 ppm) y la correspondiente al carbono vinílico cuaternario  $HC=C$  (112-97 ppm). Espectros XVI, XVII y XVIII.

De los espectros de RMN  $^{13}C$  es posible resaltar lo siguiente: el desplazamiento químico del carbono vinílico  $H-C=C$ , en las bencilidencianoacetamidas se ve afectado por el grupo sustituyente en el anillo aromático. Cuando el sustituyente es un grupo electrodonador este carbono se encuentra desplazado a campos más altos, con respecto a los compuestos obtenidos que presentan grupos electrodonadores.

#### Referencia

(1) bencilidencianoacetamida

116.79 ppm

#### Electroatractores

(2) *p*-nitrobencilidencianoacetamida

148.6 ppm

(3) *m*-nitrobencilidencianoacetamida

148.7 ppm

(4) *o*-nitrobencilidencianoacetamida

150.2 ppm

#### Electrodonadores

(5) *p*-N,N-dimetilbencilidencianoacetamida

97.9 ppm

(6) *p*-hidroxibencilidencianoacetamida

102 ppm

(7) *o*-metoxibencilidencianoacetamida

103.28 ppm

#### Halógenos

(8) *p*-fluorbencilidencianoacetamida

106.9 ppm

(9) *p*-clorobencilidencianoacetamida

107.7 ppm

(10) *p*-bromobencilidencianoacetamida

107.8 ppm

Para la asignación de algunos de los carbonos restantes había algunas dudas para su asignación, por lo que hubo necesidad de apoyarse en los experimentos de APT, ya que permite diferenciar los carbonos enlazados a uno y a tres protones con respecto a los carbonos no enlazados a protones o enlazados a dos protones.

De esta manera pudieron asignarse los carbonos aromáticos *ipso* y los carbonos aromáticos H-Carom. Este experimento también nos ayudó a determinar el desplazamiento químico para ciertos carbonos en los que a partir del PND no era lo suficientemente claro, como fue el caso del producto 6 (debido a que no era tan evidente la asignación para el carbono vinílico e *ipso* aromático enlazado al grupo hidroxilo), el producto 7 (en este caso, en el experimento PND, aparecen en 121 ppm los carbonos *ipso* aromático al doble enlace y un C-H aromático (C<sub>s</sub>) siendo posible diferenciarlos mediante el experimento APT) y el producto 8 (donde se observa algo similar al producto 7, ya que los carbonos del grupo CN y los de los carbonos 2 y 6 presentan el mismo desplazamiento químico, pudiendo diferenciarlos a través del APT). Espectros XIX, X y XI.

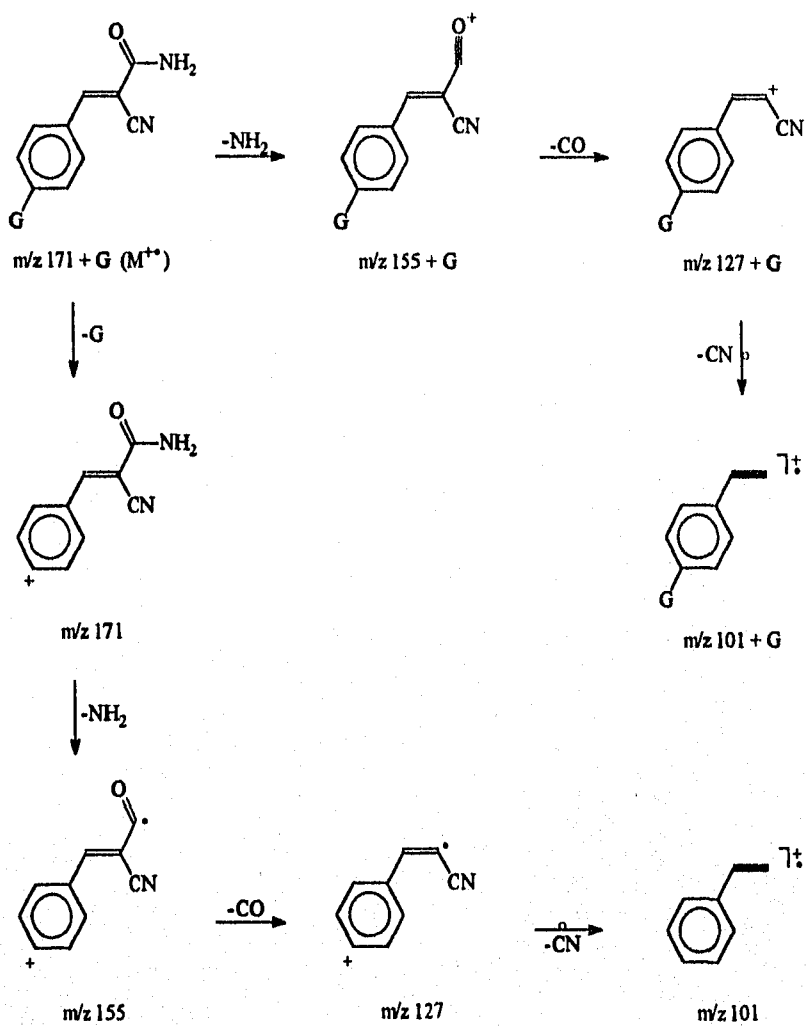
Finalmente dentro de los experimentos de RMN y en particular debido al doble enlace presente en la estructura de las bencilidencianoacetamidas, éstas pueden presentar isomería geométrica (E y Z); sin embargo, los resultados obtenidos y los datos espectroscópicos indican la presencia de un sólo producto. A pesar de que la estructura de los productos fue establecida mediante los datos físicos y espectroscópicos, ninguno de ellos nos indica que isómero se aisló como producto único. Por lo que hubo necesidad de recurrir a otro tipo de experimento de carbono 13, conocido como Gate Desacoplado ya que nos indica el valor de la constante de acoplamiento del enlace carbono-hidrogeno a uno, dos y tres enlaces los cuales presentan el siguiente orden de magnitud  $J C-^1H > J C-^3H > J C^2H$

Este experimento además de ayudar a confirmar las asignaciones de los carbonos aromáticos de todos los productos obtenidos, también dio información para poder indicar inequívocamente que el compuesto formado es el isómero E, ya que la constante de

acoplamiento  $J C-^3H$  entre el protón vinílico y el carbono del grupo carboxamida tiene un valor de 5 Hz (éste se encuentra *cis* al protón vinílico), mientras que la constante de acoplamiento  $J C-^3H$  entre el protón vinílico y el grupo ciano presenta un valor de 14 Hz (éste se encuentra *trans* al protón vinílico). Espectro XXII.

Para concluir con la caracterización de los productos obtenidos, por técnicas espectroscópicas, posteriormente las estructuras fueron confirmados mediante la espectrometría de masas empleando la técnica de Impacto Electrónico (EMIE), espectros XXIII, XIV y XV, ya que el peso molecular para cada uno de los productos obtenidos corresponde al ión molecular mostrado los espectros. En la mayoría de los casos el pico base coincide con el ión molecular como en los casos de los productos 2, 5, 6, 8 y 10. En el caso del producto 7 el pico base se debe a la pérdida del sustituyente el grupo MeO. En el **esquema I** se propone un patrón de fragmentación para las bencilidencianoacetamidas, mostrando algunas fragmentaciones comunes, como son:  $-NH_2$ ,  $-CO$ ,  $-CN$ ,  $-G$  (sustituyente) y  $C_6H_5$ ; este patrón de fragmentación se sugiere previo análisis de todos los espectros de masas.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA



**Esquema 1 .-** Propuesta del patrón de fragmentación que incluye algunos fragmentos comunes de las especies estudiadas

## V.- CONCLUSIONES

1.- El **TAFF** resulta un excelente catalizador ácido para la condensación de Knoevenagel, eliminándose de esta manera el empleo de la piridina o piperidina, entre otros catalizadores, que son de difícil manipulación por sus características tóxicas, irritantes y carcinogénicas bajo las condiciones utilizadas

2.- Como consecuencia de lo anterior no es necesaria la activación previa del metileno activo (2-cianoacetamida), así como tampoco es necesario el uso de algún disolvente, y desde un punto de vista económico es recomendable por su bajo costo y por ser un producto nacional.

3.- La metodología que se presenta en este trabajo de tesis resulta satisfactoria para la síntesis de las bencilidencianoacetamidas. Así, de esta manera se amplía el campo de investigación tanto de Catalizadores Heterogéneos, como el del uso de la irradiación infrarroja como fuente alterna de energía para la síntesis orgánica.

4.a.- De acuerdo a los resultados demostrados en la **tabla 6** se hace manifiesto el efecto que ejercen los sustituyentes de los diferentes benzaldehídos, viéndose favorecida la condensación de Knoevenagel por grupos electroattractores en comparación de los grupos electrodonadores

4.b.-En la posición *orto* se obtienen mejores rendimientos con respecto a aquellos que presentan sustituyentes en las posiciones *para* y *meta*, debido a un posible efecto de campo.

5.- Finalmente gracias a los estudios de **RMN** se pudo ver que la reacción de condensación de Knoevenagel resulta ser estereoselectiva ya que sólo se obtiene como producto final el isómero E.

## VI.- REFERENCIAS

- 1.- De la Luz J.G., "Preparación y actividad de catalizadores de W y Ni-W sobre soportes mixtos", Tesis de licenciatura, Facultad de Estudios Superiores, U.N.A.M., 1992.
- 2.- Ellen, M.; Dobrosin; David, W. F. *Annual Reports in Medical Chemistry*, (1992), 27, 169-178.
- 3.- Shiraishi, T.; Domoto, T.; Imal, N.; Shimada, Y., *Biochem Biophys Res. Comm.*, (1987), 147, 322.
- 4.- Shiraishi, T.; Kameyama, K.; Imal, N.; Domoto, T.; Katsumi, Y., *Chem. Pharm. Bull.*, (1988), 36, 974.
- 5.- Nugteren, D.H. *Biochem Biophys Acta*, (1975), 380, 299.
- 6.- Yoshimoto, T.; Miyamoto, T.; Ochica, k.; Yamamoto, S.; *Biochem Biophys Acta* (1982), 713, 638.
- 7.- Rigaud, M.; Duran, J.; Breton, J. C. *Biochem Biophys Acta*, (1979), 573, 408.
- 8.- Turner, S. R.; Tainer, J. A.; Lym, W.S. *Nature*, (1975), 257, 680.
- 9.- Morita, Y.; Murota, S. *Adv. prostaglandin Thomboxane Leucotrine Res.*, (1987), 17, 219.
- 10.- Nakao, J.; Oyama, T.; Ito, H.; Murota, S.; Chang, W.C. *Atherosclerosis*, (1982), 44, 339.
- 11.- Nakao, J.; Koshijara, Y.; Ito, H.; Murota, S.; Chang, W.C. *Life Sci.*, (1985), 37, 1435.
- 12.- Hidetsura, C.; Masaru, V.; Tamaoka, M.; Hamaguchi, M.; Aisaka, K.; Yoshinobu, K., *J. Med. Chem.*, (1991), 34, 1503-1505
- 13.- Morrison T. H. y Boys N. R., "Química Organica", 2da. Ed., SITESA, D.F., 1986, pag. 866-870.
- 14.- Hauser, C.R.; Swamer, F. W.; Adams, J. T. *Org. React.*, (1954), 8, 59-196
- 15.- Streitwieser Jr. A. y Heathcock H.C., "Química organica", interamericana, D.F., 1995, pag. 638.

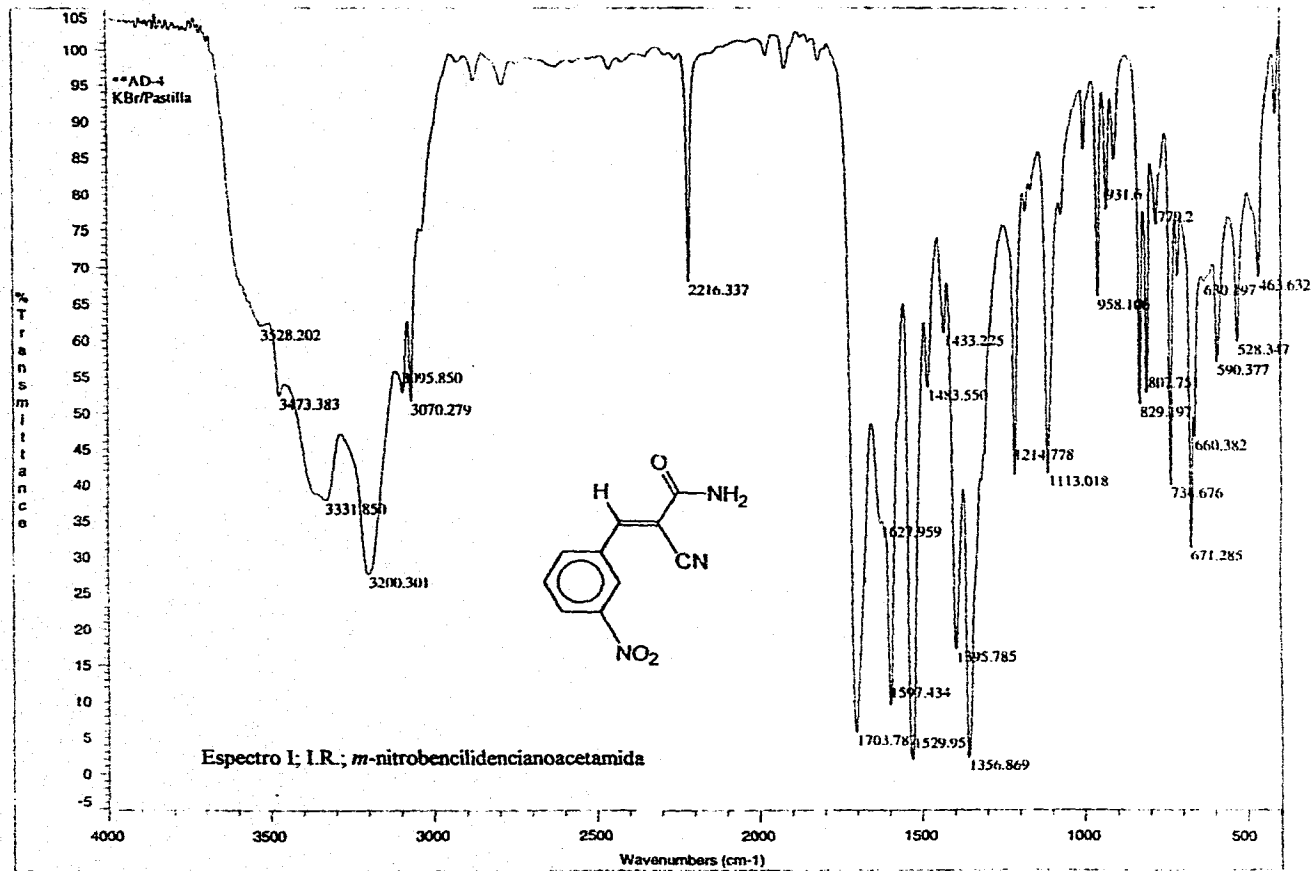
- 16.-Allinger L.N., Cava, P. M., "Química Organica", 2da. Ed., reverté, D.F., 1994, pag. 1260.
- 17.-Fessenden J. R. y Fessenden J. J., "Química Orgánica", 2da. Ed., Grupo Editorial Iberoamericana, D.F., 1982, pag. 691.
- 18.- Jones, G. *Org. React.*, (1967), 15, 204.
- 19.-Zabicky, J. *J. Amer. Chem. Soc.*, (1961), 4, 683-688.
- 20.-Patai, S.; Zabicky J., *J. Chem. Soc.*, (1960), 4, 2030
- 21.-Foucaud, A.; Texier-Boullet, F. *Tetrahedron Lett.*, (1982), 23, 4927-4928.
- 22.-Patai, Saul y Yigal, I. *J. Amer. Chem. Soc.*, (1959), 2020-2044
- 23.-Byers H.G., Alexander L. T. y Holmes R. S., "The composition and constitution of the colloids of certain of the great soil groups" N.Y., 1935, pag. 484.
- 24.-Way, J. T.; Roy, *J. Agr. Soc.* (1852), 13, 123-143.
- 25.-Kameo, T.; Manabe, O.; *Chem. Lett.*, (1972), 1, 33.
- 26.-Nagao, Y.; Kaneko, K. *J. C. S. Chem. Commun.*, (1976), 202.
- 27.-Mckilop, A.; Taylor, E. C.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1976), 6750.
- 28.-Taylor, E. C.; Chin-Shu. *Chem. Commun.*, (1977), 13, 467.
- 29.-Jackson, A. H.; Nagaraja, K. R.; Adalakum, E. *Tetrahedron Lett.*, (1984), 25, 6049.
- 30.-Balog, M.; Hermecz, Y. Y. *Helv. Chim. Acta.*, (1984), 67, 2270.
- 31.-Cornelis, A.; Laszlo, P. *Synth.*, (1985), 909.
- 32.-Salmón, M.; Miranda, R.; Angeles, E. *Synth. Commun.*, (1986), 16, 1827.
- 33.-Salmón, M.; Angeles, E.; Miranda, R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1990), 1188.
- 34.-Alvarez, C.; Delgado, F.; García, O.; Medina, S.; Márquez, C. *Synth. Commun.*, (1991), 21, 619.
- 35.-Delgado, F.; Alvarez, C.; García, O.; Penieres, G.; Márquez, C. *Synth. Commun.*, (1991), 21, 2137.
- 36.-Delgado, F.; Cano, A.C.; García, O.; Alvarado, J.; Velasco, L.; Alvarez, C.; Rudler, H.; *Synth. Commun.*, (1992), 22, 2125.
- 37.-Werner, W.; *Tetrahedron*, (1971), 27, 1755.
- 38.-Fishman, D.; Shani, A.; *Chem. Commun.*, (1981), 27, 137.

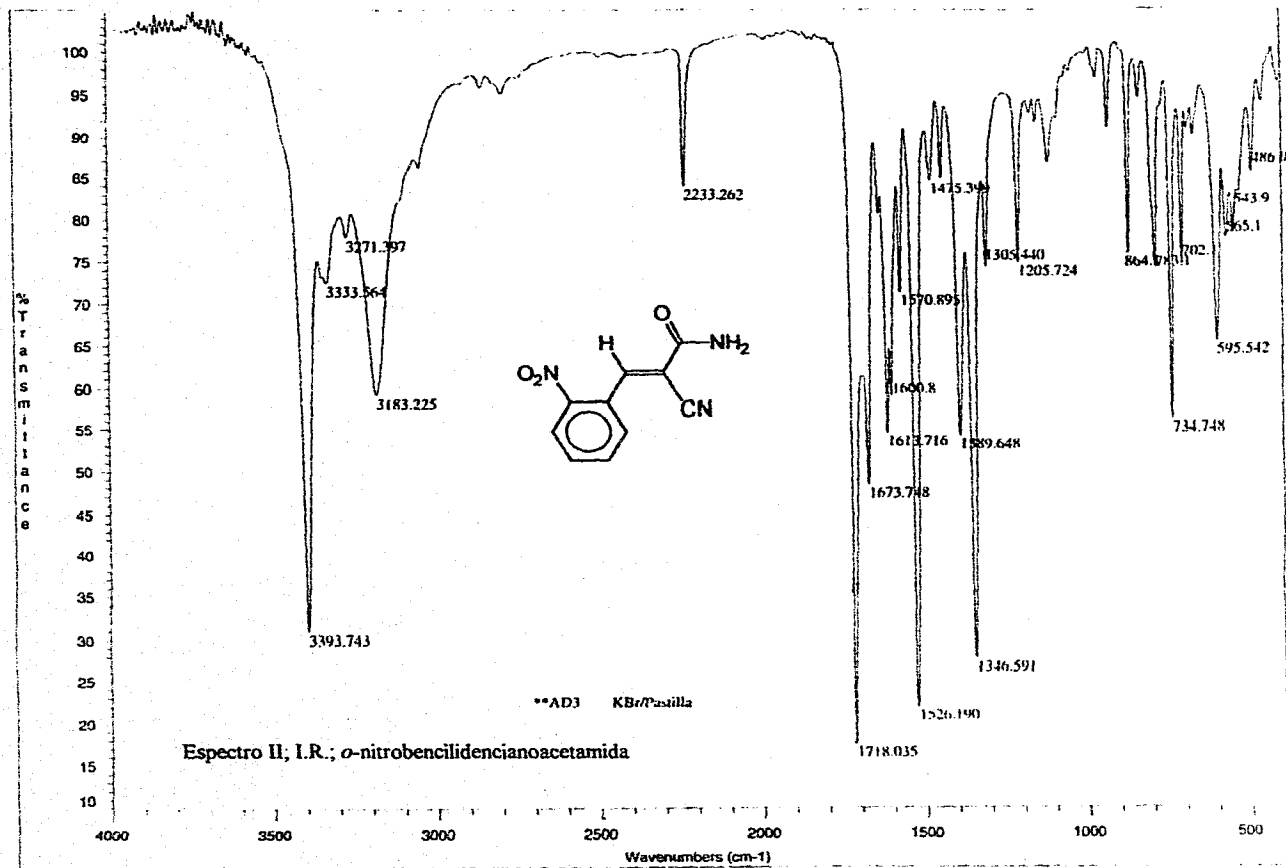
- 39.-Cano, A.C.; Delgado, F.; Cordoba, A. A.; Alvarez, C. *Synth. Commun.*, (1988), 18, 2051.
- 40.-Gutierrez, E.; Loupy, A. *Tetrahedron Lett.*, (1989), 30, 945.
- 41.-Landa H. M., "Aplicación del metodo de irradiación infrarroja para la condensación en fase solida, entre el ester malonico y aldehídos aromaticos utilizando una arcilla bentonitica como catalizador", Tesis de licenciatura, Facultad de Estudios Superiores U.N.A.M. 1993.
- 42.-Damour, A. A.; Safvetat, D. *Ann. Chim. Phys Ser.* 1847, 3, 21: 376-383.
- 43.-Peñieres, J. G., "Modificaciones de reacciones orgánicas empleando reactivos soportados en una arcilla bentonítica de origen nacional", Tesis de maestría, Facultad de Ciencias Químicas e Industriales, U.A.E.M. 1992.
- 44.-Kerr, P. F. *Am. Mineralogist*, (1932), 17, 192-198.
- 45.-Ross, C.S.; Hendricks, S.B., "Minerals of the Monmorillonite Group", *Geol. Surv. profess paper* 206B, N.Y., 1945, pag 27-79.
- 46.-Brown, G.; Report of the Clay Minerals Group Sub-Committee on Nomenclature of Clay Minerals, *Clay Miners Bull*, (1955), 2, 13: 294-302.
- 47.-Weaver, C. E.; A classification of the 2:1 clay minerals, *Am. Mineralogist*, (1953), 38, 698-706.
- 48.-Grim, R. E.; "Clay Mineralogy", 2da. Ed., McGraw-Hill, U.S.A., (1968).
- 49.-Anuario estadístico de la minería mexicana 1984, concejo de recursos minerales, México D.F., 1985.
- 50.-Cruz G. D. y Chamizo A. J., Garrits A., "Estructura Atómica", Fondo Educativo Interamericano, D.F., 1986, pag. 88.
- 51.-Martinez L. A., "Oxidación de alcoholes en estado solido mediante los metodos de microondas y ultrasonido, utilizando  $MnO_2$  / Bentonita.", Tesis de licenciatura Facultad de Estudios Superiores, U.N.A.M., 1992.
- 52.-Medina S.A., "Aplicación del metodo de microondas para la oxidación en estado solido, de esteres de Hantzsch empleando  $MnO_2$  soportado en bentonita", Tesis de licenciatura, Facultad de Estudios Superiores, U.N.A.M., 1992.
- 53.-Gedye, R.; Smith, F.; Westaway *Tetrahedron Lett.*, (1980), 26, 279.

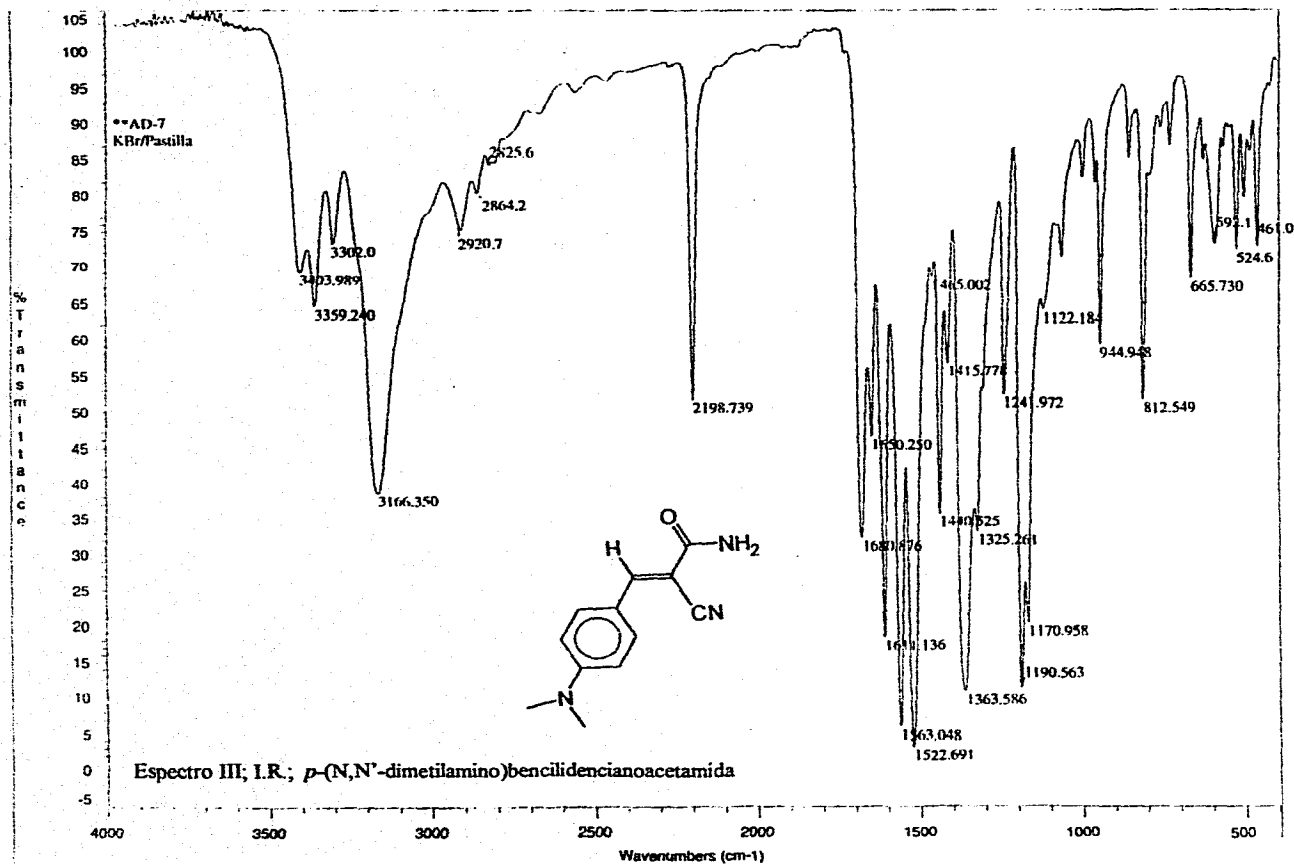


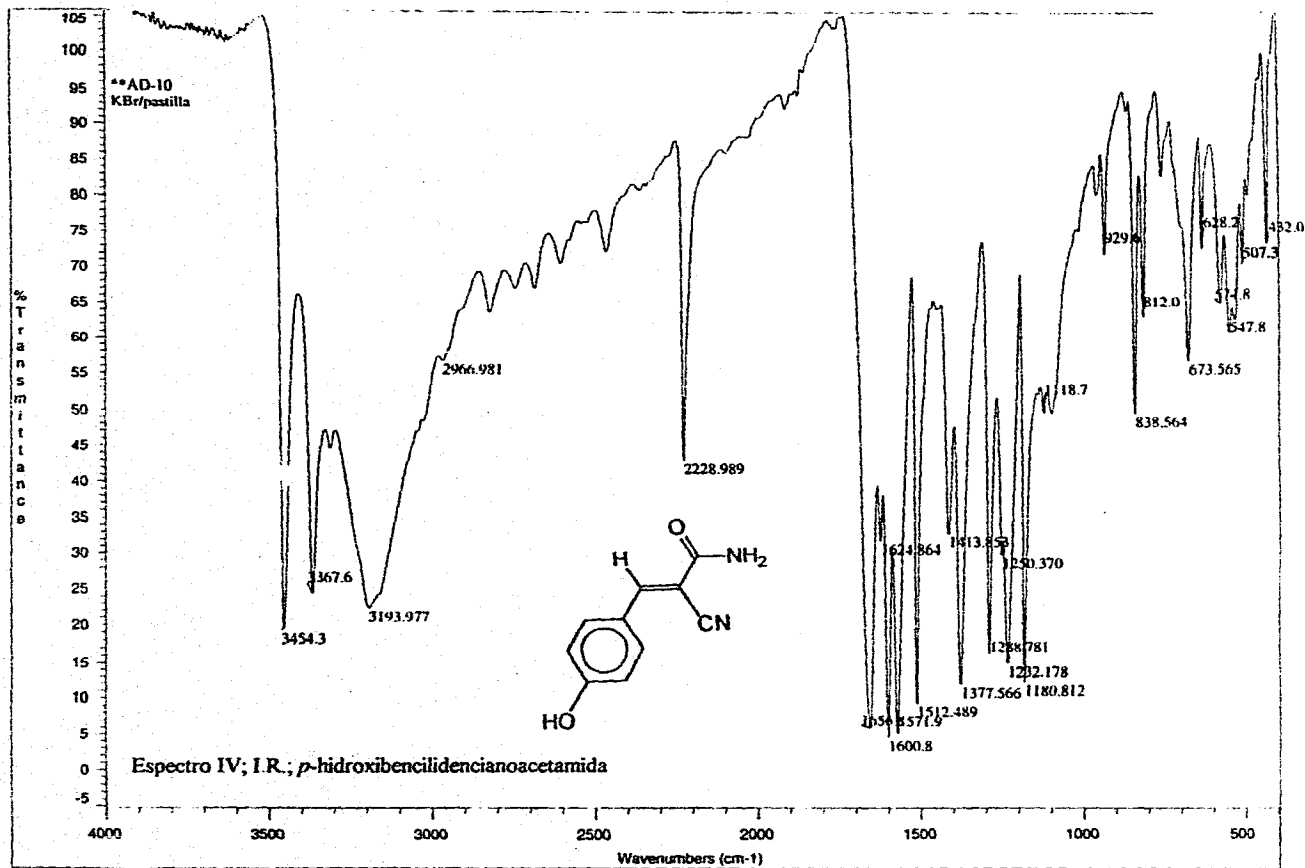
- 54.-Skook A. D., West M. D., "Análisis instrumental", Interamericana, D.F., (1975), pag. 133-166.
- 55.-Herzberg, G.; "Infrared and Raman Spectra of polyatomic molecules", Nueva Jersey, 1945, pag. 79.
- 56.-Potts W. J., "Chemical Infrared Spectroscopy", Vol. I (Techniques Wiley), Nueva York, 1963 pag. 25.
- 57.-Moix, D. B.; Scherrer, F.; Kneub, K. *Infrared physics laboratory ETHZ/rich (interaction of laser radiation)*, (1995).
- 58.-Bohren, A.; Sigrist, M.W. *Infrared Physics laboratory ETHZ/rich (air pollution monitoring)*, (1995).
- 59.- "Catálogo Manual de productos químicos finos", sigma-aldrich química, D.F., 1993-1994, pag. 45.
- 60.-Compañía Tonsil Mexicana s.a. de c.v., Insurgentes sur 1971, C.P. 01020, México D.F.

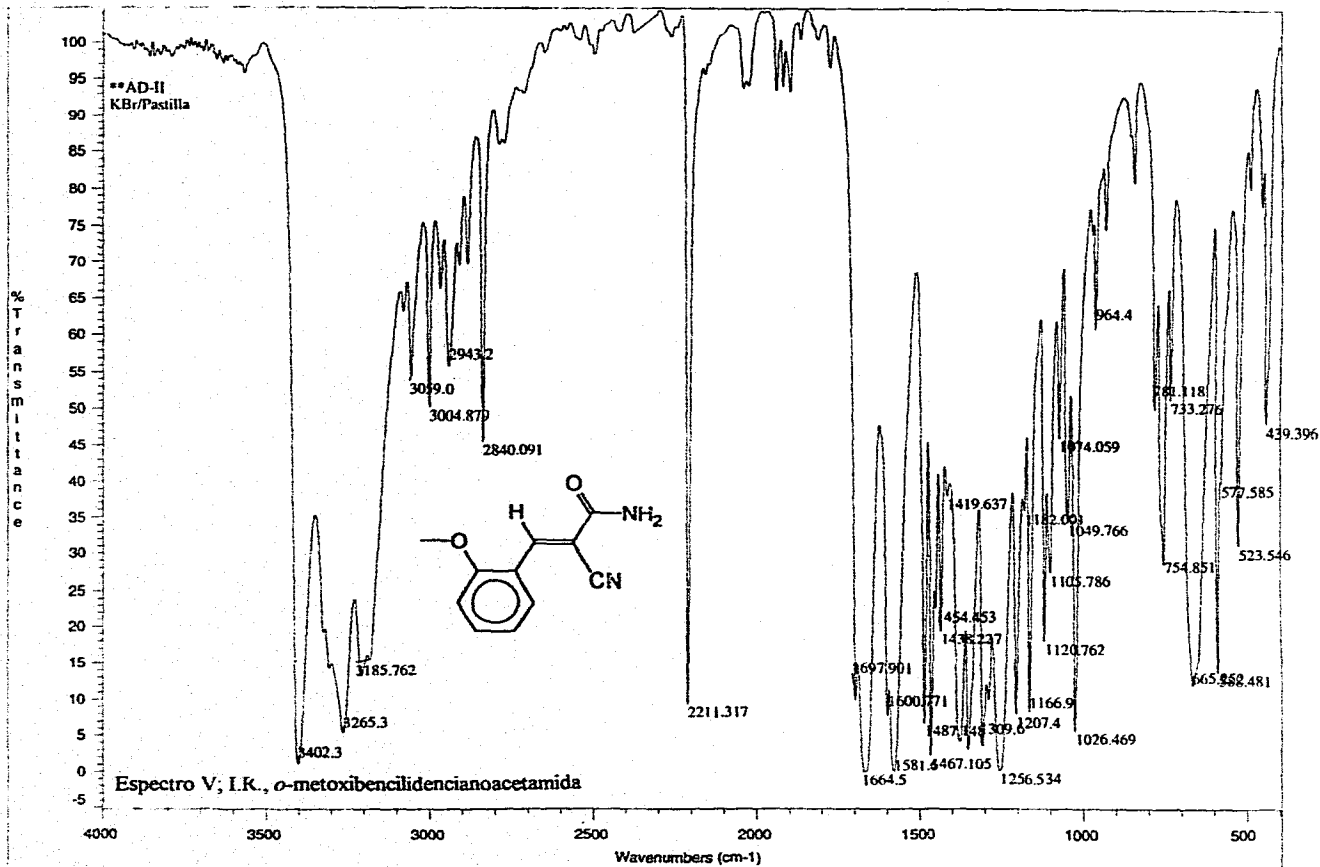
## VII.- APÉNDICE

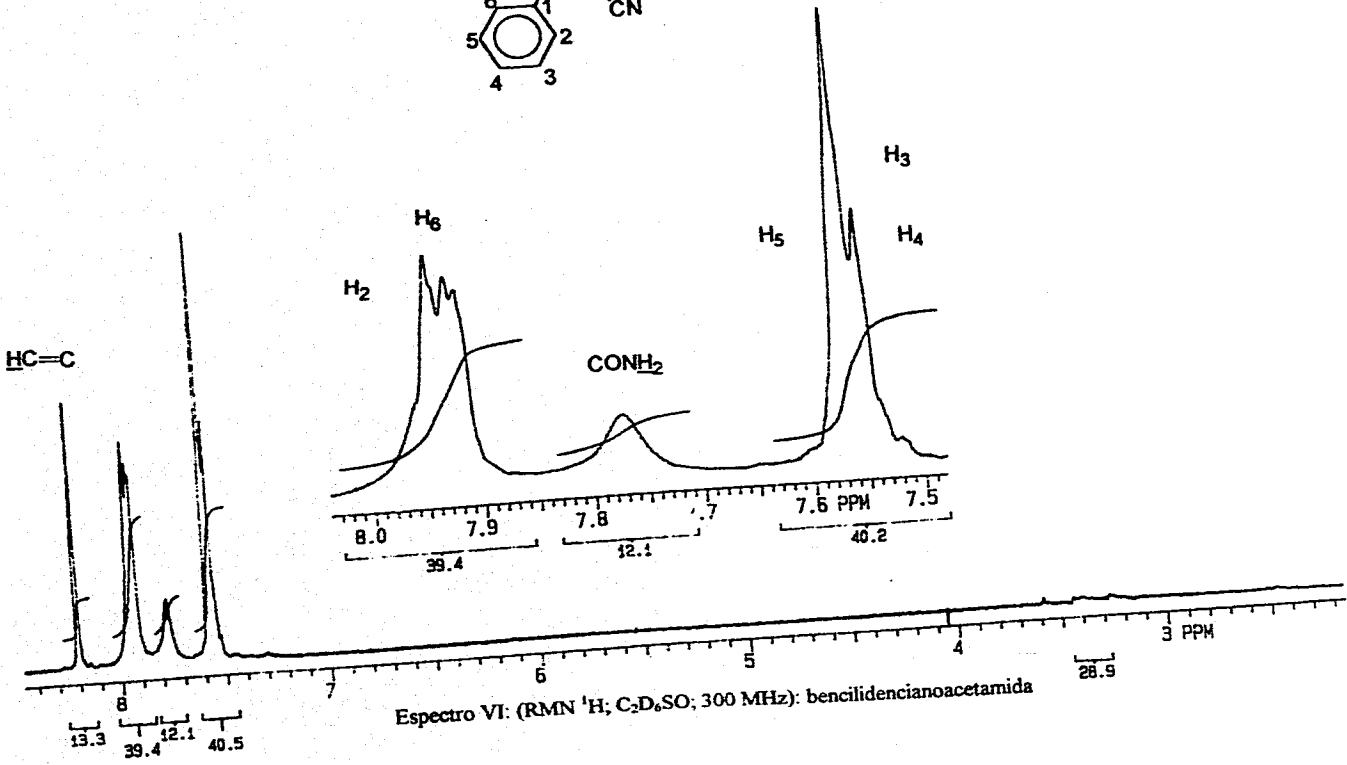
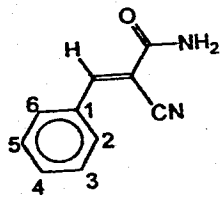






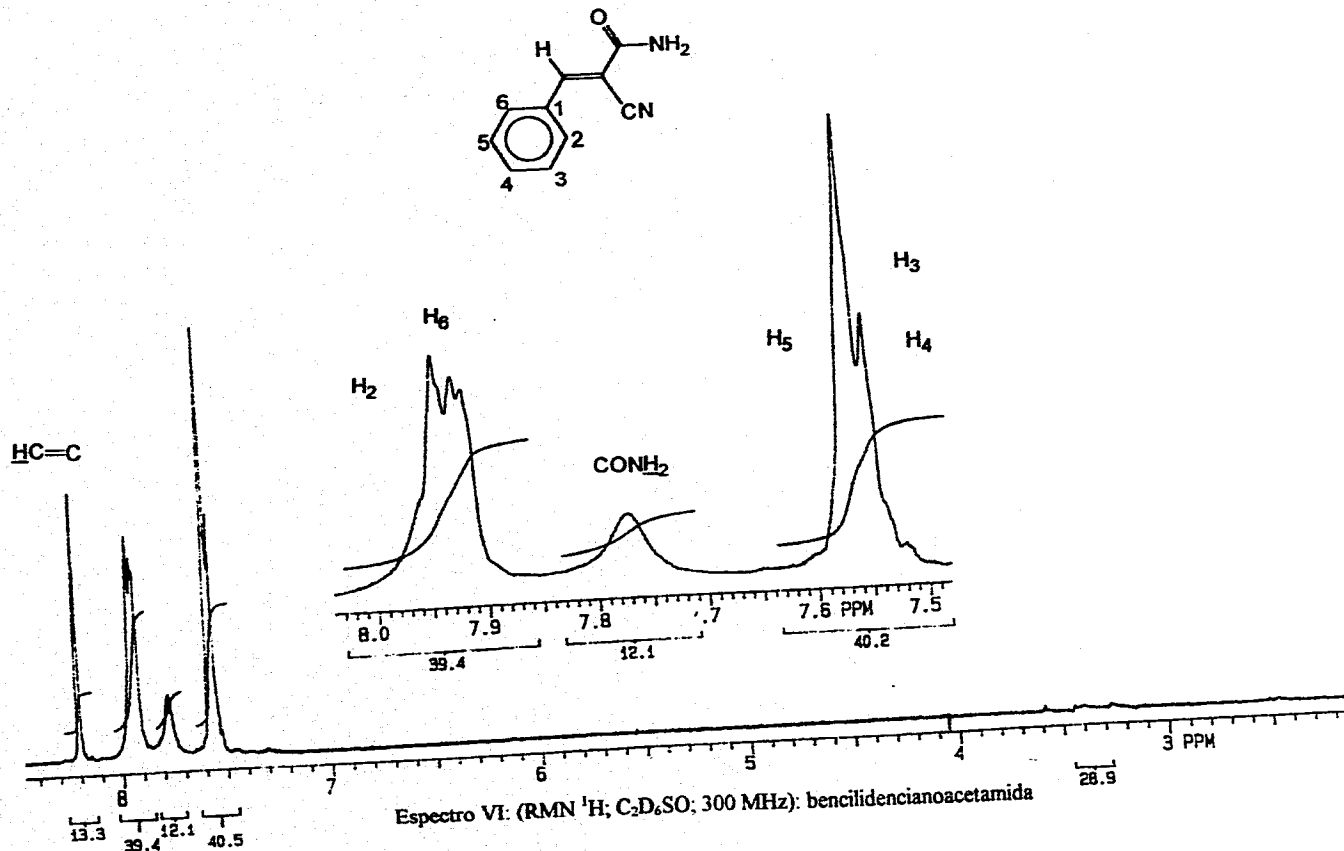


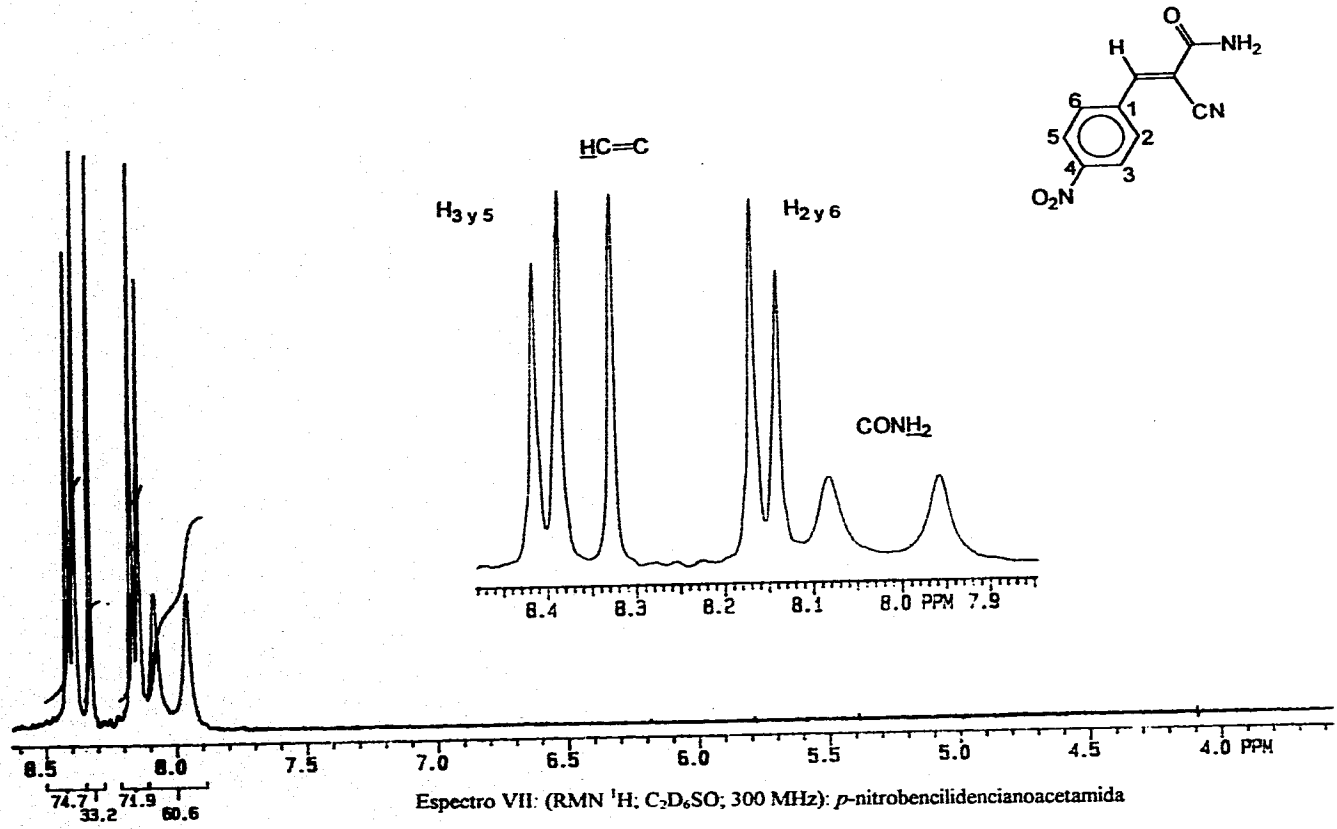


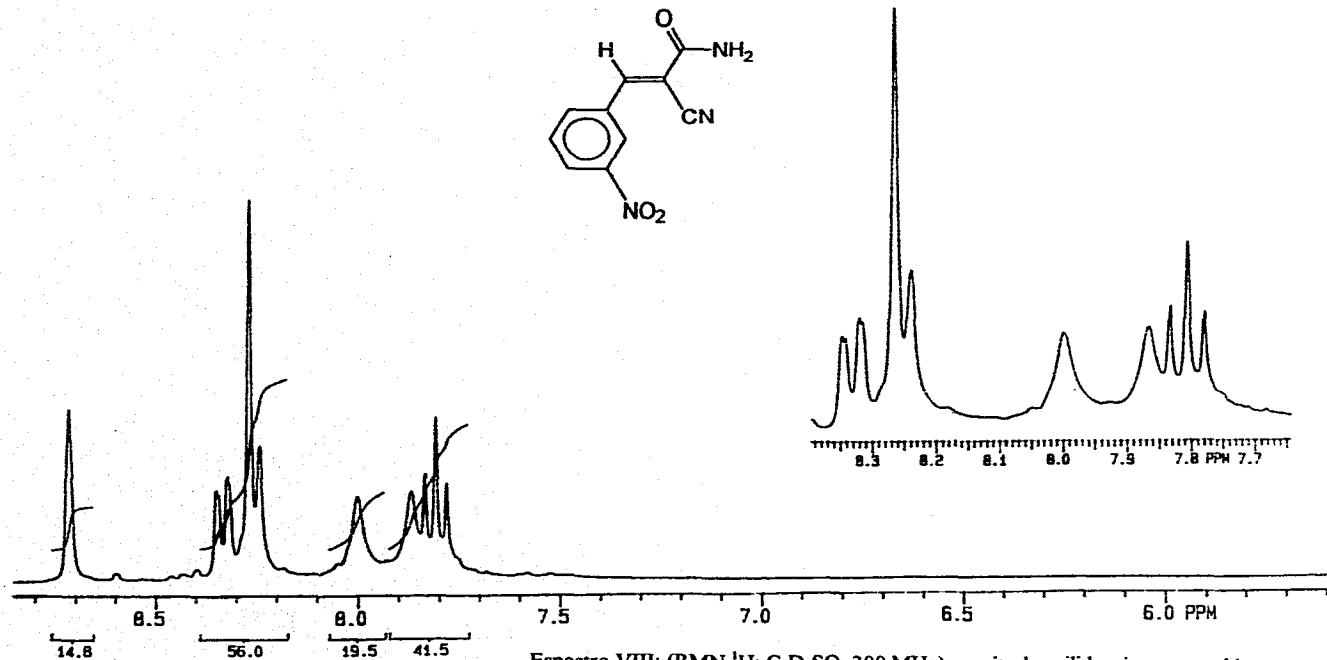


Espectro VI: (RMN <sup>1</sup>H; C<sub>2</sub>D<sub>6</sub>SO; 300 MHz): bencilidencianoacetamida

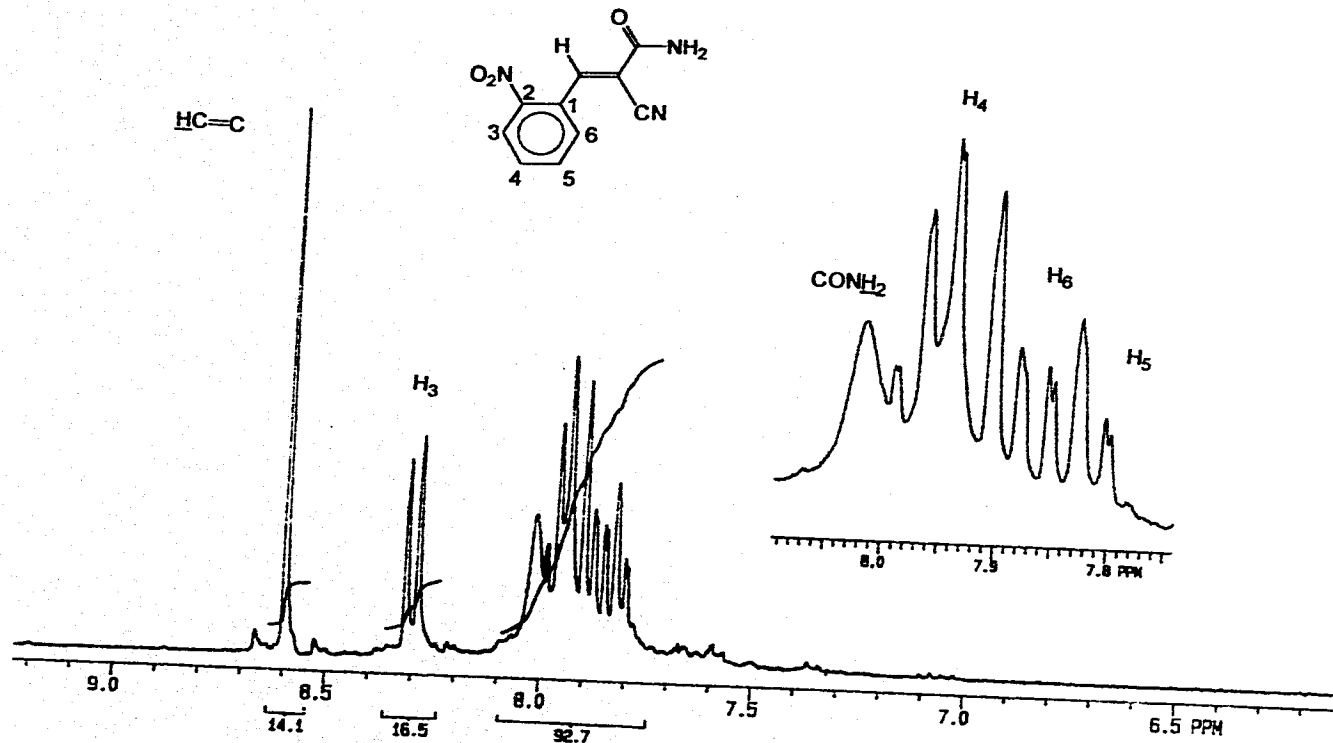






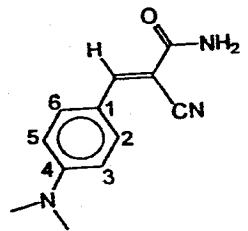


Espectro VIII: (RMN <sup>1</sup>H; C<sub>2</sub>D<sub>6</sub>SO; 300 MHz): m-nitrobenzylidencianoacetamida

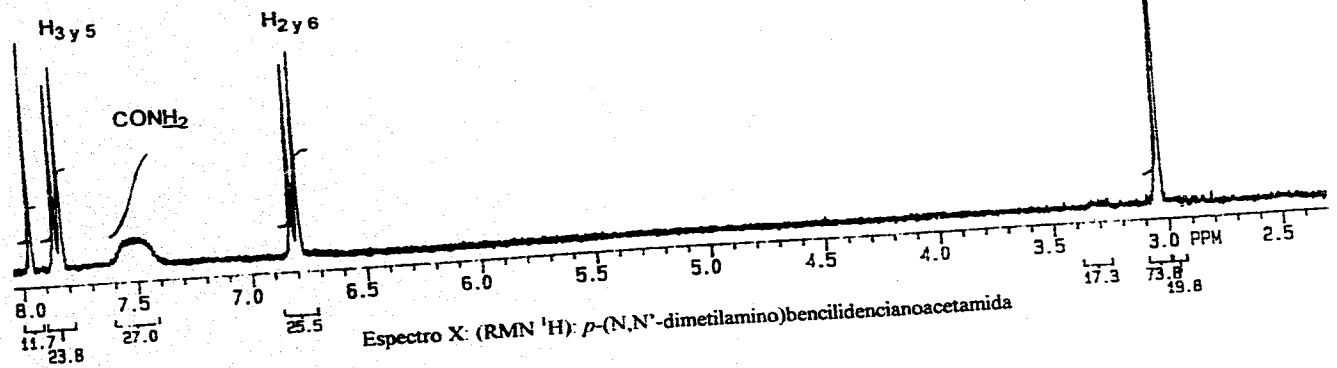


Espectro IX: (RMN  $^1\text{H}$ ;  $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$ ; 300 MHz): *o*-nitrobenzilidencianoacetamida

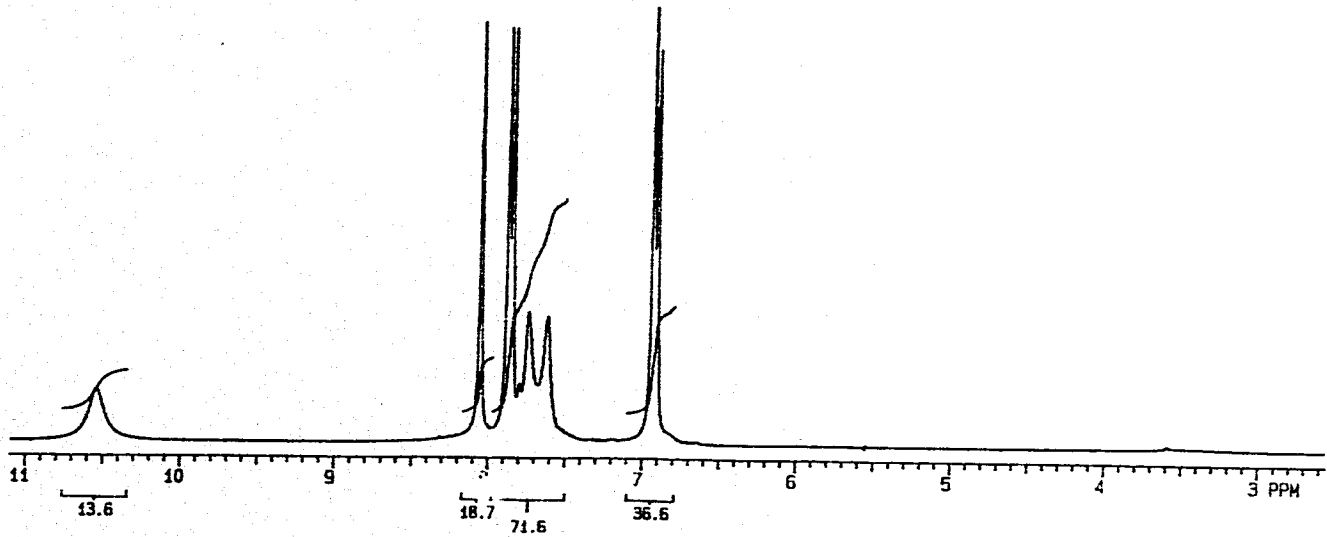
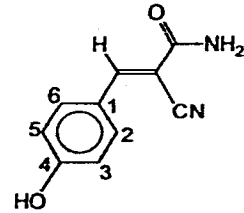
N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>



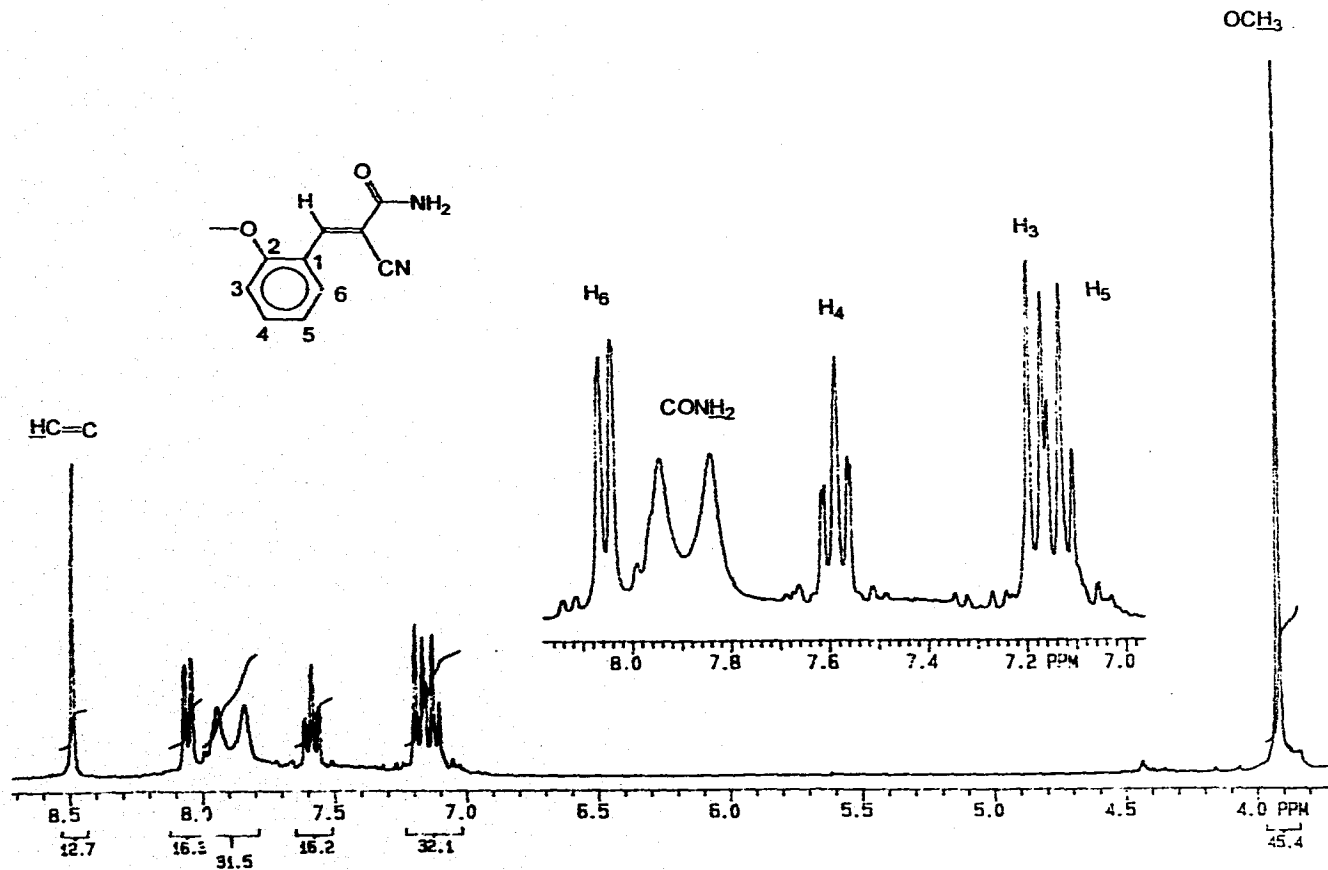
-HC=C



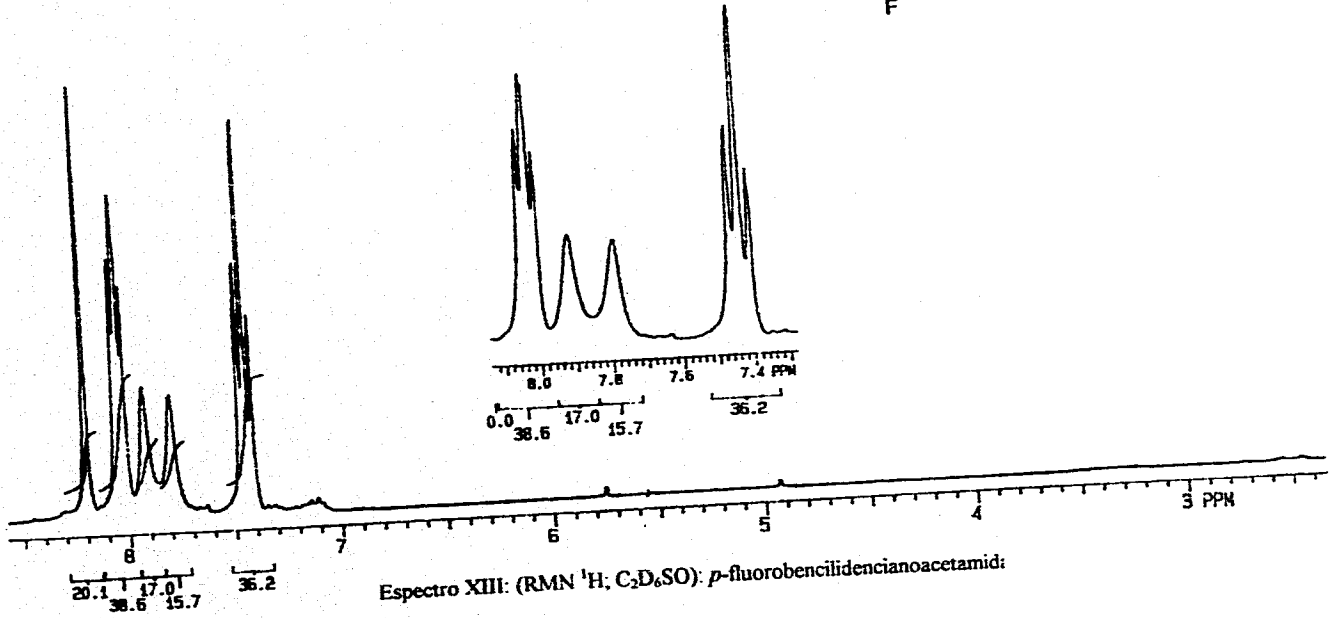
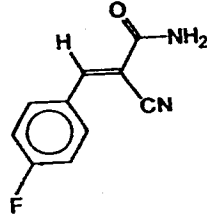
Espectro X: (RMN <sup>1</sup>H): *p*-(*N,N'*-dimetilamino)benzilidencianoacetamida



Espectro XI (RMN <sup>1</sup>H, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 Mhz) *p*-hidroxibencilidencianoacetamida



Espectro XII (RMN  $^1\text{H}$ ;  $\text{C}_2\text{D}_5\text{SO}_2$ , 300 MHz) *o*-metoxibenzilideneacetamida



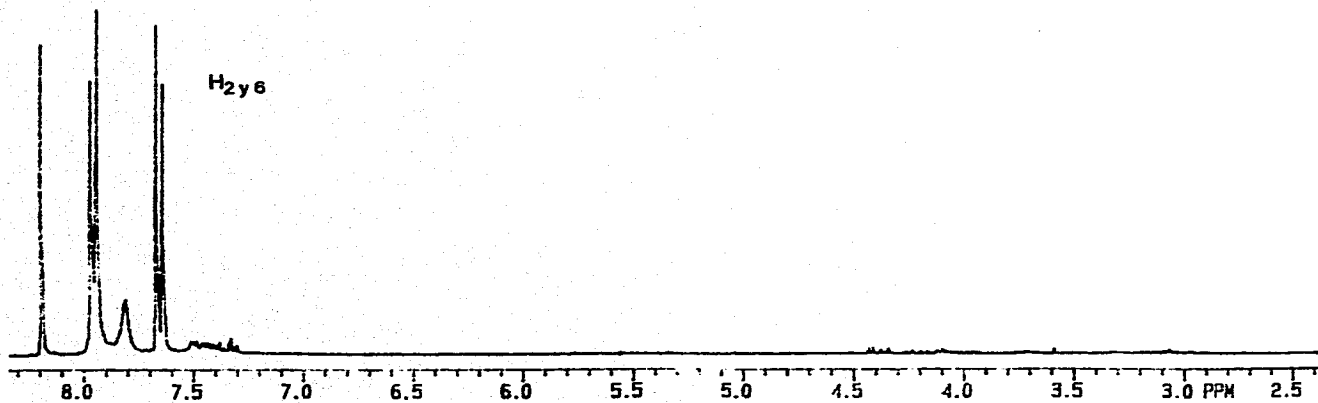
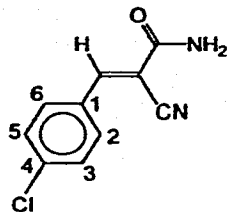


HC=C

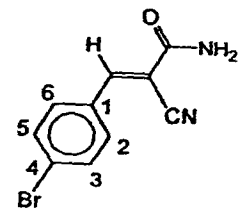
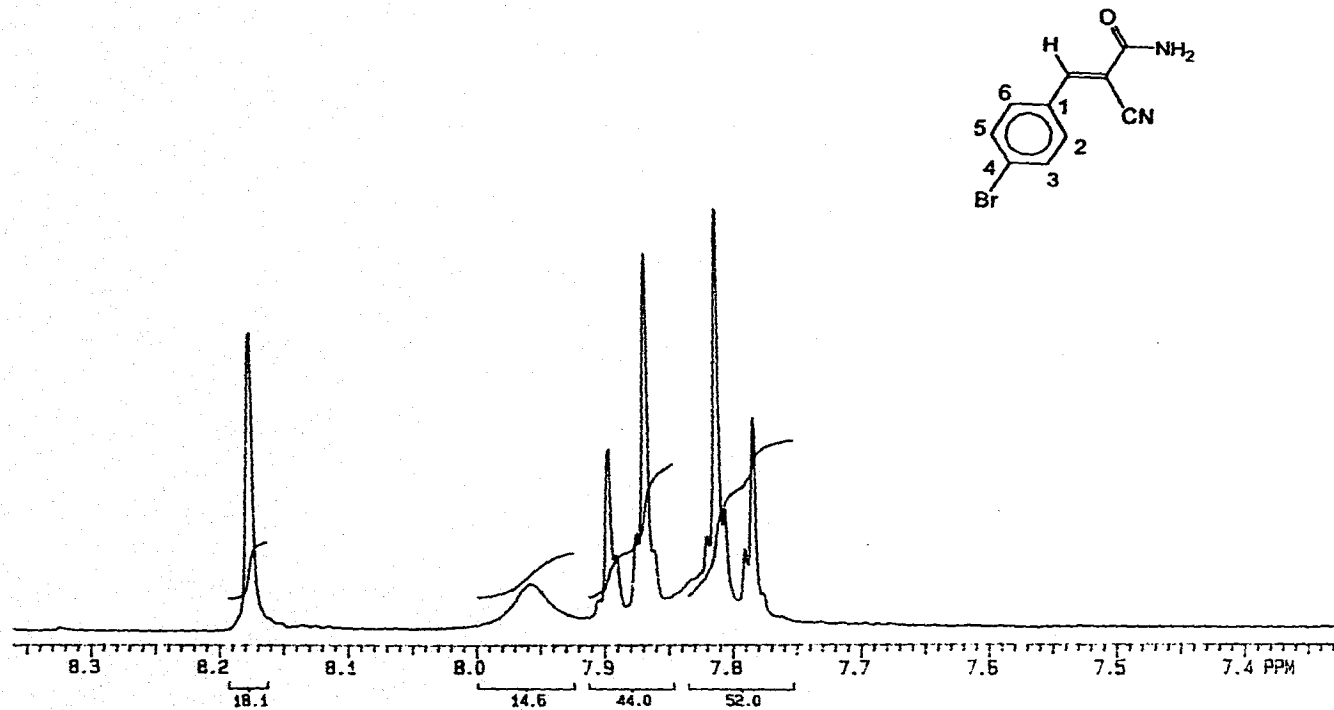
H<sub>3y5</sub>

CONH<sub>2</sub>

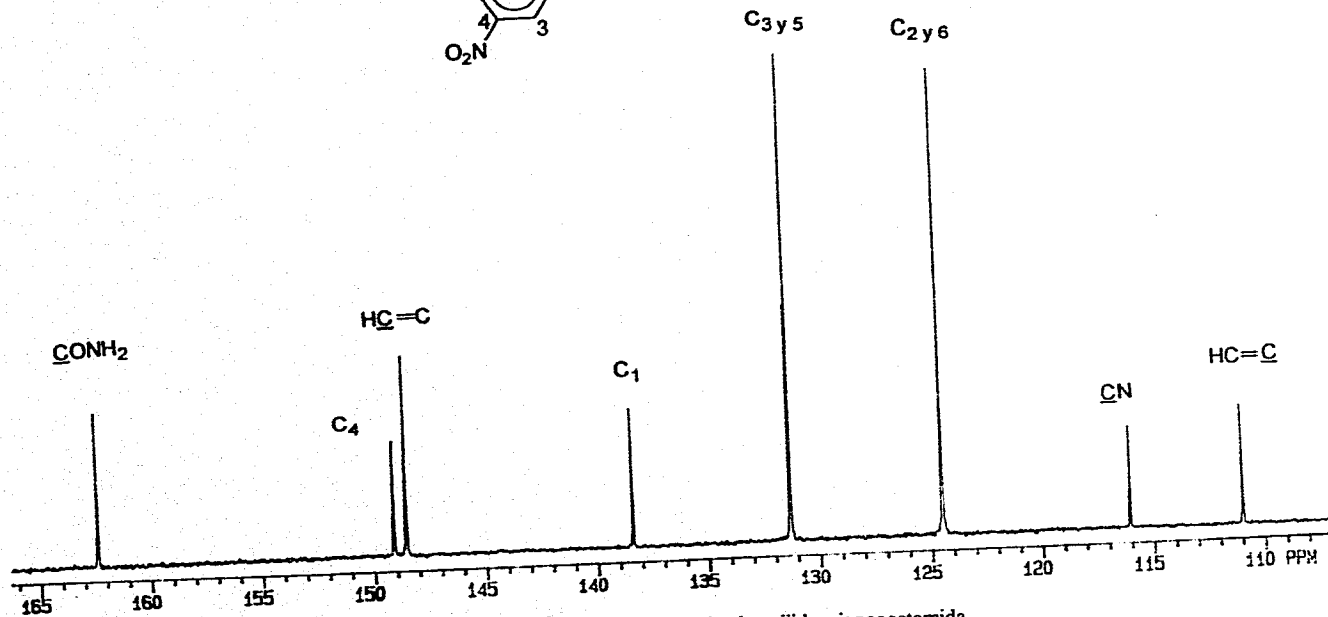
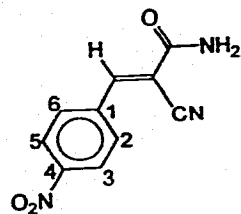
H<sub>2y6</sub>



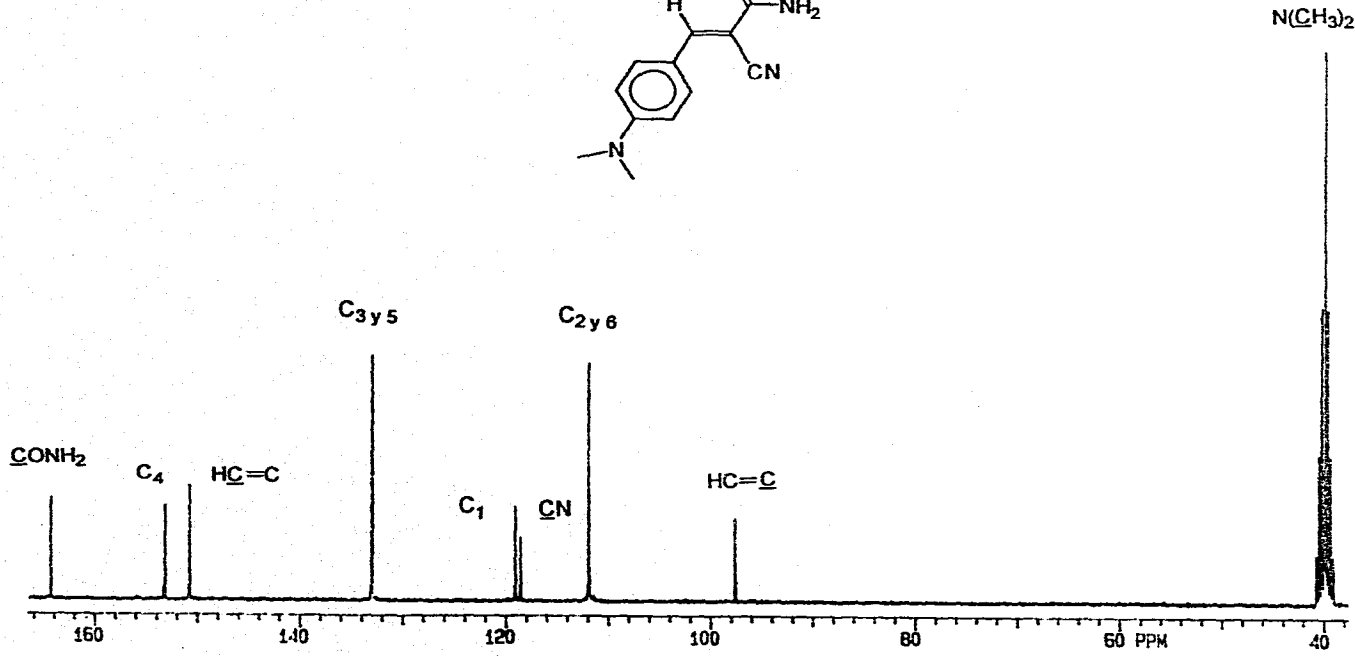
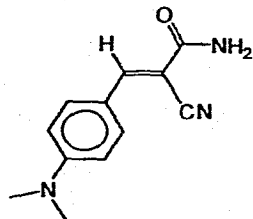
Espectro XIV: (RMN <sup>1</sup>H; C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>SO) *p*-clorobencilidencianoacetamida



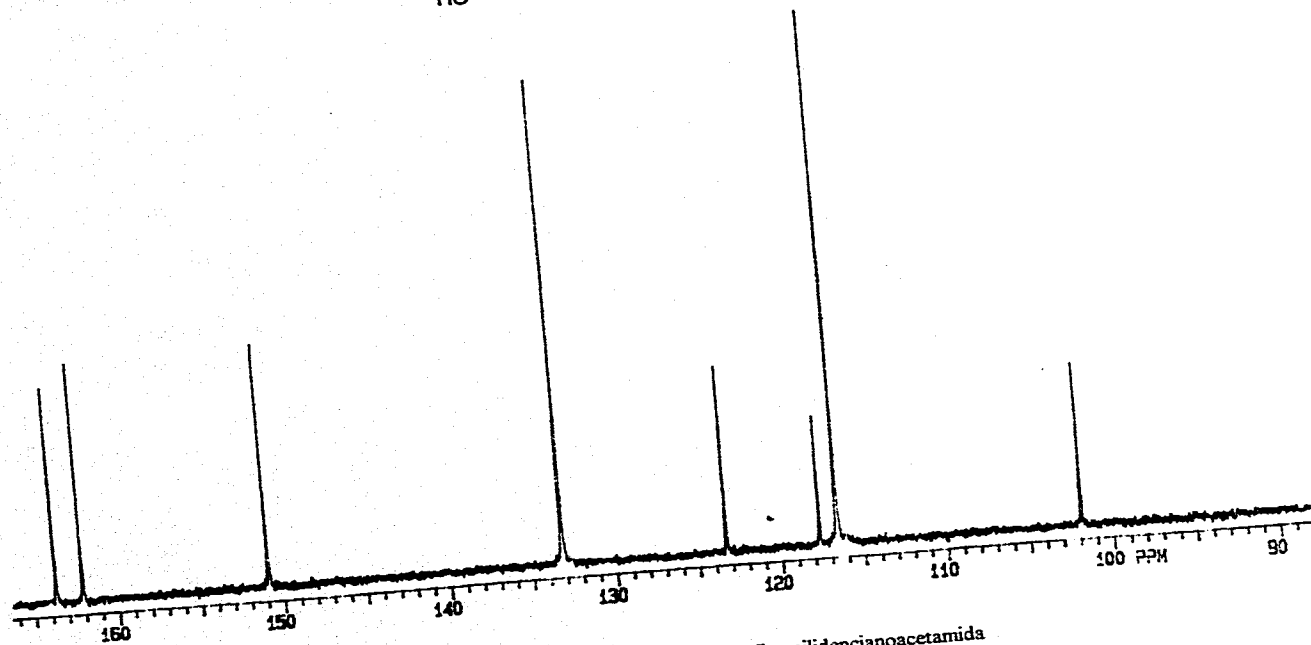
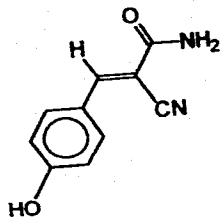
Espectro XV: (RMN  $^1\text{H}$ ;  $\text{C}_2\text{D}_2\text{SO}$ ): *p*-bromobenzilidencianoacetamida



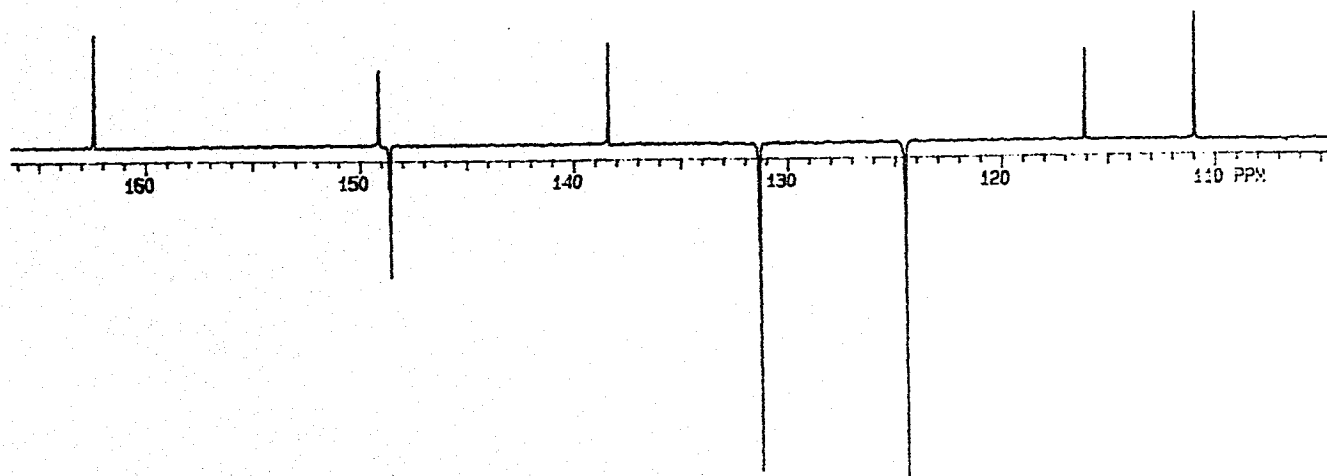
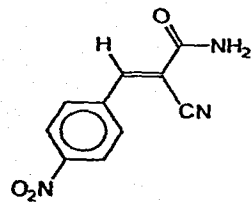
Espectro XVI: (RMN <sup>13</sup>C; C<sub>2</sub>D<sub>6</sub>SO): *p*-nitrobenzilidencianoacetamida



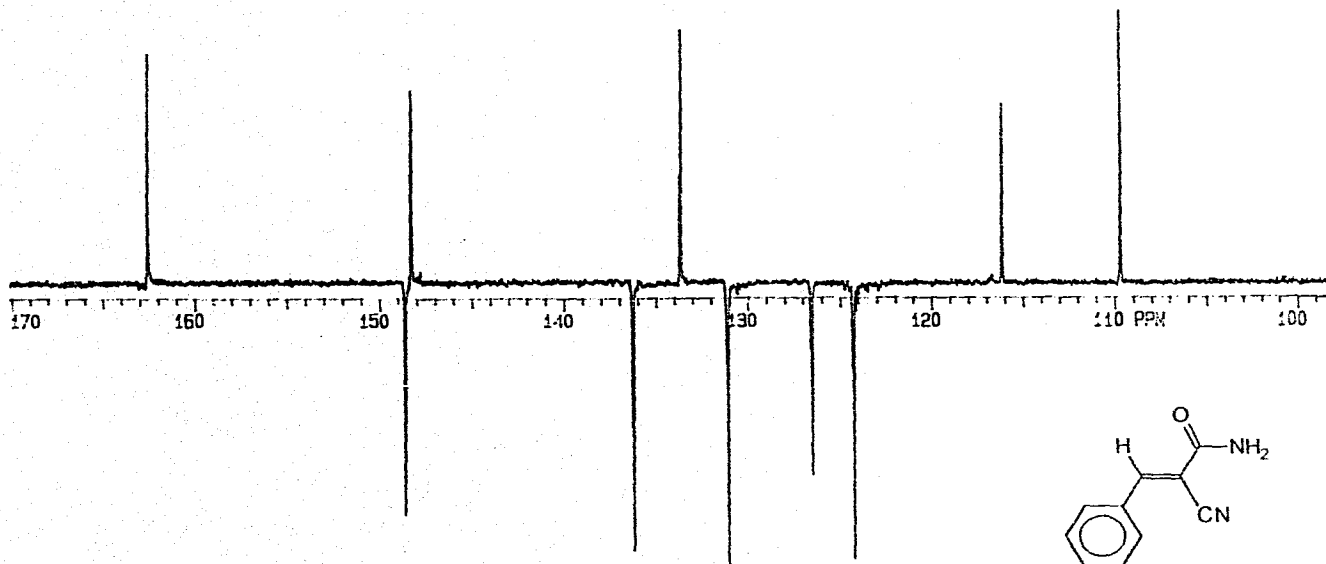
Espectro XVII: (RMN  $^{13}\text{C}$ ;  $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$ ): *p*-N,N (dimetilamino)encilidencianoacetamida



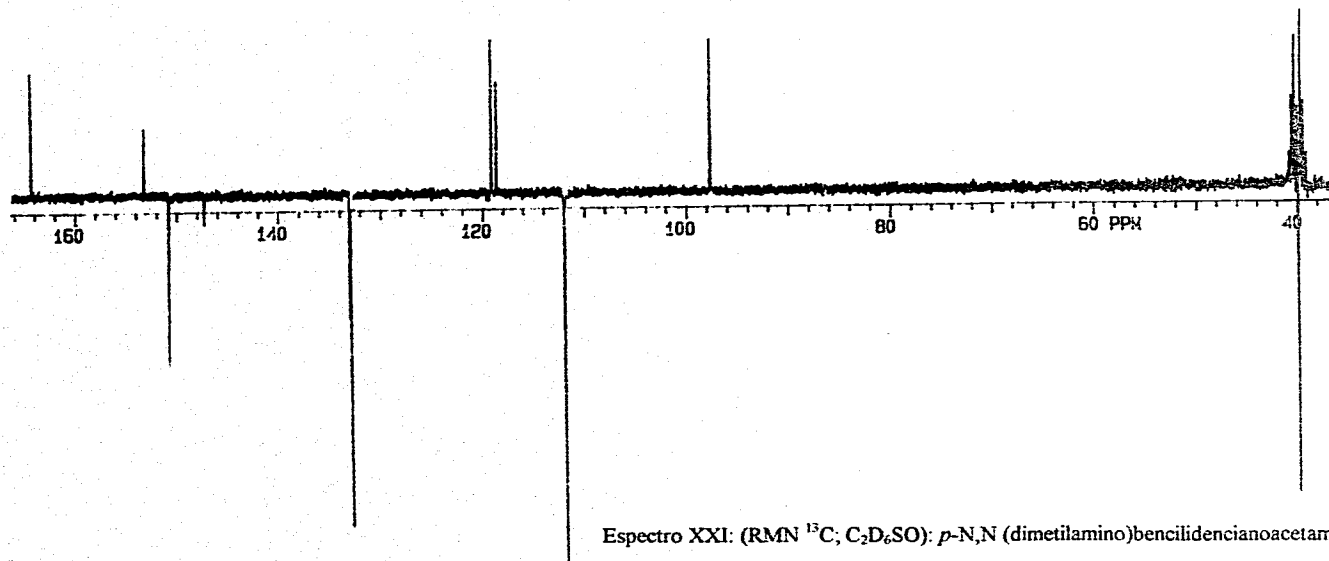
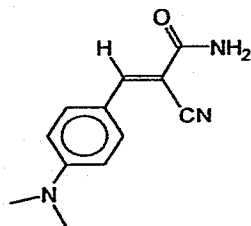
Espectro XVIII: (RMN <sup>13</sup>C; C<sub>2</sub>D<sub>6</sub>SO): *p*-hidroxibencilidencianoacetamida



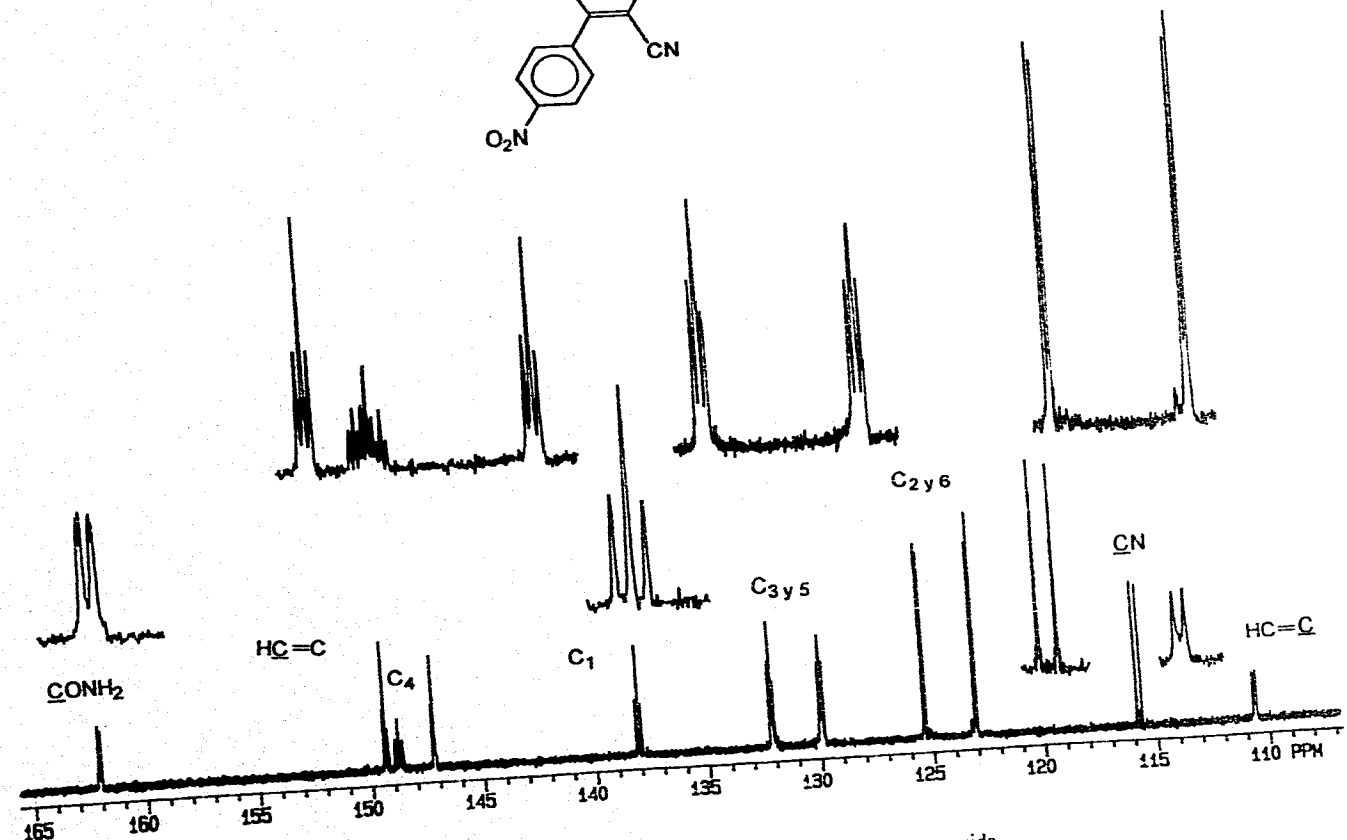
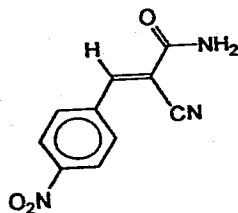
Espectro XIX: (RMN <sup>13</sup>C: C<sub>2</sub>D<sub>6</sub>SO): *p*-nitrobenzilidencianoacetamida



Espectro XX: (RMN  $^{13}\text{C}$ ,  $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$ ): *m*-nitrobenzylidencianoacetamida







Espectro XXII: (RMN  $^{13}\text{C}$ :  $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$ ): *p*-nitrobenzilidencianoacetamida

[ Mass Spectrum ]

Data : 172

Date : 20-Mar-95 14:53

Sample: \*

Note : Dr-Francisco-D-AX505

Inlet : Direct

Ion Mode : EI+

Spectrum Type : Regular [MF-Linear]

RT : 0.40 min Scan# : (5,10)

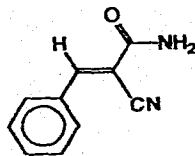
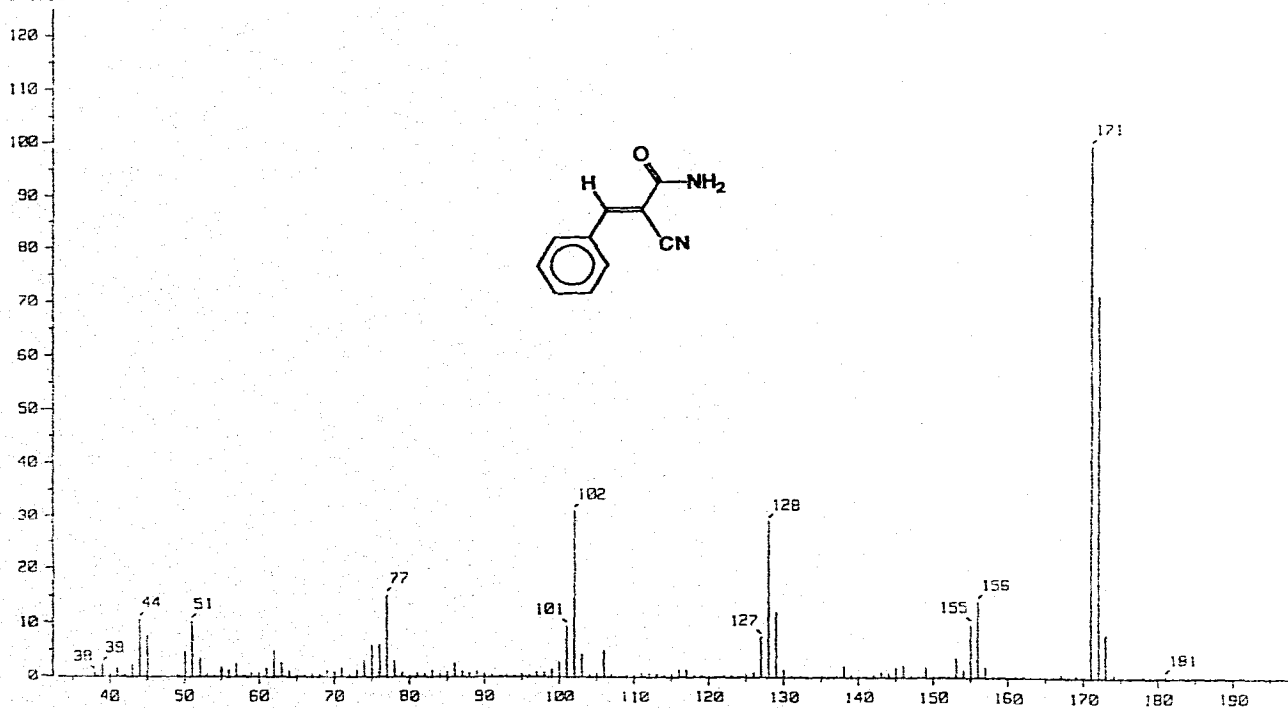
Temp : 42.7 deg.C

BP : m/z 171.0000 Int. : 1345.92

Output m/z range : 33.0000 to 197.5600

Cut Level : 0.00 %

17641200



Espectro XXIII: (EM)benzidencianoacetamida

Mass Spectrum 1

Date : 21-Jun-95

Sample :

Note : Dr-Francisco-D-AX505

Inlet : Direct

Ion Mode : EI+

Spectrum Type : Regular (MF-Linear)

RT : 1.45 min Scan# : (28,32)

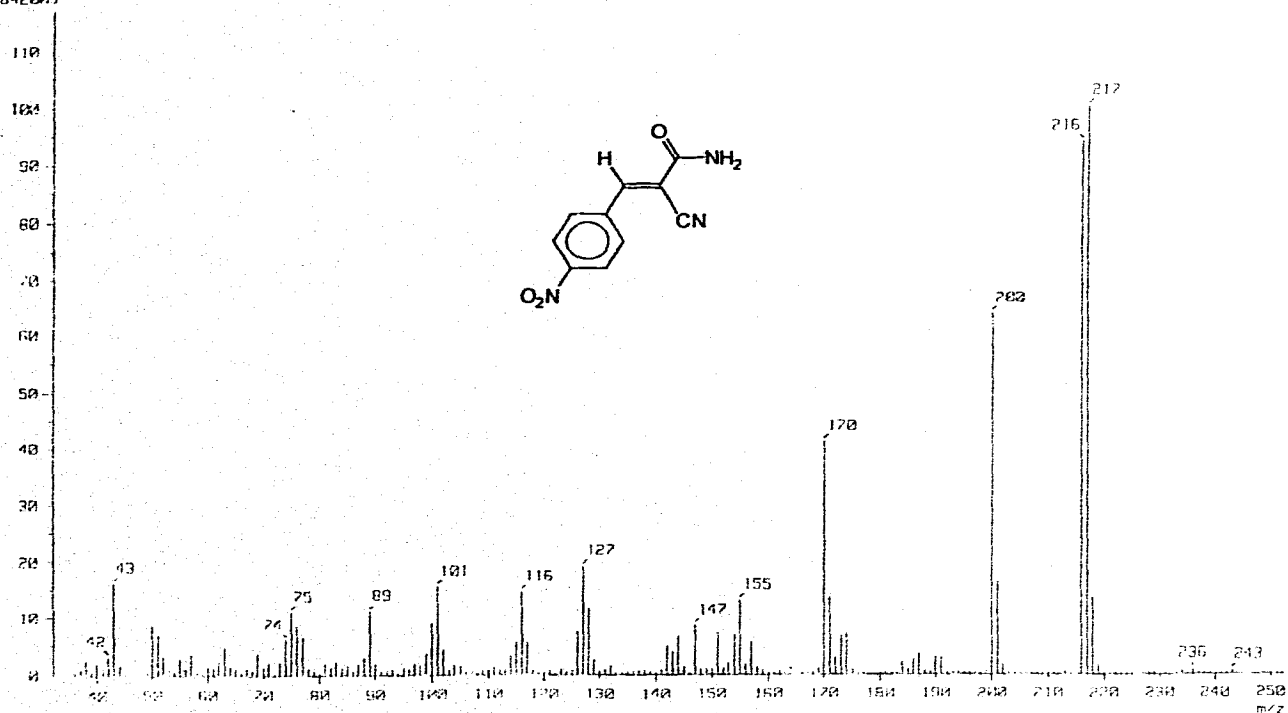
Temp : 64.9 deg.C

BP : m/z 217.0000 Int. : 556.76

Output m/z range : 33.0000 to 252.4130

Cut Level : 0.00 %

6842005



Espectro XXIV: (EM): *p*-nitrobenzilidencianoacetamida

I Mass Spectrum J

Data : 18H

Date : 20 Mar 95 15:03

Sample: #

Note : Dr Francisco D-18505

Inlet : Direct

Ion Mode : EIT

Spectrum type : Regular MS [linear]

RT : 1.15 min

Scan# : (23,25)

Temp : 45.5 deg.C

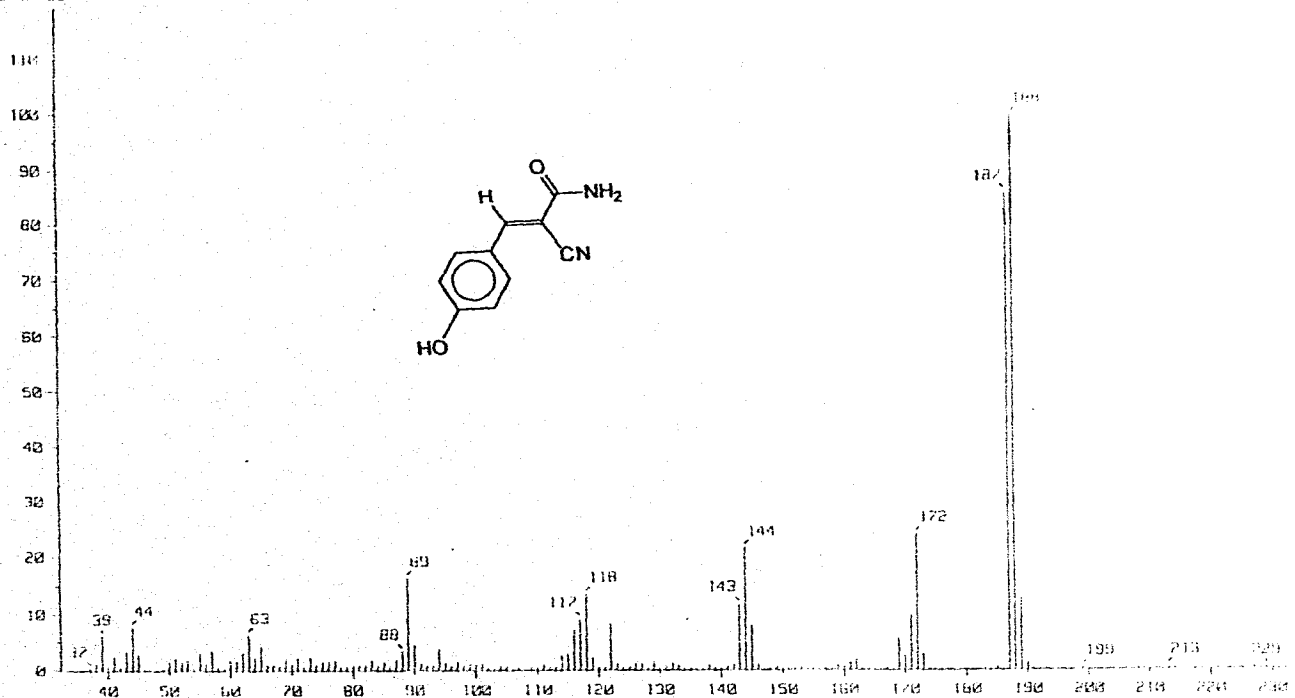
BP : m/z 100.0000

Int. : 1233.73

Output m/z range : 33.0000 to 233.4000

Cut Level : 0.00 %

15424423



Espectro XXV: (EM): p-hidroxibencilidencianoacetamida