



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN

DISEÑO Y CONSTRUCCION DE UN REACTOR  
DE RADIACION INFRARROJA, PARA SER  
USADO EN INVESTIGACION Y DOCENCIA

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**LICENCIADA EN QUIMICA INDUSTRIAL**

P R E S E N T A :

**VERONICA FABIOLA RIOVALLE MORALES**

ASESORES:

M. EN C. BENJAMIN VELASCO BEJARANO

M. EN C. BERNARDO FRANCISCO TORRES

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

2005

m344969



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

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

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

19 DE NOVIEMBRE  
2004  
DEPARTAMENTO DE EXAMENES  
PROFESIONALES

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

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

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

Diseño y construcción de un reactor de radiación  
infrarroja, para ser usado en investigación y docencia.

que presenta 1a pasante: Verónica Fabiola Riovalle Morales  
con número de cuenta: 9660686-1 para obtener el título de :  
Licenciada en Química Industrial

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

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

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 19 de Noviembre de 2004

PRESIDENTE Dr. Guillermo Penieres Carrillo

VOCAL MC. Yolanda Marina Vargas Rodríguez

SECRETARIO MC. Benjamín Velasco Bejarano

PRIMER SUPLENTE Q. Ma. del Pilar Castañeda Arriaga

SEGUNDO SUPLENTE Q. Georgina Franco Martínez

Beñ

Ma. del Pilar Castañeda

El presente trabajo fue realizado en el Laboratorio de Investigación en Química Orgánica L-122, de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la Universidad Nacional Autónoma de México; al respecto, SE AGRADECE EL APOYO ECONOMICO A LA DGAPA-UNAM MEDIANTE EL PROYECTO PAPITT IN-208202.

## AGRADECIMIENTOS

*Agradezco de manera muy especial por el apoyo incondicional en la elaboración de la presente tesis y por sus útiles consejos y enseñanzas. A quien admiro no solo por su trayectoria profesional sino por su calidad como ser humano, quien me ha motivado hacer cosas importantes para mi futuro.*

*M.en C. Benjamín Velasco Bejarano*

*Por su asesoría y comentarios en este trabajo.*

*M.en C. Bernardo Francisco Torres*

*Por la paciencia, tolerancia y tiempo que me brindó en el asesoramiento y revisión de este trabajo de tesis.*

*Dr. René Miranda Ruvalcaba*

*Por el tiempo dedicado para la revisión de este trabajo y por enriquecerlo aun más con sus comentarios:*

*A mis sinodales*

*A todos mis compañeros, maestros y amigos de la sección de Química Orgánica, que me permitieron compartir momentos gratos con ustedes y además llevar acabo la realización de este trabajo.*

*En especial a las maestras: Olivia, Boris y Vilchis*

*Por el apoyo técnico que fueron clave para la realización de esta tesis en especial:*

*Concepción Gómez, Draucin Celli, Jiménez y el ING. Juan Manuel Torres Merino*

*En especial a ti profesor(a) por transmitirme cultura y prepararme por enseñarme aprender para iluminar mi espíritu.*

*Mi gratitud a la FESC que aprendí tanto en ella y me siento afortunada por haber pertenecido como parte de ella.*

## DEDICATORIAS

*Con mucho respeto y cariño por haber puesto todo tu empeño y dedicación para darme una carrera profesional mil gracias:*

*A mi papá Jorge Rjovalle Tapia.*

*Por esos buenos tiempos que recuerdo de mi niñez te quiero mucho.*

*A Rosa Morales.*

*Por que tuve el privilegio de tener como hermanos al diamante negro y a corazoncito por todo lo que hemos vivido junto por que siempre nos una más.*

*A Eduardo y José Antonio*

*Por que ahora forman parte de mi familia a mis cuñadas.*

*A Blanca y Joselyn.*

*A todos mis sobrinos con mucho cariño esperando que esto pueda motivarlos un poco para que, sin importar cuales sean sus metas en la vida, siempre luchen por alcanzarlas y traten superar a los que vamos delante de ustedes.*

*En especial a mi princesita. Grecia Yajaira Rjovalle Reyes.*

*A esas personas que dios a elegido un camino muy diferente al mío, pero con la esperanza de que algún día vamos a volver a estar juntos. Siempre los llevo en mi pensamiento.*

*A mis abuelitas por haber sido mas que eso y por que ha un siguen con nosotros*

*A Eulafia y Fulgencio.*

*A mi eternamente amigo: Alets.*

*A mis tres mosqueteras por que por ellas hoy me encuentro aquí por esos grandes consejos y por que siempre están al pendiente de mi, mil gracias las quiero mucho: Jessica, Irais y Clara.*

*A la Familia que me brindo su casa durante mucho tiempo y por haberme considerado dentro de su familia Gracias*

*La Familia Camacho Rjovalle.*

*Por que muchas veces me acorto la distancia a la escuela en el (lagrimitas).  
Al tío Pepe*

*A las tías de Izcalli por brindarme su casa siempre Gracias.  
A Lola, Boni, Vicki, y Maga*

*A todos mis amigos de la Facultad en especial:  
A Maru, Estela, Maritza, Maricela, Rosalba, Blanca.*

*A mis amigos con los cuales pase unos bonitos momentos, compartidos, por haberme apoyado y ofrecido su amistad en esta hermosa etapa de estudiante que pase.*

*Angel, Omar, Efrén, Lalo y Felipe <sup>(2da)</sup>, Lupe QFB <sup>(23)</sup>.*

*Porque a pesar del tiempo siguen regalándome su amistad, cariño y apoyo por llegar a mí con gran amistad al final de este proyecto, porque nuestra amistad sobre pase la distancia.*

*A mis más grandes amigas: Elsa y Maura.*

## ❖ ÍNDICE

|                                                    | Pag. |
|----------------------------------------------------|------|
| ➤ INTRODUCCIÓN                                     | 1    |
| ➤ ANTECEDENTES                                     | 4    |
| ❖ Fuentes alternas de energía                      | 5    |
| ❖ Espectro electromagnético                        | 9    |
| ❖ Radiación infrarroja                             | 13   |
| ❖ Reacciones promovidas por irradiación infrarroja | 23   |
| ➤ HIPÓTESIS                                        | 28   |
| ➤ OBJETIVOS                                        | 29   |
| ❖ General                                          | 29   |
| ❖ Particulares                                     | 29   |
| ➤ METODOLOGÍA                                      | 30   |
| ❖ Material y equipo                                | 31   |
| ❖ Reacciones para validar el equipo                | 34   |
| • Ditiolanos                                       | 34   |
| • Hantzsch                                         | 35   |
| • Biginelli                                        | 36   |
| • Knoevenagel                                      | 37   |
| ➤ RESULTADOS y DISCUSIÓN                           | 39   |
| ➤ CONCLUSIONES                                     | 47   |
| ➤ REFERENCIAS                                      | 49   |

|                                                                                                                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ➤ <b>APÉNDICE</b>                                                                                                                                                                                                      | 52 |
| ❖ <b>Cromatograma 1.</b> - Cromatograma de Gases, de la mezcla de reacción del compuesto:<br>2,2-difenil-1,3-ditiofano (26).                                                                                           | 53 |
| ❖ <b>Espectro 1.</b> - Espectro de masas obtenido por impacto electrónico, del pico 12.93 min. del Cromatograma del compuesto:<br>2,2-difenil-1,3-ditiofano (26).                                                      | 54 |
| ❖ <b>Espectro 2.</b> - Espectro de masas del compuesto:<br>3,5-dicarbetoxi-4-fenil-2,6-dimetil-1,4-dihidropiridina (28).                                                                                               | 55 |
| ❖ <b>Espectro 2'</b> - Espectro de RMN <sup>1</sup> H del compuesto:<br>3,5-dicarbetoxi-4-fenil-2,6-dimetil-1,4-dihidropiridina (28).                                                                                  | 56 |
| ❖ <b>Espectro 3.</b> - Espectro de masas de la mezcla de compuestos:<br>5-carbetoxi-4-fenil-6-metil-3,4-dihidro-1 <i>H</i> -pirimidin-2-ona (21);<br>3,5-dicarbetoxi-4-fenil-2,6-dimetil-1,4-dihidropiridina (28).     | 57 |
| ❖ <b>Espectro 3'</b> - Espectro de RMN <sup>1</sup> H de los compuestos:<br>5-carbetoxi-4-fenil-6-metil-3,4-dihidro-1 <i>H</i> -pirimidin-2-ona (21);<br>3,5-dicarbetoxi-4-fenil-2,6-dimetil-1,4-dihidropiridina (28). | 58 |
| ❖ <b>Cromatograma 4.</b> - Cromatograma de Gases, de la mezcla de reacción del compuesto:<br><i>o</i> -nitrobenzilidenacetoacetato de etilo (30).                                                                      | 59 |
| ❖ <b>Espectro 4.</b> - Espectro de masas obtenido por impacto electrónico, del pico 11.13 min. del cromatograma del compuesto:<br><i>o</i> -nitrobenzilidenacetoacetato de etilo (30).                                 | 60 |
| ❖ <b>Cromatograma 5.</b> - Cromatograma de gases, de la mezcla de reacción del compuesto:<br><i>m</i> -hidroxibenzilidenacetoacetato de etilo (32).                                                                    | 61 |
| ❖ <b>Espectro 5.</b> - Espectro de masas obtenido por impacto electrónico, del pico 4.98 min. del cromatograma del compuesto:<br><i>m</i> -hidroxibenzilidenacetoacetato de etilo (32).                                | 62 |
| ❖ <b>Espectro 5'</b> - Espectro de RMN <sup>1</sup> H del compuesto:<br><i>m</i> -hidroxibenzilidenacetoacetato de etilo (32).                                                                                         | 63 |
| ❖ <b>Cromatograma 6.</b> - Cromatograma de Gases, de la mezcla de reacción del compuesto:<br>3-hidroxi-4-metoxibenzilidenacetoacetato de etilo (34).                                                                   | 64 |
| ❖ <b>Espectro 6.</b> - Espectro de masas obtenido por impacto electrónico, del pico 13.11 min. del cromatograma del compuesto:<br>3-hidroxi-4-metoxibenzilidenacetoacetato de etilo (34).                              | 65 |
| ❖ <b>Espectro 6'</b> - Espectro de RMN <sup>1</sup> H del compuesto:<br>3-hidroxi-4-metoxibenzilidenacetoacetato de etilo (34).                                                                                        | 66 |

## ➤ GLOSARIO

|                  |                                                                |
|------------------|----------------------------------------------------------------|
| TAFF             | Tonsil Actisil FF                                              |
| IR               | Infrarrojo                                                     |
| UV               | Ultravioleta                                                   |
| Hex              | <i>n</i> - Hexano                                              |
| AcOEt            | Acetato de etilo                                               |
| CGEM             | Cromatografía de gases acoplada<br>con espectrometría de masas |
| Hz               | Hertz                                                          |
| nm               | Nanómetro                                                      |
| pf               | Punto de fusión                                                |
| W                | Watts                                                          |
| V                | Volts                                                          |
| $\lambda$        | Longitud de onda                                               |
| $\nu$            | Frecuencia                                                     |
| ANOVA            | Análisis de varianza                                           |
| ccf              | Cromatografía de capa fina                                     |
| PM               | Peso molecular                                                 |
| $[M + H]^+$      | Quasi ion molecular                                            |
| °C               | Grados Celsius                                                 |
| h                | Hora (s)                                                       |
| H <sub>2</sub> O | Agua                                                           |

---

|                                 |                                              |
|---------------------------------|----------------------------------------------|
| m/z                             | Relación masa/carga                          |
| M <sup>+</sup>                  | Ión molecular                                |
| mg                              | Miligramos                                   |
| mL                              | Mililitros                                   |
| mmol                            | Milimol                                      |
| RMN                             | Resonancia magnética nuclear                 |
| m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>  | Metros cuadrados por gramos a la menos uno   |
| cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> | Centímetros cúbicos por gramo a la menos uno |
| US\$                            | Dólares americanos                           |
| H <sub>o</sub>                  | Función de acidez de Hammett                 |
| 3N                              | Grados de libertad                           |
| N                               | Átomos                                       |

# **INTRODUCCIÓN**

## ➤ INTRODUCCIÓN

En la actualidad los químicos, y en particular los químicos orgánicos, se han dado a la tarea de generar y emplear métodos no convencionales para llevar a cabo transformaciones químicas; siendo algunas de las principales contribuciones las siguientes:

- Reacciones en ausencia de disolventes.
- Materiales sólidos como medios de reacción (alúmina, sílice, celita, zeolitas y arcillas).
- Fuentes alternas de energía, a la térmica (microondas, infrarrojo, ultrasonido).

En particular, durante los últimos años ha surgido el interés por el uso de fuentes alternas de energía, con respecto a la térmica; entre los aspectos ponderables para recurrir a este protocolo se encuentran los indicados a continuación:

- No se requiere disolventes.
- Generalmente, las condiciones son más suaves.
- Suelen presentarse mejores rendimientos.
- Las reacciones resultan ser más limpias.
- Los tiempos de reacción suelen ser más cortos.

Es conveniente aclarar que existen de manera comercial, equipos especializados de microondas y ultrasonido para llevar a cabo transformaciones orgánicas. Asimismo, hay antecedentes de trabajos publicados donde se utiliza irradiación infrarroja como fuente de energía, pero no equipo para tal efecto; por ende, dadas nuestras necesidades de trabajo y de no existir en el mercado este tipo de equipo, nos dimos a la tarea de diseñar y construir un reactor, objetivo de esta tesis.

Teniendo como base un equipo casero de microondas (con el magnetrón dañado) nos avocamos a diseñar un sistema en el cual se sustituyó la fuente de microondas por una lámpara de irradiación infrarroja, aprovechando los otros componentes (agitador, ventilador, gabinete, sistema de control de tiempo y potencia); complementariamente, se instaló un voltímetro a efecto de tener control sobre la corriente eléctrica. Es adecuado mencionar que las temperaturas se pueden determinar externamente por medio de un termómetro Handheld no-contact. IR/Type K, marca EXTRECH, modelo 42525.

Finalmente, se validó la utilidad del equipo, mediante una serie de reacciones publicadas, que implican el uso de irradiación infrarroja como fuente de energía.

# **ANTECEDENTES**

## ➤ ANTECEDENTES

### ❖ Fuentes alternas de energía

Durante miles de años, los seres humanos y sus predecesores en la cadena evolutiva, han modificado su entorno de vida, pero a lo largo de los siglos XIX y XX la actividad humana ha transformado con mayor rapidez la composición química del agua y del aire en la Tierra, asimismo modificó la faz del propio planeta y alterado la vida misma. Pero sin lugar a dudas, uno de los factores más notables es la utilización de los combustibles fósiles, que han suministrado energía a una población mucho mayor que en cualquier otra época.

Como muestra del empleo vertiginoso a nivel mundial de los combustibles fósiles, en 1990 se utilizó 80 veces más energía que en 1800. De forma indirecta, esta fuente de energía provocó tanto un rápido crecimiento de la población, así como la capacidad de la producción y de consumo, por lo que estas consecuencias han modificado las relaciones entre el hombre y el resto de los habitantes de la Tierra.

Entre los combustibles fósiles, también llamados fuentes de energía no renovables, se incluyen el carbón, gas natural y petróleo (también denominado crudo), que son los residuos petrificados y licuados de la acumulación durante millones de años de organismos vegetales en descomposición. Cuando se quema el combustible fósil, su energía química se convierte en calórica, ésta a su vez se transforma en energía mecánica o eléctrica mediante máquinas, como motores o turbinas.

A pesar de que en el planeta existen más yacimientos de carbón que de petróleo, el uso del carbón fue reemplazado, a mediados del siglo XX, por el petróleo, ya que éste produce mayor rendimiento, proporcionando más cantidad de energía por unidad de peso que el carbón y, además, provoca menos contaminación y funciona mejor en máquinas pequeñas. Sin embargo, el empleo irracional, egoísta y de forma inapropiada afecta al medio ambiente y la salud de los seres vivos.

Según resultados del estudio de la tendencia energética mundial, el consumo de energía *per cápita* de una nación es directamente proporcional al ingreso anual *per cápita*. Por ello, el uso de la energía, aunado a los avances de la tecnología, incide en el "bienestar" socio-económico. Sin embargo, hasta la fecha los países del "primer mundo" han abusado de los recursos fósiles para el crecimiento socio-económico, alterando los ciclos ecológicos, produciendo lluvias ácidas y el calentamiento global de la tierra. Si continuamos por este camino, usando los recursos fósiles para el crecimiento del resto de los países, los llamados "países en vías de desarrollo", es seguro de que terminemos por destruir totalmente el medio ambiente.

La demanda energética se ha incrementado en relación a la población mundial, desde la segunda guerra mundial a la fecha, intervalo en el cual han ocurrido los mayores progresos tecnológicos del siglo. A raíz de dicha situación, surge el interés de los países industrializados en la aplicación de tecnologías eficientes para el consumo de la energía. Mientras que los países en desarrollo se están quedando atrás en cuanto a la eficiencia, siendo prioritario reemplazar esos sistemas energéticos con sistemas de energía renovable.

México, además de ser uno de los países productores y exportadores importantes de hidrocarburos a nivel mundial, posee un enorme potencial en fuentes alternas de energía. La energía alternativa o energía renovable es aquella que no se puede agotar. Las fuentes energéticas renovables se generan naturalmente en un corto período de tiempo. Estas fuentes incluyen cualquier tecnología que dependa exclusivamente y se derive directa o indirectamente del Sol o del agua en movimiento, o de otros movimientos y mecanismos naturales del medio ambiente. Algunos ejemplos de energía renovable son la electricidad solar (fotovoltaica), calefacción solar de agua, energía de viento, presas hidroeléctricas, energía de marea u oceánica o energía geotérmica, proveniente de manantiales calientes o géiseres.

- **Condiciones no convencionales de Reacción**

En la actualidad los químicos, y en particular los químicos orgánicos, se han dado a la tarea de generar y de emplear métodos no convencionales para llevar a cabo transformaciones químicas, siendo algunas de las principales contribuciones las siguientes:

- Realizar reacciones en ausencia de disolventes.
- Utilizar otras fuentes (alternas) de energía (microondas, **infrarrojo**, ultrasonido, ultravioleta y láser), con respecto a la tradicional, "térmica".<sup>1-3</sup>
- Hacer uso de materiales sólidos como medios de reacción (alúmina, sílice celita, zeolitas y arcillas).

Además, se ha manifestado la necesidad de desarrollar nuevos métodos de síntesis, amigables con el medio ambiente y el ser humano, con el propósito de minimizar tanto el empleo de materiales tóxicos como la formación de productos secundarios en una reacción. En este sentido, resalta el caso de los disolventes, los cuales comúnmente se utilizan en forma cuantiosa como medios de reacción, y por lo que ha surgido como aspecto relevante su empleo mínimo<sup>4</sup>, y, de ser posible, omitirlos. Muchas reacciones suelen proceder más eficiente y selectivamente en estado sólido que en condiciones convencionales de reacción, ya que la transformación de los materiales suelen ser diferentes en un medio líquido en relación a uno sólido.

A este respecto, debe tenerse presente el empleo de materiales sólidos como soportes de diversos reactivos y, aun más, como medios y/o catalizadores de reacción en fase sólida, sobresaliendo aquellos de origen natural, como las zeolitas y las arcillas, para las cuales se ha demostrado el nulo impacto que tienen sobre el medio ambiente.

Así, es apropiado resaltar su calidad catalítica en un conjunto con su importancia como medio de reacción a nivel biológico, aspecto que fue destacado en su momento por J. D. Bernal en su teoría respecto al origen de la vida.<sup>5</sup>

*"La concentración de productos requerido para la evolución química y por ende para la creación de materia viva, pudo estar en dependencia de la adsorción de los reactivos sobre la superficie de las arcillas depositadas en las aguas marinas."*

## ❖ Espectro Electromagnético

El espectro electromagnético abarca un intervalo enorme de longitudes de onda y de frecuencias. De hecho, el intervalo es tan grande que se necesita una escala logarítmica. Las divisiones son función de los métodos que se precisan para generar y detectar las diversas clases de radiación<sup>6</sup>, los distintos tipos de radiación electromagnética forman lo que se denomina el espectro electromagnético, el cual está constituido por las ondas de radio, las microondas, la luz infrarroja, visible, ultravioleta, los rayos X y los rayos gamma<sup>7</sup> (Figura 1).

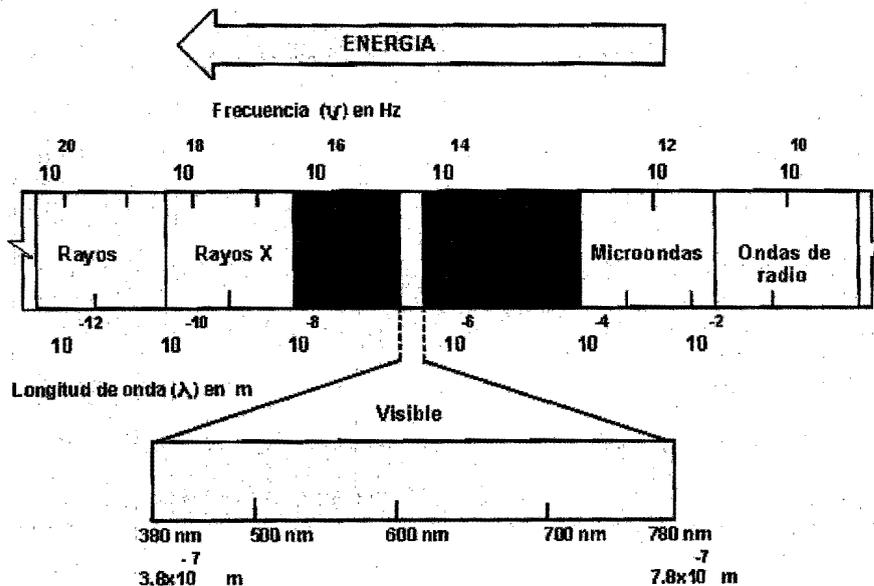


Figura 1

La propagación de energía por espacio es caracterizada por ambas propiedades que producen campos eléctricos y magnéticos, y así el fenómeno es referido como **radiación electromagnética**.<sup>8</sup> De esta manera, la radiación electromagnética consiste en una oscilación perpendicular de un campo eléctrico y magnético. La radiación electromagnética transporta energía de un punto a otro, esta radiación se mueve a la velocidad de la luz (siendo la luz un tipo de radiación electromagnética).

Las ondas de radiación electromagnética se componen de crestas y valles (convencionalmente las primeras hacia arriba y las segundas hacia abajo) (Figura 2). La distancia entre dos crestas o valles se denomina **longitud de onda** ( $\lambda$ ). La **frecuencia** ( $\nu$ ) de la onda está determinada por las veces que ella corta la línea de base en la unidad de tiempo (casi siempre medida en segundos). Esta frecuencia es tan importante que las propiedades de la radiación dependen de ella y esta dada en Hz. La **amplitud de onda** está definida por la distancia que separa el pico de la cresta o valle de la línea de base (A). La energía que transporta la onda es proporcional al cuadrado de la amplitud.<sup>9</sup> La unidad de medida para expresar semejantes distancias tan pequeñas es el nanómetro ( $10^{-9}$  metros).

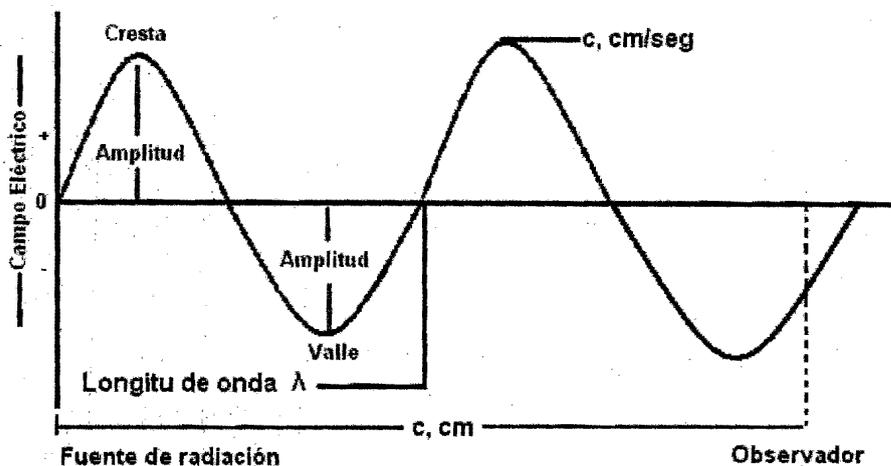


Figura 2

Hay dos modos diferentes de suministrar energía a las moléculas:

- Al aumentar la temperatura se produce un aumento continuo de energía.
- La molécula puede absorber un cuanto de energía de un haz de cuantos (un rayo de luz).

Estas dos formas de adquisición de energía dan lugar a la química térmica y a la fotoquímica.

En general, una descripción simplificada de la estructura de la materia permite explicar los enlaces entre los átomos para formar moléculas en términos de la localización de ciertas partículas subatómicas, los electrones, entre esos átomos.

Dichas "partículas" evidencian sus características ondulatorias ya que interactúan con la radiación electromagnética. La molécula, en su forma estable bajo las condiciones ambientales corrientes, se encuentra en un determinado nivel energético. Los átomos que forman estas moléculas poseen un núcleo el cual tiene la mayor parte de su masa y toda la carga positiva y rodeando al núcleo se encuentra un enjambre de electrones con carga negativa. En estado estable el átomo debe ser neutro, de esta manera, la carga positiva del núcleo se contrarresta con la carga negativa de los electrones.

Convencionalmente, el núcleo está formado por dos tipos de partículas, los protones y los neutrones unidos por una fuerza llamada **fuerza nuclear fuerte**. Los protones tienen toda la carga positiva y el número de ellos son los que dan las características fisicoquímicas al átomo. De cada elemento químico se pueden tener varias formas o isótopos; en los isótopos el número protones se mantiene constante pero no el de neutrones. El hidrógeno por ejemplo tiene dos isótopos muy comunes el  $^1\text{H}$  y el  $^2\text{H}$  (deuterio) y uno menos común el tritio  $^3\text{H}$ . El número que precede al símbolo químico es el número de nucleones que posee.

Los electrones de un átomo sólo pueden encontrarse en orbitales permitidos y no en cualquier posición con respecto al núcleo. Ahora bien, un electrón puede cambiar de un orbital a otro siempre y cuando el de destino esté desocupado. Al pasar un electrón a un orbital más baja éste necesita emitir energía, la cual libera en forma de paquete o cuanto. Para pasar a una orbital más alto requiere absorber energía en forma de cuanto de luz. El cuanto de luz emitido o absorbido es específico para cada orbital de cada átomo específico. De esta manera al estudiar la energía electromagnética emitida o absorbida por un átomo se puede determinar que tipo de átomo es. La materia absorbe radiación de diversas regiones

del espectro electromagnético, estas absorciones se generan mediante diferentes tipos de interacciones con la materia. Dependiendo del tipo de interacción se pueden analizar las transiciones electrónicas que se pueden causar con la radiación ultravioleta o visible.

La radiación infrarroja interactúa con los estados rotacionales y vibracionales de las moléculas. Si el fotón que llega a afectar a una molécula tiene un alto contenido de energía, por ejemplo de la región de rayos X o de los rayos gamma, no se produce absorción que se pueda emitir luego, sino que se modifica la estructura de la sustancia.

### ❖ Radiación infrarroja

Los rayos infrarrojos fueron descubiertos en 1800 por William Herschel, astrónomo inglés de origen alemán. Herschel colocó un termómetro de mercurio en el espectro obtenido por un prisma de cristal con el fin de medir el calor emitido por cada color. Descubrió que el calor era más fuerte al lado del rojo del espectro y observó que allí no había luz.<sup>10</sup> Esta es la primera experiencia que muestra que el calor puede transmitirse por una forma invisible de luz. El nombre de infrarrojo, que significa por debajo del rojo, proviene precisamente de que su frecuencia está justo por debajo de la de la luz roja.

La radiación infrarroja es una emisión de energía electromagnética que se encuentra localizada en el espectro electromagnético entre los límites de radiación visible y microondas. Esta región incluye radiación de longitudes de onda comprendidas entre 0.7 y 500  $\mu\text{m}$ , o en números de onda, entre 14 000 y 20  $\text{cm}^{-1}$ .

El infrarrojo a menudo se subdivide:

- infrarrojo cercano (0,7 - 5  $\mu\text{m}$ )
- infrarrojo medio (5 - 30  $\mu\text{m}$ )
- infrarrojo lejano (30 - 1000  $\mu\text{m}$ )

Sin embargo, esta clasificación no es precisa. El infrarrojo más utilizado es el IR medio y la razón por la cual se ha escogido esta parte en Química, es porque en el IR medio, aparecen las vibraciones de casi todos los grupos funcionales.<sup>11</sup>

La espectrofotometría de absorción infrarroja implica movimientos de torsión, flexión, rotación y vibración (Figura 3) de los grupos funcionales de una molécula polar. Al interactuar con la radiación infrarroja, algunas porciones de la radiación incidente se absorben a determinadas longitudes de onda. La multiplicidad de las vibraciones que ocurren en forma simultánea producen un espectro de absorción altamente complejo, que depende de las características de los grupos funcionales constitutivos de la molécula, así como la configuración total de los átomos.

Los átomos o grupos atómicos de las moléculas, están en continuo movimiento unos con respecto a otros. Para que se verifique la absorción infrarroja, deben cumplirse dos condiciones. Primero la energía de la absorción infrarroja debe coincidir con la diferencia de energía entre los estados excitados y el normal de la molécula. El grupo funcional presente en la molécula absorberá entonces la energía radiante, aumentando su vibración natural. En segundo lugar, la vibración debe ir acompañada de un cambio en el momento dipolar eléctrico, que es lo que distingue a la espectroscopia infrarroja de la Raman.<sup>12</sup>

Un átomo o una molécula, al exponerse a una irradiación infrarroja absorbe la radiación la cual provoca un movimiento vibratorio y, como consecuencia, cambia su momento dipolar. 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>13</sup>

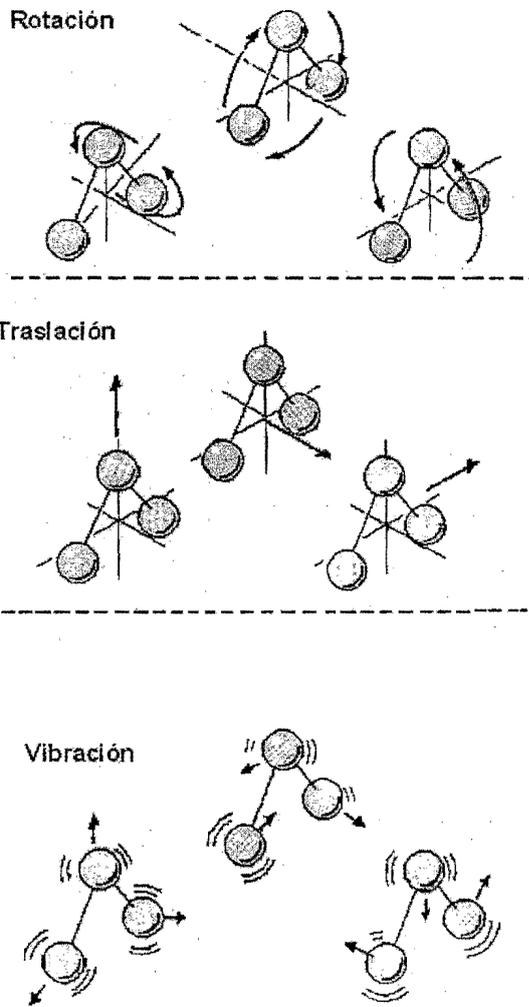


Figura 3

Las diferentes vibraciones en una molécula muy simple corresponden a las categorías básicas de **extensión y flexión** (Figura 4). 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), tijereteo (Twisting), sacudida y de torsión.

- Deformación o tijereteo (Figura 5): Los átomos conectados a un átomo central se mueven acercándose y alejándose uno del otro con deformaciones del ángulo de valencia.
- Oscilación o flexión espacial (Figura 5): La unidad estructural se inclina alternativamente de un lado hacia el otro de un plano perpendicular al plano de simetría de la molécula.
- Balanceo o flexión plana (Figura 6): La unidad estructural se inclina alternativamente de un lado hacia el otro en el plano de simetría de la molécula.
- Torsión: La unidad estructural gira alternativamente en dos direcciones alrededor del plano de simetría de la molécula.

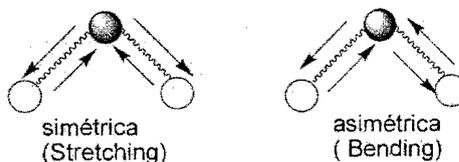


Figura 4

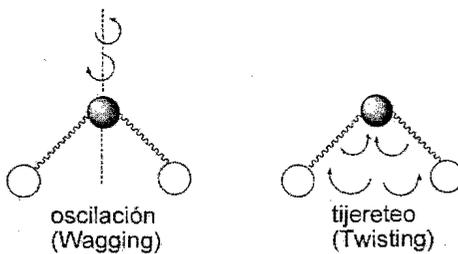


Figura 5

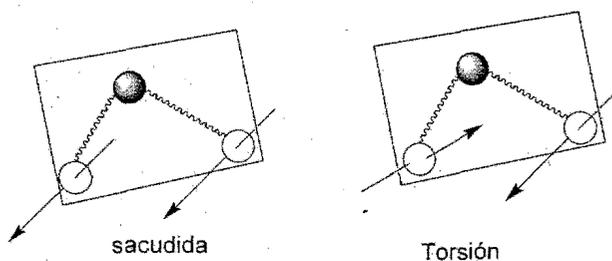


Figura 6

Cuando existen grupos grandes unidos por un átomo central, el cual arbitrariamente se mantiene fijo, se presentan varias flexiones simultáneas debidas a vibraciones planares y especiales. Las moléculas formadas son varios átomos vibran no sólo de acuerdo a las frecuencias de los enlaces si no que también queda involucrado el resto de las moléculas.

- **Naturaleza de las vibraciones normales de las moléculas poliatómicas**

Para las moléculas poliatómicas (Figura 7) podemos encontrar diferentes niveles de energía vibracional y, por consiguiente, los modos de vibración son activos desde un punto de vista espectroscópico.

Como la molécula efectúa movimientos de traslación, rotación y vibración, estas  $3N$  coordenadas pueden ser asignadas a cada uno de los movimientos de la manera siguiente:

| <b>Movimientos</b>                            | <b>Grados de libertad</b>             |
|-----------------------------------------------|---------------------------------------|
| ▪ Traslación (centro de gravedad)             | 3                                     |
| ▪ Rotación (alrededor del centro de gravedad) | 2 (lineal)<br>3 (no lineal)           |
| ▪ Vibración                                   | $3N-5$ (lineal)<br>$3N-6$ (no lineal) |

Un análisis cuidadoso ha demostrado que hay ciertas vibraciones básicas que pueden colocar a la molécula en una oscilación periódica en la que todos los núcleos se mueven en fase, esto es, en la que todos ellos pasan por la posición media al mismo tiempo, a esto se le denomina *modos normales o modos normales de vibración*.<sup>14</sup> Dependiendo de la molécula, estos modos son activos en IR o en Raman o en ambos.

XYZ lineal



activa



activa

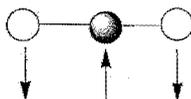


activa

YX<sub>2</sub> lineal



inactiva

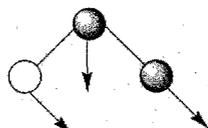


activa

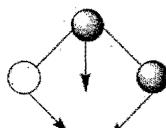


activa

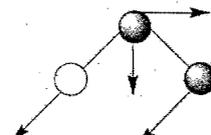
XYZ angular



activa

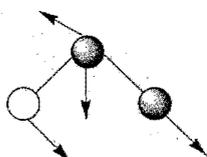


activa

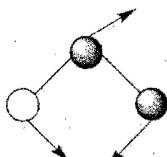


activa

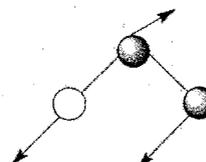
XYZ angular



activa



activa



activa

Figura 7

- **Fuentes de radiación infrarroja**

Para generar radiación infrarroja, frecuentemente se utiliza el filamento de Nernst o el Globo que alcanzan temperaturas de 1000-1800°C.<sup>15</sup> También se han empleado sustancias refractarias para originar las radiaciones infrarrojas, por ejemplo, algunos de ellos se calientan al rojo vivo como es el caso del filamento de Nicrom, el cual se calienta por resistencia hasta la incandescencia. La radiación de estos materiales es emitida con distribución de longitudes de ondas características.

El filamento de Nernst generalmente está constituido por un aglutinante y óxido de zirconio, torio y cerio,<sup>16</sup> éste es calentado eléctricamente a unos 1750 °C. Su máxima energía de radiación está cerca de 7100 cm<sup>-1</sup> y decae en un factor de 1000 cuando se acerca a una de las frecuencias bajas. El filamento de Globo es una pequeña barra de carburo de silicio que opera a temperaturas entre 750°C a 1200°C. La máxima región de los filamentos Globo es de 5500-5000 cm<sup>-1</sup> y decae por un factor de 600 en la región 600 cm<sup>-1</sup> o cuando se aproxima a esta región.

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 en el caso del cuarzo natural y sintético, empleados para transmitir radiación en la región del infrarrojo cercano.

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.

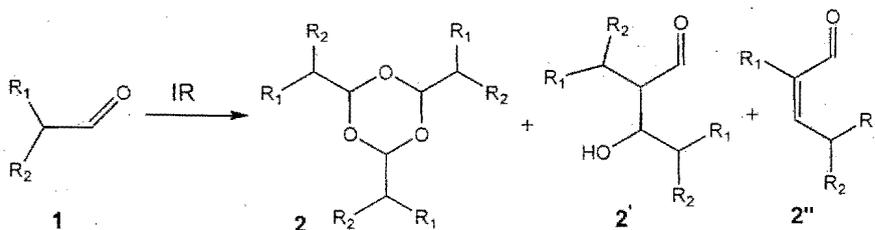
- **Aplicaciones**

Existe basta información respecto al uso del infrarrojo como fuente energética en síntesis orgánica, pero también se ha utilizado para otros fines<sup>17</sup>; algunos de ellos son:

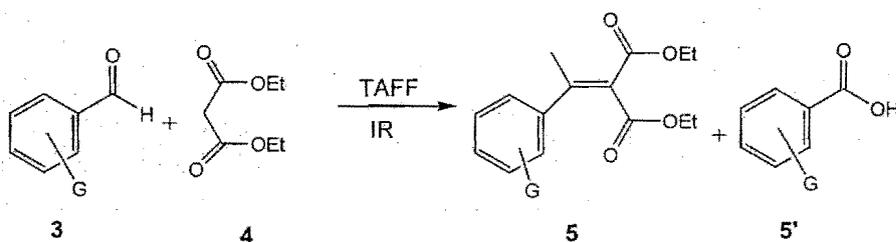
- Para la elucidación estructural, mediante el cual se pueden observar, de acuerdo a las características de la molécula, flexiones y estiramientos de los grupos funcionales presentes. Abarca un intervalo de absorción entre  $400$  y  $4000\text{ cm}^{-1}$  ( $2.5$  a  $25\mu$ ).<sup>18</sup>
- En meteorología, para detectar condiciones climáticas.
- En algunas armas portátiles de visión nocturna.
- Como fuente de bronceado, corporal.
- En agricultura, mediante sensibilidad remota por medio del aire y fotografía infrarroja se monitorean condiciones de cultivo, insectos y hasta deterioros en largas áreas de agricultura.
- En la fotografía,<sup>10</sup> para tomar distintos objetos en la oscuridad de una atmósfera con bruma.
- En medicina, diagnósticos y tratamientos en terapias que requieren aplicar calor<sup>19</sup>.
- Para observar estrellas y nebulosas que no son visibles a la luz ordinaria.
- En la localización de depósitos minerales y satélites artificiales.<sup>20</sup>
- Telecomunicaciones.

### ❖ Reacciones promovidas por irradiación infrarroja

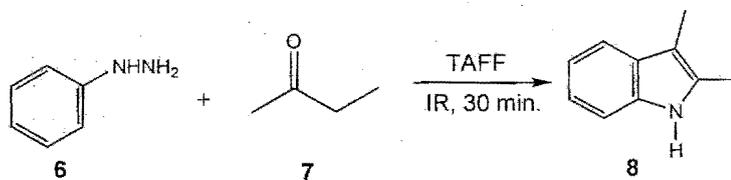
En la literatura química existe un número considerable de informes sobre reacciones químicas promovidas por irradiación infrarroja, las cuales se realizan regularmente en tiempos cortos. En este sentido, en 1993 R. Camarena<sup>(21)</sup> y colaboradores informaron de la síntesis de el 1,3,5,-trioxanos (2), a partir del isobutiraldehído (1), con tiempos de reacción de 45 min en condiciones de luz infrarroja.



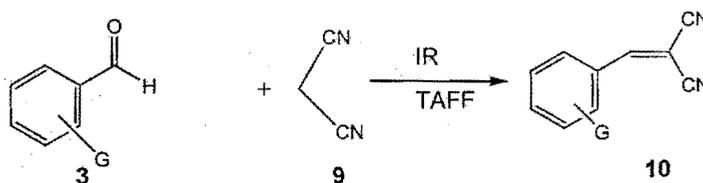
De igual manera, en 1995 F. Delgado<sup>(22)</sup> y colaboradores dieron a conocer de la síntesis de benzilidinemalonatos (5) a través de la reacción de Knoevenagel. En ésta se utilizó irradiación con luz infrarroja por 15 min, usando malonato de dietilo (4), benzaldehído (3) y TAFF como catalizador.



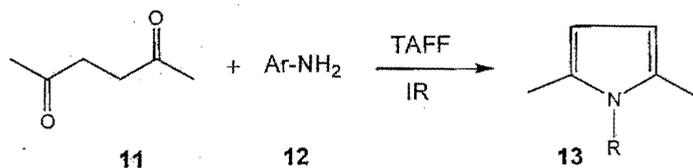
En este sentido, en 1996 Penieres<sup>(23)</sup> y colaboradores informaron de la promoción de la reacción de Fischer para la síntesis del correspondiente indol (8), en donde el tiempo de reacción fue de 30 min bajo irradiación infrarroja usando fenilhidrazina (6), diversas cetonas como 7, y además TAFF como catalizador.



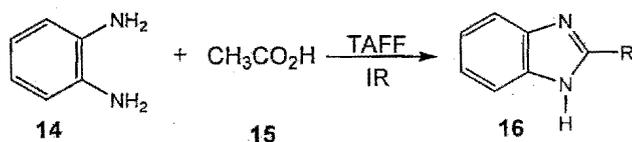
Al respecto, en 1998 Obrador<sup>(24)</sup> y colaboradores publicaron un artículo que hace referencia a la promoción de la reacción de Knoevenagel para la síntesis del correspondiente malononitrilo (**10**), bajo irradiación infrarroja y usando benzaldehído, dicianometano (**9**), y TAFF como catalizador.



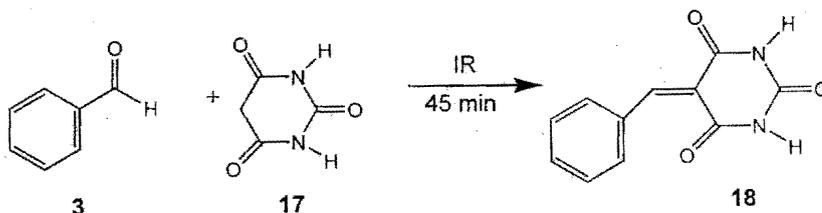
De igual manera, en 1998 Penieres<sup>(25)</sup> y su grupo de trabajo informaron de la síntesis de 2,5-dimetilpirroles (**13**), a partir de hexa-2,5-diona (**11**), y anilinas (**12**), con tiempos de reacción de 30 min en condiciones de luz Infrarroja, usando TAFF como catalizador.



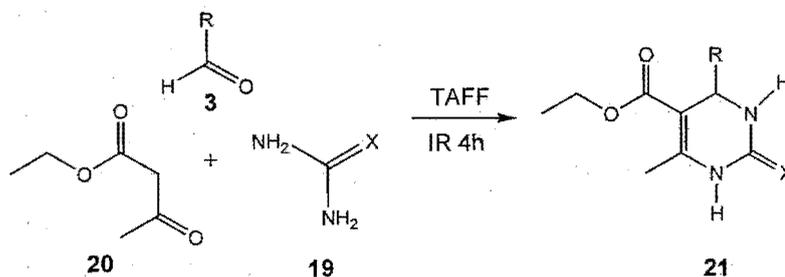
En el 2000 se publicó<sup>(26)</sup> la síntesis de benzimidazoles (**16**), usando *o*-aminoanilina (**14**), ácido acético (**15**), y TAFF como catalizador, usando como fuente energética la luz infrarroja, con un tiempo de reacción de 30 min.



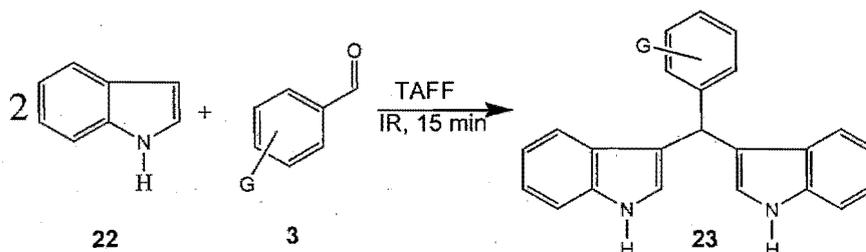
Así mismo, en el 2000 G. Alcerrecá<sup>(27)</sup> y colaboradores informaron de la promoción de la reacción de Knoevenagel para la síntesis de los correspondientes ácidos benziliden barbitúricos (**18**), usando benzaldehído, y ácido barbitúricos (**17**), en donde el tiempo de reacción fue de 45 min bajo irradiación infrarroja.



De igual manera, en 2001 M. Salmón<sup>(28)</sup> y colaboradores informaron de la promoción de la reacción de Biginelli para la síntesis de las correspondiente dihidropirimidinas (DHPM<sub>s</sub>) (**21**), usando benzaldehído, urea (**19**), y acetoacetato de etilo (**20**), en donde el tiempo de reacción fue de 4 h bajo irradiación infrarroja, usando TAFF como catalizador.



En este mismo sentido, en 2003 Penieres<sup>(29)</sup> y colaboradores propusieron la síntesis de diindolimetanos (**23**), usando benzaldehídos además de indol (**22**); en donde el tiempo de reacción fue de 15 min usando TAFF como catalizador bajo irradiación infrarroja.



**HIPÓTESIS**

**Y**

**OBJETIVOS**

## ➤ HIPÓTESIS

En la literatura, se ha informado de varias transformaciones orgánicas utilizando radiación infrarroja; sin embargo, no existen equipos comerciales al respecto. En consecuencia, el adecuar un horno de microondas convencional, permitirá previo diseño apropiado, la construcción de un reactor para la radiación objetivo.

## ➤ OBJETIVOS

### ❖ Objetivo General

- Diseñar y construir un reactor de radiación infrarroja con el fin de ser usado en síntesis orgánica, tanto en Investigación como en docencia.

### ❖ Objetivos Particulares

- Diseñar y construir un reactor de radiación infrarroja.
- Estudiar algunas de las reacciones publicadas en la literatura, realizadas en condiciones de irradiación infrarroja, usando el reactor diseñado para este fin.
- Aislar e identificar las moléculas generadas por esta metodología.
- Validar por pruebas estadísticas (ANOVA trifactorial, prueba de paralelismo) el funcionamiento del reactor construido.
- Proponer el uso de este equipo en los laboratorios de docencia e investigación, de acuerdo a los resultados obtenidos.

# METODOLOGÍA

## ❖ Material y equipo

Los espectros de masas fueron obtenidos en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (CG/MF) Varian Saturn 4D. El desarrollo de las reacciones se siguió utilizando cromatoplasmas de gel de sílice así como diversos reveladores: luz ultravioleta, vapores de yodo, así como una disolución de  $\text{CeSO}_4$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N. La lámpara de IR utilizada fue Medicinal/Industrial Terra-seca 250 W de 125 volts, Marca Osram. Los valores de temperatura, fueron obtenidos usando un termómetro electrónico Handheld no-contact. IR/ Type K, EXTRECH. Los puntos de fusión fueron determinados en un aparato Fisher Johns y no están corregidos. El Tonsil Actisil FF (TAFF)<sup>30</sup>, es una arcilla bentonítica mexicana, la cual fue adquirida comercialmente en Tonsil Mexicana S.A. de C.V. Ciudad de México a un costo de US \$1.30/Kg. El material ha sido examinado por fluorescencia de rayos X, la arcilla tiene la siguiente composición (en %):  $\text{SiO}_2$ , 74.5;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 9.3;  $\text{MgO}$ , 0.4;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1.3;  $\text{CaO}$ , 4.0;  $\text{K}_2\text{O}$ , 0.4;  $\text{TiO}_2$ , 0.4;  $\text{H}_2\text{O}$ , 9.7. Después de determinar varios termodifractogramas de rayos X, se comprobó la presencia de una estructura laminar, la cual es inestable sobre los 150 °C; complementariamente se encontró que el cuarzo y la cristobalita son dos minerales importantes en la composición de la arcilla. Además, mediante el correspondiente análisis de BET se determinó que el área superficial es de  $198.718 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , y tanto el volumen como el diámetro medio del puro son de  $32.04 \times 10^{-2} \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  respectivamente.

• **Reactivos**

Benzaldehído: ALDRICH,  $C_6H_5CHO$ ,  $PM=106.12$  g/mol; hidróxido de amonio, PURANAL,  $NH_4OH$ ,  $PM=37.03$  g/mol; acetoacetato de etilo, ALDRICH,  $CH_3COCH_2CO_2C_2H_5$ ,  $PM=130.14$  g/mol; benzofenona, MERCK-Schuchardt,  $(C_6H_5)_2CO$ ,  $PM=182.22$  g/mol; urea, MERCK,  $H_2NCONH_2$ ,  $PM=60.06$  g/mol; 2-nitrobenzaldehído, 98%, ALDRICH,  $O_2NC_6H_4CHO$ ,  $PM=151.12$  g/mol; 3-hidroxibenzaldehído, 97%, ALDRICH,  $HOC_6H_4CHO$ ,  $PM=122.12$  g/mol; 3-hidroxi-4-metoxibenzaldehído, 99%, ALDRICH,  $HOC_6H_3(OCH_3)CHO$ ,  $PM=152.15$  g/mol.

Todos ellos fueron empleados sin purificación previa.

## ❖ Metodología para la construcción del reactor de radiación infrarroja

Para la construcción del reactor de energía Infrarroja, se utilizó la carcasa metálica de un horno de microondas, el cual fue adaptado con las correspondientes conexiones eléctricas, para alojar una lámpara infrarroja de 250 W, además de un regulador de voltaje, el cual tiene un intervalo entre 0-150 V. Para controlar los tiempos de irradiación, se utilizó el cronómetro propio de la carcasa; asimismo, el sistema mecánico del plato giratorio sirvió como agitador magnético, al adaptarle una barra magnética. Por otro lado, se realizó la correspondiente modificación de la carcasa para dar cabida a un matraz de bola de 100 mL, además de un refrigerante.

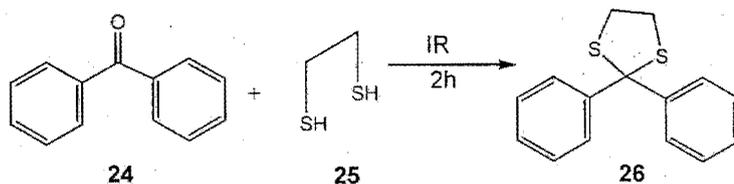
## ❖ Método de validación del reactor

Para la validación del reactor de energía infrarroja, de la estadística se utilizó la prueba de ANOVA trifactorial, así como la prueba de paralelismo. Los datos de temperatura utilizados se obtuvieron mediante la siguiente metodología: las mediciones fueron hechas durante 3 días consecutivos, en dos diferentes horarios, por la mañana (10-12 hrs) y por la tarde (16-18 hrs). Para obtener los valores de la temperatura, se empleó un termómetro electrónico, marca TYPEK EXTRECH, se tomaron 6 valores de temperatura por espacio de 30 minutos, para posteriormente aumentar el voltaje y medir la temperatura correspondiente. Los voltajes seleccionados fueron 0, 60, 80, 100 y 110, los cuales fueron medidos directamente del voltímetro; se consideró un valor de  $P < 0.05$  como estadísticamente significativo.

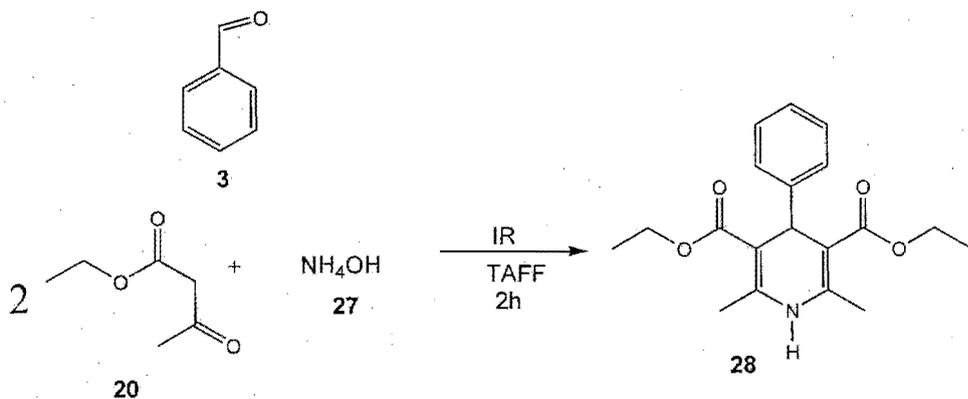
Para la validación del reactor construido, se realizaron una serie de reacciones químicas, tomadas de la literatura, en donde, se empleó irradiación infrarroja. Al respecto, a continuación se describen cada una de las reacciones llevadas a cabo.

## ❖ Reacciones para validar el equipo

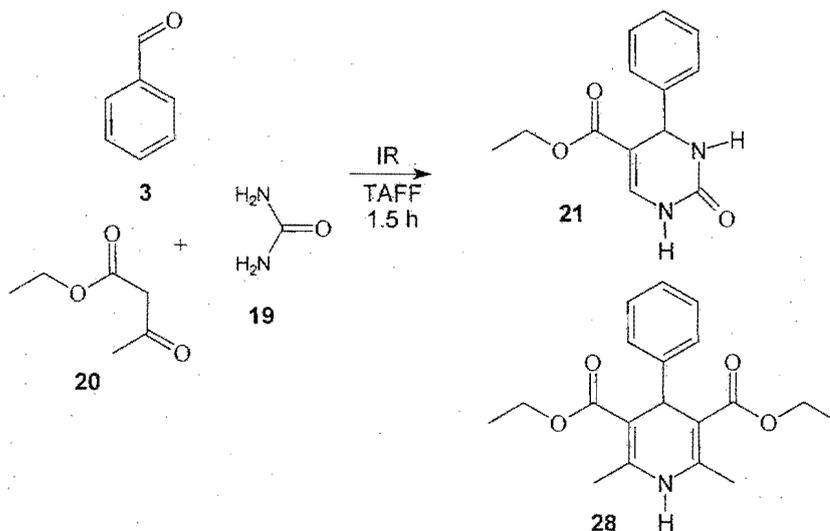
• **Síntesis de ditiolanos a partir de benzofenona:** En un matraz de bola de 50 mL se colocaron 0.18 g (0.9878 mmol) de benzofenona **24** y 0.1 g (1.061 mmol) de etanoditiol **25**. Inmediatamente después la mezcla de reacción fue irradiada dentro del reactor. La reacción se siguió mediante *ccf*, durante un periodo de 2 h, usando un sistema de elusión 9:1 (Hex:AcOEt); las placas se revelaron con vapores de I<sub>2</sub>, luz UV, CeSO<sub>4</sub> en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2N. Posteriormente, la mezcla de reacción se dejó enfriar para su cristalización, generando el producto **26**.



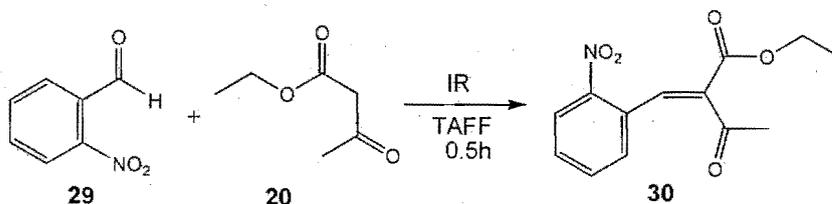
• **Síntesis de dihidropiridinas por el método de Hantzsch:** En un matraz de bola de 50 mL se colocaron 0.5 mL (4.9279 mmol) de benzaldehído, 0.7 mL (1.061 mmol) de hidróxido de amonio **27** y 1.25 mL (9.8451 mmol) de acetoacetato de etilo así como 250 mg de TAFF. Inmediatamente después, la mezcla fue irradiada dentro del reactor de infrarrojo. La reacción se siguió mediante *ccf*, durante un período de 2 h, usando un sistema de elución 7:3 (Hex:AcOEt); las placas se revelaron con vapores de I<sub>2</sub>, luz UV, CeSO<sub>4</sub> en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2N, al término del tiempo, la mezcla de reacción se filtró sobre una cama de celita para eliminar el TAFF. Se obtuvieron cristales de color amarillo con un pf. de 153-158 °C, identificado como el compuesto **28**.



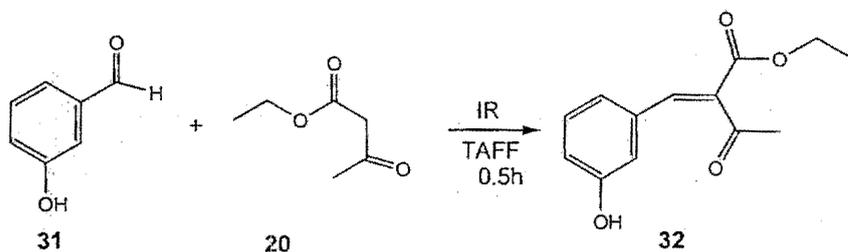
• **Síntesis de pirimidin-2-onas por el método de Biginelli:** En un matraz de bola de 50 mL se colocaron 0.5 mL (4.113 mmol) de benzaldehído, 0.2471 g (4.113 mmol) de urea, y 0.5 mL (4.113 mmol) de acetoacetato de etilo; posteriormente, se adicionaron 250 mg de TAFF. Inmediatamente después, la mezcla fue irradiada dentro del reactor diseñado para este fin. La reacción se siguió, mediante *ccf* durante un periodo de 1.5 h, usando un sistema de elusión 7:3 (Hex:AcOEt); las placas se revelaron con vapores de I<sub>2</sub>, luz UV, CeSO<sub>4</sub> en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2N. Posteriormente, la mezcla de reacción se filtró sobre una cama de celita para eliminar el TAFF. Del filtrado se recolectó un polvo amorfo con un punto de 183-191 °C, el cual fue identificado por espectrometría de masas de impacto electrónico y resonancia magnética nuclear, como una mezcla de productos **21** y **28**.



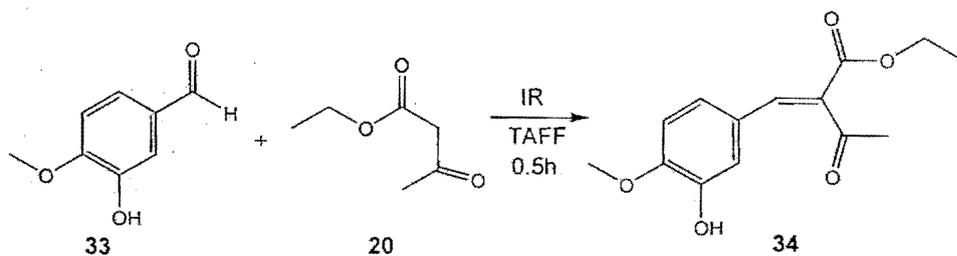
• **Reacción de Knoevenagel a partir de 2-nitrobenzaldehído:** En un matraz de bola de 50 mL se colocaron 0.6169 g (4.113 mmol) de **29**, 0.5 mL (4.113 mmol) de acetoacetato de etilo, así como 250 mg de TAFF. Inmediatamente después la mezcla fue irradiada en el reactor diseñado para este fin. La reacción se siguió mediante *ccf*, durante un período de 0.5 h, usando un sistema de elusión 7:3 (Hex:AcOEt); las placas se revelaron con vapores de  $I_2$ , luz UV,  $CeSO_4$  en  $H_2SO_4$  2N; posteriormente, el TAFF se eliminó por filtración empleando celita como ayudafiltro. De esta reacción se aisló un líquido aceitoso color amarillo el cual se identificó por medio de CGEM como el compuesto **30**.



Una metodología similar se empleó para obtener el compuesto **32**, utilizándose el 3-hidroxibenzaldehído **31**; el producto tiene un p.f. de 106-110 °C, presenta un aspecto físico de agujas de color amarillo, siendo identificado por CGEM.



Otra reacción llevada a cabo bajo las mismas condiciones pero usando 3-hidroxi-4-metoxibenzaldehído **33** generó el compuesto **34**, el cual presentó un p.f. de 98-103 °C; por analogía a los casos anteriores el producto se identificó también por CGEM.



# **RESULTADOS**

**y**

# **DISCUSIÓN**

## ➤ RESULTADOS y DISCUSIÓN

### ❖ Construcción del reactor

El reactor de radiación IR, fue diseñado y construido (Fotografía 1 y 2) en el Laboratorio L-122 de la sección de Química Orgánica. La descripción de las características del mismo se muestran a continuación en el (Diagrama 1 y 2):

Diagrama 1

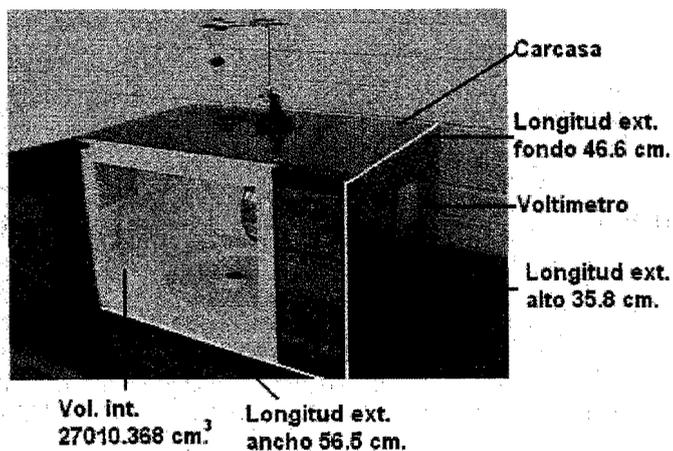
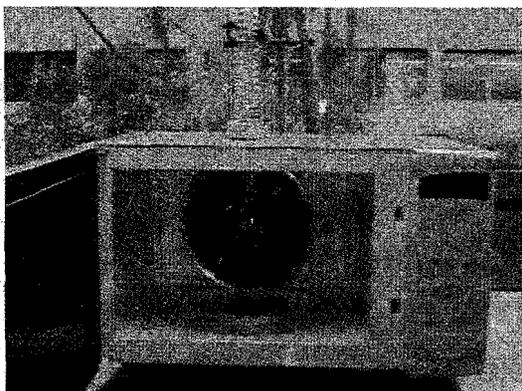
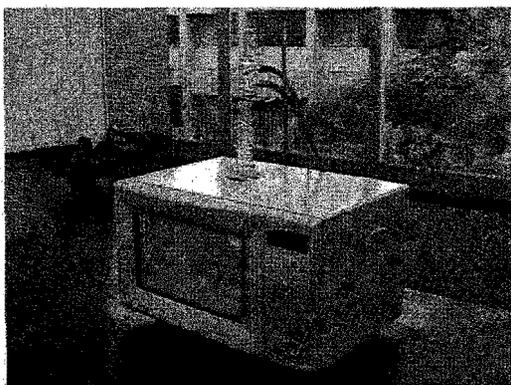


Diagrama 2



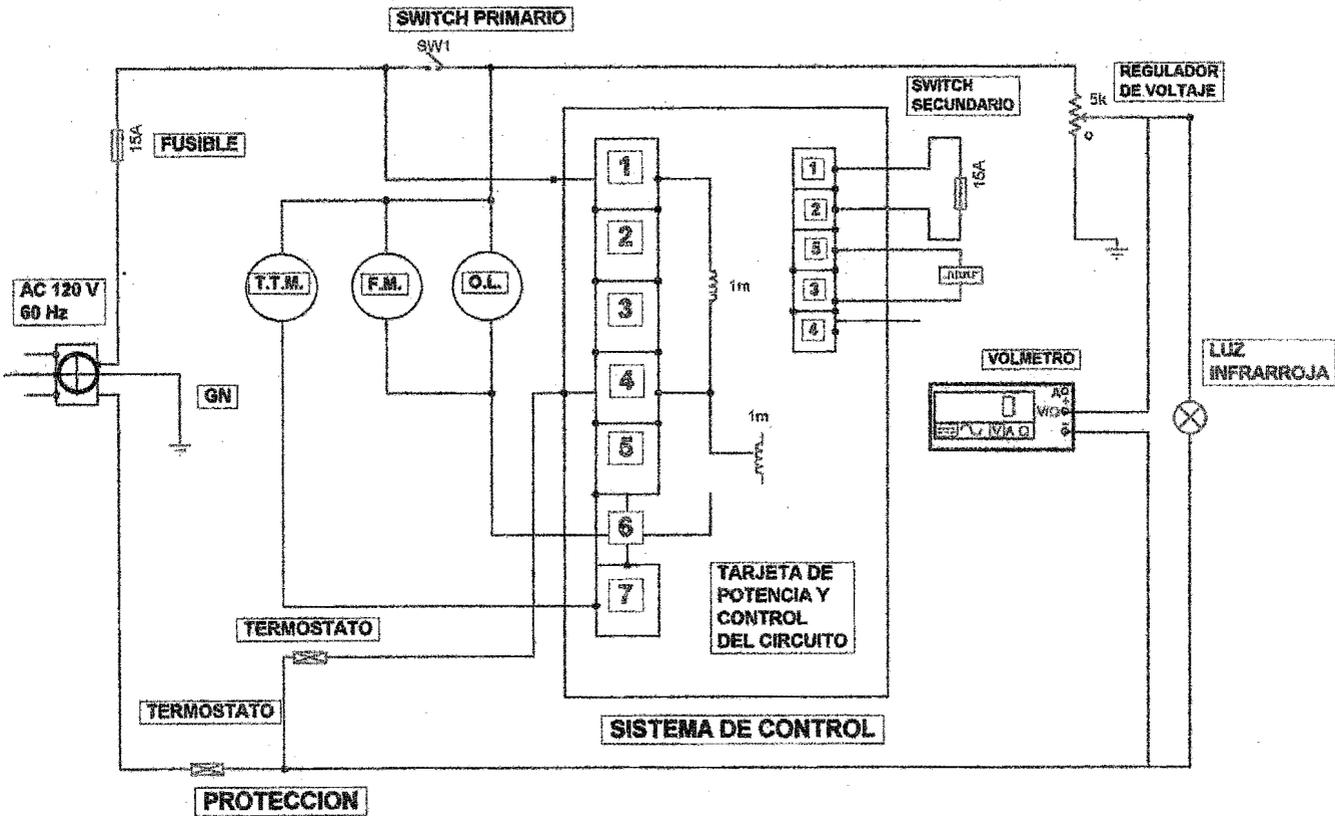


**Foto 1.-Imagen del reactor de IR diseñado**



**Foto 2.-Perspectiva del reactor de IR en funcionamiento**

Asimismo, el diagrama eléctrico utilizado para las correspondientes adaptaciones está indicado en el Esquema 2, en donde se muestra que el voltaje de entrada requerido es de 120 volts AC, 60 Hz.



Esquema 2.-Diagrama eléctrico del reactor de irradiación IR.

### ❖ Validación estadística del equipo

En la (Tabla 1) se describen los valores de temperatura obtenidos usando la metodología anteriormente descrita tanto, por día, hora y voltaje.

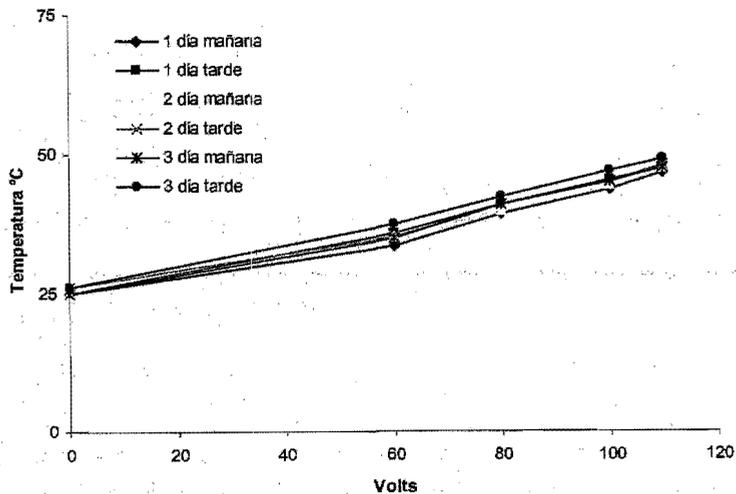
Tabla 1.- Temperatura obtenida a diferentes tiempos.

| Voltaje | Día 1 <sup>m</sup> | Día 1 <sup>t</sup> | Día 2 <sup>m</sup> | Día 2 <sup>t</sup> | Día 3 <sup>m</sup> | Día 3 <sup>t</sup> |
|---------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 0       | 25                 | 25                 | 25                 | 26                 | 25                 | 26                 |
| 60      | 33.5               | 35.6               | 35.1               | 35.3               | 35                 | 37.5               |
| 80      | 39.3               | 40.8               | 39.8               | 40.8               | 40.8               | 42.3               |
| 100     | 43.6               | 45.3               | 44.6               | 45                 | 45                 | 47.1               |
| 110     | 46.6               | 47.5               | 47.6               | 48                 | 47.5               | 49.3               |

m = 10-12 horas del día

t = 16-18 horas del día

Con los valores de temperatura y voltaje obtenidos de ambos horarios, se trazaron gráficos de manera independiente y se muestran en la (Grafica 1).



Grafica 1

Los coeficientes de correlación ( $r^2$ ) obtenidos de la linearización de los datos experimentales, se encuentra enlistada en la (Tabla 2), éstos muestran que existe una buena correlación entre los valores de temperatura y voltaje, mayor al 97%, lo que indica que, al variar el voltaje en alguna magnitud, éste se ve reflejado en un valor de temperatura con un 97% de certidumbre.

Tabla 2.- Valores de  $r^2$ 

| Horario      | Valor del coeficiente de correlación |
|--------------|--------------------------------------|
| 1 día mañana | $r^2 = 0.9755$                       |
| 1 día tarde  | $r^2 = 0.9938$                       |
| 2 día mañana | $r^2 = 0.9878$                       |
| 2 día tarde  | $r^2 = 0.9838$                       |
| 3 día mañana | $r^2 = 0.9891$                       |
| 3 día tarde  | $r^2 = 0.9967$                       |

Por otro lado, al llevar a cabo la prueba de análisis de varianza bifactorial (ANOVA) (Tabla 3), se determinó que no existe diferencia significativa entre los días y los horarios a los cuales se determinaron las temperaturas con una  $P > 0.05$  ( $P = 0.516$ ), lo que indica que el equipo se puede utilizar en cualquier día y en cualquier hora, y siempre estará dando una temperatura confiable.

Tabla 3.- ANOVA

| Varianza   | DF  | SS       | MS      | F        | P       |
|------------|-----|----------|---------|----------|---------|
| Día        | 1   | 73.47    | 73.47   | 56.846   | <0.0001 |
| Hora       | 4   | 11738.24 | 2934.56 | 2270.482 | <0.0001 |
| Día x Hora | 4   | 4.22     | 1.06    | 0.817    | 0.5161  |
| Residuo    | 170 | 219.72   | 1.29    |          |         |
| Total      | 179 | 12035.66 | 67.24   |          |         |

En la (Tabla 4) se muestran, los datos de tiempo de reacción, p.f. y % de transformación de los compuestos sintetizados, mediante esta metodología. En ésta se puede observar que los tiempos utilizados, para cada una de las reacciones, fueron semejantes a los reportados en la literatura. Por otro lado, el punto de fusión determinado en cada caso, está dentro del intervalo de temperatura aceptable, lo que indica que se trata del compuesto esperado; esto fue confirmado por medio del ion molecular ( $M^+$ ) de cada una obtenido por Espectrometría de Masas (Espectros 1-6), mediante impacto electrónico, éstos se encuentran descritos en la (Tabla 5). Por medio de cromatografía de gases (1, 2, 5, 6 y 7), se determinó el tiempo de retención para cada una de las moléculas objetivo.

Tabla 4.- Tiempos de reacción y características de los compuestos sintetizados.

| Compuesto Sintetizado | Tiempo de reacción (h) |     | p. f. (°C) |         | % de transformación |       |
|-----------------------|------------------------|-----|------------|---------|---------------------|-------|
|                       | a                      | b   | a          | b       | a                   | b     |
| 21                    | 2                      | 1.5 | 206-207    | 193-195 | 55                  | ----- |
| 26                    | 2                      | 2   | -----      | -----   | -----               | 98.00 |
| 28                    | 2.5                    | 2   | 156-157    | 153-158 | 76                  | ----- |
| 30                    | 0.25                   | .5  | -----      | -----   | -----               | 35.96 |
| 32                    | 0.25                   | .5  | -----      | 106-110 | -----               | 4.58  |
| 34                    | 0.25                   | .5  | -----      | 98-103  | -----               | 13.66 |

a= Reportado en la literatura

b=Experimental

Tabla 5.- Iones moleculares obtenidos por EMIE de las moléculas objetivo.

| Compuesto | PM.(g/mol) | M <sup>+</sup> . m/z |
|-----------|------------|----------------------|
| 21        | 260        | 260                  |
| 26        | 258        | 258                  |
| 28        | 329        | 329                  |
| 30        | 263        | 263                  |
| 32        | 234        | 234                  |
| 34        | 264        | 264                  |

# CONCLUSIONES

## ➤ CONCLUSIONES

- Se diseñó y construyó un reactor de radiación infrarroja, esto mediante la modificación de un horno de microondas.
- Se recomienda el empleo del equipo objetivo ya que se le realizó una validación estadística.
- De acuerdo a los resultados obtenidos se sugiere el uso de este equipo de radiación infrarroja tanto en de docencia como en investigación.
- Retomando varias reacciones publicadas en la literatura, se validó la efectividad del reactor.

# REFERENCIAS

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**

## ➤ REFERENCIAS

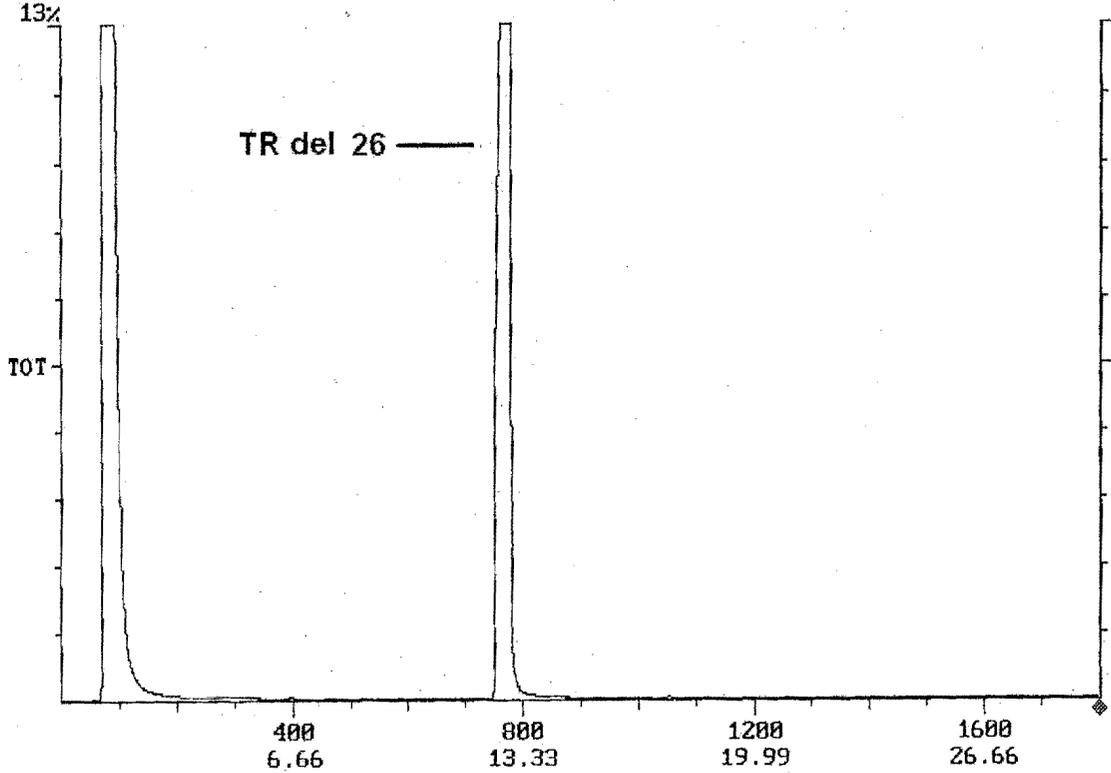
- 1.- R. S. Varma, *Green Chem.*, **43** (1999).
- 2.- M. T. Radoiu, M. Hájek; *J. Mol. Cat., A: Chemical*, **186**, 121 (2002).
- 3.- T. J. Mason, *Chem. Soc. Rev.*, **26**, 443 (1997).
- 4.- K. Tanaka, F. Toda; *Chem. Rev.*, **100**, 1025 (2000).
- 5.- J. D. Bernal, *The Physical Basis of Life*, Routledge and Kegan Paul, London (1951).
- 6.- A. Skoog, J. Holler, T. Nieman; *Análisis Instrumental*, Ed. McGraw-Hill, 5 ed, Madrid España (2001).
- 7.- Leonberger; *Phys. Educ.*, **37**, 425 (2002).
- 8.- J. Lambert, H. Shurueff, D. Lightner, R. Graham; *Organic Structural Spectroscopy*, Ed. Prentice Hall, New Jersey, (1998).
- 9.- R. Chang, W. College; *Química*, Ed. McGraw-Hill, 7 ed, México D.F. (2002).
- 10.- R. Smith, F. Jones, R. Chascar; *The Detection and Measurement of Infra-red Radiation*, Ed. Clarendon Press Oxford, (1959).
- 11.- R. Chang; *Principios Básicos de Espectroscopía*, Ed. AC, Madrid España (1977).
- 12.- K. A. Brison; *Inorganic Spectroscopic Methods*, ZENACA, New York (1998).
- 13.- R. J. Morcillo; *Espectroscopía Infrarroja*, Washington (1974).
- 14.- M. G. Barrow; *Estructura de las Moléculas*, Ed. Reverté, México D.F. (1967).
- 15.- T. Sorrell; *Organic Chemistry*, Sausalito California (1999).
- 16.- R. Silvertin, G. Clayton, T. Morrill; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Ed. John Wiley & Sons, INC. 5 ed., New York (1991).
- 17.- F. Delgado, C. Cano, O. García, J. Alvarado, L. Velasco, C. Álvarez, H. Rudler; *Synth. Commun.*, **22**, 2125 (1992).
- 18.- Castro; "Obtención de bencildenmalononitrilos utilizando una arcilla bentonítica como catalizador e irradiación infrarroja como fuente de energía", Tesis de Licenciatura Q.F.B., FES-C UNAM, (1998).
- 19.- A. J. Noguez; *Curso Básico sobre la Espectroscopía en la Industria Químico Farmaceutico*, I.P.N, D.F. (1979).
- 20.- R. Domínguez, "Obtención de derivados del ácido tiobarbitúrico, mediante la promoción de IR como nueva fuente de energética", Tesis de Licenciatura, Q.F.B., FES-C UNAM, (2000).
- 21.- R. Camarena, A. C. Cano, F. Delgado, N. Zúñiga, C. Álvarez; *Tet. Lett.*, **43**, 6857 (1993).
- 22.- F. Delgado, J. Tamariz, G. Zepeda, M. Landa, R. Miranda, J. García; *Synth. Commun.*, **25**, 753 (1995).

- 23.- G. Penieres, R. Miranda, J. García, J. M. Aceves , F. Delgado; *Heterocyclic Commun*, **2**, 401 (1996).
- 24.- E. Obrador, M. Castro, J. Tamariz, G. Zepeda, R. Miranda, F. Delgado; *Synth. Commun*, **28**, 4649 (1998).
- 25.- G. Penieres, V. Soto, C. Álvarez, O. García, J. G. García; *Heterocyclic Commun*, **4**, 31 (1998).
- 26.- G. Penieres, I. Bonifaz, J. G. López, J. G. García, C. Álvarez; *Synth. Commun*, **30**, 2191 (2000).
- 27.- G. Alcerreca, R. Sanabria, R. Miranda, G. Arroyo, J. Tamariz, F. Delgado; *Synth. Commun*, **30**, 1295 (2000).
- 28.- M. Salmón, R. Osnaya, L. Gómez, G. Arroyo, F. Delgado, R. Miranda; *Synth. Commun*, **45**, 206 (2001).
- 29.- G. Penieres, J. G. García, J. L. Gutiérrez, C. Alvarez; *Green Chem.*, **5**, 337 (2003).
- 30.- R. Miranda, H. Rios, M. Salmón, J. A. Cogordán, M. Castro, F. Delgado; *Appl. Cat.*, (2001).
- 31.- L. Hernandez, "Aplicación del método de irradiación infrarroja para la condensación en fase sólida, entre el éster malónico y aldehídos aromáticos utilizando una arcilla bentonítica como catalizador", *Tesis de Licenciatura, Q.*, FES-C UNAM, (1993).
- 32.- R. Osnaya, I. Zamora, G. Arroyo, F. Delgado, L. Parada, J. Trujillo, R. Miranda; *Synth. Commun*, en prensa, (2004).

# APÉNDICE

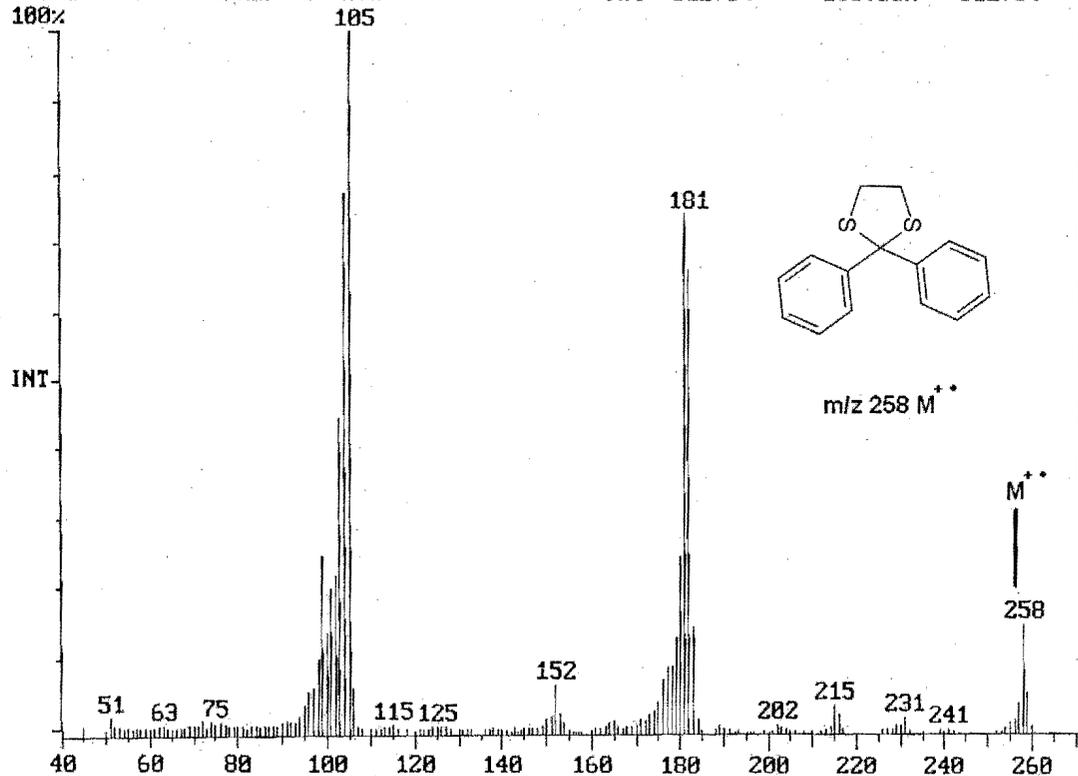
Cromatograma 1.- Cromatograma de Gases, de la mezcla de reacción del compuesto 26

Chromatogram Plot C:\SATURN\DATA\THG23 Date: 08/20/04 15:57:39  
Comment: EN CLOROFORMO  
Scan: 1799 Seg: 1 Group: 0 Retention: 29.98 RIC: 1482 Masses: 45-259  
Plotted: 1 to 1799 Range: 1 to 1799 100% = 12876997



Espectro 1.- Espectro de masas obtenido por impacto electrónico, del pico 12.93 min. del cromatograma del compuesto 26.

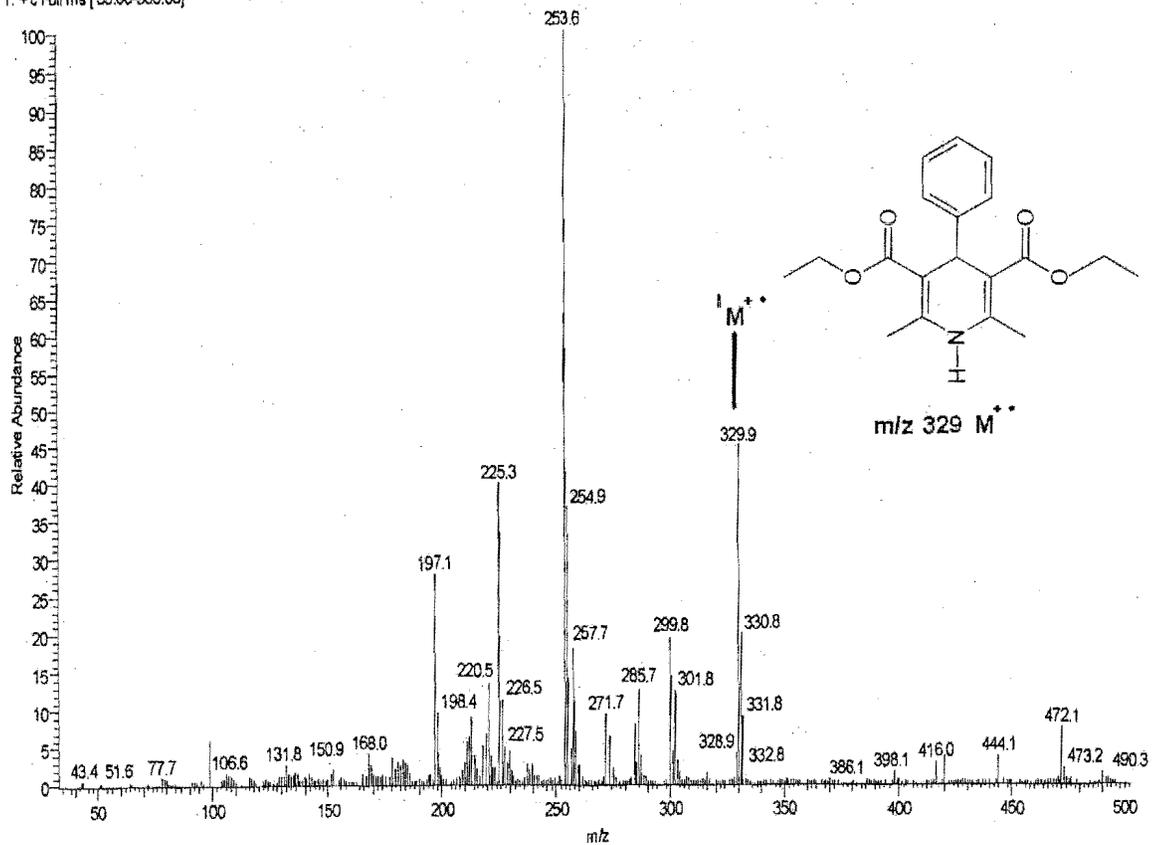
Spectrum Plot  
Comment: EN CLOROFORMO  
Scan: 776 Seg: 1 Group: 0 Retention: 12.93 RIC: 3454721 Masses: 45-260  
# Pks: 162 Base Pk: 105 Int: 512704 100.00% = 512704  
Date: 08/20/04 15:57:39



07/09/04 01:57:05

Met-F#128-136 RT: 1.01-1.07 AM: 9 SB: 61 1.08-1.55 NL: 3.57E7  
T: +c Full ms [35.00-500.00]

Espectro 2 - Espectro de masas del compuesto 28.

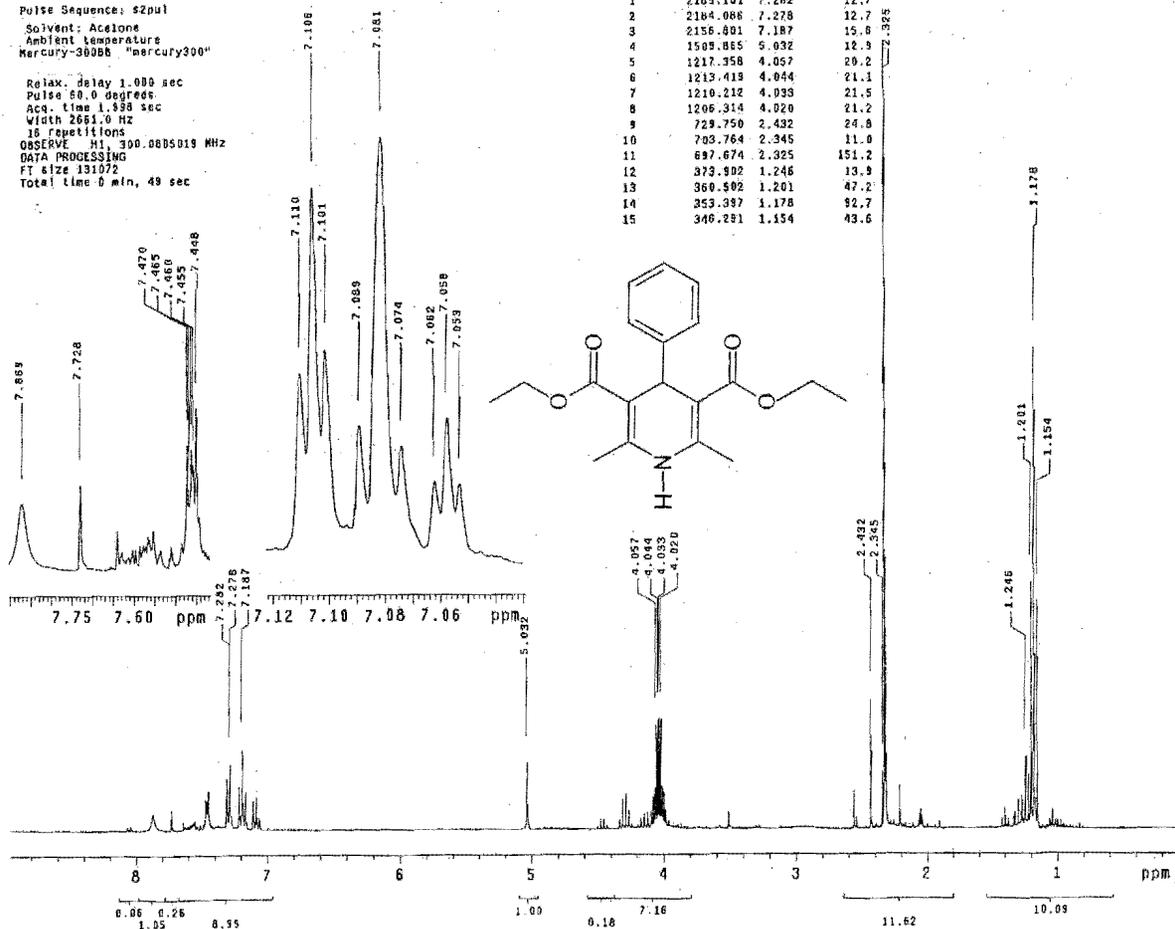


Espectro 2'.- Espectro de RMN <sup>1</sup>H del compuesto 28.

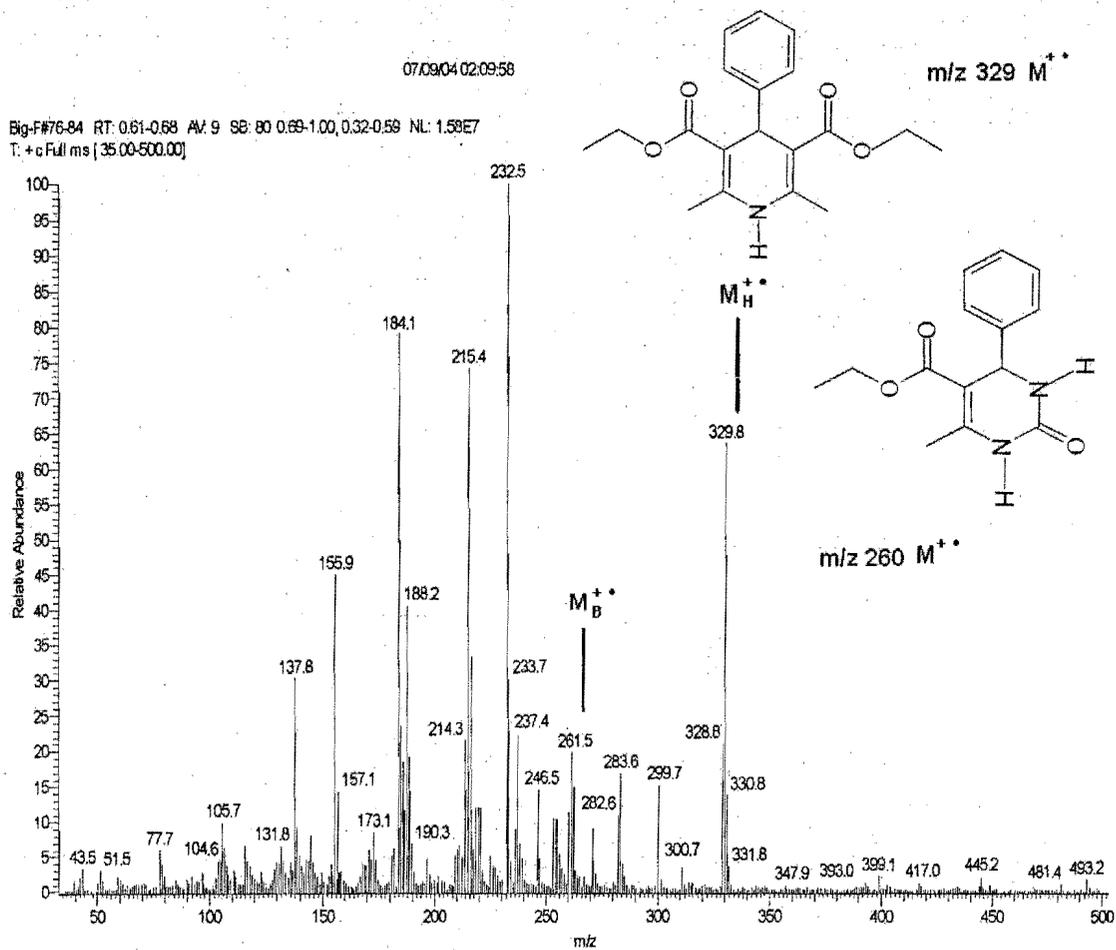
Pulse Sequence: s2pul  
 Solvent: Acetone  
 Ambient temperature  
 Mercury-300SB "mercury300"

Relax. delay 1.000 sec  
 Pulse 60.0 degrees  
 Acq. time 1.838 sec  
 Width 2661.0 Hz  
 16 repetitions  
 OBSERVE M1 300.0805019 MHz  
 DATA PROCESSING  
 FT size 131072  
 Total time 0 min, 49 sec

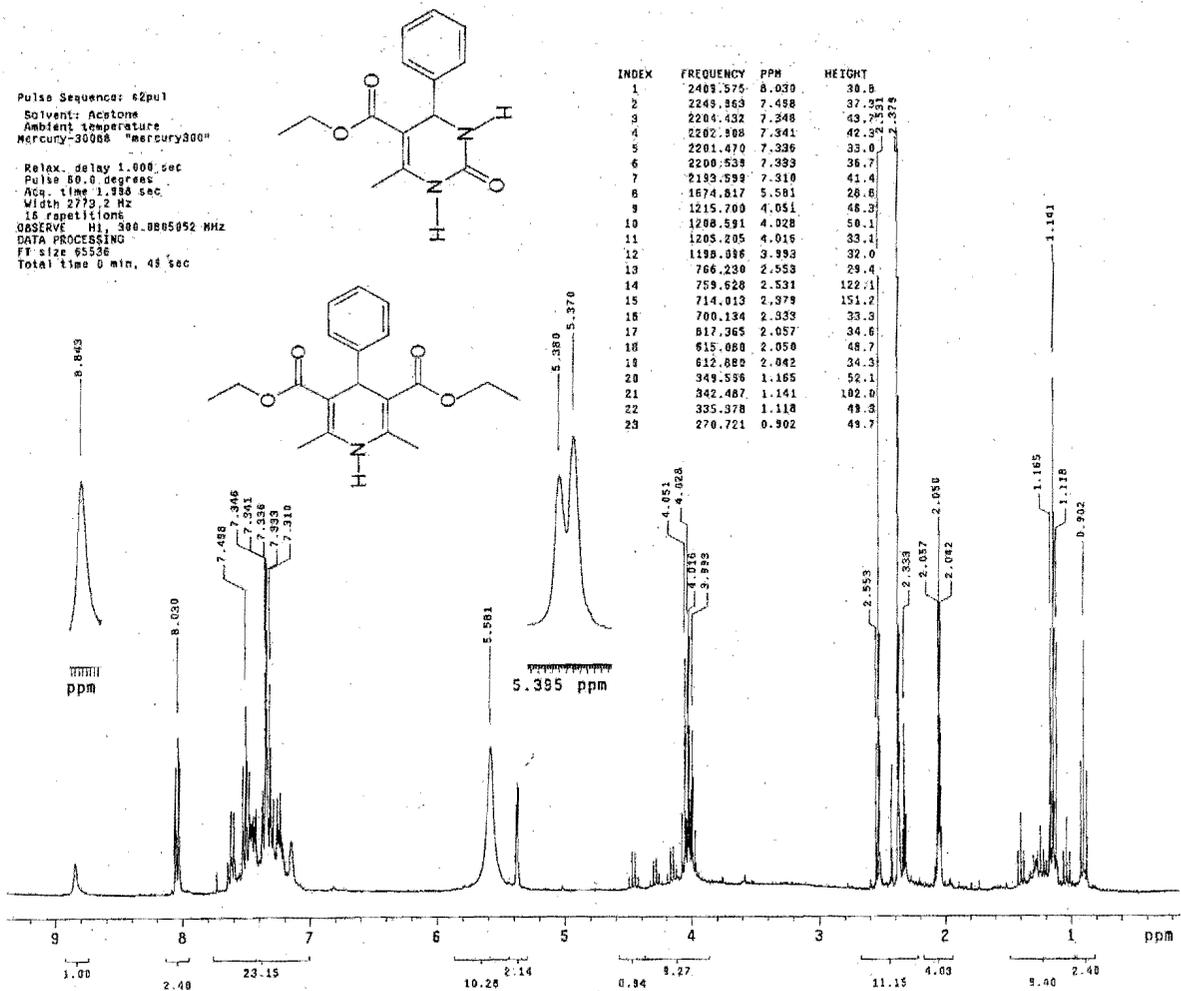
| INDEX | FREQUENCY PPM | HEIGHT |
|-------|---------------|--------|
| 1     | 2185.101      | 7.282  |
| 2     | 2184.086      | 7.278  |
| 3     | 2156.801      | 7.187  |
| 4     | 1509.865      | 5.032  |
| 5     | 1217.358      | 4.057  |
| 6     | 1213.419      | 4.044  |
| 7     | 1210.212      | 4.033  |
| 8     | 1206.314      | 4.020  |
| 9     | 729.750       | 2.432  |
| 10    | 703.764       | 2.345  |
| 11    | 697.674       | 2.325  |
| 12    | 373.902       | 1.246  |
| 13    | 360.502       | 1.201  |
| 14    | 353.387       | 1.178  |
| 15    | 346.231       | 1.154  |



Espectro 3.- Espectro de masas de la mezcla de compuestos 21 y 28



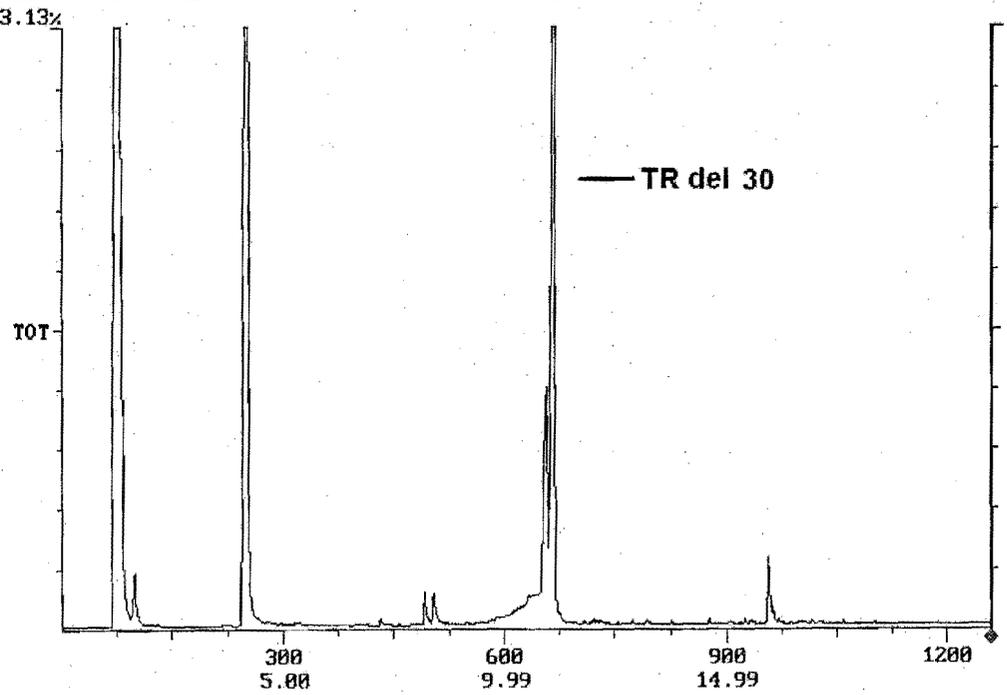
Espectro 3' - Espectro de RMN <sup>1</sup>H de la mezcla de compuestos 21 y 28.



Cromatograma 4.- Cromatograma de gases, de la mezcla de reacción del compuesto 30.

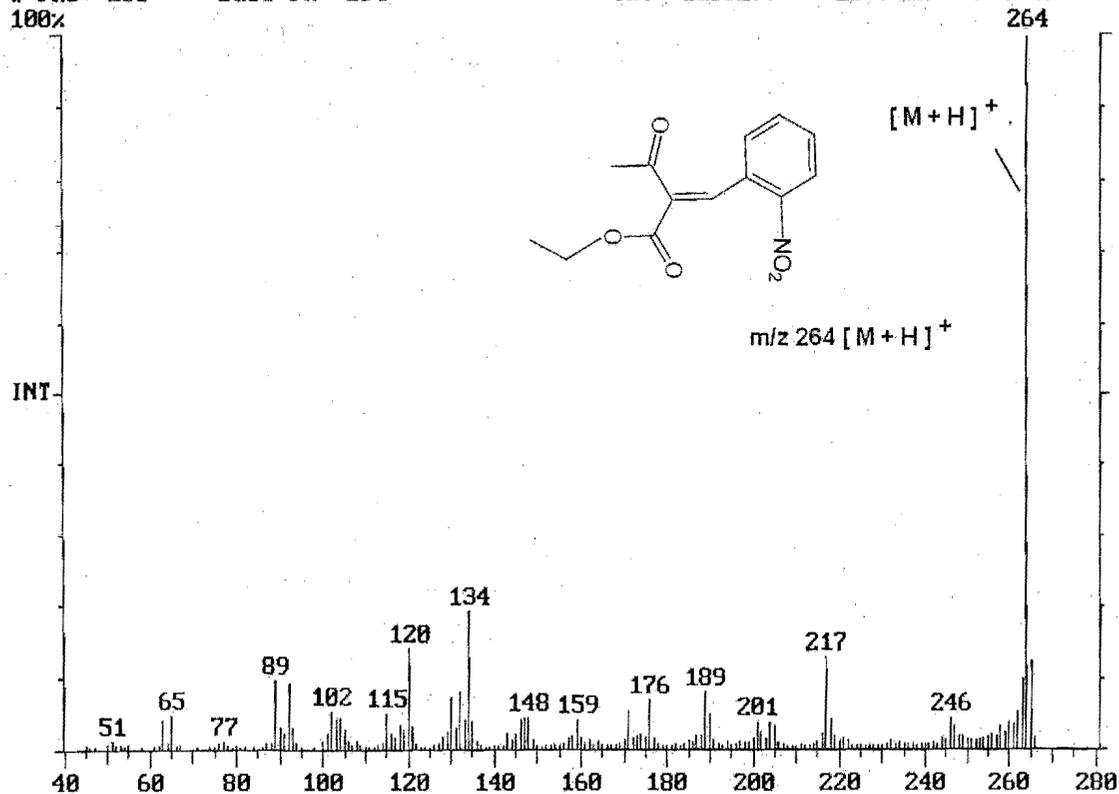
Chromatogram Plot  
Comment: EN ACETONA  
Scan: 1259 Seg: 1  
Plotted: 1 to 1259

C:\SATURN\DATA\263 Date: 07/08/04 15:18:00  
Group: 0 Retention: 20.98 RIC: 22068 Masses: 45-266  
Range: 1 to 1259 100% = 112242728



Espectro 4.- Espectro de masas obtenido por impacto electrónico, del pico 11.13 min. del cromatograma del compuesto 30.

Spectrum Plot  
Comment: EN ACETONA  
Scan: 668 Seg: 1 Group: 0 Retention: 11.13' RIC: 5333883 Masses: 45-266  
# Pks: 206 Base Pk: 264 Int: 1136277 100.00% = 1136277



Cromatograma 5.- Cromatograma de gases, de la mezcla de reacción del compuesto 32.

Chromatogram Plot  
Comment: EN ACETONA  
Scan: 1199 Seg: 1  
Plotted: 1 to 1199

C:\SATURN\DATA\234

Date: 07/08/04 13:53:41

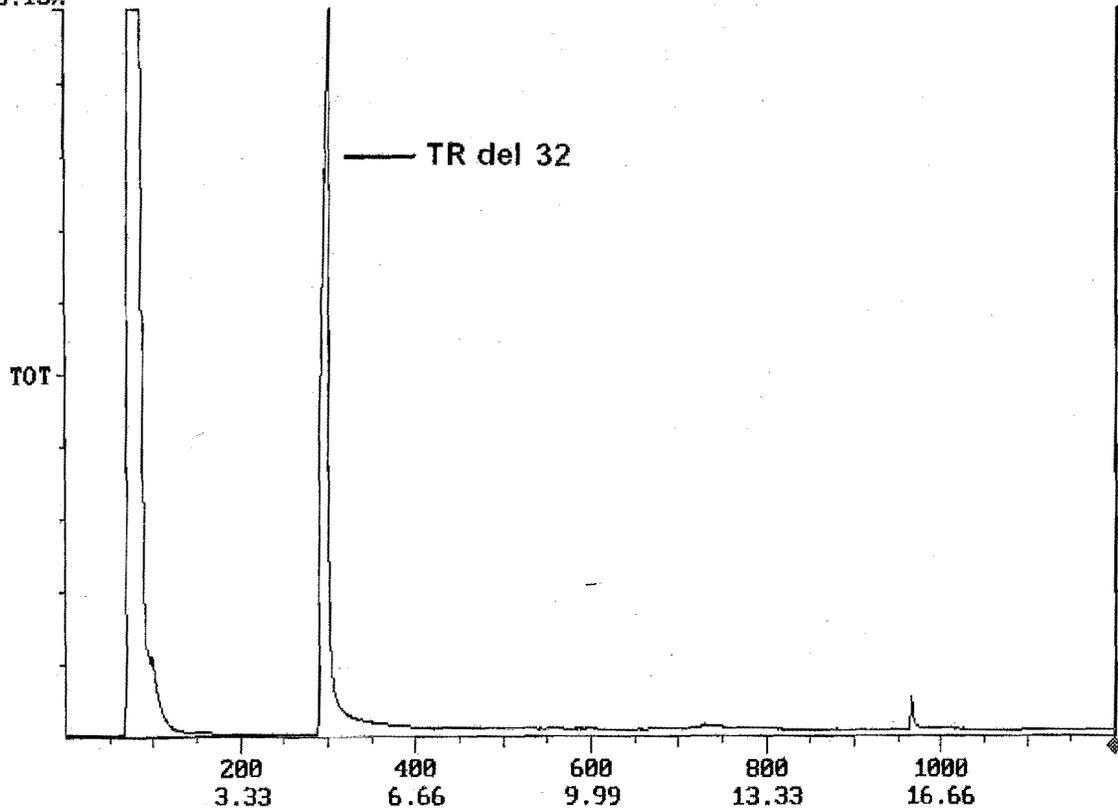
Group: 0 Retention: 19.98 RIC: 20994

Masses: 45-239

Range: 1 to 1199

100% = 101229747

3.13%



Spectrum Plot

C:\SATURN\DATA\234

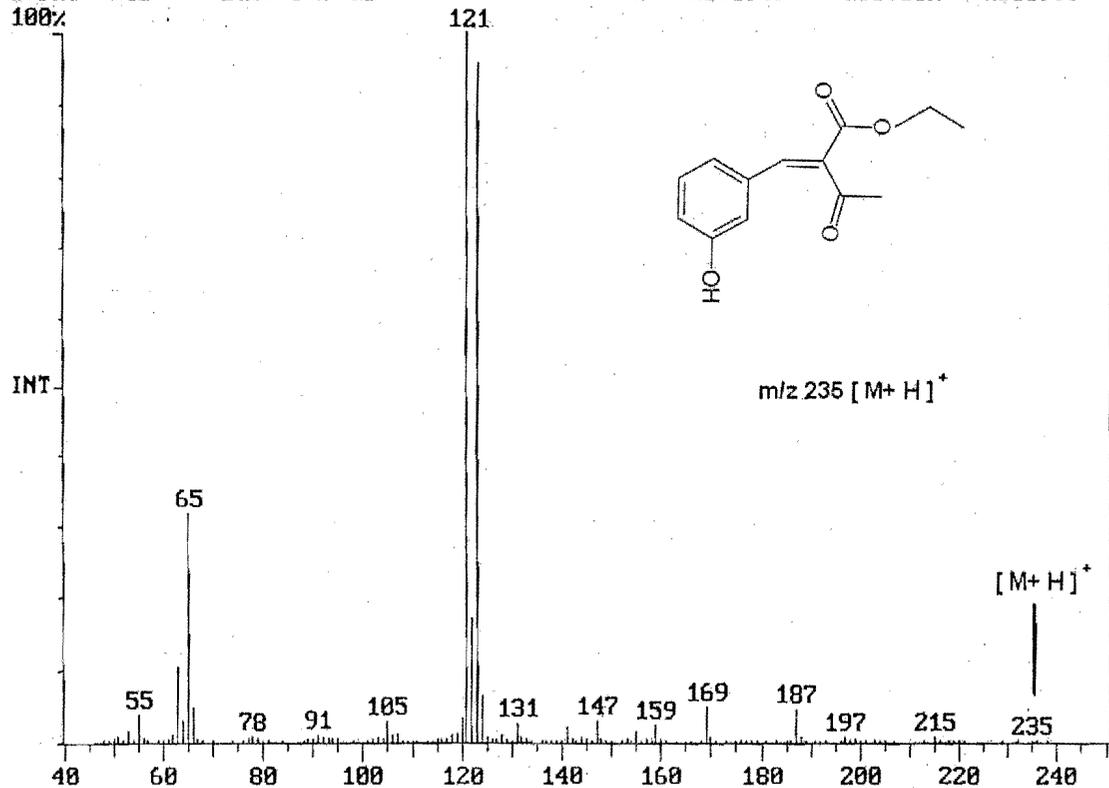
Date: 07/08/04 13:53:41

Comment: EM ACETONA

Scan: 299 Seg: 1 Group: 0 Retention: 4.98 RIC: 3364997 Masses: 48-238

# Pks: 141 Base Pk: 121 Int: 1000339 100.00% = 1000339

100%



Espectro 5 - Espectro de masas obtenido por impacto electrónico, del pico 4.98 min. del cromatograma del compuesto 32.

Espectro 5 - Espectro de masas obtenido por impacto electrónico, del pico 4.98 min. del cromatograma del compuesto 32.

Spectrum Plot

C:\SATURN\DATA\234

Date: 07/08/04 13:53:41

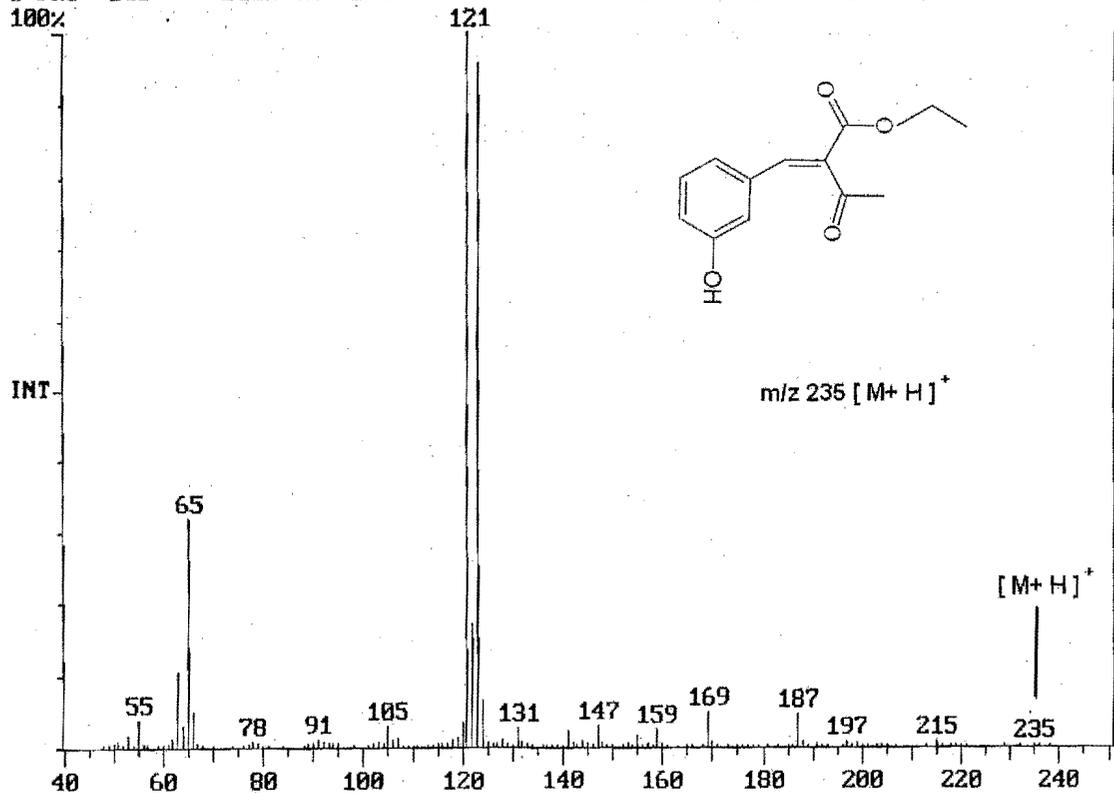
Comment: EN ACETONA

Scan: 299 Seg: 1 Group: 0 Retention: 4.98 RIC: 3364997 Masses: 48-238

# Pks: 141 Base Pk: 121

Int: 1008339 100.00% = 1008339

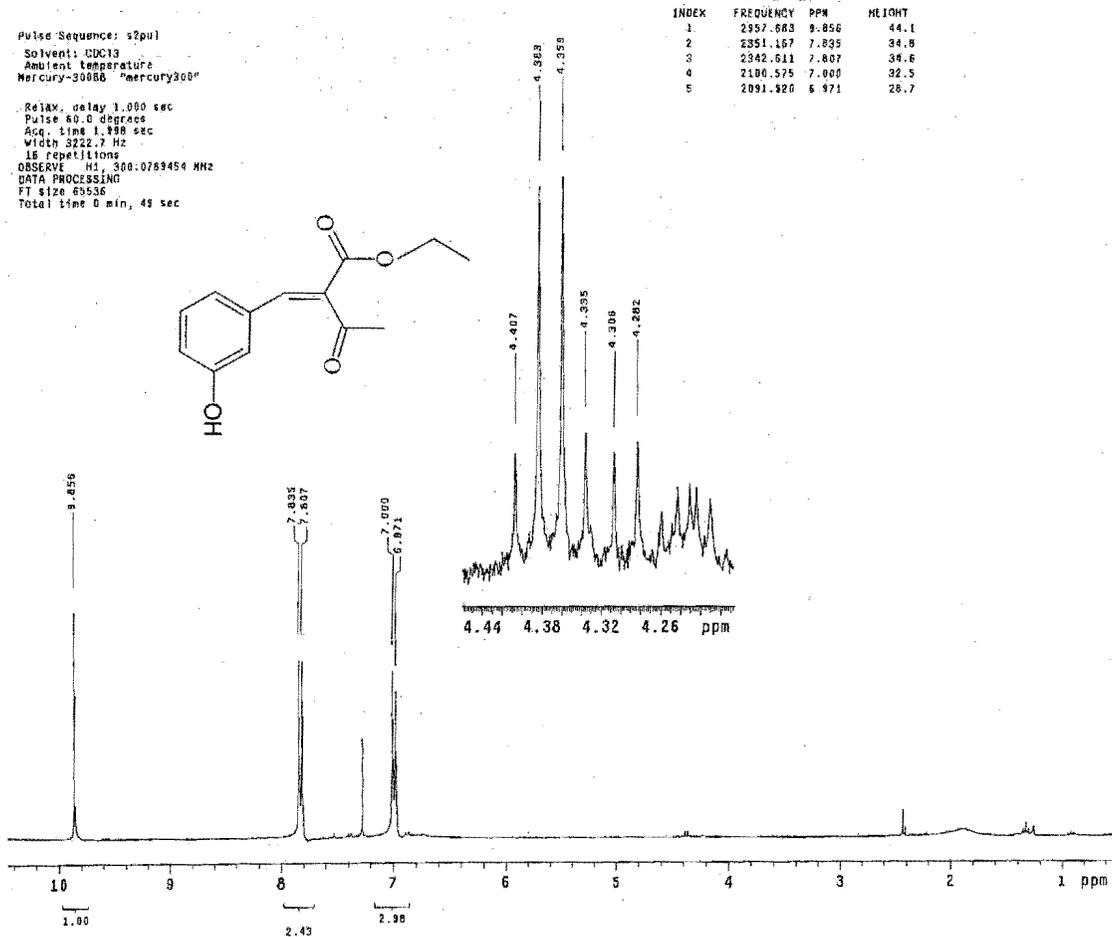
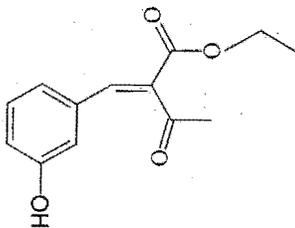
100%



Espectro 5' - Espectro de RMN <sup>1</sup>H del compuesto 32.

Pulse Sequence: s2pu1  
 Solvent: CDCl3  
 Ambient temperature  
 Mercury-30000 "mercury300"

Relax. delay 1.000 sec  
 Pulse 60.0 degrees  
 Acq. time 1.998 sec  
 Width 3222.7 Hz  
 16 repetitions  
 OBSERVE H1, 300.0789454 MHz  
 DATA PROCESSING  
 FT size 63536  
 Total time 0 min, 48 sec



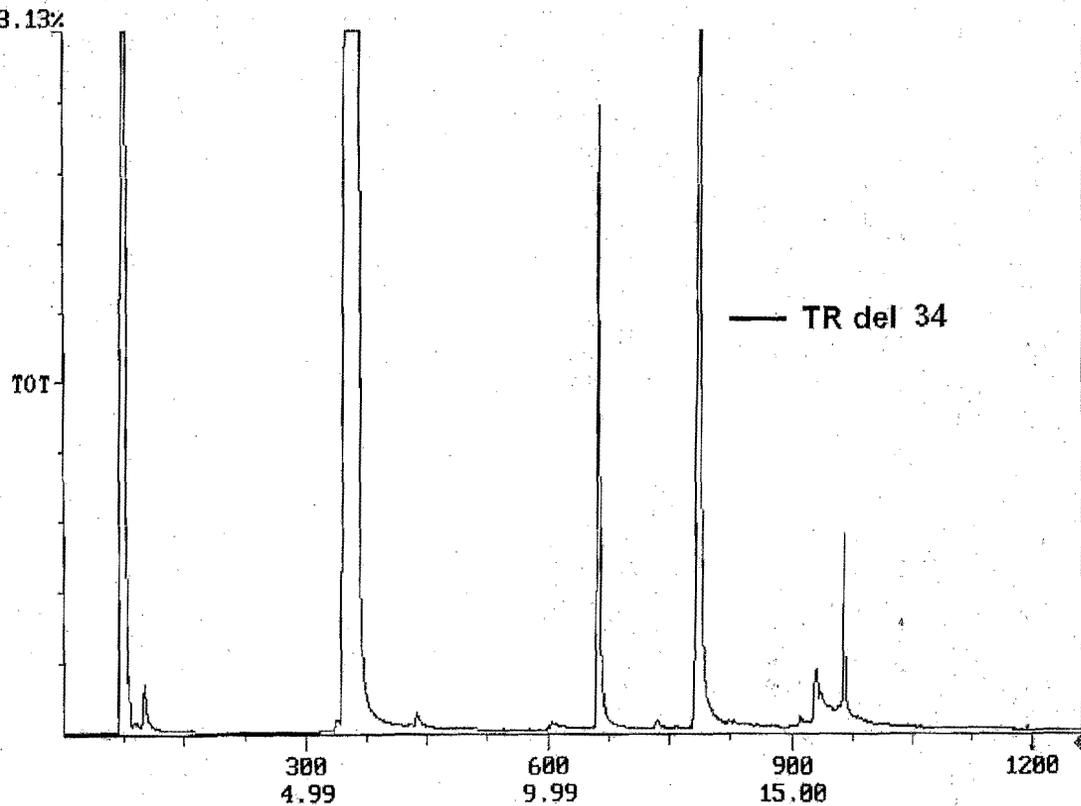
Cromatograma 6.- Cromatograma de gases, de la mezcla de reacción del compuesto 34.

Chromatogram Plot  
Comment: EN ACETONA  
Scan: 1260 Seg: 1  
Plotted: 1 to 1260  
3.13%

C:\SATURN\DATA\264

Date: 07/08/04 16:23:26

Group: 0 Retention: 20.99 RIC: 15245 Masses: 45-266  
Range: 1 to 1260 100% = 101518493



Spectrum Plot

C:\SATURN\DATA\264

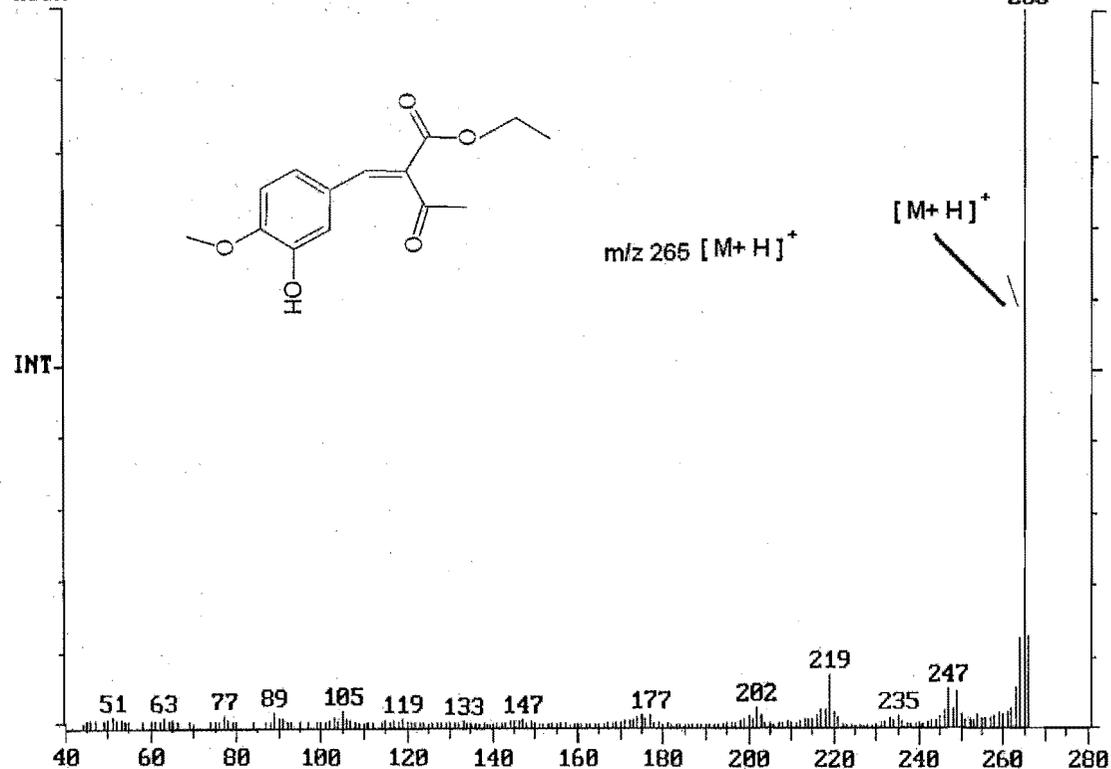
Date: 07/08/04 16:23:26

Comment: EN ACETONA

Scan: 787 Seg: 1 Group: 0 Retention: 13.11 RIC: 5268387 Masses: 45-266

# Pks: 202 Base Pk: 265 Int: 2087083 100.00% = 2087083

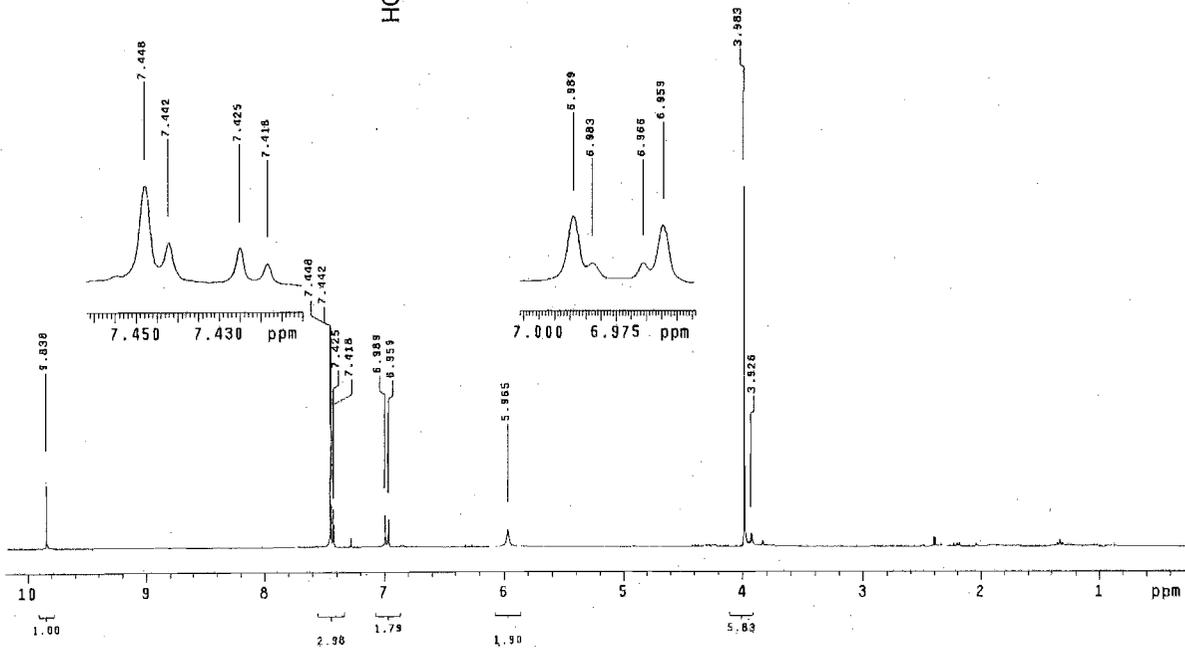
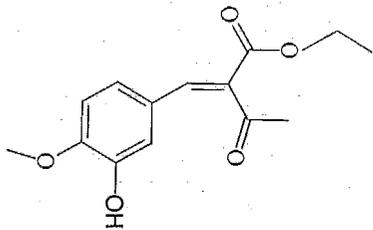
100%



Espectro 6.- Espectro de masas obtenido por impacto electrónico, del pico 13.11 min. del cromatograma del compuesto 34.

Espectro 6'. - Espectro de RMN <sup>1</sup>H del compuesto 34.

Pulse Sequence: s2pul  
 Solvent: CDCl3  
 Ambient temperature  
 Mercury-30000 "mercury300"  
 Relax. delay 1.000 sec  
 Pulse 60.0 degrees  
 Acq. time 1.998 sec  
 Width 3270.1 Hz  
 15 Repetitions  
 OBSERVE H1, 300.0789430 MHz  
 DATA PROCESSING  
 FT size 131072  
 Total time 0 min, 49 sec



| INDEX | FREQUENCY | PPH   | HEIGHT |
|-------|-----------|-------|--------|
| 1     | 2952.311  | 9.836 | 13.6   |
| 2     | 2234.929  | 7.440 | 19.6   |
| 3     | 2233.292  | 7.442 | 8.5    |
| 4     | 2228.043  | 7.425 | 7.4    |
| 5     | 2226.047  | 7.418 | 4.4    |
| 6     | 2037.160  | 6.989 | 6.4    |
| 7     | 2088.378  | 6.953 | 5.6    |
| 8     | 1789.939  | 5.965 | 3.6    |
| 9     | 1195.305  | 3.983 | 69.1   |
| 10    | 1178.190  | 3.926 | 2.7    |