

2  
2ej.



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Estudios Superiores  
CUAUTITLAN

## Síntesis, Purificación y Caracteriza- ción de un Nuevo Análogo de Cristal Violeta

TESIS

Que para obtener el título de:

QUIMICA

presenta:

MA. DEL CARMEN V. ORTEGA ALFARO

Asesores:

M. en C. J. Guillermo Penieres Carrillo

Dr. Cecilio Alvarez Toledano

Q. Rafael García Barrera

266364

Cuautitlán Izcalli, Edo. de México 1998

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  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.  
FACULTAD DE PSICología  
ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



Departamento de Exámenes  
Profesionales

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN  
PRESENTE

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:

Síntesis, Purificación y Caracterización de un nuevo  
análogo de Cristal Violeta

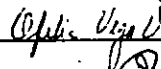
que presenta la pasante: María del Carmen Virginia Ortega Alfaro  
con número de cuenta: 9460046-1 para obtener el TÍTULO de:  
Química

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

ATENTAMENTE  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 12 de agosto de 1998

- PRESIDENTE M. en C. J. Guillermo Penieres Carrillo
- VOCAL Dra. Olivia García Mellado
- SECRETARIO M. en C. Yolanda Marina Vargas Rodríguez
- PRIMER SUPLENTE Q. Ofelia Vega Vázquez
- SEGUNDO SUPLENTE Q. Sonia Rincon Arce



*Agradecimientos*

*A Dios*

*Por darme la oportunidad de vivir y  
alcanzar esta meta junto a las personas  
que quiero*

*A mi mejor amiga, mi Mamá*

*Porque sin su apoyo, comprensión,  
paciencia y su esfuerzo no hubiera  
alcanzado esta meta tan importante  
para mí*

*Al Mtro. Memo y al Dr. Cecilio*

*Por el apoyo recibido, por brindarme sus  
conocimientos y su amistad*

*A la Mtra. Elia y al Mtro. Rafael*

*Por sus consejos, apoyo y sobre todo por  
escucharme y estar conmigo en los  
momentos difíciles*

*A la generación XXI de Química,  
especialmente a Fernando, Luis,  
Jaqueline y Marcela*

*Por su compañía, apoyo y los momentos  
compartidos*

*A mis compañeros del L-121 de la  
sección de Q. Orgánica y a los del  
Lab. de Q. Inorgánica 4*

*Por el apoyo recibido en la realización  
de este trabajo*

*A los miembros del jurado  
Por su aportación en el presente trabajo*

*Dedicatorias*

*A mis padres*

*Por enseñarme que la vida es valiosa,  
por darme los principios y consejos que  
han hecho de mí lo que soy y sobre todo  
por darme la vida*



*A mis hermanas, Ivonne y Lizbeth*

*Por compartir el secreto de ser una  
familia especial y aprender a vivir  
compartiendo mis sueños y alegrías  
estando conmigo en las buenas y en las  
malas*

*A José*

*Por ser una persona tan especial, por tu  
paciencia, apoyo y tu cariño.*

*Te amo*



Esta tesis se realizó bajo la dirección de:

**Q. José Guadalupe López Cortés**

y la asesoría de:

**Dr. Cecilio Alvarez Toledano**

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

**Q. Rafael García Barrera**

En los laboratorios de Química Inorgánica 4 del Instituto de Química de la UNAM y L-121 de la Sección de Química Orgánica de Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.

**ÍNDICE****CAPÍTULO I**

INTRODUCCIÓN	2
--------------	---

**CAPÍTULO II**

GENERALIDADES	5
II.1. BENTONITA	5
II.2. ESTRUCTURA	6
II.3. COMPOSICIÓN QUÍMICA	7
II.4. EMPLEO DE BENTONITA EN REACCIONES QUÍMICAS	8
II.5. MICROONDAS	9
II.6. APLICACIONES DE LAS MICROONDAS EN QUÍMICA	11
II.7. COLORANTES	13
II.8. CLASIFICACIÓN DE LOS COLORANTES	14
II.8.1. COLORANTES TRIARILMETANOS	18
II.9. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE COLORANTES TRIAMILMETANOS	20
II.10. USOS DE COLORANTES TRIARILMETANOS	21

***CAPÍTULO III***

<b>PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>25</b>
<b>III.1. REACTIVOS Y APARATOS</b>	<b>25</b>
<b>III.2. METODOLOGÍA GENERAL</b>	<b>26</b>

***CAPÍTULO IV***

<b>DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>33</b>
--------------------------------	-----------

***CAPÍTULO V***

<b>CONCLUSIONES</b>	<b>45</b>
---------------------	-----------

***CAPÍTULO VI***

<b>REFERENCIAS</b>	<b>48</b>
<b>APÉNDICE</b>	<b>54</b>



# *CAPÍTULO I*

## *Introducción*

## INTRODUCCIÓN

La síntesis de colorantes es una área de la química que en los últimos tiempos ha tenido un gran avance, debido a que este tipo de compuestos se relacionan directamente con la vida cotidiana del hombre, es decir, los colorantes forman parte fundamental de la industria de los alimentos, textil, de polímeros, farmacéutica, cosmetológica, etc. En todas partes existen los colorantes, por lo que hoy en día se necesitan nuevas alternativas de síntesis para esta clase de compuestos o bien rutas sintéticas diferentes que lleven a la obtención de sustancias que tengan las propiedades características de los colorantes y, como tales, puedan sustituir a los ya existentes, que sean biodegradables, no tóxicos o de manufactura más económica.

En este trabajo, se presenta una nueva alternativa de síntesis para la obtención de colorantes triarilmetanos mediante catálisis heterogénea empleando una arcilla bentonítica de origen nacional, los cuales además de tener esta propiedad, presentan características que los hacen susceptibles de poder ser utilizados en otras áreas de la ciencia como son el análisis químico, la bioquímica, la química de coordinación, entre otras.

Por otro lado, el método que se emplea para su obtención es rápido, económico y se lleva a cabo en ausencia de disolventes, lo que contribuye en parte al cuidado del medio ambiente, además de representar una forma innovadora de síntesis para estos compuestos.

## ***CAPÍTULO II***

### ***Generalidades***

## GENERALIDADES

### II.1. BENTONITA

Una arcilla se puede definir como un material natural que tiene la composición química de un aluminosilicato y que por lo general, está mezclada con una cantidad definida de otros componentes, formando un conjunto que se hace plástico cuando se mezcla con una cantidad apropiada de agua<sup>1</sup>.

La primera definición que se dió a la bentonita la aportó Knight<sup>2</sup> quien la definió como una arcilla formada por la descomposición de la ceniza volcánica; más tarde, esta definición se modificó para las arcillas producidas por la alteración de cenizas volcánicas *in situ*<sup>3,4</sup>.

De acuerdo a Wright<sup>5</sup>, "Bentonita es todo aquel suelo que contiene más del 50% de minerales del grupo de las montmorillonitas  $Al((OH)_{12}/Si_8O_{16}) \cdot nH_2O$  (hidroxialuminosilicato), estando presentes otros minerales como la caolinita, la illita y la beidelita". La bentonita se puede encontrar en una gran variedad de colores que varían desde el blanco o grisáceo hasta el rojo<sup>6</sup>, esto va a depender de la clase de metales, de su estado de oxidación así como de la proporción en que estén presentes.

## II.2. ESTRUCTURA

La montmorillonita, principal componente de la bentonita es un filossilicato constituido por capas laminares. Cada capa laminar está formada por la unión de dos unidades tetraédricas externas y una octaédrica interna, existiendo un espacio entre cada capa, al cual se denomina espacio intercapa<sup>7</sup> o interlaminar.

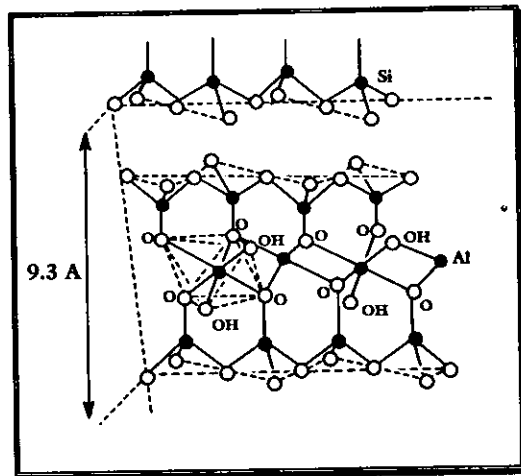


Figura 1. Estructura de una montmorillonita.

Cada unidad tetraédrica presenta un arreglo polimérico bidimensional de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  unidos por tres vértices a manera de formar anillos hexagonales.

Por otro lado, la unidad octaédrica es también un arreglo bidimensional pero en este caso de octaedros de  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{O}_4$ . Ambas unidades presentan un átomo central. Las primeras tienen silicio y las segundas aluminio (Figura 1).

### II.3. COMPOSICIÓN QUÍMICA

La composición química de la arcilla bentonítica se ha determinado por técnicas de fluorescencia de rayos X (Tabla 1). Por otro lado, mediante una isoterma de BET con nitrógeno se calculó el área superficial específica de esta arcilla que es de  $196.5 \text{ m}^2/\text{g}$  y un volumen de poro de  $0.4789 \text{ cm}^3/\text{g}$ , una acidez total calculada por termodesorción de amoniaco de  $0.099 \text{ meq/g}$ , así como un tamaño de partícula de 325 mallas<sup>8</sup>.

Tabla 1. Composición química del Actisil FF\* (bentonita).

Componente	Porcentaje
$\text{SiO}_2$	75.4
$\text{Al}_2\text{O}_3$	9.3
MgO	0.4
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1.3
CaO	4.0
$\text{K}_2\text{O}$	0.4
$\text{TiO}_2$	0.4
$\text{H}_2\text{O}(110^\circ\text{C})$	9.5

\*Nombre comercial

## II.4. EMPLEO DE BENTONITA EN REACCIONES QUÍMICAS

La bentonita se ha empleado en diferentes formas y condiciones, ya sea como soporte de reactivos por ejemplo en la oxidación de dihidropiridinas<sup>9-11</sup> (Figura 2) o la síntesis de nitrilos<sup>12</sup> (Figura 3) o bien como catalizador en una reacción de transposición tipo Beckmann<sup>13</sup> (Figura 4), en la síntesis directa de piridinas por el método de Hantzsch<sup>14</sup> (Figura 5) y otras<sup>15,16</sup>, lográndose resultados excelentes.

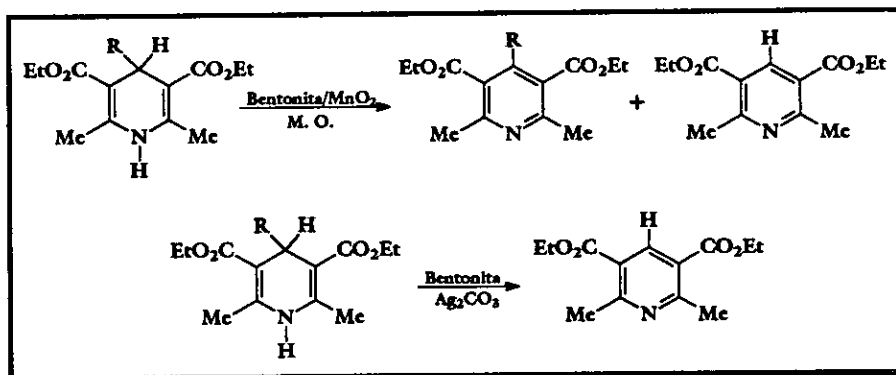


Figura 2. Oxidación de dihidropiridinas.

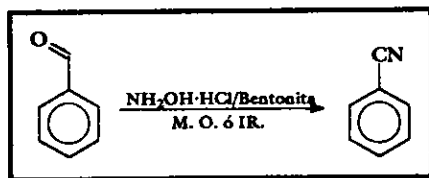


Figura 3. Síntesis de nitrilos.



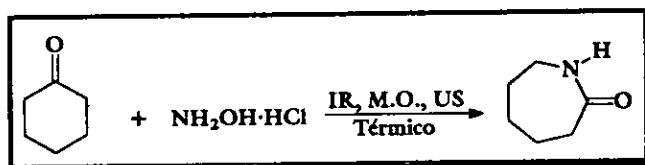


Figura 4. Transposición de Beckmann.

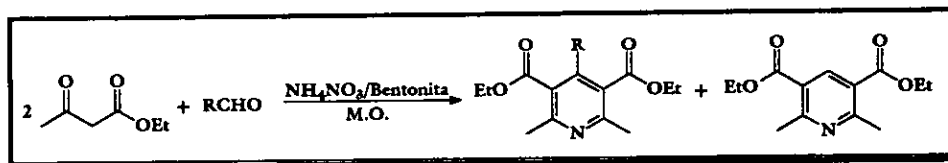


Figura 5. Síntesis directa de piridinas por el método de Hantzsch.

## II.5. MICROONDAS

La radiación electromagnética son ondas energéticas producidas por la oscilación o aceleración de una carga eléctrica. Las ondas electromagnéticas tienen una componente eléctrica y una magnética. El espectro electromagnético es una representación gráfica de la radiación, encontrándose en un orden ascendente de frecuencia las radio ondas, microondas, radiación infrarroja, luz visible, radiación ultravioleta, rayos X suaves y duros y rayos gamma<sup>17</sup> (Figura 6).

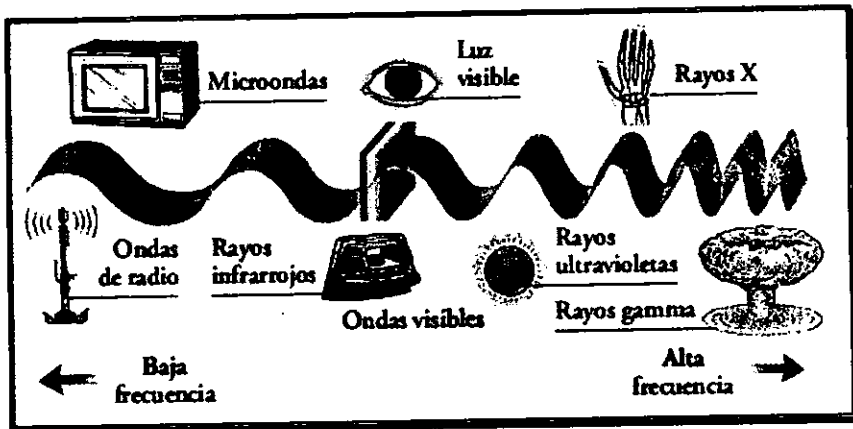


Figura 6. Espectro electromagnético.

Las microondas tienen un intervalo de frecuencia de 300 a 300 000 MHz. Este tipo de ondas son generadas en tubos de electrones especiales, como son el Klystron y el magnetrón<sup>18</sup>. Las microondas tienen diversas aplicaciones en sistemas de comunicación, en meteorología, en química entre otras.

Las microondas se usan en cuatro frecuencias básicas en MHz:  $915 \pm 25$ ,  $2450 \pm 13$ ,  $5800 \pm 75$  y  $22125 \pm 125$ , siendo la más utilizada a nivel comercial 2450 MHz, debido a esto tienen una gran variedad de usos en la industria e investigación.

Se puede interpretar mediante dos mecanismos básicos la generación de calor a través de las microondas, uno de ellos la rotación de dipolos, que se explica mediante la alineación de las moléculas con el campo aplicado, que al perderse genera calor; el otro es la migración de iones disueltos debido al efecto del campo magnético aplicado, denominado conducción iónica<sup>19</sup>.

## II.6. APLICACIONES DE LAS MICROONDAS EN LA QUÍMICA

Las microondas se utilizaron por primera vez en 1974 en la determinación de humedad y cenizas en el análisis químico de sales de metales; en fisicoquímica, para la elucidación rápida de funciones termodinámicas en reacciones químicas. También, se usaron en la disolución de metales en medio ácido para su análisis químico posterior<sup>20</sup>.

Se han reportado varios trabajos en síntesis orgánica empleando la radiación de microondas como fuente de energía; ejemplo de ello es la hidrogenación del benzaldehído usando  $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  para obtener el alcohol correspondiente<sup>21</sup> (Figura 7).

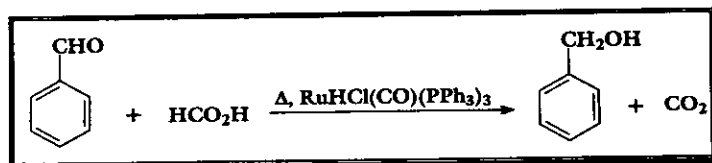


Figura 7. Hidrogenación de benzaldehído.

Otro ejemplo, es la síntesis de biarilos, que se preparan en ausencias de solventes a partir de los naftoles correspondientes<sup>22</sup>.

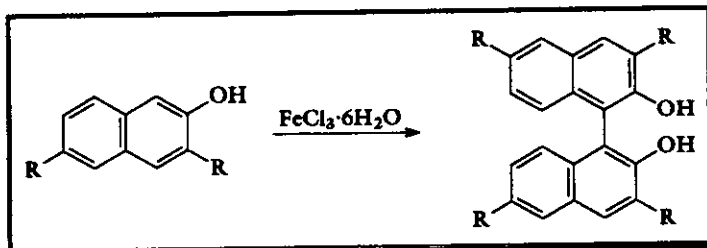


Figura 8. Obtención de ciclohexadienos sustituidos.

Las microondas también han sido usadas, y particularmente de interés en este trabajo, en la síntesis de difenilmetanos, bifenilos y el colorante cristal violeta a partir de anilinas terciarias<sup>23</sup> (Figura 9).

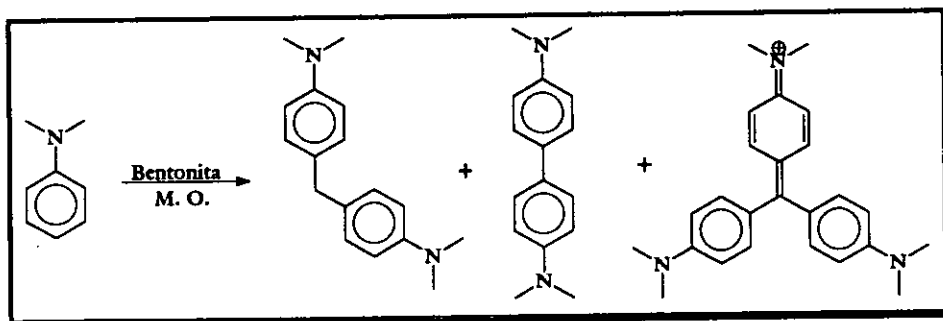
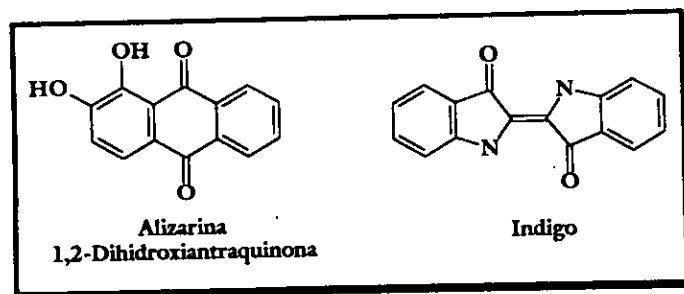


Figura 9. Síntesis de difenilmetanos, bifenilos y trifenilmetanos.

## II.7. COLORANTES

Los colorantes son sustancias que se caracterizan por su habilidad de absorber una parte de la luz visible (400 a 700 nm) y reflejar la otra parte, la cual percibimos como color. Los colorantes, tanto orgánicos como inorgánicos, se han utilizado desde la prehistoria formando parte de la vida cotidiana y de rituales religiosos. Así, se tienen antecedentes de la primera extracción de un colorante natural en Egipto<sup>24</sup>. Por otro lado, se sabe que en el México Prehispánico colorantes como la *cochinilla* se usaban en la tinción de textiles, también se utilizaban en pinturas murales o en “maquillaje” para guerreros, sacerdotes, entre otros usos<sup>25</sup>.

En el año de 1865 se inicia la industria de los colorantes con el descubrimiento del colorante conocido como Mauvina por W. H. Perkin<sup>26</sup>. El siguiente acontecimiento importante fué la síntesis y elucidación de la estructura de la alizarina, seguido de la elucidación estructural del índigo<sup>27</sup>.



Posteriormente, se llevó cabo la síntesis de complejos metálicos colorantes como son las ftalocianinas, los pigmentos de Neolan y de Irgalan<sup>26</sup>.

Hoy en día, se han logrado sintetizar millones de colorantes tanto orgánicos como inorgánicos, pero sólo unos 10 000 se producen a escala industrial debido a los costos que involucra su síntesis y purificación, sin olvidar que algunos de ellos son altamente tóxicos y su uso es restringido, de ahí que se necesiten nuevos colorantes, así como nuevas alternativas de síntesis más económicas y menos peligrosas.

## **II.8. CLASIFICACIÓN DE LOS COLORANTES**

Existen dos grandes grupos de colorantes: los inorgánicos y los orgánicos; éstos a su vez se pueden clasificar en colorantes y pigmentos, siendo los primeros totalmente solubles en un líquido para su aplicación y los segundos totalmente inmiscibles. Los colorantes orgánicos, también se pueden clasificar en base a su estructura química. Esta clasificación es muy importante ya que se consideran los cromóforos que están presentes en la molécula, explicándose de esta forma las propiedades que les confieren. Así, se tienen ocho grandes grupos (Tabla 2).

Tabla 2. Clasificación de los colorantes orgánicos de acuerdo a su estructura.

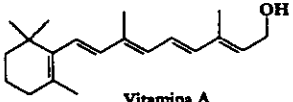
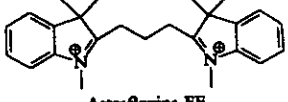
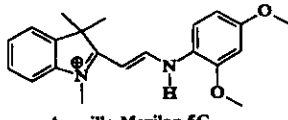
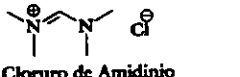
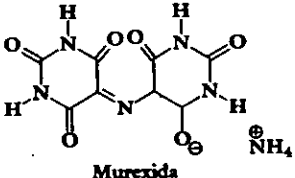
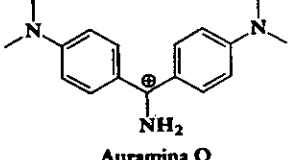
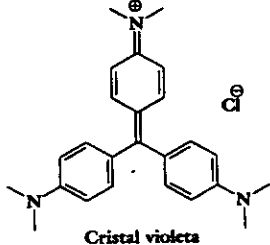
Tipo de colorante	Subclasificación	Ejemplo
Poliénicos <sup>28</sup>	Carotenoides	 Vitamina A
	Cianinas	 Astrafloxina FF
	Hemicianinas	 Amarillo Maxilon 5G
	Estreptocianinas	 Cloruro de Amidinio
	Oxonoles	 Murexida
Di- y Triarilmetanos <sup>29,30</sup>	Diarilmetanos	 Auramina O
	Triarilmetanos	 Cristal violeta

Tabla 2. Clasificación de colorantes orgánicos (continuación).

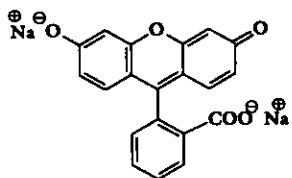
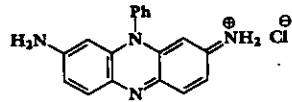
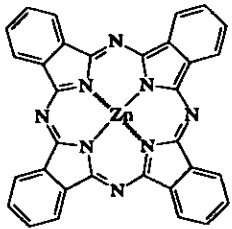
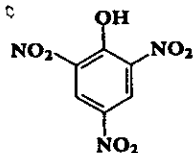
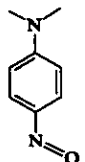
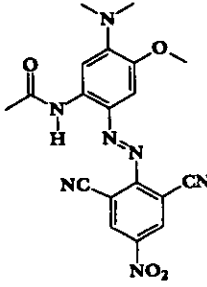
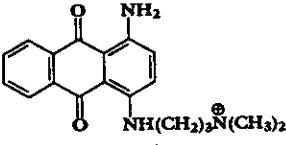
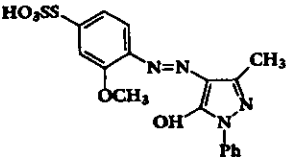
Tipo de colorante	Subclasificación	Ejemplo
Di- y Trifenilmetanos	Punteados por heteroátomo	 <p>Fluoresceína</p>
	Análogos aza	 <p>Safranina T Extra</p>
Aza[16]anulenos <sup>26</sup>		 <p>Ftalocianina</p>
Nitro <sup>26</sup>		 <p>Ac. Pícrico</p>
Nitroso <sup>26</sup>		 <p>4-Nitroso-N,N-dimetilanilina</p>



Tabla 2. Clasificación de colorantes orgánicos (continuación).

Tipo de colorante	Subclasificación	Ejemplo
Tipo azo <sup>26</sup>		 <p>Azul Resolina BBLs</p>
Carbonílicos <sup>26</sup>		 <p>Azul Aztrazon FGL</p>
Tipo sulfuro <sup>30, 31</sup>		 <p>Naranja brillante Dikolita</p>

Para nuestro estudio en particular nos referiremos solo a los colorantes triarilmetanos profundizando en sus propiedades, en los métodos que existen para sintetizarlos así como las aplicaciones que tienen.

### II.8.1. Colorantes triarilmetanos

Los triarilmetanos son colorantes conocidos en la industria como básicos, nomenclatura usada también en el Color Index aunque incorrecta, dado que el nombre correcto sería colorantes ácidos<sup>26</sup>, estos colorantes tienen la estructura general que se muestra en la figura 10, poseen grupos donadores de electrones (G, Y) que pueden ser aminas, oxhidrilos o sus bases conjugadas<sup>26, 30</sup>.

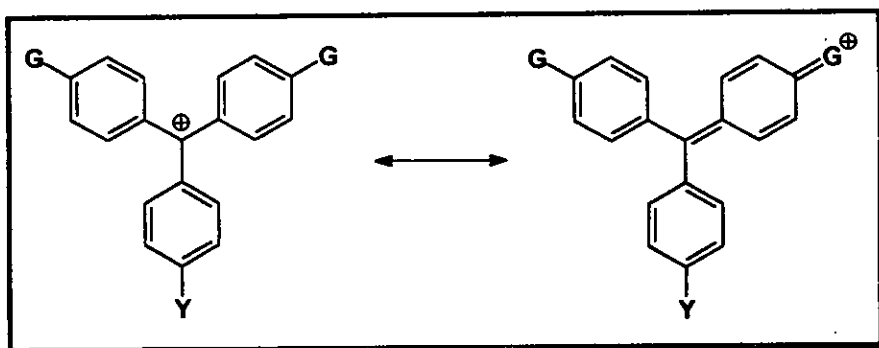


Figura 10. Estructura general de los colorantes triarilmetanos.

Los caracterizan bandas muy intensas en el espectro visible debido al carbocatión que se estabiliza por resonancia como se observa en la figura 10<sup>32</sup>. Algunos ejemplos de colorantes triarilmetanos se muestran en la figura 11, en ella se puede encontrar al cristal violeta, uno de los colorantes más conocidos y estudiados en química debido a las propiedades que presenta, como se verá más adelante.

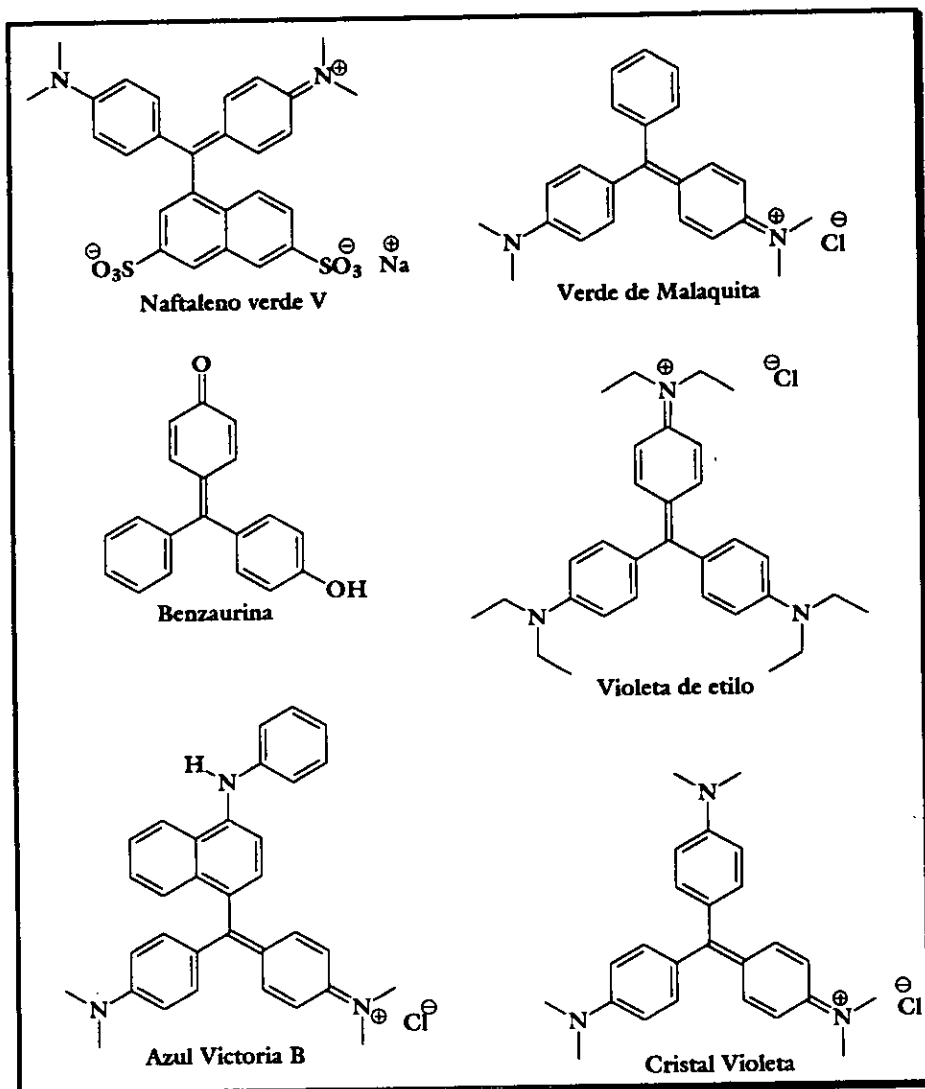


Figura 11. Ejemplos de colorantes triarilmetanos.

## II.9. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE COLORANTES TRIARILMETANOS

Los métodos para sintetizar colorantes triarilmetanos y en particular al cristal violeta son muy variados, pero la gran mayoría se realizan utilizando como paso fundamental una reacción de sustitución electrofílica aromática (SEA). El reactivo electrofílico más ampliamente usado es el fosgeno ( $\text{COCl}_2$ ) (cabe mencionar que este reactivo es altamente tóxico y de difícil manejo), seguido por el formaldehído<sup>26</sup> (Ver figura 12).

Si se utiliza un reactivo con bajo nivel de oxidación como el cloroformo o el tetracloruro de carbono, se requiere de un paso posterior de oxidación en la síntesis. Los oxidantes más utilizados en la industria son el  $\text{PbO}_2$  (prohibido en 1970), complejos de cobalto o de hierro (porfirinas o análogos)<sup>26, 30, 34</sup>.

En años más recientes, y debido a sus usos, la investigación sobre este tipo de compuestos vuelve a tomar importancia encontrándose nuevas publicaciones entre las cuales destacan la de Murata y colaboradores<sup>34</sup>, donde se reporta el uso de catalizadores de Hierro teniéndose rendimientos de aproximadamente el 10%.

Katritzki y colaboradores<sup>33,35</sup>, hacen uso de benzotriazoles como donadores de metilenos activados con buenos rendimientos pero con elevados costos de reactivos que involucran varias etapas en la síntesis, lo que implica tiempos largos de reacción.

## II. 10. USOS DE COLORANTES TRIARILMETANOS

El cristal violeta y sus análogos son colorantes que pueden ser aplicados a la lana, seda, piel, algodón y algunas fibras sintéticas<sup>29</sup>, también se utilizan en la fabricación de tintas para impresoras de inyección<sup>36</sup>.

Cabe señalar que el cristal violeta y sus análogos, además de ser usados como colorantes, poseen propiedades ácido-base por lo que se utilizan como indicadores químicos<sup>37, 38</sup> y algunos de ellos como antisépticos (violeta de genciana) o en la tinción de tejidos para su posterior observación al microscopio<sup>39</sup>.

Por otro lado, este tipo de compuestos exhiben propiedades quelantes lo que permite que puedan ser utilizados en la determinación de trazas de metales como Se (IV)<sup>40</sup>, Zn (II)<sup>41</sup>, Fe(III)<sup>42</sup>, Mn (II)<sup>43</sup>, Nb<sup>44</sup> entre otros.

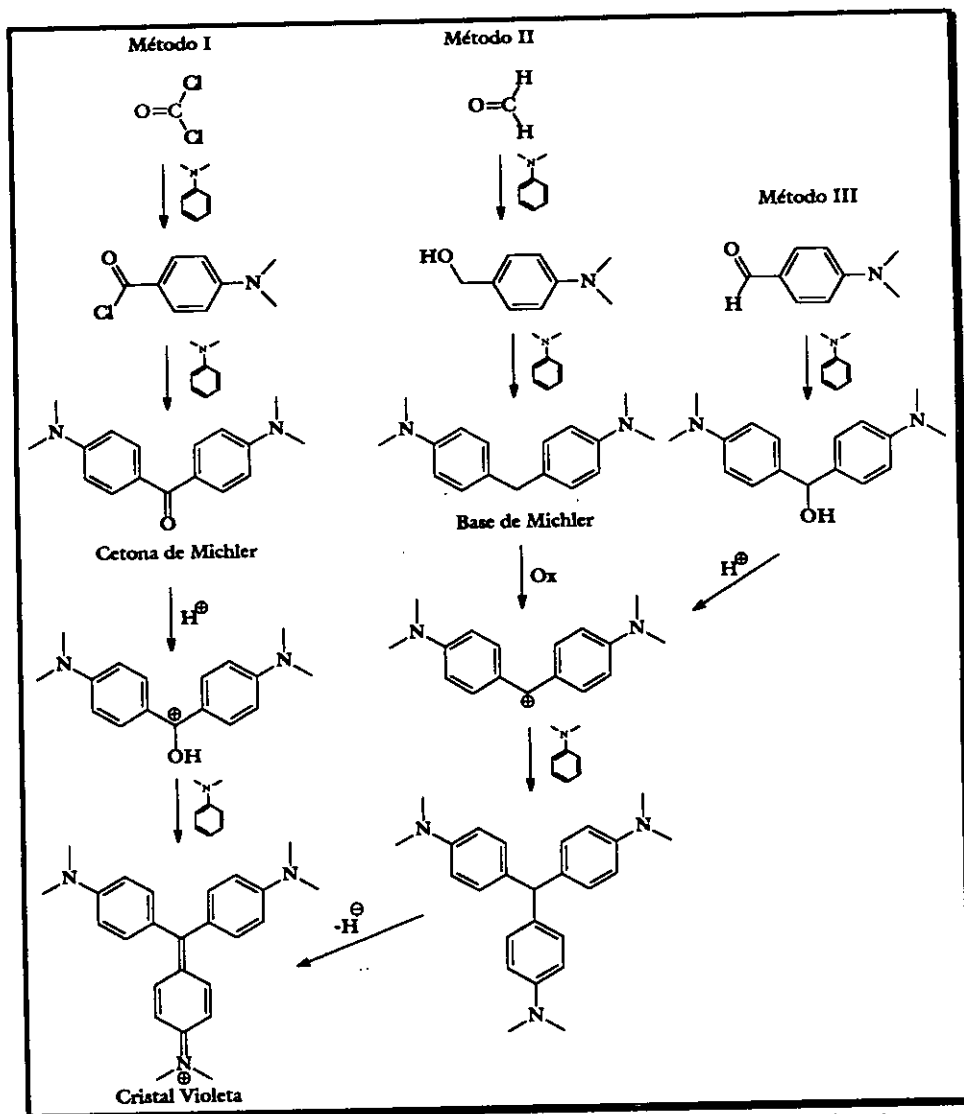


Figura 12. Rutas sintéticas simplificadas, actualmente usadas en la industria.

Además, esta clase de compuestos adquieren relevancia en la industria de polímeros ya que se utilizan en estudios de surfactantes<sup>45, 46</sup>.

A últimas fechas, el cristal violeta y sus análogos se han utilizado como marcadores de proteínas debido a que estos compuestos son agentes fototerapéuticos potenciales y son usados en la localización de áreas hipóxicas de tumores<sup>47</sup>.

**CAPÍTULO III**

*Parte Experimental*



**PARTE EXPERIMENTAL****III.1. REACTIVOS Y APARATOS**

Para las reacciones llevadas a cabo se utilizó N-Etil-N-metilanilina marca Aldrich grado reactivo analítico, y un horno de microondas convencional, marca Goldstar modelo NOMA-1465M de fase simple y con una frecuencia de 2450 MHz.

Para la Resonancia Magnética Nuclear se empleó un aparato marca JEOL de 300 MHz y Varian ST de 500 MHz, utilizando como referencia al tetrametilsilano y disolventes deuterados ( $\text{CDCl}_3$  y  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) marca Aldrich. Los espectros de infrarrojo se efectuaron en un aparato Perkin Elmer 283B, los de UV-Visible en un espectrofotómetro Perkin Elmer  $\lambda$ -18 y la Espectrometría de Masas se realizó en un espectrómetro JEOL usando la técnica de  $\text{FAB}^+$ . La determinación del intervalo de pH en el cual vira el compuesto se hizo utilizando un pH-metro JENWAY modelo 3305.

La cuantificación del rendimiento de la reacción estudiada se hizo mediante el peso de los productos (peso seco) utilizando una balanza analítica METLER AE100.

### III.2. METODOLOGÍA GENERAL

La experimentación se llevó a cabo de acuerdo a la siguiente metodología, se mezclan en un matraz Erlenmeyer 20 gramos de bentonita con 4 gramos de la N-Etil-N-metilnilina, esta mezcla se irradia durante 45 minutos en un horno de microondas. Se sigue el avance de reacción por cromatografía en capa fina(ccf) utilizando sistemas de elución hexano-acetato de etilo 80:20 e isopropanol-ácido fórmico 95:5.

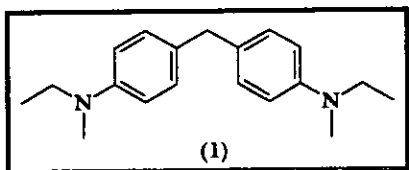
Una vez terminada la reacción se hace una extracción por soxlhet utilizando como solvente al metanol por un tiempo de 4 horas y se concentra el extracto. Después se realiza una extracción ácido-base (HCl-NaOH) a la arcilla con el fin de liberar el colorante adsorbido en ésta, y posteriormente se realizan extracciones sucesivas líquido-líquido con acetato de etilo en donde, la fase orgánica se concentra y se junta con el extracto anterior.

El extracto global se somete a cromatografía en columna utilizando como fase estacionaria gel de sílice y como fase móvil gradientes de acetato de etilo-acetona, luego acetona y finalmente gradientes de isopropanol-ácido fórmico; de esta manera, se separan y purifican las fracciones de interés. Se verifica la pureza de las fracciones por ccf utilizando los sistemas de elución anteriores.

Se calcula el rendimiento de la reacción mediante el peso de los compuestos purificados (peso seco).

De la parte no polar de la elución de la columna (hexano-acetato de etilo 99:1) se logró aislar y después caracterizar el análogo del difenilmetano (1) que se reporta como uno de los productos obtenidos anteriormente para esta reacción<sup>23</sup> y que al parecer es un intermediario en la síntesis de análogos de cristal violeta.

*4,4'-Metilen-bis-(N-etil-N-metilanilina)*



Fórmula molecular:  $C_{19}H_{26}N_2$

Peso molecular: 282.42 g/mol

IR(película) ( $cm^{-1}$ ) (espectro I): 2969, 1614, 1517

EM-IE (70eV) m/z(%ar) (espectro II): 282 (82) $M^+$ ; 267(100)  
[ $M^+ - 15$ ]; 251(14)[ $M - 267 - 16$ ]

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ) (ppm) (espectro III): 1.17(6H, N- $CH_2-CH_3$ );  
2.97(6H, N- $CH_3$ ); 3.43(4H, N- $CH_2-CH_3$ ); 3.88(2H,  
 $CH_2C_6H_5$ ); 6.7 y 7.14 (Sistema AA'-BB', 8H, anillo  
aromático).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) (espectro IV): 11.46(N-CH $_2$ -CH $_3$ ); 37.76(N-CH $_3$ ); 40.03(N-CH $_2$ -CH $_3$ ); 47.21(CH $_2$ -C $_6$ H $_5$ ); 112.95(CH aromático); 128.35(C $_{ar}$ -CH $_2$ -C $_6$ H $_5$ ); 129.66 (CH aromático); 147.62(C $_{ar}$ -N-CH $_3$ ).

De la parte polar de la reacción se logra identificar al análogo del cristal violeta, el cual en RMN de  $^1\text{H}$  de 500 MHz se observa como cuatro isómeros debido a equilibrios dinámicos en solución<sup>48</sup>. Debido a que estos compuestos son cationes, se determinó la naturaleza del anión mediante una marcha de aniones.

*Cloruro de N-[4-[Bis[4-[N-etil-N-metilamino]fenil]metilen]-2,5-ciclohexadien-1-iliden]-N-etilmetanaminio*

Fórmula molecular:  $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{ClN}_3$

Peso molecular del catión (masa exacta FAB $^+$ ): 414.2900 g/mol,

Peso molecular del catión (masa estimada): 414.2909 g/mol

Punto de fusión: 278°C $_{desc}$

Color: Polvo verde

Insaturaciones: 12.5 (debido a N positivo)

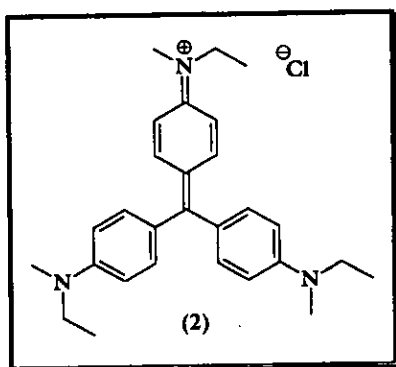
UV(MeOH) (espectro V):  $\lambda_{m\acute{a}x}$  578.63 nm A = 2.2

UV(N-Etil-N-metilnilina) (espectro V):  $\lambda_{m\acute{a}x}$  578.63nm A = 1.1

IR(película) ( $\text{cm}^{-1}$ ) (espectro VI): 2924.6, 1581.9, 1368.5, 1186.8

EM-FAB<sup>+</sup> m/z(%ar) (espectro VII): 414(100)M<sup>+</sup>; 400(19)[M-14];  
386(22)[M400-14]; 372(7)[M386-14]; 356(4)[M372-16]

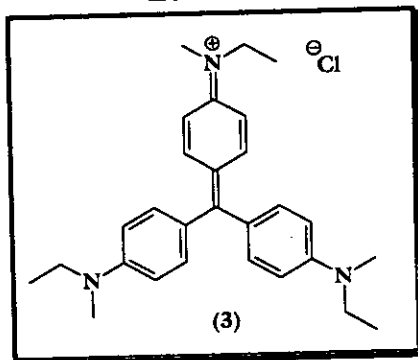
Isómero 1



RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN) (ppm) (espectro VIII): 1.234 (9H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 3.166(9H, N-CH<sub>3</sub>); 3.62(6H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 6.917 y 7.312 (12H sistema AA'-BB' anillo aromático).

RMN <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>CN) (ppm) (espectro IX): 12.155 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 38.556 (N-CH<sub>3</sub>); 47.997 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 113.212 (CH aromático); 127.331 (C<sub>ar</sub>-C-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 140.721(CH aromático); 152.756 (C-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 155.903 (C<sub>ar</sub>-N-CH<sub>3</sub>).

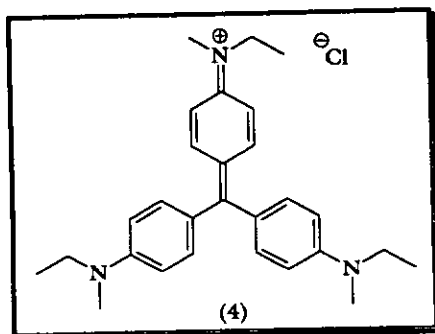
Isómero 2



RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN) (ppm) (espectro VIII): 1.141 (9H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 2.996(9H, N-CH<sub>3</sub>); 3.492(6H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 6.741 y 7.643 (12H sistema AA'-BB' anillo aromático).

RMN <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>CN) (ppm) (espectro IX): 11.645 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 37.827 (N-CH<sub>3</sub>); 47.152 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 111.493 (CH aromático); 127.331 (C<sub>ar</sub>-C-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 132.911 (CH aromático); 152.756 (C-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 155.903 (C<sub>ar</sub>-N-CH<sub>3</sub>).

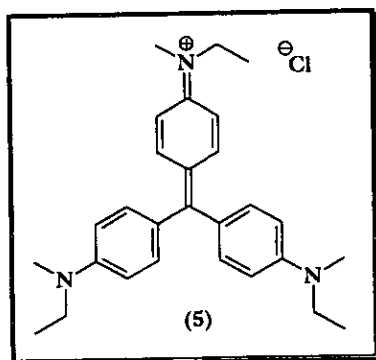
Isómero 3



RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) (ppm) (espectro VIII): 1.048 (9H,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 2.837(9H,  $\text{N-CH}_3$ ); 3.354(6H,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 6.643 y 6.917 (12H sistema  $\text{AA}'\text{-BB}'$  anillo aromático).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) (ppm) (espectro IX): 11.339 ( $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 37.827 ( $\text{N-CH}_3$ ); 47.443 ( $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 113.314 ( $\text{CH}$  aromático); 127.331 ( $\text{C}_{\text{ar}}\text{-C-C}_6\text{H}_5$ ); 130.667( $\text{CH}$  aromático); 152.756 ( $\text{C-C}_6\text{H}_5$ ); 155.903 ( $\text{C}_{\text{ar}}\text{-N-CH}_3$ ).

Isómero 4.



RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) (ppm) (espectro VIII): 1.023 (9H,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 2.761(9H,  $\text{N-CH}_3$ ); 3.263(6H,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 6.66 y 6.717 (12H sistema  $\text{AA}'\text{-BB}'$  anillo aromático).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) (ppm) (espectro IX): 11.339 ( $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 38.566 ( $\text{N-CH}_3$ ); 47.443 ( $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 116.360 ( $\text{CH}$  aromático); 127.331 ( $\text{C}_{\text{ar}}\text{-C-C}_6\text{H}_5$ ); 116.753( $\text{CH}$  aromático); 152.756 ( $\text{C-C}_6\text{H}_5$ ); 155.903 ( $\text{C}_{\text{ar}}\text{-N-CH}_3$ ).

## ***CAPÍTULO IV***

### ***Discusión de Resultados***



## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el primer reporte de síntesis de cristal violeta por el método que aquí se emplea se sintetizó éste, además del difenilmetano conocido como base de Michler, y el bifenilo correspondiente, a partir de N,N-dimetilanilina, por catálisis heterogénea utilizando como fuente energética a las microondas<sup>23</sup>.

Tratando de generalizar la reacción para otros sustratos se presentan los resultados obtenidos para la reacción cuando se utiliza la N-Etil-N-metilanilina. El tiempo de reacción en el que se obtiene mayor conversión de materia prima a trifenilmetano (ya que éste es el compuesto de mayor interés en este estudio) es de 45 minutos; cabe señalar que la reacción no se lleva al 100% ya que se detectó la presencia de anilina por ccf (sistema de elución 80:20 hexano:acetato de etilo) aún a tiempos mayores. Por otro lado, se observa la aparición de las manchas moradas características de los colorantes triarilmetanos en la ccf (sistema de elución 95:5 isopropanol:ácido fórmico).

La utilización del último sistema de elución, se hace necesaria debido a que los análogos de cristal violeta son compuestos muy polares (cationes), por lo que se adsorben fuertemente a la sílica (fase estacionaria) provocando que la mezcla no se eluya del punto de aplicación.

De la parte no polar de la reacción se aisló el compuesto que fue identificado gracias a las técnicas espectroscópicas como 4,4'-Metilen-bis-(N-etil-N-metilanilina) con un rendimiento del 27%, el cual presenta en el espectro de infrarrojo (espectro I) una banda en  $2969\text{ cm}^{-1}$  para el enlace  $C_{sp^3}\text{-H}$ ; en el espectro de masas (espectro II) se puede apreciar un ión molecular de 282 unidades de masa carga que corresponde al peso molecular del compuesto esperado y un pico base en 267 unidades de masa carga que corresponde al fragmento  $M^+ - 15$ .

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (espectro III) se observa una señal triple en 1.17 ppm que integra para 6 hidrógenos que corresponde al  $\text{CH}_3$  de los grupos etilo, una señal simple en 2.97 ppm que integra para 6 hidrógenos que pertenece a los metilos unidos a nitrógeno, en 3.43 ppm se aprecia una señal cuádruple que integra para 4 hidrógenos y que se asigna a los metilenos unidos a nitrógeno, una señal simple en 3.88 ppm que corresponde al metileno unido a los anillos aromáticos, también puede observarse un sistema AA'-BB' entre 6.7 y 7.14 ppm característico de una sustitución *para* en un anillo bencénico que integra para 8H.

En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (espectro IV) de este compuesto se observa una señal en 11.46 ppm que se asignó al  $\text{CH}_3$  de los grupos etilo, una señal en 37.76 ppm que corresponde a metilo unido a nitrógeno, una señal en 40.03 ppm que se debe a los  $\text{CH}_2$  unidos a nitrógeno.

También se puede apreciar una señal en 47.21 ppm que se asignó al metileno unido a los anillos aromáticos, se tienen señales en 112.6 y 112.95 ppm que pertenecen a los carbonos *meta* al grupo amino, una señal en 128.3 ppm que corresponde al C ipso al metileno, por otro lado también se pueden ver señales en 129.66 y 129.95 ppm que se asignan a los carbonos *orto* al grupo amino y por último se observa una señal en 147.62 ppm que corresponde al carbono ipso al grupo amino.

De la parte polar de la reacción se aisló un compuesto que se identificó como Cloruro de N-[4-[Bis[4-[N-etil-N-metilamino]fenil]metilén]-2,5-ciclohexadien-1-iliden]-N-etilmetanaminio, con 39.98% de rendimiento, el cual es un análogo del cristal violeta. Esta caracterización se realiza en base a los siguientes datos espectroscópicos.

Con el espectro de UV-Visible (espectro V) se determinó la longitud de onda máxima de acuerdo a la metodología que reportan Sato y colaboradores<sup>49</sup> para cristal violeta, encontrándose un valor de 578.63 nm en metanol (característico de este tipo de compuestos) con una absorbancia de 2.2 y cuando la muestra se disuelve en N-Etil-N-metilnilina la absorbancia es de 1.1.

En el espectro de IR (espectro VI) para este compuesto se observan las bandas características para la unión C<sub>sp3</sub>-H en 2924.699 cm<sup>-1</sup> y una banda en 1581.956 cm<sup>-1</sup> debida al enlace C-N representativo de este tipo de compuestos.

En el espectro de masas tipo FAB<sup>+</sup> (espectro VII) se ve un ión molecular con 100% de abundancia relativa en 414 unidades de masa carga que corresponde al peso molecular del catión propuesto (cabe señalar que al realizar un espectro de FAB<sup>+</sup> a un compuesto con una carga formal positiva no se lleva a cabo la protonación de la molécula y por lo tanto los fragmentos así como el ión molecular no se consideran como la masa más una unidad). Por otro lado la identificación del anión no se realiza por la técnica de FAB<sup>-</sup> debido a que el peso molecular de este es muy pequeño y esta técnica solo se fundamenta para pesos moleculares mayores, de ahí que la identificación se realizara por una marcha de aniones<sup>50</sup>.

En RMN <sup>1</sup>H de 500 MHz (espectro VIII) se esperaba la presencia de una señal cuádruple que corresponde a los CH<sub>2</sub> de los etilos unidos a nitrógeno, una señal triple que corresponde a los CH<sub>3</sub> del etilos, una señal simple para los metilos de los grupos amino y un sistema AA'-BB' debido a los hidrógenos aromáticos; sin embargo, se observan cada una de las señales mencionadas repetidas cuatro veces, las cuales se hacen más evidentes en las ampliaciones de cada zona (espectros VIII, VIIIa y VIIIb).

En RMN <sup>13</sup>C (espectro IX, IXa y IXb) se contabilizan un total de 28 señales, que corresponden a cuatro isómeros diferentes que existen solamente en solución debido a un equilibrio dinámico<sup>48</sup>.

Se propone que estos isómeros son conformacionales y como las señales que se presentan en estos espectros son de tamaños diferentes, se deduce que uno de los isómeros está en mayor proporción con respecto a los demás. Esta abundancia está en función de la energía global mínima de cada compuesto, siendo el de menor energía el que se encuentra en mayor proporción. Se realizó el cálculo de la energía para cada uno utilizando el programa PCMODEL para Windows ver. 1.0.

Para poder asignar las señales correspondientes a cada isómero se emplearon técnicas de resonancia magnética nuclear bidimensionales (COSY, NOESY, HMQC, HMBC). Para fines prácticos, se hace el análisis de las señales para el isómero más abundante en cada experimento realizado.

Para la señal cuádruple que se encuentra en 3.620 ppm (espectro VIIIa) se observa una correlación en el espectro de COSY (espectro XI) con la señal triple que se encuentra en 1.234 ppm (espectro VIIIb) esto es debido a una interacción entre los hidrógenos de un  $\text{CH}_2$  y los hidrógenos de un  $\text{CH}_3$ , es decir de un grupo etilo; también, se observa una correlación entre las señales que se encuentran en 6.917 y 7.312 ppm (espectro VIII y XI) y son debidas a los hidrógenos que se encuentran en los anillos aromáticos (sistema AA'-BB').

En el espectro de NOESY (espectro XII) se observa una correlación entre las señales que se encuentran en 7.312 y 6.917 (Sistema AA'-BB' debido a los hidrógenos aromáticos), 3.62 (señal cuádruple debida a  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.166 (señal simple debida a  $\text{CH}_3\text{N}$ ) y 1.234 (señal triple correspondiente a  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ) ppm (espectro VIII, VIIIa y VIIIb) dichas señales son las de mayor intensidad, lo que implica que los hidrógenos que producen estas señales pertenecen al isómero más abundante.

En el espectro HMQC (espectro XIII) se observa una correlación entre la señal de 7.312 ppm (espectro VIII) y la señal de 140.721 ppm espectro (IXa) por lo que se asigna esta última a uno de los CH aromáticos; una correlación entre la señal de 6.917 ppm (espectro VIII) y la señal de 130.667 ppm (espectro IXa) que se asigna al otro CH aromático; una correlación entre la señal de 3.62 ppm (espectro VIIIa) y la señal de 47.997 ppm (espectro IXb) esta última señal es un metileno como se observa en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  tipo DEPT (espectro X) y se asigna al  $\text{CH}_2$  del grupo etilo unido a nitrógeno; una correlación entre la señal de 3.166 ppm (espectro VIIIa) y la señal de 38.556 ppm (espectro IXb) que corresponde al metilo unido a nitrógeno; por último se observa correlación entre la señal de 1.234 ppm (espectro VIIIb) y la señal de 12.155 ppm (espectro IXb) debida al  $\text{CH}_3$  del grupo etilo unido al grupo amino.

En el espectro de HMBC (espectro XIV) se observa que la señal de 7.312 ppm (espectro VIII) correlaciona con dos señales en el espectro RMN  $^{13}\text{C}$  una en 140.721 ppm y la otra en 152.903 ppm (espectro IXa). Esta última señal, que corresponde a un carbono cuaternario ya que no se observa es el espectro tipo DEPT (espectro X), correlaciona a su vez con las señales del espectro de RMN  $^1\text{H}$  (espectro VIII) asignada al metilo y al metileno unidos al grupo amino, por lo que se deduce que es el carbono ipso al grupo amino y la señal de 140.721 ppm se asigna a los carbonos *orto* al grupo amino; por otro lado, se observa también que la señal que se encuentra en 6.917 ppm correlaciona con dos señales, una en 113.212 ppm que se asigna a los carbonos *meta* al grupo amino y la otra en 127.331 que se asigna al carbono *para* al grupo amino, esta asignación se debe a que esta señal no interacciona con ninguna otra señal en el espectro (espectro XIV).

Las estructuras 2, 3, 4 y 5 que se proponen para cada isómero se presentan en la tabla 3. Para cada una de ellas se determinó la abundancia relativa de cada isómero; ésta se calculó utilizando la integración de las señales que están mejor definidas en espectro de RMN  $^1\text{H}$ , que son las señales simples asignadas a los hidrógenos del metilo unido a nitrógeno que se encuentran en 2.761, 2.837, 2.996 y 3.166, encontrándose los resultados que se dan en la tabla 3.

Tabla 3. Estructuras propuestas para cada isómero.

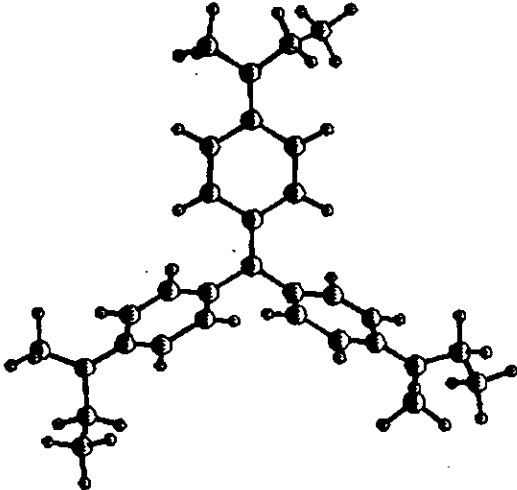
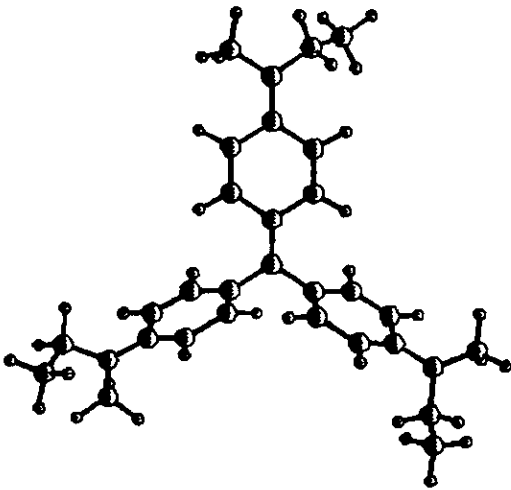
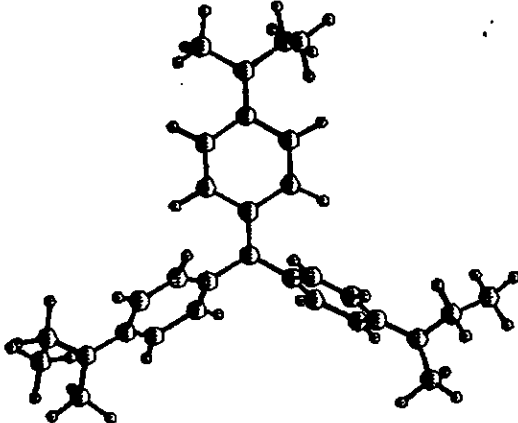
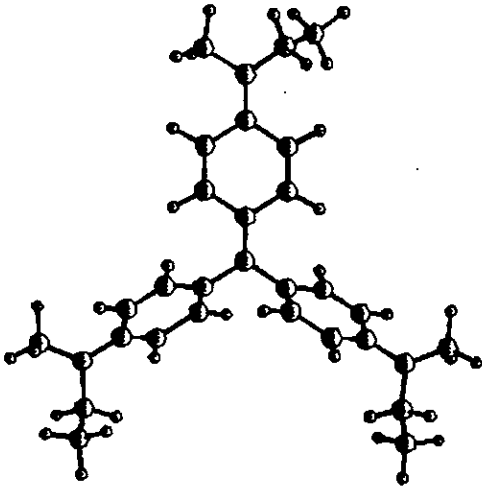
Isómero	Energía Calculada (Kcal/mol)	% de abundancia calculado
 <p data-bbox="338 880 494 908">Estructura 2</p>	58.272	55.17
 <p data-bbox="344 1463 500 1491">Estructura 3</p>	58.387	20.68



Tabla 3. Estructuras propuestas para cada isómero (continuación).

Isómero	Energía Calculada (Kcal/mol)	% de abundancia calculado
 <p data-bbox="325 882 487 915">Estructura 4</p>	58.752	17.24
 <p data-bbox="331 1453 487 1486">Estructura 5</p>	58.966	6.89

En este punto es necesario destacar que para este tipo de compuestos, algunos autores<sup>51-53</sup> proponen la existencia de varios tipos de isómeros, mediante el análisis de espectros Raman y ayudados por cálculos teóricos; sin embargo, nunca se había podido demostrar la existencia de éstos, mediante técnicas de RMN.

Por otro lado, debido a las propiedades ácido-base que presentan este tipo de compuestos, se realizó un cálculo aproximado del intervalo de vire por mediciones de pH en soluciones saturadas del colorante en agua observándose los cambios que se encuentran en la Tabla 4.

Tabla 4. Cambios de vire de los compuestos triarilmetanos.

pH obs.	<1.33	1.33-2.42	2.42-3.82	3.82-4.16	>4.16
Color	amarillo	verde	azul - violáceo	morado	pp ↓

Cabe señalar que la síntesis de análogos de cristal violeta permite investigar las propiedades que posean estos, en relación al compuesto patrón, cristal violeta, que como se mencionó anteriormente, tiene un sinnúmero de aplicaciones prácticas y de gran relevancia tanto en la industria como en la investigación química.

Cabe subrayar, que el uso de la bentonita como catalizador y medio de reacción en la síntesis de este tipo de compuestos, permite reducir considerablemente los tiempos de reacción empleados, en los otros métodos y aumentar los rendimientos de reacción. Por otro lado, es importante mencionar que los compuestos sintetizados en este trabajo no han sido reportados en la literatura hasta el momento.

Se anexan además los espectros correspondientes que permitieron la elucidación estructural de los compuestos sintetizados.

# ***CAPÍTULO V***

## ***Conclusiones***

**CONCLUSIONES**

- ✓ Se comprobó que la arcilla bentonítica de origen nacional utilizada, es un buen catalizador para la síntesis de colorantes trifenilmetanos análogos del cristal violeta a partir de anilinas terciarias como la N-Etil-N-metilnilina.
- ✓ Se observó que el uso de la microondas es una excelente fuente de energía para las reacciones de catálisis heterogénea.
- ✓ Se propone este método como una alternativa en la síntesis de colorantes triarilmetanos con buenos rendimientos, además de que las condiciones de reacción son muy suaves, el catalizador empleado es de menor costo a los utilizados en las síntesis convencionales y el método sintético se realiza en un solo paso a diferencia de los reportados hasta el momento.
- ✓ La ausencia de solventes en el medio de reacción permite un ahorro mayor y se contribuye al cuidado del medio ambiente.
- ✓ Se demostró por primera vez la existencia de isómeros en solución, en los compuestos análogos del cristal violeta mediante técnicas de resonancia magnética nuclear.

- ✓ Se logró la síntesis de un nuevo colorante análogo del cristal violeta así como del difenilmetano análogo a la base de Michler que no están reportados en la literatura, y por lo que se pretende que estos resultados se publiquen en una revista internacional.
  
- ✓ La utilidad de los colorantes triarilmetanos análogos del cristal violeta se debe a las propiedades que exhiben este tipo de compuestos, de ahí que la investigación de nuevas rutas sintéticas, como la presentada en esta tesis, se vea reforzada con el gran número de publicaciones que se reportan anualmente.
  
- ✓ Por último, se propone la continuación de este trabajo, utilizando nuevos sustratos, así como la funcionalización de los ya obtenidos para obtener una amplia variedad de colorantes que puedan ser aplicados en la industria y en los diferentes campos de la ciencia.

## *CAPÍTULO VI*

### *Referencias*

## REFERENCIAS

1. A. B. Searle, "Refractory Materials". Griffin. Londres, 1924. Pag. 55.
2. W. C. Knight, *Eng. Mining J.*, **66**, 491 (1898).
3. C. S. Ross, E. V. Sannon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **9**, 77 (1926).
4. D. F. Hewett, J, Wash, *Acad. Sci.* **7**, 196 (1917).
5. P. C. Wright, *J. Geol. Soc.*, **15**, 347 (1968).
6. R. E. Grim, "Clay Mineralogy". 2ª Ed. Mc Graw Hill. New York, 1968. Pag 139.
7. J. M. Domínguez, A, Montoya, L. P. Galán, L. A Gómez, O. Guzmán, I. Shiffer, *Rev. Del Instituto Mexicano del Petróleo.* **23**, 52 (1991).
8. A. Cabrera, D. Vázquez, L. Velasco, M. Salmón, *J. Mol. Cat.*, **75**, 101 (1992).
9. C. Alvarez, F. Delgado, O. García, S. Medina, C. Márquez, *Synth. Commun.*, **21**, 619 (1991).
10. F. Delgado, C. Alvarez, O. García, G. Penieres, C. Márquez, *Synth. Commun.*, **21**, 2137 (1991).
11. S. Chiapa, "Desalquilación Oxidativa de 1,4-Dihidropiridinas con Carbonato de Plata Soportado en Tonsil", Tesis de Licenciatura, FES-Cuautitlán, UNAM, 1991.
12. F. Delgado, A. C. Cano, J. Alvarado, C. Alvarez, O. García, L. Velasco, H. Rudler, *Synth. Commun.* **22**, 2125 (1992).



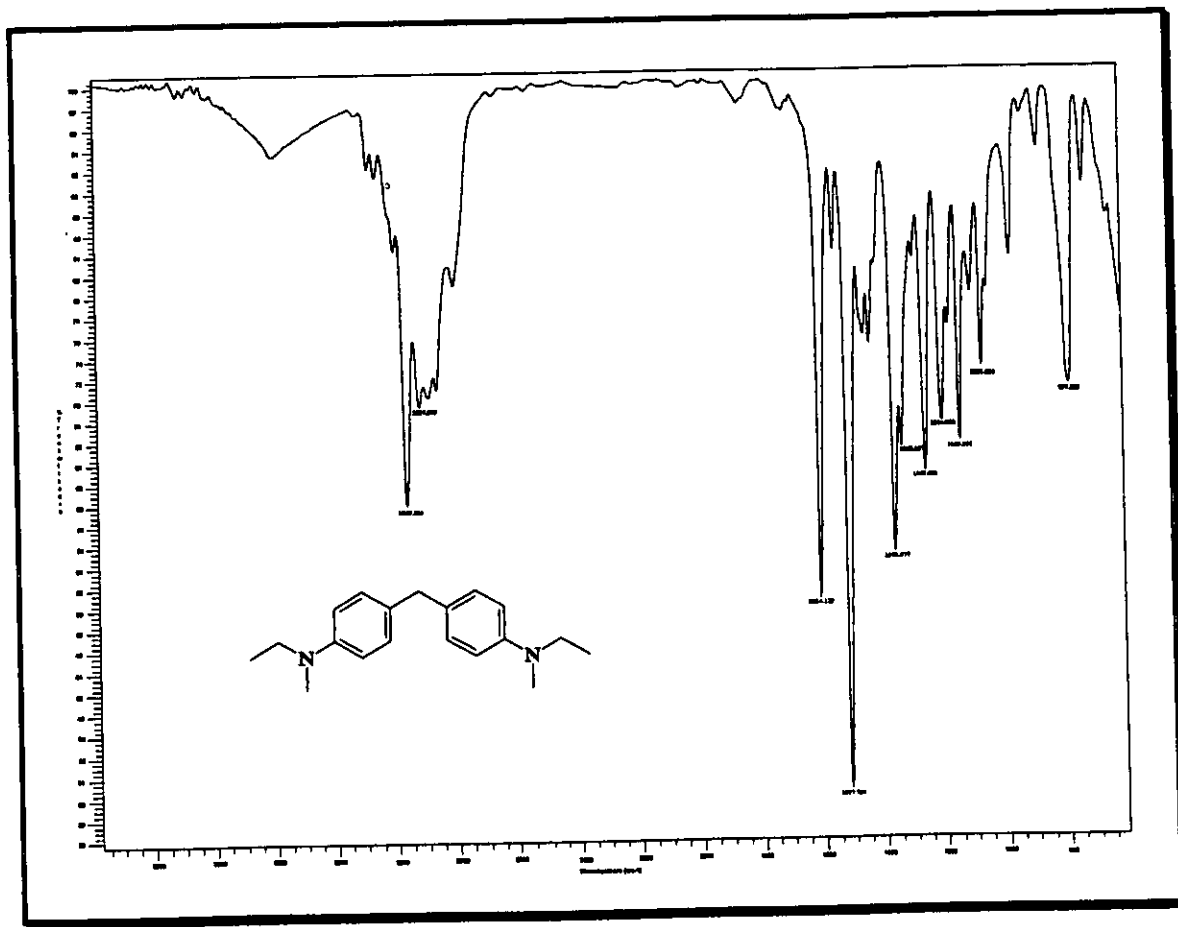
13. G. Penieres, A. Flores, G. Mendoza, J. M. Acevez, C. Alvarez, *Heterocyclic Commun.*, **3**, 507 (1997).
14. G. Penieres, O. García, K. Franco, O. Hernández and C. Alvarez, *Heterocyclic Commun.*, **2**, 359 (1996).
15. G. Penieres, R. Miranda, J. García, J. Aceves and F. Delgado, *Heterocyclic Commun.*, **2**, 401 (1996).
16. G. Penieres, V. Soto, C. Alvarez, O. García and J. G. García, *Heterocyclic Commun.*, **4**, 31 (1998).
17. "Electromagnetic Radiation". Microsoft Encarta 96 Encyclopedia. New York, 1995.
18. H. Kinston, L. Jessie, "Introduction to Microwave Sample Preparation". A. C. S., Washington, 1988. Pag. 153.
19. R. S. Drago, *Physical Methods of Chemistry*". Saunders, New York, 197. Pag.263.
20. R. H. Herrera, "Comparación de Fuentes Energéticas en Síntesis Orgánica", Tesis de Licenciatura, F. C. Q. Universidad Veracruzana, 1990.
21. E. M. Gordon, D. C. Gaba, K. A. Jebber, D. M. Zacharias, *Organometallics*, **12**, 5020 (1993).
22. D. Villemin, F. Sauvaget, *Synlett*, 435 (1994).
23. J. G. López Cortés, "Una Síntesis Rápida y Económica de Difenílmetanos, Bifenilos y Análogos Respetivos", Tesis de Licenciatura, FES-Cuautitlán, UNAM, 1997.

24. F. Brunello, "The art of Dyeing in the History of Mankind". Neri Pozza. Vicenza, 1973. Pag. 179
25. Marta Turok, *Arqueología Mexicana*, 17, 26 (1996).
26. H. Zollinger, "Color Chemistry. Synthesis, Properties and applications of organic dyes and pigments". VCH. New York, 1987, pag. 59-65.
27. A. Baeyer, *Liebigs Ann. Chem.*, 354, 152 (1907).
28. K. Venkataraman, "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. IV. Academic Press. New York, 1971. Pag. 115.
29. K. Venkataraman, "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. VII. Academic Press. New York, 1971. Pag. 103.
30. "Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie", 4ª Ed. Vol. 23, Verlag Chemie, Weinheim, 1983. Pag 381.
31. R. Kirk, H. Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology" 3ª Ed. Vol. 22. Interscience, New York, 1983.
32. J. A. Olah, J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 2227, 4739 (1967).
33. A. R. Katritzky, X. Lan, J. N. Lam, *Synthesis*, 341 (1990).
34. Murata, M. Miura, M. Nomura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 116 (1989).
35. A. Katritzky, B. Galuszka, S. Stanislaw and M. Black, *J. Heterocyclic Chem.*, 31, 917, (1994).
36. Nishimoto, Tomohisa; Takahashi, Hirishi, *Japan Patent JP 08,183,922*, (1996); *Chem. Abstr.*, 125, P2550611g (1996).

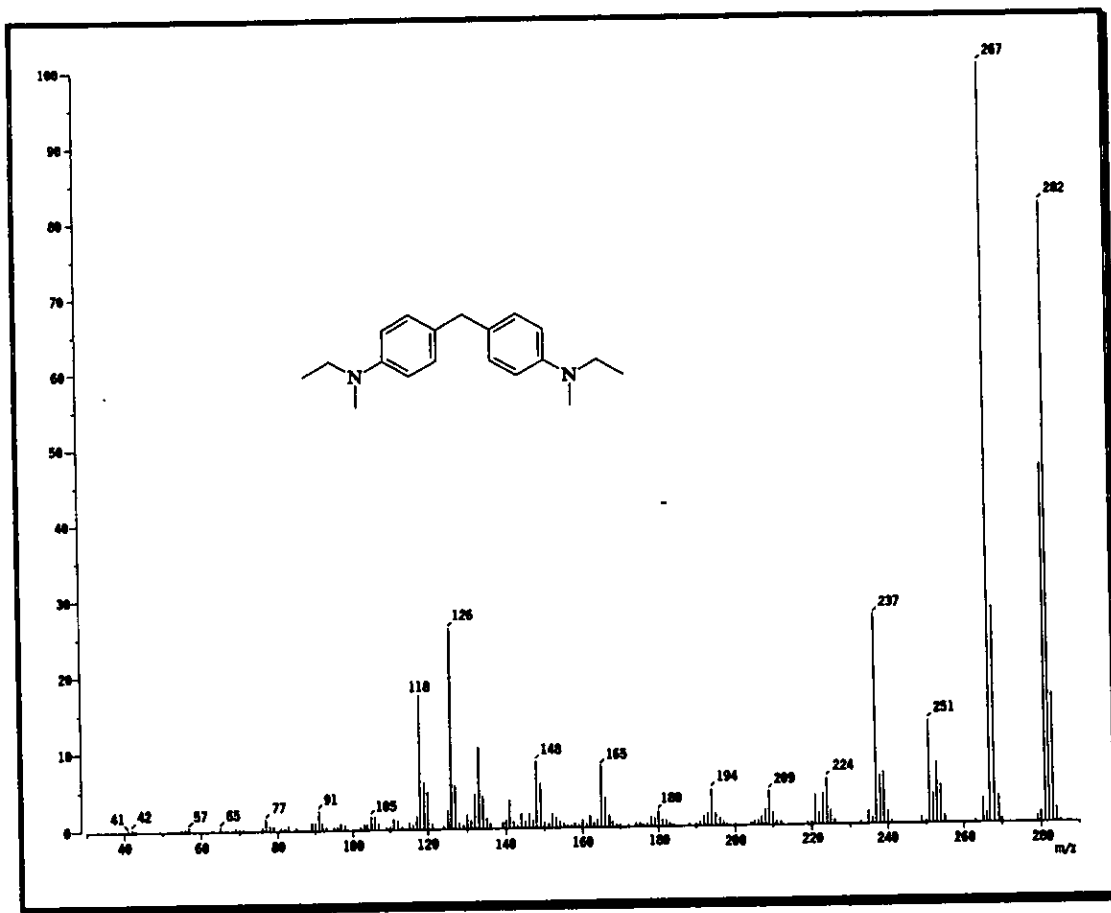
37. I. M. Kolthoff, "*Acid Base Indicators*", The MacMillan Company. New York, 1937. Pag. 81.
38. G. Ackermann, L. Sommer, W. I. Stephen, *Pure Appl. Chem.* **57**, 845 (1985).
39. Y. Kitahori, *Cancer Lett.* **40**, 275 (1988); *Chem. Abstr.*, **109**, 106259 (1988).
40. S. Liu, Shau-Pu, Z. Liu, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **17** (1996). *Chem. Abstr.*, **125**, 291761z (1996).
41. W. Fang, Z. Lin, S. Wu, *Huaqiao Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **17**(1996). *Chem. Abstr.*, **125**, 165949d (1996).
42. M. Hou, M. Lei, *Yejin Fenxi*, **15** (1995). *Chem. Abstr.*, **124**, 305792d (1996).
43. X. Dong, *Fenxi Huaxue*, **24** (1996). *Chem. Abstr.*, **124**, 330993c (1996).
44. H. Tao, *Gongxueyuan Xuebao*, **15** (1995). *Chem. Abstr.*, **124**, 249007n (1996).
45. D. Waqar, M. Alam, W. Husein, *Pak. J. Pharm. Sci.*, **8** (1995). *Chem. Abstr.*, **124**, 352511w (1996).
46. X. Wang, Y. Li, *Huanjing Baohu*, **6** (1995). *Chem. Abstr.*, **124**, 96880q (1996).
47. Indig, Guilherme L., *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* (1996). *Chem. Abstr.*, **125**, 136866u (1996).

48. O. Michinori, *"Application of Dynamic NMR Spectroscopy to Organic Chemistry"*, VCH, Florida, 1985, pp. 17, 18, 352-354.
49. H. Sato, *Bull. Chem Soc. Japan*, **38**, 1719 (1965).
50. R. Belcher, A. J. Nutten, W. I. Stephen, *"Scheme of Cualitative Inorganic Analysis"*, Knigth Ltd, Birmingham, 1973, pp. 29-45.
51. G. Lewis, T. Magel, D. Lipkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1774 (1942).
52. H. Lueck, J. McHale, W. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2342 (1992).
53. Y. Murayama, M. Ishikawa, H. Satozono, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6257 (1996).

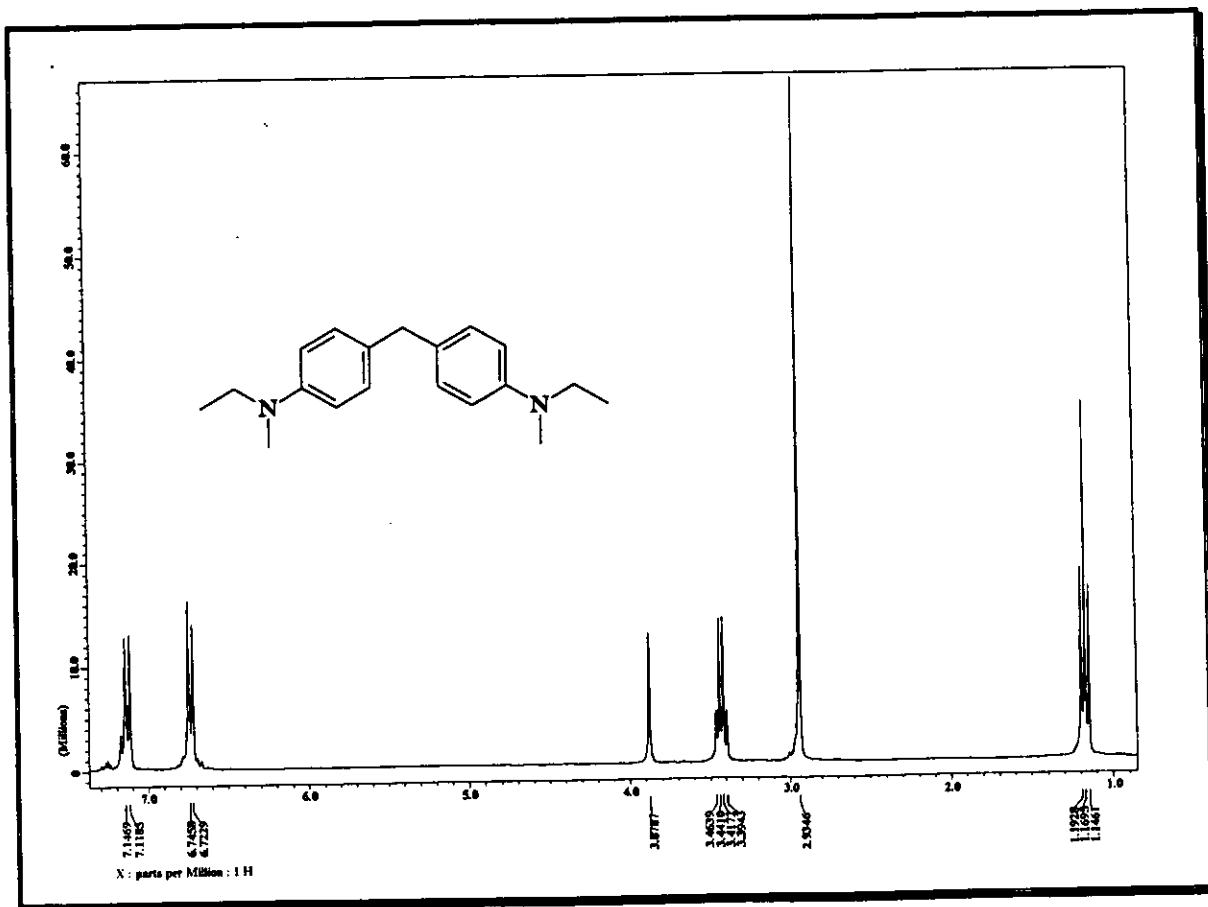
# *Apéndice*



Espectro I. Espectro de infrarrojo (película) para el compuesto 1.

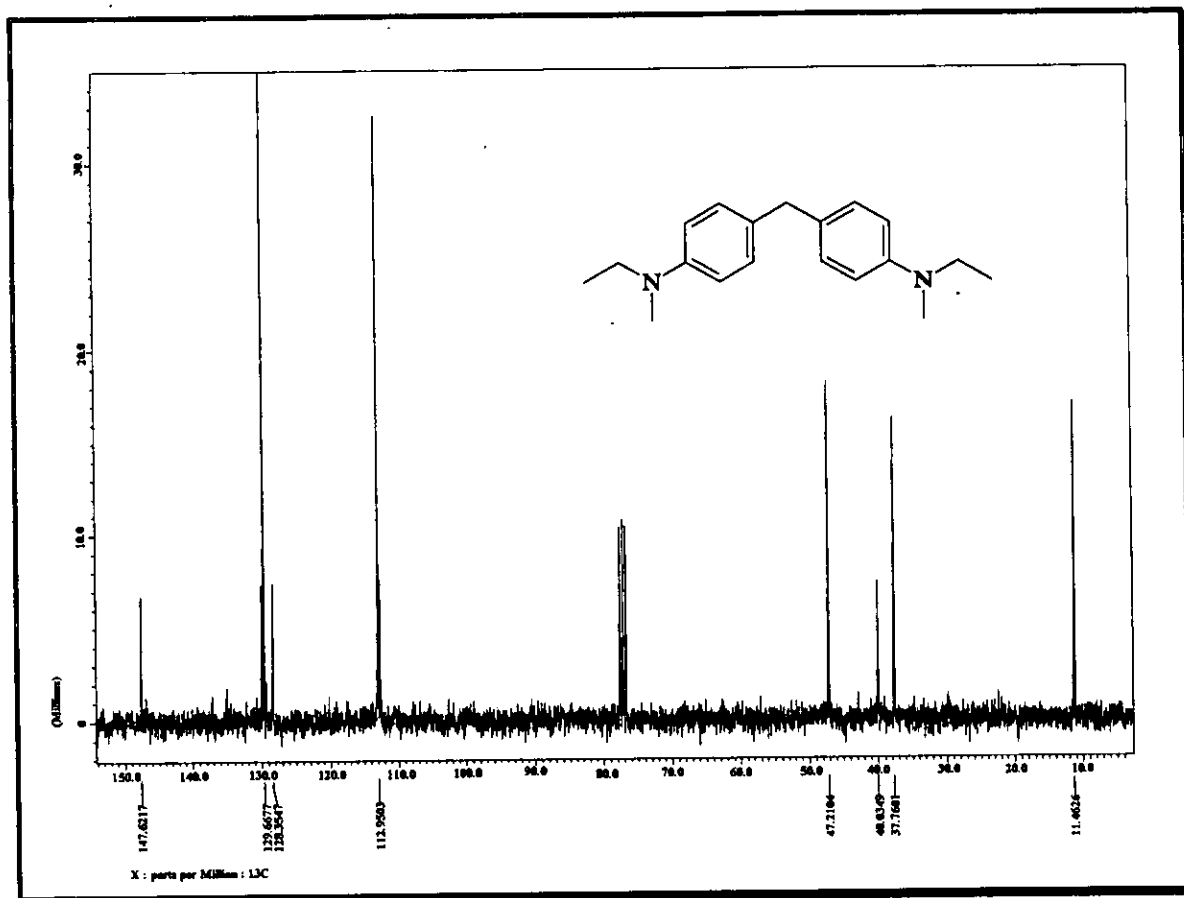


Espectro II. Espectro de masas para el compuesto 1.

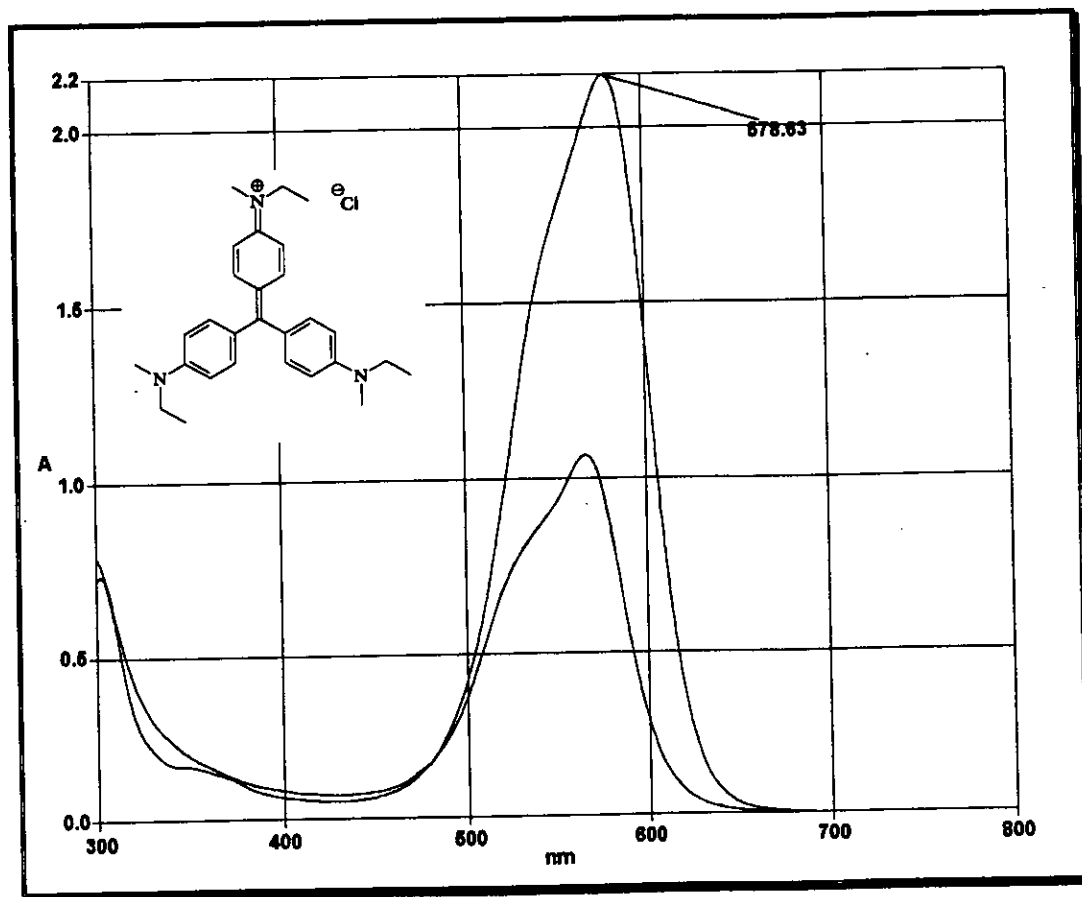


Espectro III. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) para el compuesto 1.

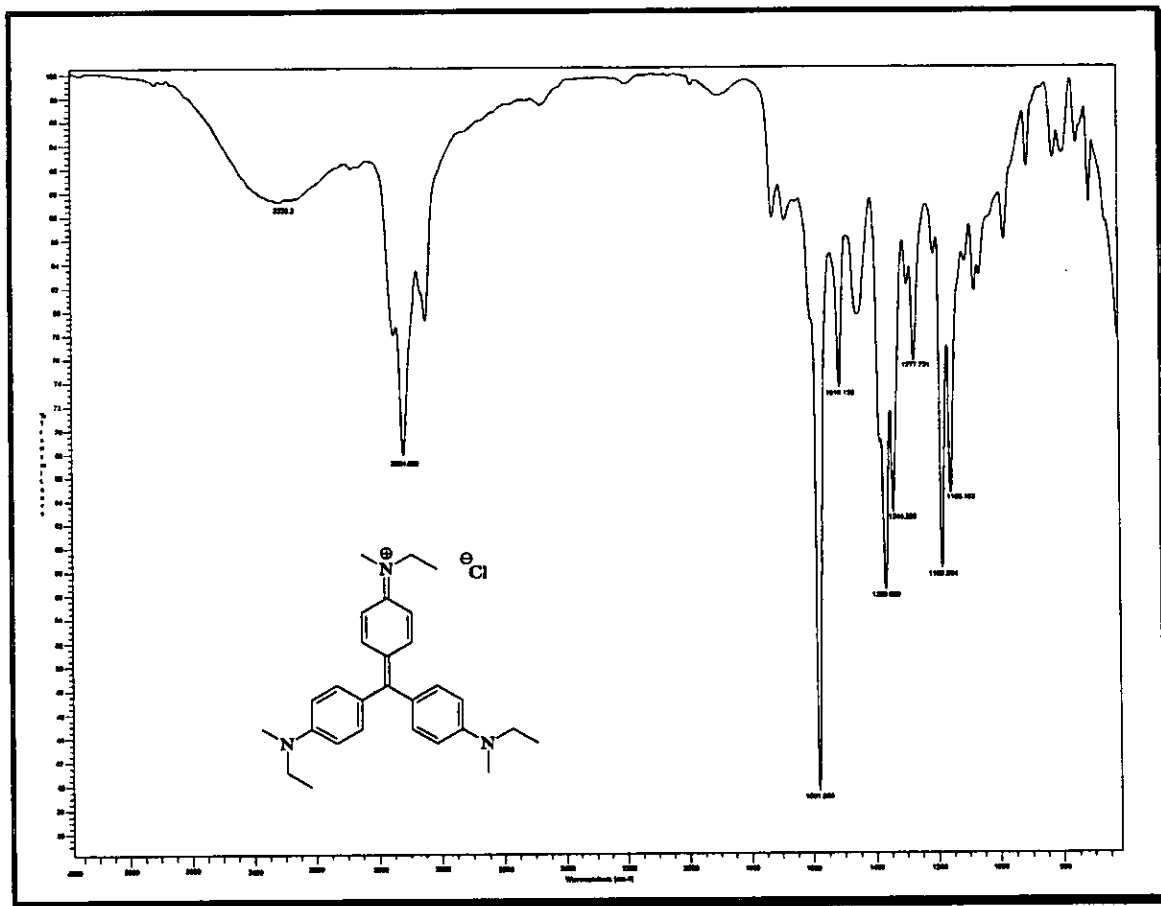




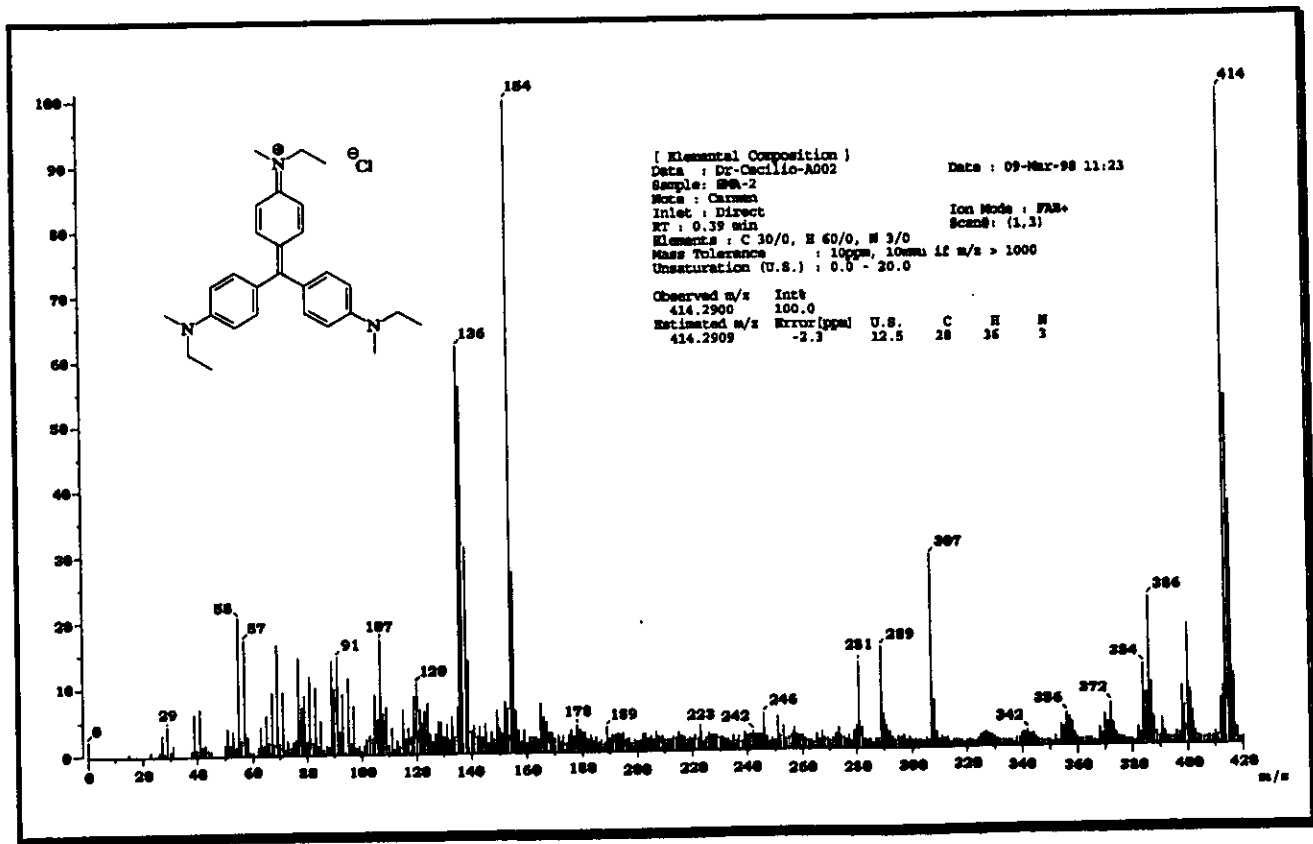
Espectro IV. Espectro de RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) para el compuesto 1.



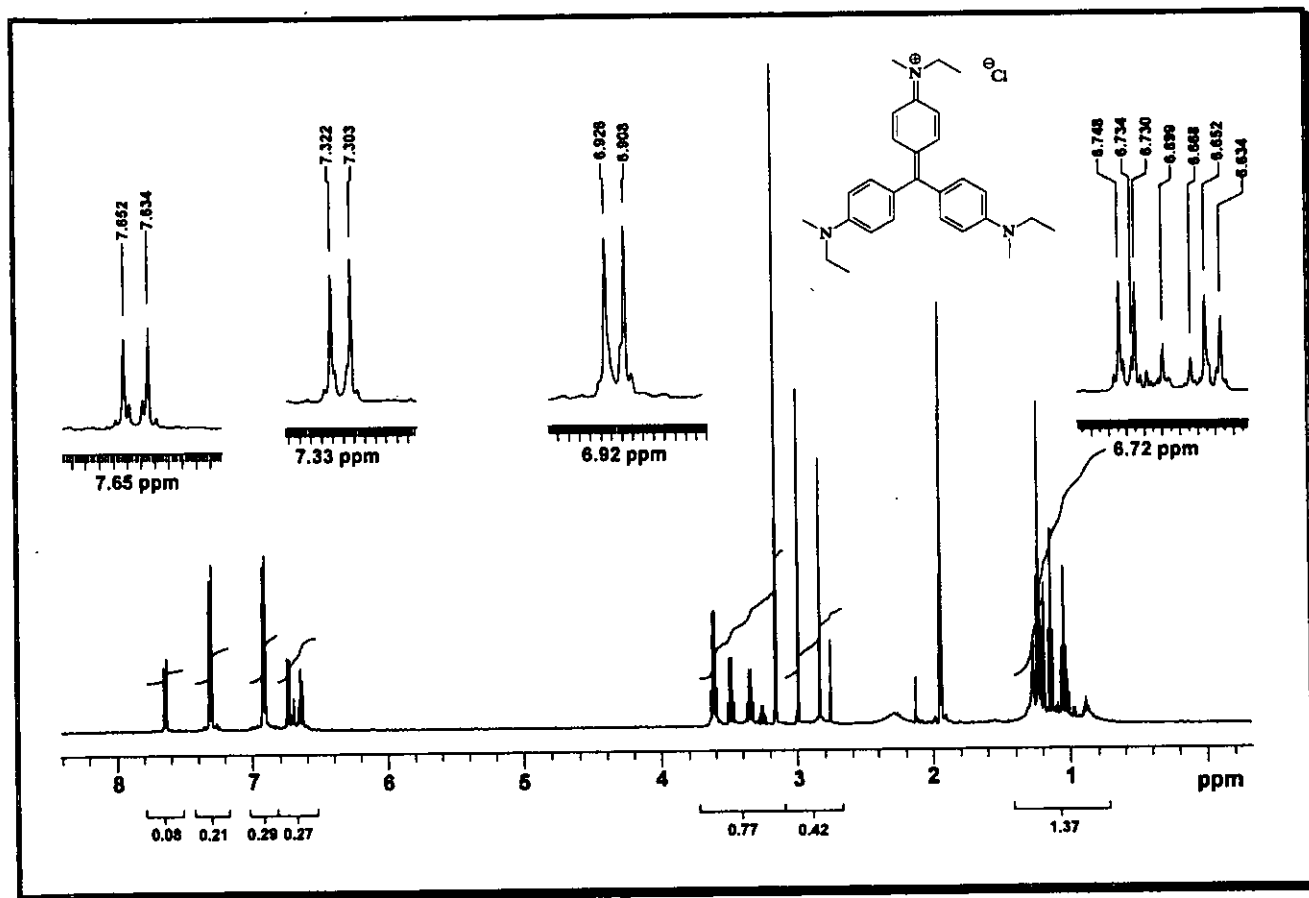
Espectro V. Espectro de UV-Visible (MeOH y N-Etil-N-metilanilina) para el compuesto 2



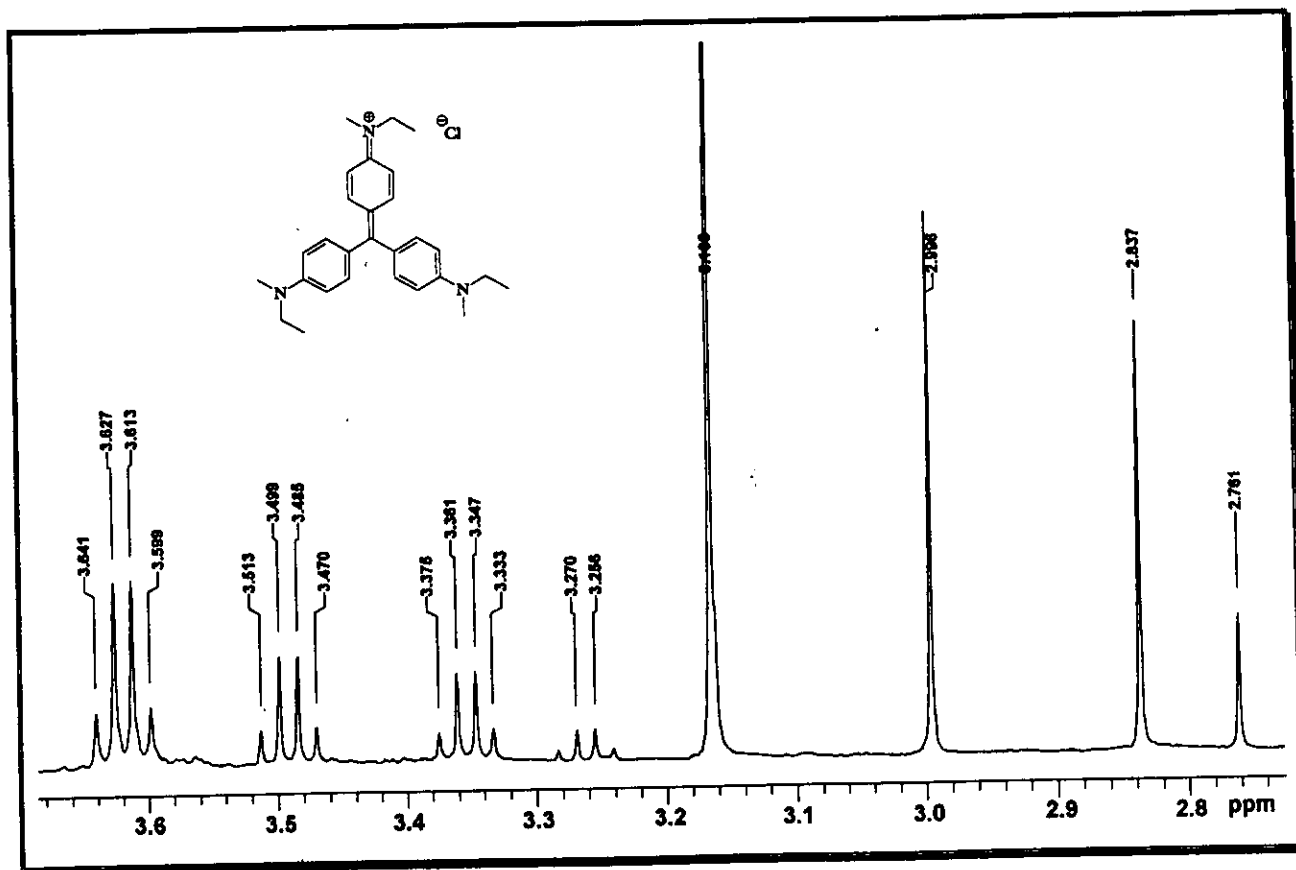
Espectro VI. Espectro de infrarrojo (película) para el compuesto 2.



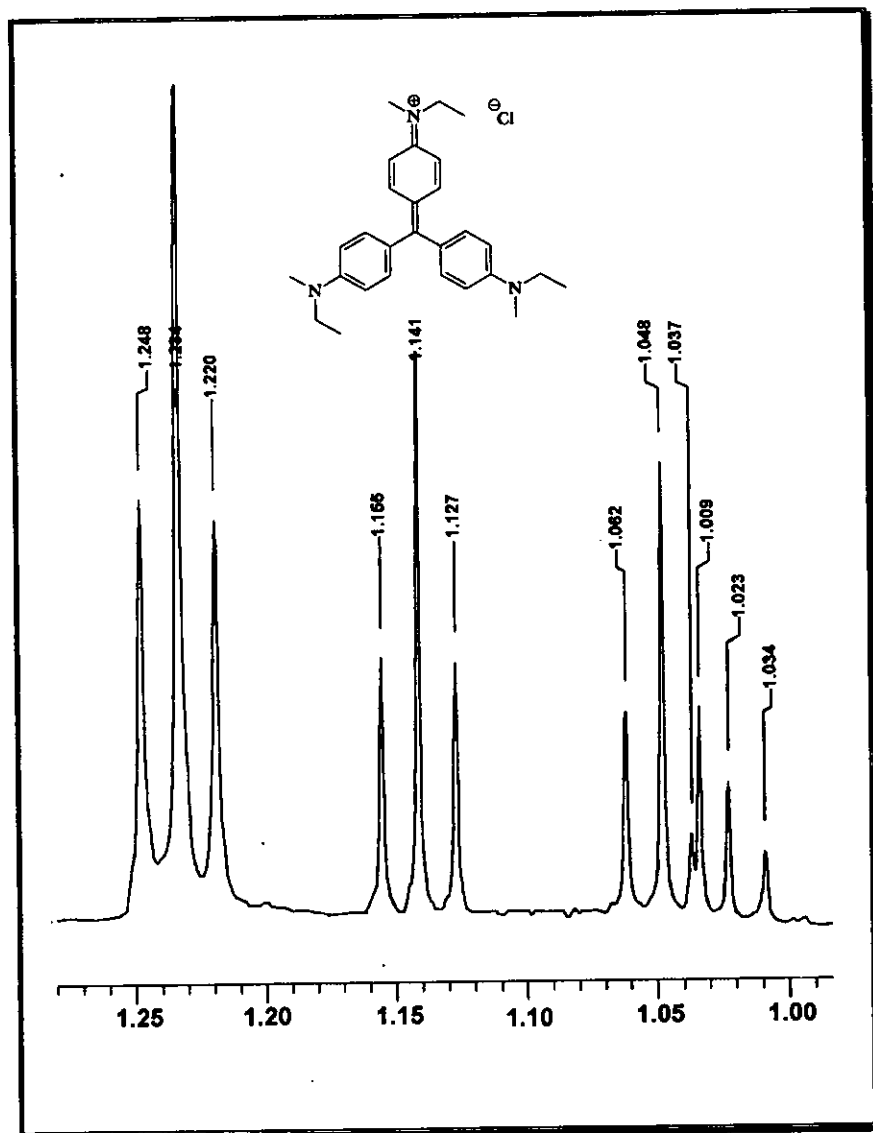
Espectro VII. Espectro de masas tipo FAB<sup>+</sup> para el compuesto 2.



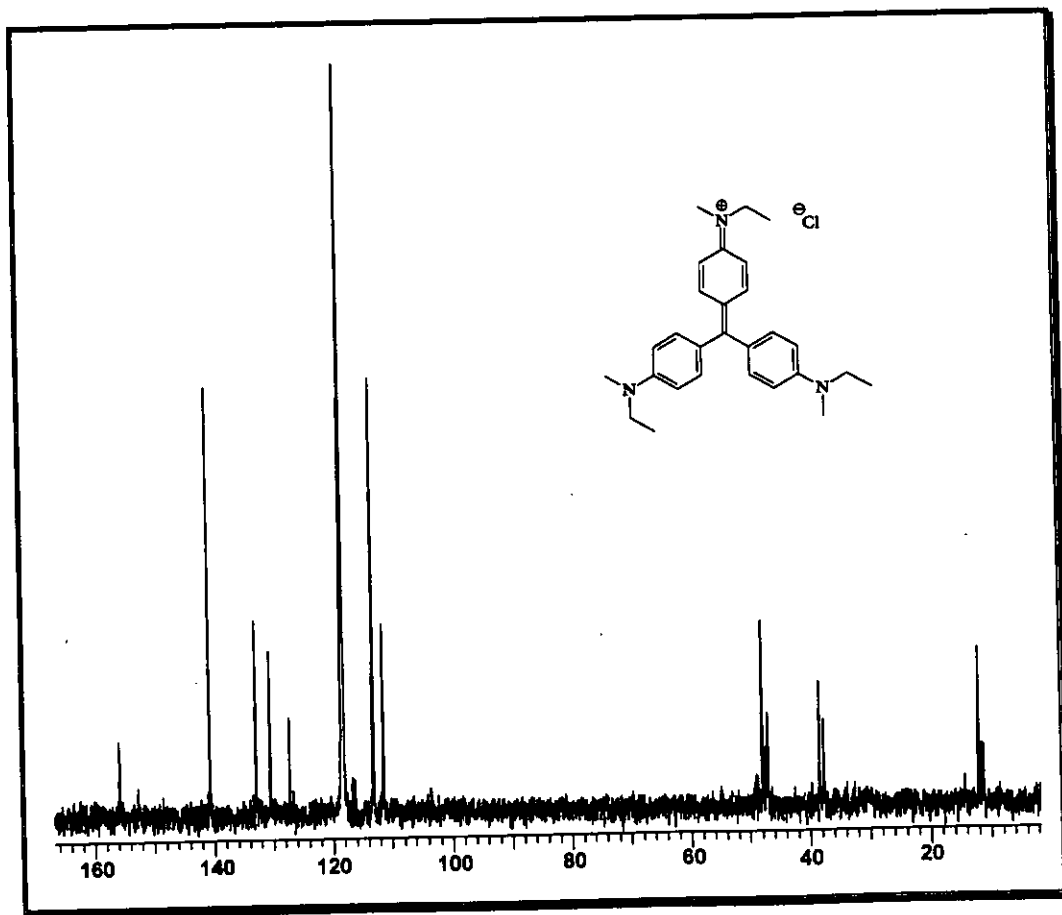
Espectro VIII. Espectro de RMN <sup>1</sup>H de 500 MHz (CD<sub>3</sub>CN) para el compuesto 2.



Espectro VIIIa. Expansión del espectro de RMN  $^1\text{H}$  de 500 MHz de la zona de 2.7 a 3.7 ppm para el compuesto 2.

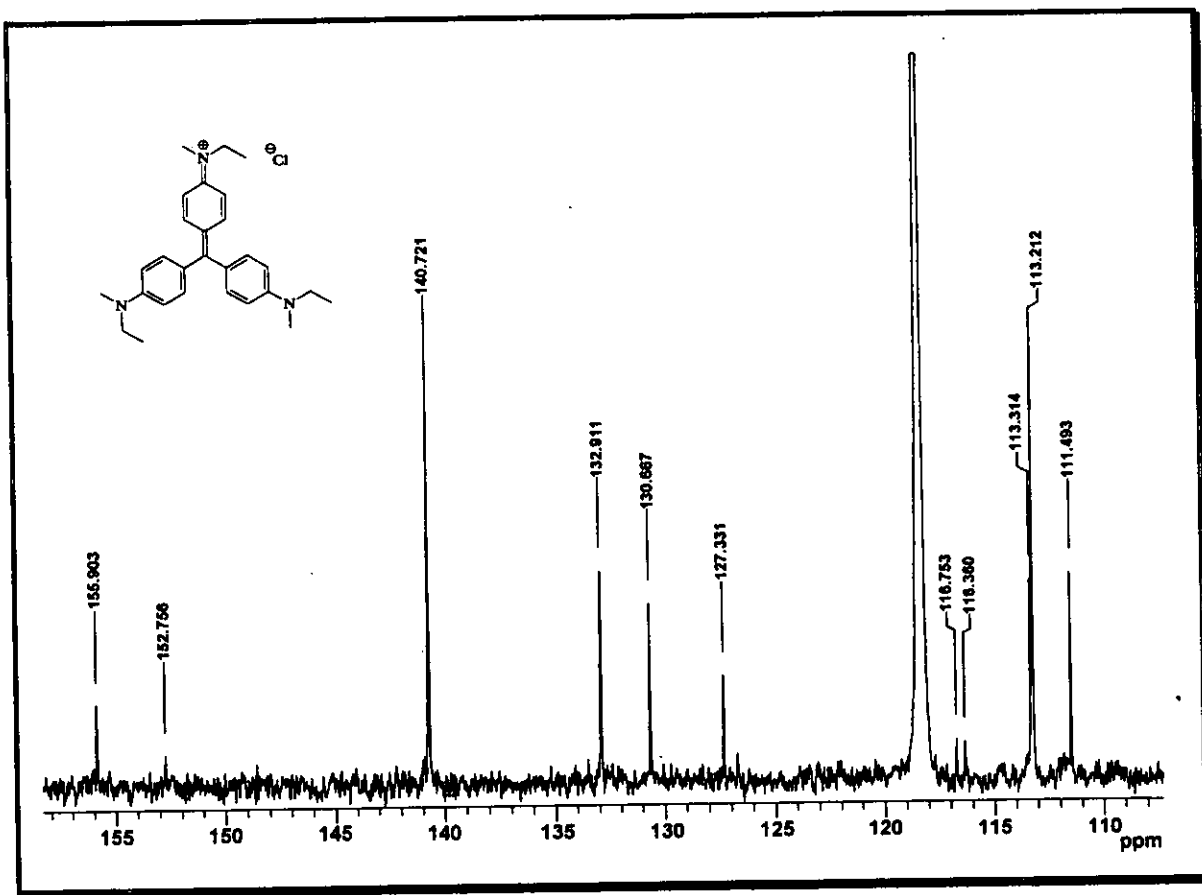


Espectro VIIIb. Expansión del espectro de RMN  $^1\text{H}$  de 500 MHz de la zona de 1.0 a 1.30 ppm para el compuesto 2.

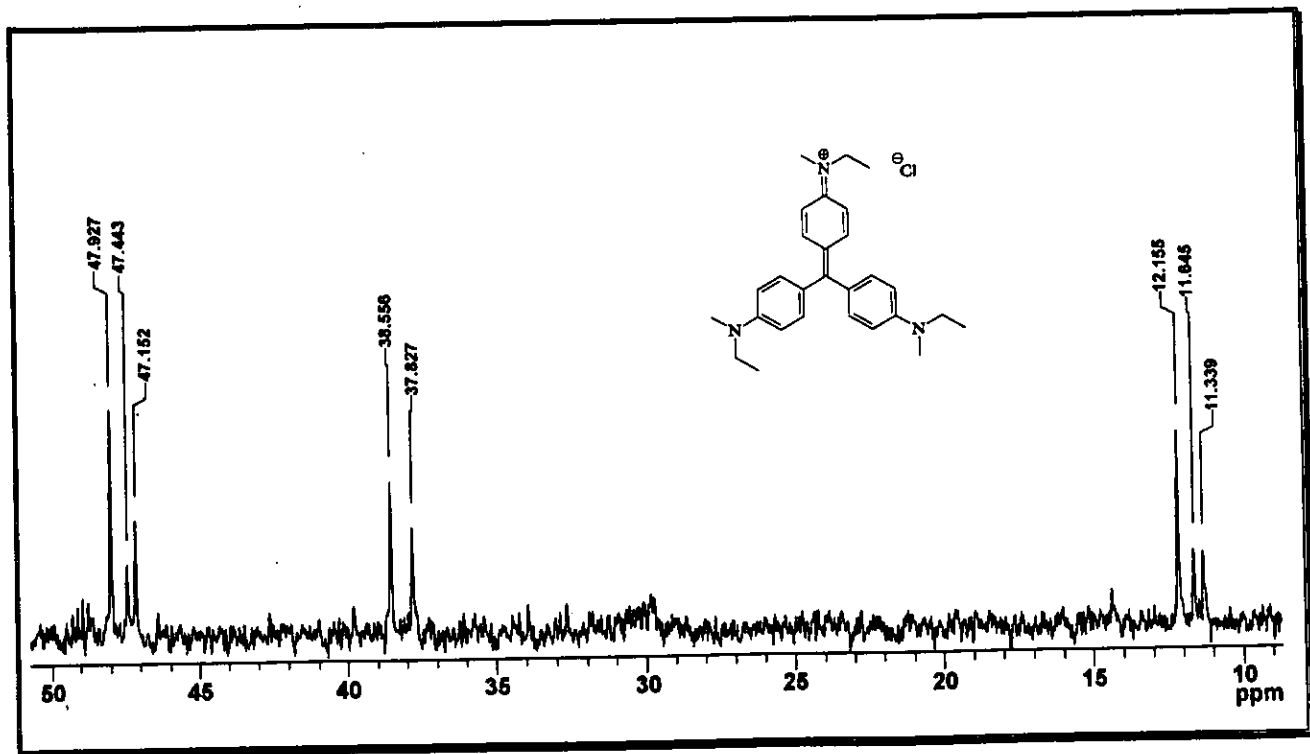


Espectro IX. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) para el compuesto 2.

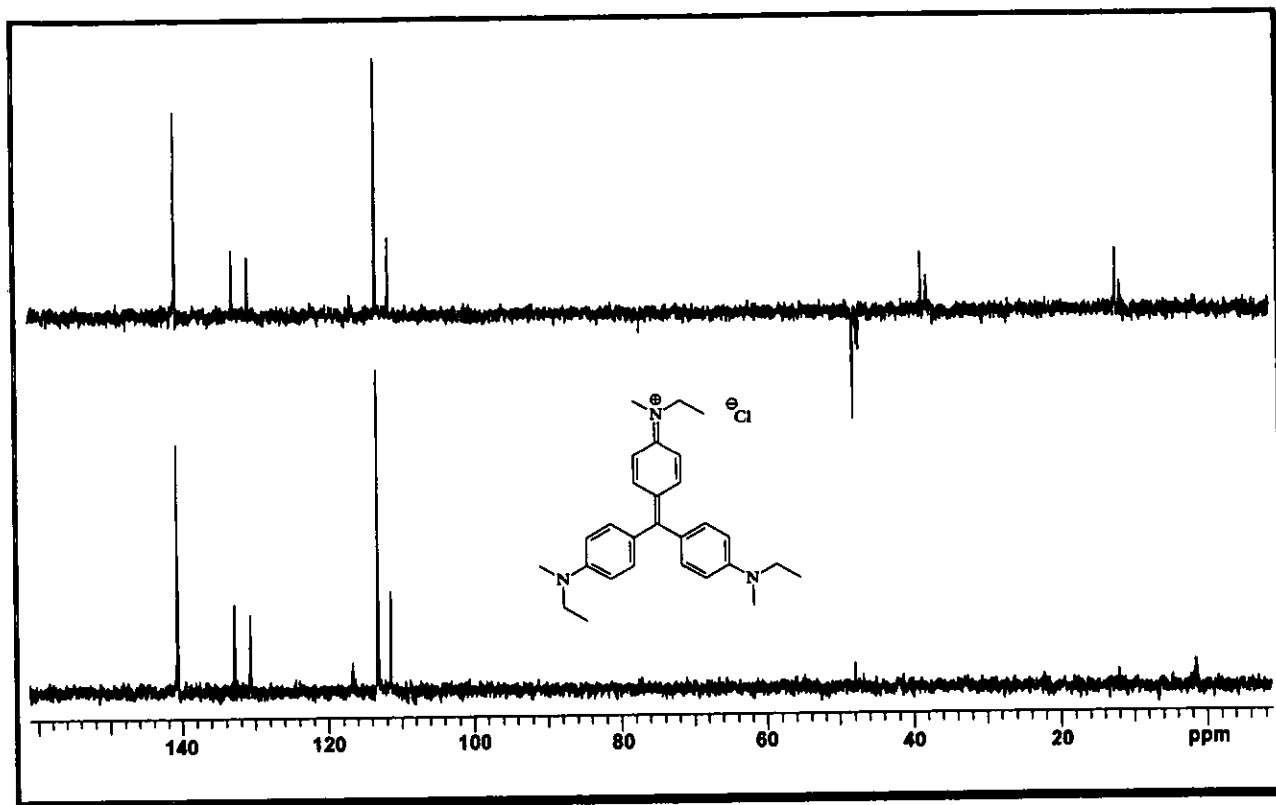




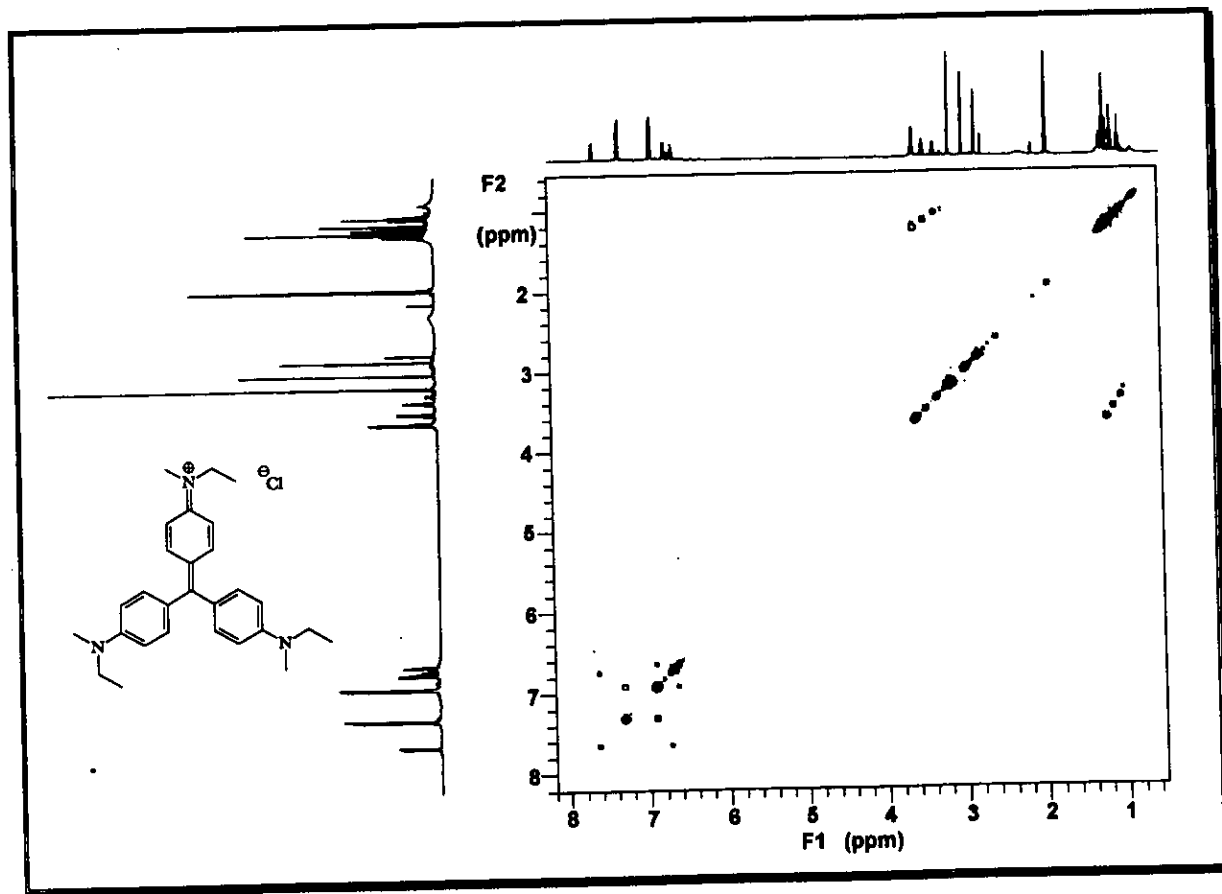
Espectro IXa. Expansión del espectro de RMN <sup>13</sup>C de la zona de 110 a 160 ppm para el compuesto 2



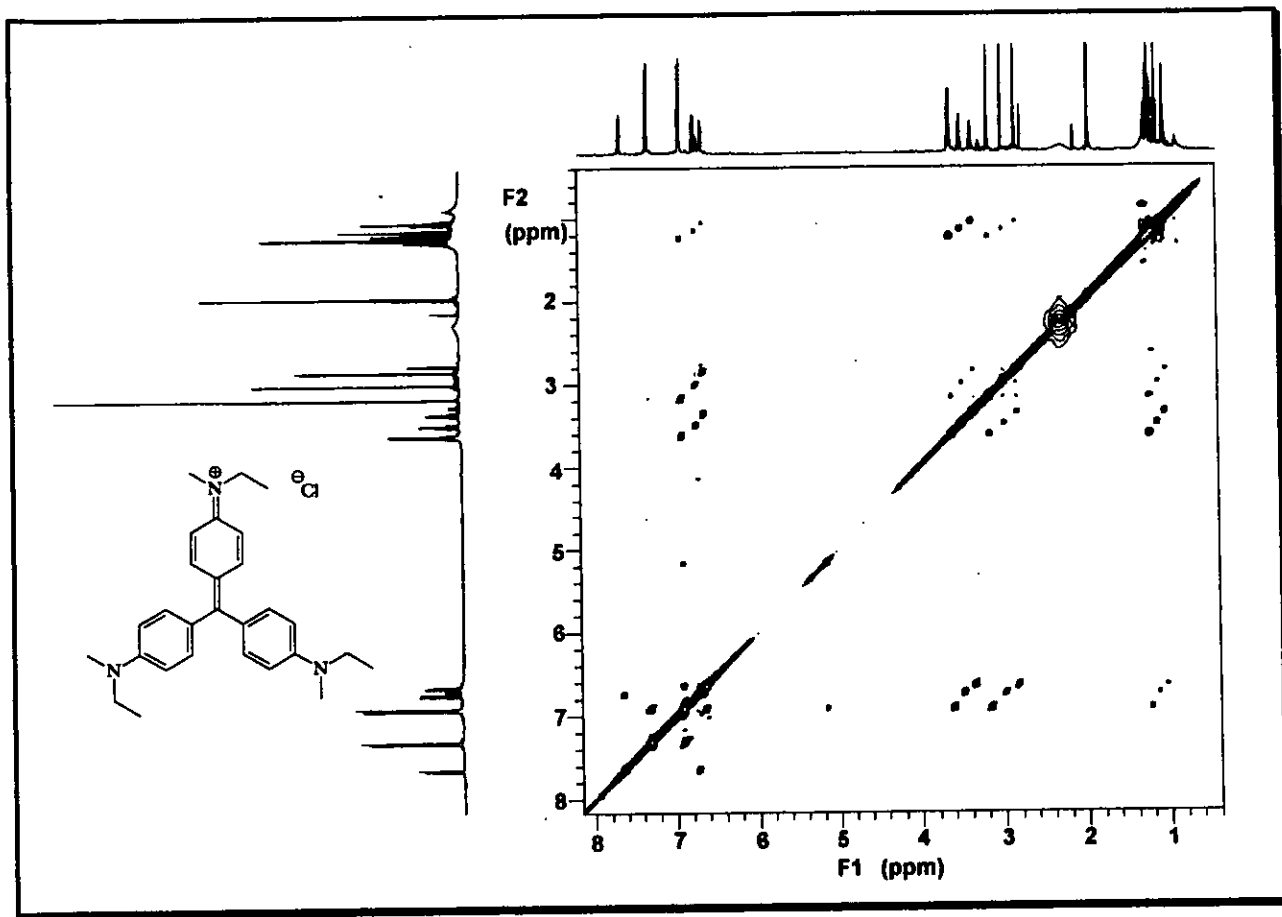
Espectro IXb. Expansión del espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de la zona de 10 a 60 ppm para el compuesto 2.



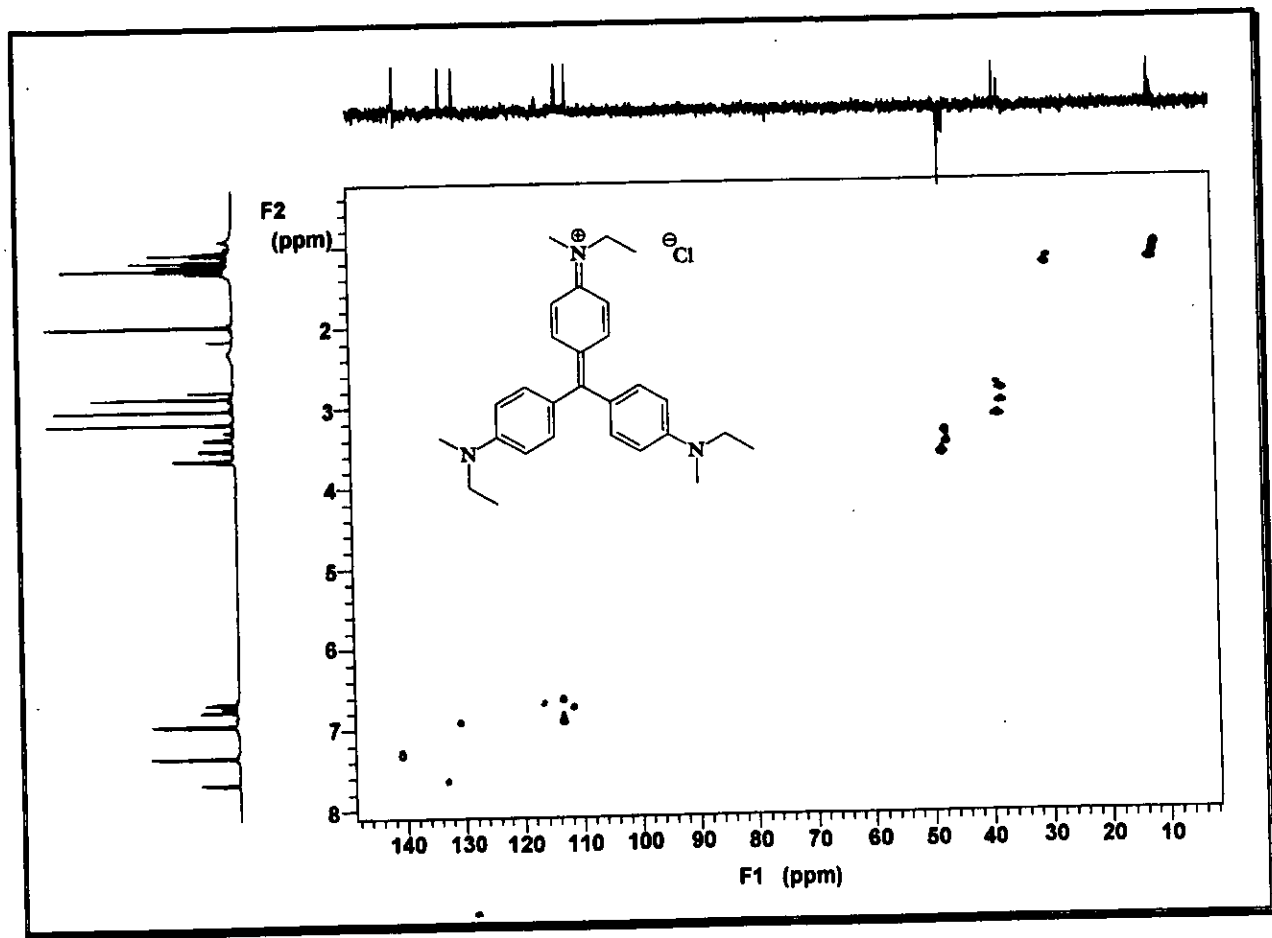
Espectro X. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) tipo DEPT para el compuesto 2.



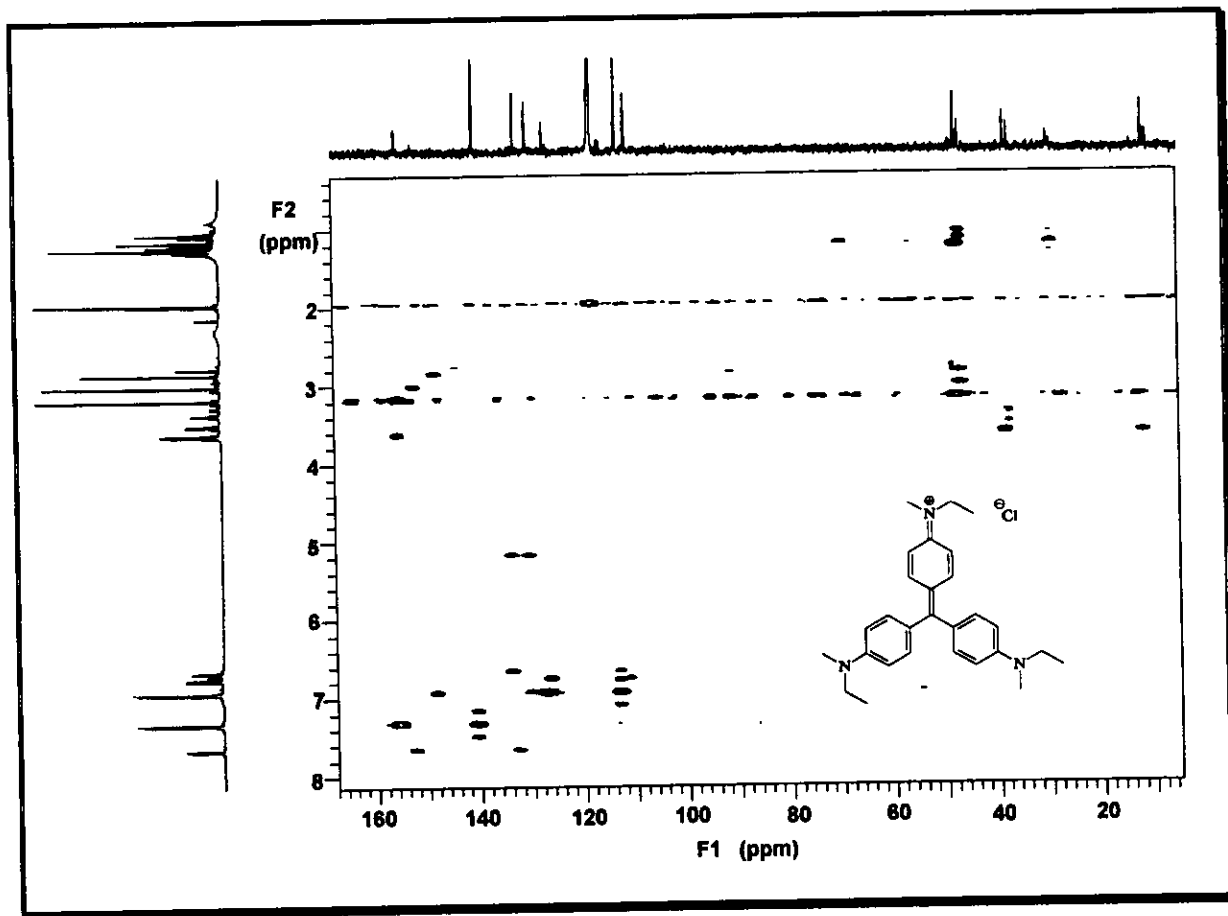
Espectro XI. Espectro bidimensional de correlación protón-protón tipo COSY para el compuesto 2.



Espectro XII. Espectro bidimensional de correlación protón-protón tipo NOESY para el compuesto 2.



Espectro XIII. Espectro bidimensional de correlación protón-carbon tipo HMQC para el compuesto 2.



Espectro XIV. Espectro bidimensional de correlación protón-carbón tipo HMBC para el compuesto 2.