



2

Revista Cubana  
de  
**QUIMICA**  
4

MINISTERIO DE EDUCACION SUPERIOR

Vol. I. 1985



REVISTA CUBANA DE QUIMICA

Publicación Trimestral del Ministerio de Educación Superior  
auspiciada por la SOCIEDAD CUBANA DE QUIMICA

Editada por la Dirección de Información Científico-Técnica,  
Universidad de Oriente télex 061345 diot cu

Vol. 1 No. 4, 1985

---

CONSEJO DE REDACCION

C.Dr. José Antonio Fernández G.	Presidente
C.Dr. María Luisa Estevez M.	Secretario
C.Dr. Martha Sanfeliz P.	
C.Dr. Catalina Bermudez	
C.Dr. Ruben Alvarez B.	
Lic. Rafsael Acevedo del Monte	
C.Dr. Víctor Julio Rodríguez	
Lic. Hernan Velez Castro	
C.Dr. Vicente Verez V.	
C.Dr. Francisco Fernández Gómez	
Lic. Ruben del Toro D.	
Lic. Andres Novoa	
C.Dr. Tania Ochoa	

---

Responsable de Edición:	Irma Wettlin Moreno
Redacción:	Irma Wettlin Moreno
Corrección:	Gisela Hernández Rodríguez
	Irma Wettlin Moreno
Diseño de Portada:	Eduardo Allende Ivonnet
Diseño interior y	
Emplante:	Herminia Galán Salazar
Mecanografía:	Gisela Hernández Rodríguez
	Zoila Hernández Abreu

---

La reproducción total o parcial de los artículos debe efectuarse  
con autorización del editor

---

SOLICITUD DE SUSCRIPCION EN EL EXTRANJERO

Ediciones Cubanas	Precio en dólares (US \$): América
Sub-dirección de exportación	del Norte \$15.00, América del Sur
Apartado No. 605	\$15.00, Europa y otros \$15.00
Ciudad de La Habana, Cuba.	Cuatro números por año



## SUMMARY

OXIDE ELECTRODES. AN ADVANCE IN INDUSTRIAL PRODUCTION OF CHLORINE H. Bartelt, E. Peláez	1
CYCLIC FATTY ACIDS IN BOTRYODIPLODIA THEOBROMAE O. Miersch, G. Sembdner	8
OBTAINMENT OF NICOTINE (SULPHATE) FROM RESIDUALS OF TOBACCO'S MANUFACTURE R. García R., D. Vega N., L. González C., F. Fernández G., C. Aguilar P., P. García	10
SYNTHESIS OF FURANIC DERIVATES WITH CH-ACID PROPERTIES. REACTIONS OF THE 1- [FURYL -(2)] - ALKYLIDENMALONONITRIL WITH THE ETHYL 2-CYANO-3-ETOXYACRYLATE. (II) K. Peseke, J. Quincoces S.	14
SYNTHESIS WITH FURANIC DERIVATES OF CH-ACID PROPERTIES. 2- [2,2-DICIANO-1-METILO-VINILO] FURAN REACTIONS WITH KETEN SS ACETALE. (III) K. Peseke, J. Quincoces S.	21
SYNTHESIS OF FURANIC DERIVATES WITH CH-ACID PROPERTIES. SYNTHESIS OF SUBSTITUTED 2- PHENYLFURAN BY MEANS OF A NON USUAL VIA (IV) K. Peseke, J. Quincoces S.	28
OBTAINMENT OF THIOPHENS BASED ON PUSH-PULL SYSTEMS K. Peseke, R. Rodríguez, Y. Rodríguez	32
REACTIONS OF HYDRAZIDES WITH PUSH-PULL BUTADIENES K. Peseke, R. Rodríguez, R. Ramírez	37
CONSIDERATIONS ON ELEMENTARY CHEMICAL ANALYSIS OF GRANULOMETRIC AND MAGNETIC CRUDE PULPS OF MOA MEASURES R. Quintana P.	42
DETERMINATION OF THE GRANULOMETRIC DISTRIBUTION OF < 50 $\mu\text{m}$ FRACTIONS THROUGH AN ANALYTIC METHOD OF VALUATION OF THE EXPERIMENTAL DATA OF THE SEDIMENTATION PROCESS R. Quintana P., M. García R., A. Alaminos B.	53
OBTAINMENT BY HETEROGENEOUS METHODS MIXED COMPLEXES OF NICKEL (II) WITH ACETILACETONATE AND ALIPHATIC AMINES O. Area, V.N. Spevak, E.P. Ceppe	58
APPLICATION OF INFRARED POLARIZED SPECTROSCOPY IN THE STUDY OF VALENCE VIBRATION OF BENZOIN HYDROXYL IN SOLID STATE N. Sánchez, O. Calderón, E. Steger, K. Scheersschmidt	65
RETARDED FREE-RADICAL POLYMERIZATION OF VINYL ACETATE BY 2-METHYL FURAN J. Rieumont, N. Davidenko	71



## SUMARIO

ELECTRODOS DE OXIDOS. UN AVANCE EN LA PRODUCCION INDUSTRIAL DEL CLORO H. Bartelt, E. Peláez	1
CYCLIC FATTY ACIDS IN BOTRYODIPLODIA THEOBROMAE O. Miersch, G. Sembdner	8
OBTENCION DE SULFATO DE NICOTINA DE LOS RESIDUOS DESECHABLES DEL TABACO R. García R., D. Vega N., L. González C., F. Fernández G., C. Aguiar P., P. García	10
SINTESIS DE DERIVADOS FURANICOS CON PROPIEDADES CH-ACIDAS. REACCIONES DE LOS 1-[FURILO-(2)]-ALQUILIDENMALONONITRILLOS CON EL 2-CIANO-3-ETOXI-ACRILATO DE ETILO. (II) K. Peseke, J. Quincoces S.	14
SINTESIS CON DERIVADOS FURANICOS CON PROPIEDADES CH-ACIDAS. REACCIONES DEL 2-[2,2-DICIANO-1-METILO-VINILO] FURANO CON QUETEN SS ACETALE (III) K. Peseke, J. Quincoces S.	21
SINTESIS CON DERIVADOS FURANICOS CON PROPIEDADES CH-ACIDAS. SINTESIS DE UN 2-FENILFURANO SUSTITUIDO MEDIANTE UNA VIA POCO HABITUAL. (IV) K. Peseke, J. Quincoces S.	28
OBTENCION DE TIOFENOS EN BASE A SISTEMAS <u>PUSH-PULL</u> K. Peseke, R. Rodríguez, Y. Rodríguez	32
REACCIONES DE HIDRACIDAS CON BUTADIENOS <u>PUSH-PULL</u> K. Peseke, R. Rodríguez, R. Ramírez	37
CONSIDERACIONES SOBRE LA COMPOSICION QUIMICA ELEMENTAL DE LAS FRACCIONES GRANULOMETRICAS Y MAGNETICAS DE PULPAS LATERITICAS CRUDAS DEL YACIMIENTO MOA R. Quintana P.	42
DETERMINACION DE LA DISTRIBUCION GRANULOMETRICA DE FRACCIONES <50 $\mu$ m MEDIANTE UN METODO ANALITICO DE VALORACION DE LOS DATOS EXPERIMENTALES DEL PROCESO DE SEDIMENTACION R. Quintana P., M. García R., A. Alaminos B.	53
OBTENCION POR VIA HETEROGENEA DE COMPLEJOS MIXTOS DE NIQUEL (II) CON ACETILACETONATO Y AMINAS ALIFATICAS O. Area, V.N. Spevak, E.P. Cappe	58
APLICACION DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POLARIZADA EN EL ESTUDIO DE LA VIBRACION DE VALENCIA DEL HIDROXILO DE LA BENZOINA EN ESTADO SOLIDO N. Sánchez, O. Calderón, E. Steger, K. Schaarschmidt	65
RETARDED FREE-RADICAL POLYMERIZATION OF VINYL ACETATE BY 2-METHYL FURAN J. Rieumont, N. Davidenko	71



# ELECTRODOS DE OXIDOS. UN AVANCE EN LA PRODUCCION INDUSTRIAL DEL CLORO

H. Bartelt, E. Peláez

Universidad de Humboldt, Berlín, R.D.A.

## INTRODUCCION

Desde hace más de noventa años se produce en Alemania el cloro por vía electroquímica utilizando ánodos de grafito. En los últimos años se ha sustituido el material clásico de grafito por nuevos materiales. A estos electrodos se les conoce como ánodos de dimensiones estables, o abreviadamente DSA /1/. Para la producción industrial del cloro se utilizan dos procedimientos diferentes: en el de diafragma se usa una densidad de corriente de  $200 \text{ mA/cm}^2$  ( $2 \text{ kA/m}^2$ ) y en el de amalgama, se trabaja con una densidad de corriente de  $1\,200 \text{ mA/cm}^2$  ( $12 \text{ kA/m}^2$ ).

En la actualidad, la producción mundial de cloro con ánodos DSA alcanza ya un 80 %, lo que demuestra sus ventajas sobre el grafito, que son fundamentalmente las siguientes:

- a) ahorro de energía eléctrica hasta un 25 %. Estos electrodos son electrocatalizadores de la reacción de desprendimiento de cloro y oxígeno, por lo que el sobrepotencial de estas reacciones es mucho menor que en el grafito;
- b) no se consumen rápidamente y tienen una vida útil de aproximadamente tres años, por lo que se les llama electrodos de dimensiones estables (DSA);
- c) están constituidos por óxidos que conducen bien la corriente eléctrica;
- d) son resistentes a la corrosión por el cloro.

Los materiales fundamentales de que están formados estos electrodos DSA son:

- a) un soporte de titanio;
- b) un óxido electrocatalizador que es el óxido de rutenio ( $\text{RuO}_2$ );

Presentado el 9-7-85

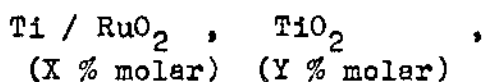
© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. I, No. 4, 1985



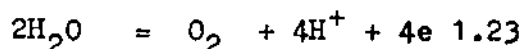
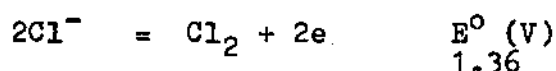
c) un aditivo que es el óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) en forma de ru-tilo.

Por ello, atendiendo a las partes fundamentales, el electrodo DSA puede representarse como:



aditivos en forma de óxido  
(Z % molar)

lo que está de acuerdo con la idea fundamental de Beer /1/ que plantea un material soporte de buena conductividad eléctrica, pero que también se autoproteja del ataque del electrolito al consumirse la capa activa, es decir, de un metal que se pasive. Este metal se cubre de un óxido electroquímicamente activo que conduzca bien la corriente eléctrica y que sea un electrocatalizador para la reacción de desprendimiento de cloro y de oxígeno, las que ocurren según:



## PARTE EXPERIMENTAL, RESULTADOS Y DISCUSION

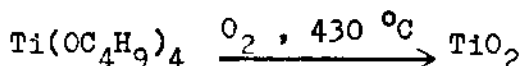
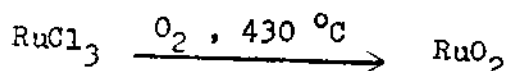
### a) Preparación de los electrodos

La preparación de los electrodos DSA presenta las siguientes características:

1. inicialmente se trata el Ti como material soporte con HCl al 20 % a  $80^\circ\text{C}$  con el objetivo

de eliminar el  $\text{TiO}_2$  de la superficie y aumentar la rugosidad de ésta, lo que mejora sus propiedades adherentes;

2. se parte de compuestos orgánicos e inorgánicos de los metales necesarios que sean solubles en disolventes como el HCl o el isopropanol,
3. se extiende sobre la base de Ti una capa fina de la solución anterior mediante un pincel, o aplicándola en forma de aerosol, o también se puede sumergir el Ti en esta solución;
4. este Ti recubierto con la solución se somete a un tratamiento térmico, en el cual primero se evapora el disolvente a temperaturas próximas a  $100^\circ\text{C}$  y después se eleva la temperatura hasta valores alrededor de  $400^\circ\text{C}$  para que ocurra la descomposición de los compuestos según:



Esta operación se repite aproximadamente 10 veces de forma consecutiva hasta que se forme la cantidad necesaria de óxido, asegurando una buena adherencia de las distintas capas. Al final se mantiene el electrodo en un horno para garantizar la total descomposición de los compuestos y la formación de los óxidos correspondientes.



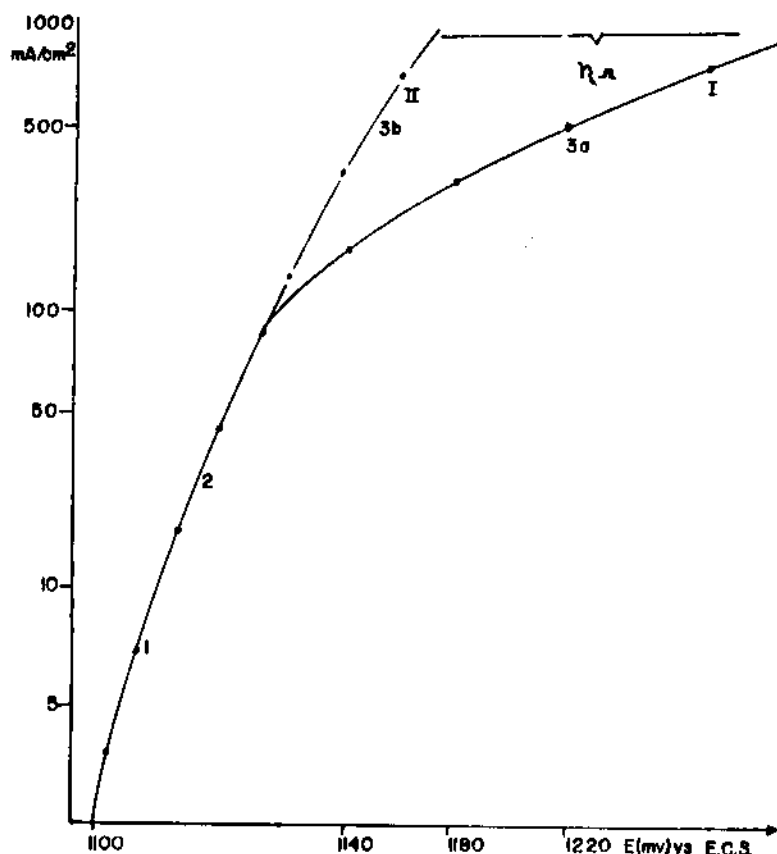


Fig. 1 Curvas corriente-potencial para el desprendimiento de cloro en electrodos de Ti / RuO<sub>2</sub> (40 % molar), TiO<sub>2</sub> (60 % molar) con 2 g/m<sup>2</sup> de Ru. 1-región de equilibrio; 2-región de Tafel; 3 - región donde puede superponerse al sobrepotencial de transferencia eléctrica del TiO<sub>2</sub>

#### b) Capa intermedia

Un electrodo preparado de esta manera presenta en una disolución de NaCl saturada a pH 2-3, una desviación de la recta de Tafel, como se observa en la curva I de la figura 1.

Estas curvas parten del potencial de equilibrio para el cloro y presentan una pendiente de Tafel de 30-40 mV. Por encima de una densidad de corriente de 100 mA/cm<sup>2</sup> se observa una desviación de la recta de Tafel, lo que origina un aumento mayor del sobrepotencial. Como se ha señalado, estos valores altos de densidad de corriente son los utilizados en la industria para la obtención del cloro, lo que demuestra su gran importancia industrial.

El sobrepotencial para grandes densidades de corriente puede representarse por la ecuación:

$$\eta_{\text{total}} = \eta_1 + \eta_2 + \eta_3$$

donde:

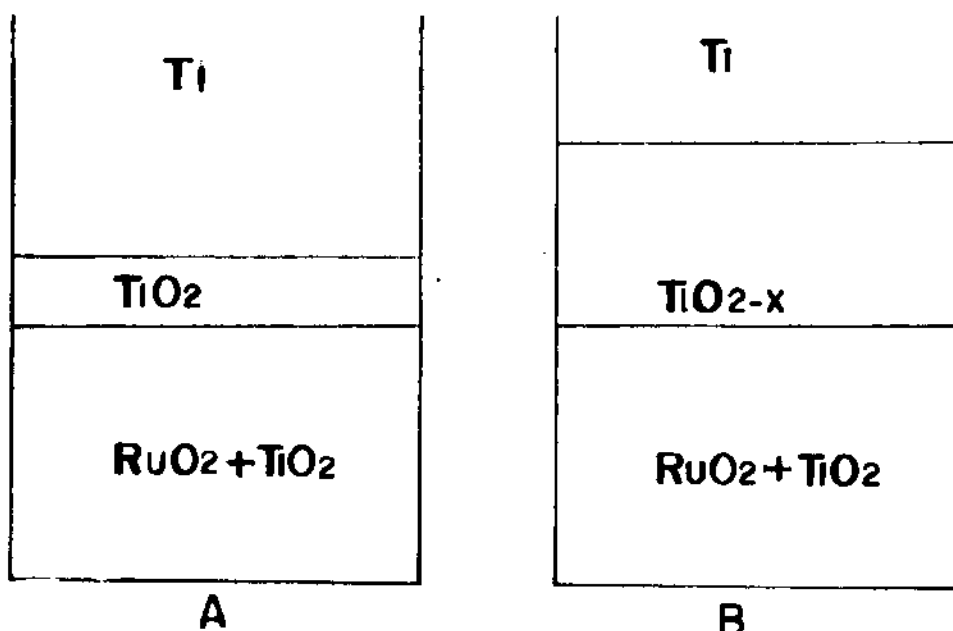
$\eta_1$  = sobrepotencial de transferencia

$\eta_2$  = sobrepotencial de los procesos de transporte (difusión y desprendimiento de burbujas)

$\eta_3$  = sobrepotencial de resistencia.

En nuestros estudios encontramos que la causa de la desviación de la recta de Tafel era una resistencia eléctrica debido a una capa intermedia de óxido.





**Fig.2 Composición de los electrodos sin capa intermedia (A) y con capa intermedia (B)**

Es conocido que el Ti y una mezcla de los óxidos  $\text{RuO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  presentan una buena conductividad eléctrica; sin embargo, en la práctica se observa una resistencia eléctrica dentro del electrodo. Al estudiar este problema, encontramos que entre el Ti y la capa de óxidos se forma una capa de  $\text{TiO}_2$  (ver figura 2). El  $\text{TiO}_2$  puro actúa como un aislante y se forma durante el tratamiento térmico del electrodo. Este efecto del  $\text{TiO}_2$  se puede evitar y así mejorar la conductividad eléctrica del electrodo por los siguientes métodos:

1. adicionar más de un 60 % molar de  $\text{RuO}_2$  en la superficie del Ti /2/;
2. reducir el  $\text{TiO}_2$  a  $\text{TiO}_{2-x}$  por lo que se forman óxidos con buena conductividad eléctrica (ver tabla 1) /3/;

3. adicionar otros óxidos con una valencia más alta, por ejemplo, el  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  lo que se conoce como doping;
4. formar una capa de  $\text{TiN}$ , que es un material con una buena resistencia mecánica y química frente al oxígeno y a la disolución.

**TABLA 1**

**CONDUCTIVIDAD DE DISTINTOS ÓXIDOS DE TITANIO**

Óxidos de titanio	Resistividad ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
$\text{TiO}_2$	$10^{10}$
$\text{Ti}_2\text{O}_3$	$10^{-2}$
Ti metálico	$5 \cdot 10^{-5}$
$\text{TiO}_{1.9995}$	10
$\text{TiO}_{1.995}$	1.25
$\text{TiO}_{1.75}$	$1 \cdot 10^{-2}$



Al aplicar cualquiera de estos métodos, se observaron mejores resultados, obteniéndose una recta de Tafel sin desviación hasta valores de  $1 \text{ A/cm}^2$  (ver curva II, figura 1).

Con esta capa intermedia obtenida por cualquiera de los procedimientos anteriores, se observa un aumento de la vida útil del electrodo. De la literatura se conoce que la relación del grueso de la capa intermedia y la capa activa puede superar la unidad /4/.

### c) Capa activa

La capa activa está formada principalmente por los óxidos  $\text{RuO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ , siendo el primero la sustancia electroquímicamente activa. En la figura 3 se observa la buena conductividad de la mezcla de óxidos en relación con el contenido de  $\text{RuO}_2$ . Cuando disminuye la cantidad de Ru en la mezcla, por debajo del 30 %, se obtiene una caída brusca del valor de la conductividad eléctrica del óxido, por lo que es necesario evitar que el contenido de Ru sea menor a este valor /5, 6/.

Es conocido que los óxidos preparados por descomposición térmica no son estequiométricos, obteniéndose por ejemplo el óxido  $\text{RuO}_{1.8}$  para las condiciones de preparación de los electrodos. Esta no estequiometría de los óxidos se explica por la existencia de iones  $\text{Ru}^{3+}$  y  $\text{Ru}^{4+}$  y de vacíos de iones de oxígeno /7/.

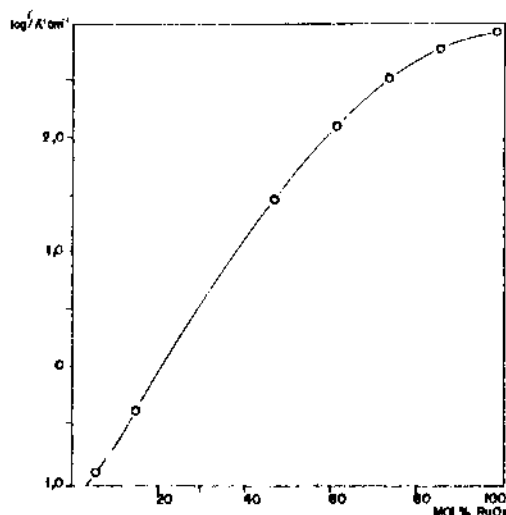


Fig. 3 Conductividad en dependencia de la relación  $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$  en la capa activa.

Esta capa activa presenta las siguientes características generales:

1. buena conductividad eléctrica;
2. buena adherencia en el material soporte o en la capa intermedia;
3. buena resistencia química y electroquímica.

La conductividad de la capa activa es una función compleja de la relación molar entre los dos óxidos, del grueso de la capa, de la temperatura y del tiempo de descomposición.

TABLA 2

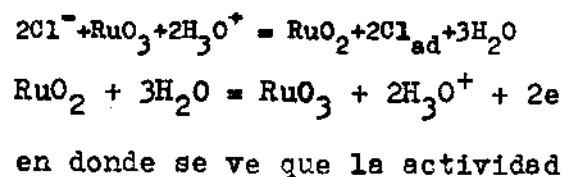
CONDUCTIVIDAD DE DISTINTAS FORMAS DE $\text{RuO}_2$	
formas del óxido de rutenio	Resistividad ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
monocristal	$5 \cdot 10^{-5}$
compacta	$2 \cdot 10^{-4}$
<u>cracked</u>	$10^{-3}$

La tabla 2 muestra la influencia del método de preparación del electrodo en la conductividad. Aquí se observa que cuando

se logra obtener una capa compacta, se mejora también la conductividad eléctrica del material. Esta capa presenta, en general, las siguientes ventajas:

1. es menos rugosa y por lo tanto los óxidos son más resistentes a la corrosión por el electrólito;
2. el electrólito y el oxígeno no pueden difundir a través de la capa y llegar a la superficie del Ti metálico (que se puede oxidar y formar una capa aislante de  $TiO_2$ ). Este proceso también se evita formando una capa intermedia. Todo lo anterior permite aumentar la vida útil del electrodo;
3. con una menor superficie se aumenta la densidad de corriente, lo que influye sensiblemente en la relación  $Cl_2/O_2$  producida en el electrodo, ya que -como se ha mencionado- siempre en la electrólisis del cloro se obtiene como producto colateral el oxígeno; y a mayor densidad de corriente, se reduce el contenido de  $O_2$  en el  $Cl_2$ , llegando a ser sólo de un 0,5 %.

El mecanismo de electrocatálisis se puede explicar en forma simplificada por las siguientes reacciones que ocurren en la superficie del electrodo:



catalítica en el desprendimiento de cloro sólo la presentan los óxidos de Ru.

A la capa activa también se le adicionan pequeñas cantidades de otros óxidos, como por ejemplo, el  $SnO_2$ . Con estos aditivos se mejoran las características de los electrodos que pueden ser, entre otras, las siguientes:

1. disminución de la corrosión de la capa activa;
2. aumento del sobrepotencial para el oxígeno, con lo que se aumenta la relación  $Cl_2/O_2$ ;
3. mejorar las condiciones y evitar la destrucción del óxido de la capa activa debido a los posibles cortocircuitos por contacto con el cátodo, en el caso del método de amalgama.

En la industria se trabaja con electrodos que poseen una capa activa de  $12-20 \text{ g/m}^2$  de Ru para garantizar una vida útil de unos tres años, que presentan rectas de Tafel de pendientes algo mayores que 60 mV (ver figura 4), debido a que al aumentar el grueso de la capa, se superpone el efecto de la resistencia eléctrica del material y el de la reacción electroquímica.

En la figura 4 que se muestra a continuación, se observa la curva corriente-potencial para un electrodo de  $RuO_2$  (40 % molar) -  $TiO_2$  (60 % molar) con una capa activa de  $12 \text{ g/m}^2$  para la aplicación industrial.



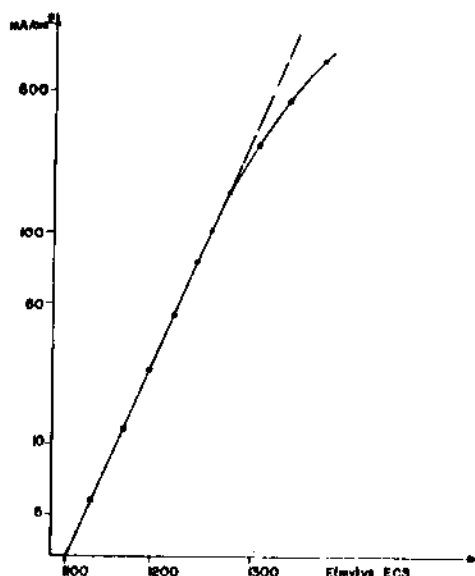


Fig. 4 Curva corriente-potencial para un electrodo de  $\text{RuO}_2$  (40 % molar)- $\text{TiO}_2$  (60 % molar) con una capa activa de  $12 \text{ g/m}^2$  para la aplicación industrial

## CONCLUSIONES

Los electrodos de óxidos llamados DSA presentan una gran perspectiva para su utilización industrial en los procesos anódicos, como es el desprendimiento de cloro, debido a las propiedades que presentan, que permiten disminuir considerablemente el sobrepotencial anódico. Se ha visto que estos electrodos mejoran sus características si:

1. se evita la formación de una capa pura de  $\text{TiO}_2$ , lo que se logra mediante los distintos métodos mencionados;
2. se prepara una capa activa compacta con un contenido de  $\text{RuO}_2$  superior al 30 %;
3. se añaden otros aditivos a la capa activa, como por ejemplo el  $\text{SnO}_2$ , que aumenta la resistencia química a la disolución de la capa activa.

## BIBLIOGRAFIA

1. DEER, H.B.: J. Electrochem. Soc., 1980, 127, 303 c.
2. Patente de la RFA, 2815955 y 2947316.
3. BRANDMEIER, F. et al.: Chem-Ing. Techn., 1980, 52, 443.
4. BERGNER, D., S. KOTONSKY: J. Appl. Electrochem., 1983, 13, 347.
5. ANDREJEV, V.N., N.A. BALASHOVA, V.E. KAZARINOV: 29th Meeting ISE, Hungría, Budapest, 1978, 382.
6. GERRARD W.A., B.C.H. STEELE: J. Appl. Electrochem., 1978, 8, 417.
7. TRASATTI, S.: J. Electroanal. Chem., 1982, 13, 313.

# SANTIAGO

REVISTA DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE. *Publicación trimestral.*

# CYCLIC FATTY ACIDS IN BOTRYODIPLODIA THEOBROMAE

O. Miersch, G. Sembdner

Academy of Sciences of the GDR

During the last years prostaglandin-like compounds attracted attention in many laboratories. In plants besides a few prostaglandins a number of substances structurally related has been detected (figure 1). Among them, (-)-jasmonic acid (JA) and its methyl ester (JA-Me) are of special interest. JA-Me is long known to be a major aroma compound in the essential oils of Jasminum grandiflorum /1/ and Rosmarinus officinalis /2/ and later it has been found to be a senescence-promoting substance isolated from Artemisia absinthium /3/. Also the free acid (JA) exhibits physiological effects when applied to plants, like retardation of stem growth /4/, inhibition of pollen germination /5/, and interference with carotenoid biosynthesis /6/. JA and JA-Me have been isolated from different plant materials and now they are known to be widely distributed in higher plants /7, 8/. They represent a new group of endogenous plant growth regulators possessing phy-

siological properties of a hormone-like character /9/.

In 1971 JA was isolated for the first time from the fungus Lasiodiplodia theobromae /10/. We are studying several strains of Botryodiplodia theobromae with respect to the formation of prostaglandin-like cyclic fatty acids. From 7 days old surface cultures after lyophilization the acidic compounds have been extracted with ethyl acetate followed by a bicarbonate passage. Further purification was done by column chromatography on silanized silica gel and preparative HPLC. Structural elucidation was carried out by GC, GC-MS, TLC,  $^1\text{H-NMR}$ , and chemical transformations.

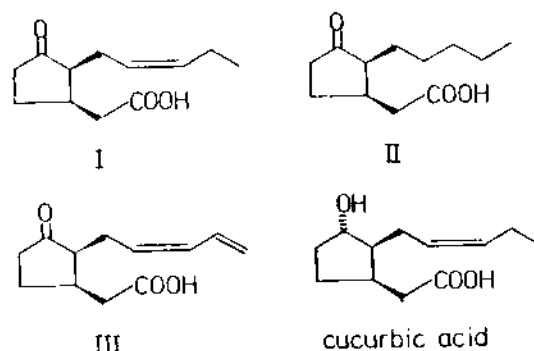


Fig.1 Prostaglandin and structurally related substances isolated from plants

Presentado el 9-7-85

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. I, No. 4, 1985



As a result of these studies our new fungal metabolites could be identified to be (Z, 1R, 2S)-3-oxo-2-(2-pentenyl)-cyclopentane-1-acetic acid (I) called also 2-iso-jasmonic acid; (Z, 1R, 2S)-3-oxo-2-pentylcyclopentane-1-acetic acid (II) called 2-iso-dihydrojasmonic acid; (Z, 1R, 2S)-3-oxo-2-(2,4-pentadienyl)-cyclopentane-1-acetic acid (III), called 2-iso-dehydrojasmonic acid, and (Z, 1R, 2S, 3S)-3-hydroxy-2-(2-pentenyl)-cyclopentane-1-acetic acid already known as cucurbitic acid (IV) /11/ (see figure 2).

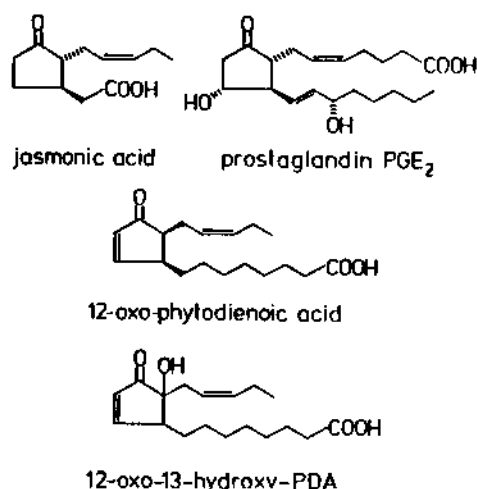


Fig.2 Prostaglandin-like cyclic fatty acids from *Botryodiplodia theobromae*

All substances differ from JA with respect to their stereochemistry of position C-2. Compounds I-III isomerize at position C-2 during unsuitable purification procedures and treatment with acidic or alkaline solutions. Under these conditions 2-iso-JA gives JA. Reduction of the carbonyl group with sodium borohydride yielded typical reduction products confirming the postulated

stereochemistry at C-2. All isolated compounds are biologically active when applied exogenously to plants. Probably they are biogenetically related to prostaglandins equal precursors like linolenic acid, which has been proved for JA, too.

In summarizing and comparing our results with literature data, it can be assumed that JA isolated from plants and shown to be an endogenous plant growth regulator that might originally occur as 2-iso-jasmonic acid or as a mixture of both isomers.

## BIBLIOGRAPHY

1. DEMOLE, E., E. LEDERER, D. MERCIER: (1962), *Helv. Chim. Acta* 45, 675.
2. CRABALONA, L.: (1967), *C.R. Acad. Sci. Ser. C* 264, 2074.
3. UEDA, J., J. KATO: (1980), *Plant Physiol.* 66, 246.
4. DATHE, W., H. RÖNSCH, A. PREISS, W. SCHADE, G. SEMBDNER, K. SCHREIBER: (1981), *Planta* 155, 530.
5. YAMANE, H., H. ABE, N. TAKAHASHI (1982), *Plant Cell Physiol.* 23, 1125.
6. SANIEWSKI, M., J. CZAPSKI: (1983), *Experientia* 39, 1973.
7. MEYER, A., O. MIERSCH, C. BÜTTNER, W. DATHE, G. SEMBDNER: (1984), *J. Plant Growth Reg.*, in press.
8. KNÖFEL, H.D., C. BRÜCKNER, R. KRAMMEL, R. SEMBDNER, K. SCHREIBER: (1984) *Biochem. Physiol. Pflanzen* 179 317.
9. SEMBDNER, G., C. KLOSE: (1984), *Biol. Rdsch.*, in press.
10. ALDRIDGE, D.C., S. GALT, D. GILES W.B. TURNER: (1971), *J. Chem. Soc.* 1623.
11. KOSHIMIZU, K., S. FUKUI, S. USUDA T. MITSUI: (1974) in *Plant growth regulators*, pp. 86, Hirokawa Publishing Co., Tokyo. 1973.

# OBTENCION DE SULFATO DE NICOTINA DE LOS RESIDUOS DESECHABLES DEL TABACO

R. García R., D. Vega N., L. González C.,

F. Fernández G., C. Aguiar P., P. García

Universidad Central de Las Villas

## INTRODUCCION

La nicotina 3-(1-metil-2 pirrolidil)-piridina es el principal alcaloide del tabaco (nicotiana tabacum o nicotiana rustica) en las cuales se encuentran en forma de sales cítricas.

Debido a su elevada toxicidad la nicotina no se utiliza en medicina. En la agricultura se utiliza como insecticida. Por otra parte la nicotina no ha perdido su importancia como materia prima para la obtención de ácido nicotínico y sus derivados. En el comercio el alcaloide aparece en forma de sulfato.

Dado que la industria tabacalera constituye una de las principales fuentes de divisas para el país, y puesto que es de esperar que en los desechos del proceso industrial de la misma (rapé, palos, venas, etc.) exista una gran cantidad de nicotina, nos dimos a la tarea de extraerla de estos desechos con el fin de aho-

rrar considerablemente las sumas que se emplean en la compra en el área dólar de productos similares que se utilizan como antiparasitarios, insecticidas, etc.

Los objetivos específicos de este trabajo fueron:

- Tratar de lograr la obtención de nicotina a partir de residuos desechables del tabaco de una forma sencilla y económica.
- Dar criterios sobre la técnica analítica necesaria para determinar adecuadamente por espectrofotometría las concentraciones de nicotina o sulfato de nicotina en las diferentes partes del proceso, proponiendo una ecuación para su determinación.
- Valorar la conservación del producto en los jugos de extracción.

## MATERIALES Y METODOS

La técnica seguida para la extracción de la nicotina fue la de extracción líquido-líquido utilizando keroseno como solvente.

Presentado el 9-7-85

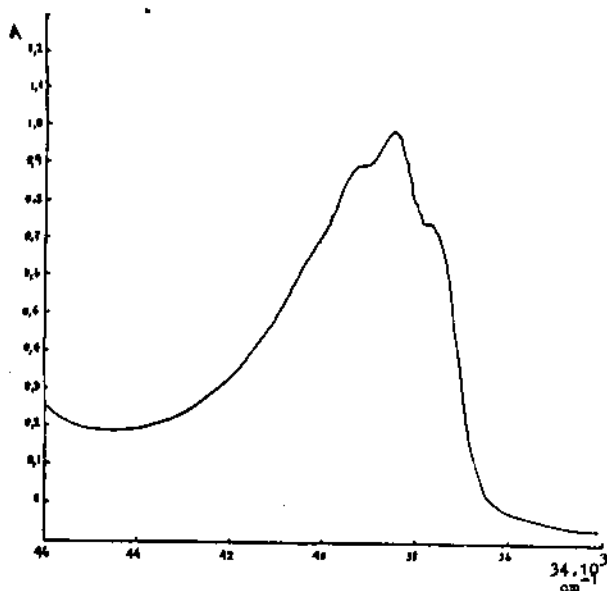
© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. I, No. 4, 1985



Esta técnica es una modificación a escala de laboratorio del trabajo de Griffin y Macpherson /1/, la modificación consistió en que se utilizaron 50 g de cada material y se le añadieron 300 ml de  $H_2O$  con 50 g de NaOH, agitándose durante dos horas. Los lavados se repitieron hasta que el jugo se hizo incoloro; se calentaron todas las aguas de lavado ( $60^{\circ}C$ ), se filtraron para eliminar partículas groseras. El líquido obtenido se mezcló a partes iguales con keroseno (luz brillante), agitándose durante una hora.

Se eliminó la fase acuosa y a la fase kerosénica se le añadió igual volumen de  $H_2SO_4$  y se agitó durante una hora. La fase acuosa (rica en nicotina) se alcalinizó y se obtuvo su espectro UV de 210-290 nm, se concentró la nicotina obtenida bajo campana a la temperatura de ebullición del agua con un equipo de destilación ordinario.



Se determinó la solubilidad de la nicotina en agua y además, se obtuvo el espectro UV de la nicotina pura (ver figura 1) obteniéndose los picos que pudieron servir para la determinación cuantitativa en las experiencias montadas.

Se verificó el cumplimiento de la ley de Beer a  $\lambda_{max}$  de la nicotina pura.

Se determinó la preservación de los jugos con formol, alcohol etílico y sin preservativos.

Las determinaciones espectrofotométricas se realizaron en un espectrofotómetro SF-16 y en el espectrofotómetro Specord UV-Vis. Se hicieron diferentes extracciones, variando la cantidad de  $H_2SO_4$  añadido a la fase kerosénica y el tiempo de agitación para valorar la influencia de estos factores en la extracción de la nicotina.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados obtenidos para la extracción de la nicotina en las tres materias primas aparecen en la tabla 1.

Como se puede observar en dicha tabla el contenido de la nicotina en los diferentes residuos es aceptable, llegándose a un valor máximo de aproximadamente 2,5 % en peso y aumentando del palo al rapé.

Los resultados obtenidos en cuanto a la solubilidad de la nicotina en agua coinciden con los reportados en la literatura /2/.

En la tabla 2 se muestra el efecto de los preservativos sobre

el producto, se constata que su adición favorece la conservación de los jugos extraídos.

Con respecto al efecto provocado por la variación de las cantidades de  $H_2SO_4$  añadidas y la agitación, se concluyó que por encima del punto de neutralización no influye la variación de la concentración del ácido y el tiempo de agitación.

De los resultados obtenidos para la absorbancia de una solución preparada con 0,25 g de nicotina pura en 99,75 g de agua y dilución posterior de 1 ml de esa solución a 100 ml de solución, se dedujo la siguiente ecuación, para determinar el porcentaje de nicotina en la solución.

$$\% \text{ nicotina} = 0,32119 \frac{A_{\text{medida}}}{A_{\text{de acuerdo con la dilución}}}$$

Esta ecuación se utilizó para comprobar los resultados obtenidos por la ecuación propuesta por Willits /3/ donde  $a = 34,3 \text{ l/g cm}$  y los resultados coinciden en un  $\pm 0.02 \%$ .

## CONCLUSIONES

1. Es posible la obtención de nicotina en cantidades apreciables a partir de los residuos desechables del tabaco.
2. El método utilizado en el laboratorio puede probarse a escala de planta piloto.
3. La técnica espectrofotométrica es aplicable con buen grado de exactitud utilizando la ecuación propuesta.
4. Se valoró positivamente el uso de preservativos en los jugos.
5. No hay afectación en la variación de la concentración de  $H_2SO_4$  al neutralizar la solución básica en el proceso de extracción.

TABLA I

OBTENCION DE NICOTINA DE LOS RESIDUOS DE TABACO

Residuo	$A_{265}$	mg/0,25 ml	g/100 ml	% nicotina
Palos	0,27	2,7	1,0	2,0
Venas	0,31	2,9	1,14	2,25
Rapé	0,36	3,2	1,28	2,50



TABLA II

## PRESERVACION DE LA NICOTINA

Preservantes	TIEMPO EN HORAS (pH)				OLOR
	0	24	120	192	
Formol al 3 %	5,4	5,4	5,45	5,45	Normal
Alcohol Etilico	6,4	6,7	6,85	6,85	Normal
Sin preservante	7,8	7,9	8,05	8,15	Nauseabundo

## BIBLIOGRAFIA

1. GRIFFIN, E.L., G.W. MACPHERSON: "Nicotine sulfate from nicotiana rustica". Ind. and Eng. Chem., vol. 44, No. 1, 274-279, 1952.
2. WILLAMAN, J.J.: "Alkaloids of tobacco. Identification and determination". Ind. and Eng. Chem., vol. 44, No. 2, 270-273, 1952.
3. WILLITS, C.O. et al.: Analytical Chemistry. Vol. 22, p. 430, 1950.

## SINTESIS DE LA VIDA CIENTIFICA DE "ALVARO REYNOSO"

Marta Sanfeliz Prieto

Alvaro Reynoso nace el 4 de noviembre de 1829 en la región de Alquizar, provincia Pinar del Río, Cuba, y muere el 14 de Agosto de 1888, después de una fructífera vida dedicada a la investigación científica en las ramas de Química y Medicina Fisiológica.

Inicia sus estudios superiores en la Real Universidad de La Habana, en la Facultad de Filosofía, sección de ciencias. Ya por esa época (1846), traduce al español obras de Física y un año más tarde matricula en la Facultad de Ciencias de la Universidad de París, donde comienza su formación científica bajo la dirección de un famoso químico francés.

A la edad de 19 años publica en revistas de reconocido prestigio internacional su primer trabajo científico, que trata sobre un nuevo procedimiento para el reconocimiento del yodo y del bromo. A partir de ese momento, se desarrolla a toda capacidad como un eminente hombre de ciencia, reconociéndose su talento tanto en su país natal como en el extranjero.

Su fructífera obra científica se ve reflejada, en parte, con la publicación de más de 300 trabajos.

(Continúa en la página 27)

# SINTESIS DE DERIVADOS FURANICOS CON PROPIEDADES CH-ACIDAS. REACCIONES DE LOS 1-[FURILO-(2)]-ALQUILIDENMALONONITRILOS CON EL 2-CIANO-3 ETOXI-ACRILATO DE ETILO. (II)

K. Pescke, J. Quincoces S.

Universidad de Rostock, RDA. Universidad Central de Las Villas

## INTRODUCCION

Es conocido que las sales sódicas del 1- [furiilo-(2)] - etiliden-malononitrilo (Ia) dimerizan muy fácilmente formando el derivado del ciclohexeno, mientras que la reacción correspondiente al 1 [furiilo- (2)] - prop- 1- ilidenmalononitrilo (Ib), no tiene lugar /1/.

En esta publicación serán descritas las reacciones de las sales sódicas de estos vinilfuranos con el 2 -ciano -3- etoxi- acrilato de etilo (II).

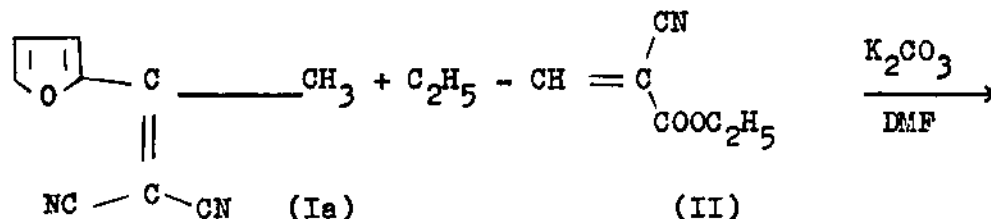
Del estudio bibliográfico se conoce que el éster del ácido acrílico (II) reacciona con una serie de compuestos nucleofílicos, como por ejemplo: aminas y derivados de la hidracina bajo sustitución del grupo etoxi, formando el 3- amino o 3- hidracino -2-ciano del acrilato etílico /2,3/.

## DESARROLLO

También han sido descritas en la literatura algunas reacciones de (II) con derivados del ácido malónico con propiedades CH- ácidas /4/.

Primeramente se hizo reaccionar Ia y II en etanol absoluto en presencia de etilato de sodio a 293 °K.

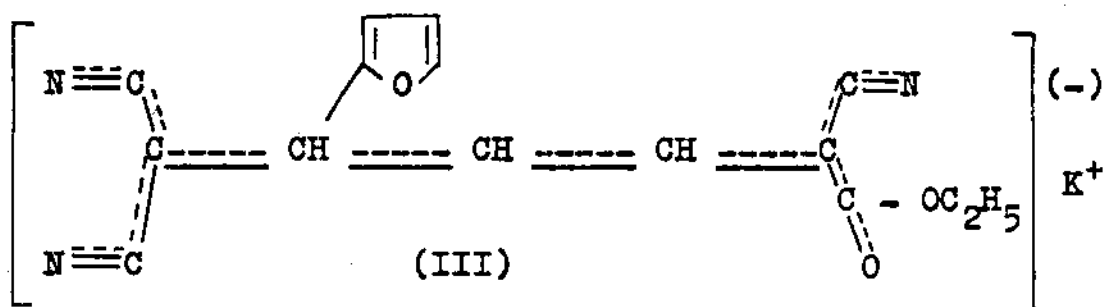
Después de destilar al vacío la mezcla reaccionante y de acidificar el residuo obtenido, se pudo aislar junto al dímero de Ia /1/, sólo una pequeña cantidad de una mezcla de siropes de color intenso, la cual no se continuó investigando.



Presentado el 9-7-85

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. 1, No. 4, 1985



Sin embargo se obtuvieron magníficos resultados al realizar algunos experimentos de los compuestos Ia y II en dimetilformamida, en presencia de un exceso de carbonato de potasio.

La mezcla de la reacción tomó prácticamente al instante un color rojo intenso y pasados 15 minutos se pudo aislar por dilución con agua una sustancia cristalina de color rojo intenso (III). Este compuesto contiene potasio y puede ser recrystalizado en acetona/cloroformo con pérdidas pequeñas de producto.

La estructura de la sustancia (III) coincide plenamente con el contenido de nitrógeno hallado en el análisis elemental.

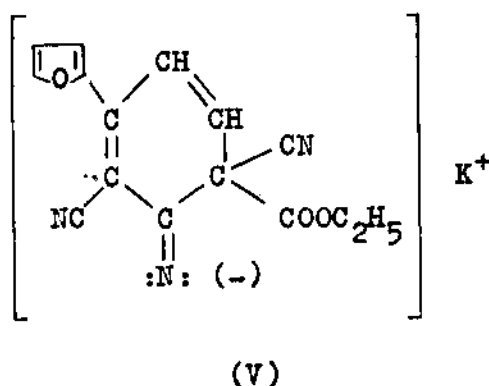
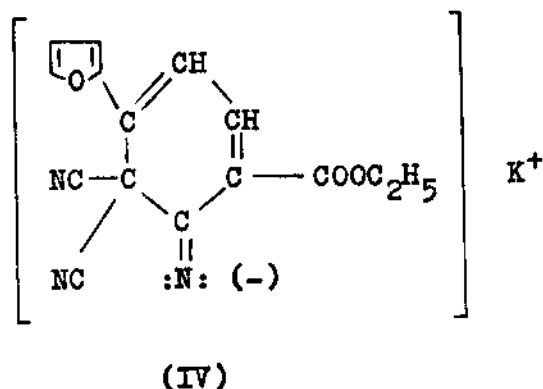
Además, los espectros infrarrojos y de resonancia magnética nuclear, corroboran dicha estructura.

En el espectro infrarrojo se aprecia un desdoblamiento de la banda del grupo nitrilo a 2 210  $\text{cm}^{-1}$ . La banda  $\text{C}=\text{O}$  se encuentra, según lo esperado, a una frecuencia muy baja (1 670  $\text{cm}^{-1}$ ), lo cual es una expresión de la fuerte conjugación del grupo  $>\text{C}=\text{O}$  en el sistema de dobles enlaces.

El espectro RMN(acetona- $\text{d}_6$ ) contiene las señales de los proto-

nes de los grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$  a 1,18 y 4,08 ppm respectivamente, mientras que los protones del anillo furánico ( $\text{C-4H}= 6,58$  ppm,  $\text{C-3H}= 6,74$  ppm  $\text{C-5H}=7,69$  ppm). Así mismo presenta el espectro RMN 2 dobletes a 6,24 y 7,93 ppm ( $J=13 \text{ Hz}$ ).

Además de la estructura (III) se pudiera considerar la posibilidad de que el nuevo compuesto poseyera las estructuras siguientes:





La estructura número (IV) coincide plenamente con los resultados de los espectros infrarrojos y de RMN.

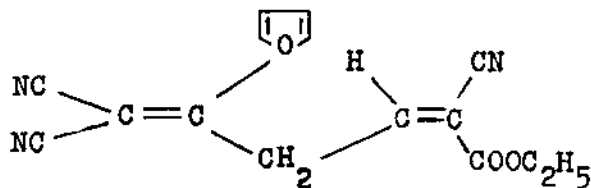
Contradican este tipo de estructura, sin embargo, los resultados obtenidos al acidificar el compuesto. Esto será explicado con posterioridad.

La estructura número (V) no es posible, ya que para este caso debió encontrar en el espectro infrarrojo una banda del grupo carbonilo, superior a una frecuencia de  $1700\text{ cm}^{-1}$  debido a la vibración del grupo éster carbonilo saturada.

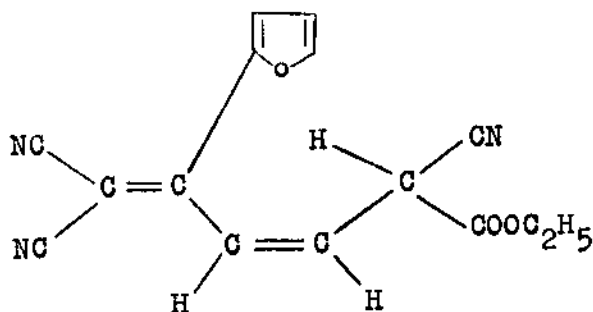
Si se inyecta cloruro de hidrógeno en una solución de sal de potasio (III) en acetona, precipita cloruro de potasio.

Después de filtrarse, se destiló al vacío. Sin embargo, todos los intentos encaminados a cristalizar el sirope de color rojo, no se coronaron con el éxito.

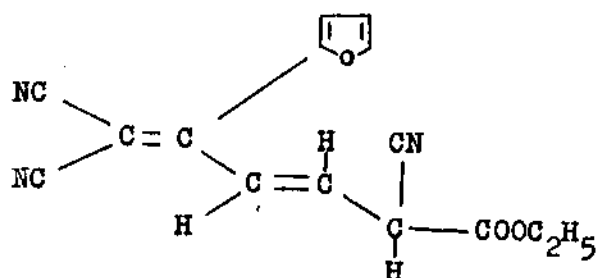
Probablemente se formen en un ácido mezclas de isómeros E-Z, así como tautómeros, por ejemplo, como queda ilustrado en las estructuras siguientes:



VI (2 Z)



VI (3Z)

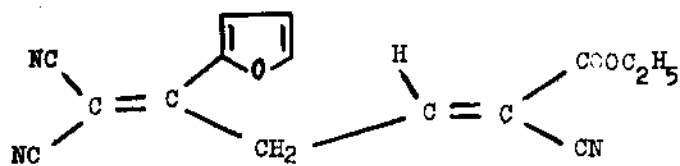


VI (3 E)

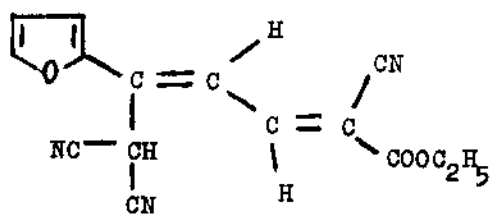
Este hecho reafirma la proposición de estructura (III), ya que al acidificar IV ó V debían formarse sustancias uniformes y de fácil cristalización.

Las investigaciones de las relaciones de equilibrio mediante métodos espectroscópicos, deberán ser estudiadas con posterioridad en próximos trabajos.

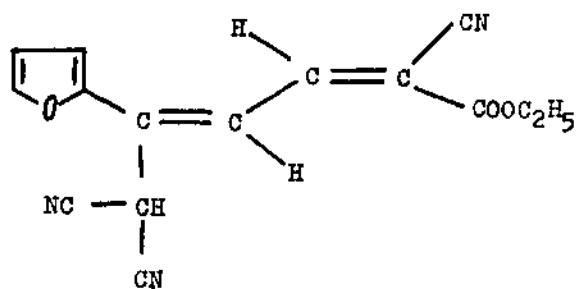
El vinilfurano (Ib) reacciona de igual forma con el éster del ácido acrílico (II). Sin embargo, no es posible aislar la sal de potasio cristalina, ya que al diluir la mezcla reaccionante con agua, se forma un aceite rojo. Pero si por el contrario se acidifica la mezcla, se obtiene un compuesto cristalino VII.



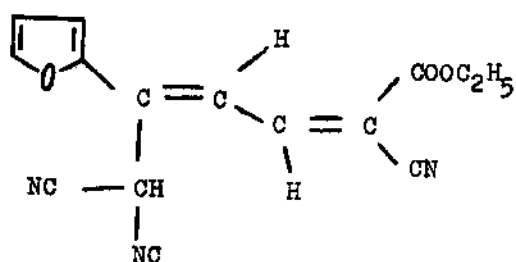
VI (2E)



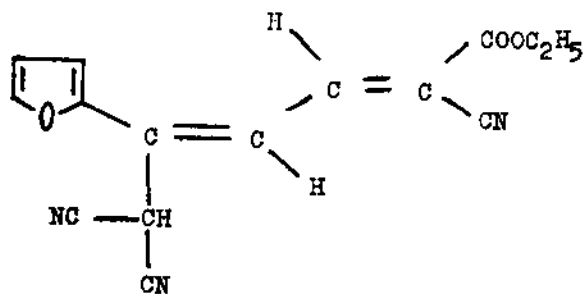
VI (2E, 4E)



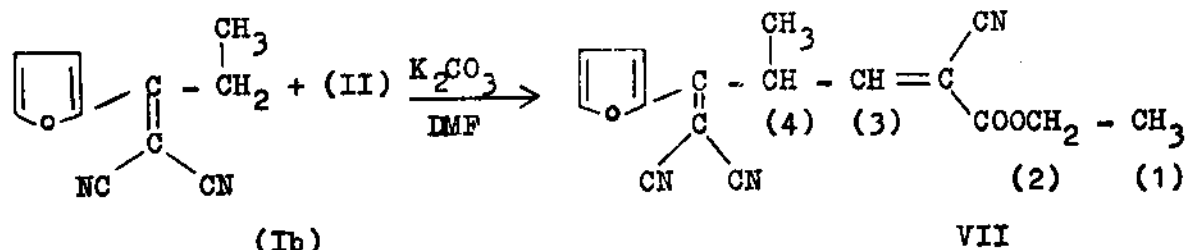
VI (2Z, 4Z)



VI (2Z, 4E)



VI (2E, 4Z)



Los valores obtenidos en el análisis elemental se corresponden plenamente con la estructura VII.

El espectro de masa contiene el esperado ion molecular a 295, así como los fragmentos característicos (ver parte experimental).

En el espectro infrarrojo (Nujol) se encuentra una banda del grupo nitrilo, desdoblada a  $2\,225\text{ cm}^{-1}$ . La banda del grupo éster carbonilo se halla situada a  $1\,730\text{ cm}^{-1}$ .

El espectro RMN suministra datos de vital importancia que corroboran la estructura VII, anteriormente propuesta.

Se puede identificar con gran facilidad el triplete del grupo  $\text{CH}_3$  a 1,32 ppm, así como el dobleto del otro grupo  $\text{CH}_3$  (5) a 1,70 ppm. Se confrontan algunas dificultades al asignar las señales (cuadruplete) del grupo  $\text{CH}_2$  (2); sin embargo, con un mayor poder de resolución del espectro y sobre la base de las constantes de acoplamiento ( $7\text{ H}_z$ ) es muy fácil determinar el cuadruplete a 4,30 ppm.

Este cuadruplete se encuentra, en parte, sobre el cuadruplete doble del protón CH (4). Los 8 picos de este cuadruplete doble que se encuentra a 4,55 ppm pueden

ser asignados inequívocamente con una mayor resolución del espectro.

La constante de acoplamiento  $J [\text{CH}_3(5) - \text{CH}(4)]$  es de  $7\text{ H}_z$ .

El dobleto del protón metino (3) se encuentra a 7,90 ppm y la constante de acoplamiento  $J \text{CH}(4) - \text{CH}(3)$  es  $8,6\text{ H}_z$ .

Las señales de los protones furánicos pueden verse claramente a 6,73 ppm (4') (cuadruplete con mayor resolución del espectro); 7,73 ppm (3') (cuadruplete) y 7,79 ppm (5') (cuadruplete con mayor resolución del espectro).

Las constantes de acoplamiento son las siguientes:

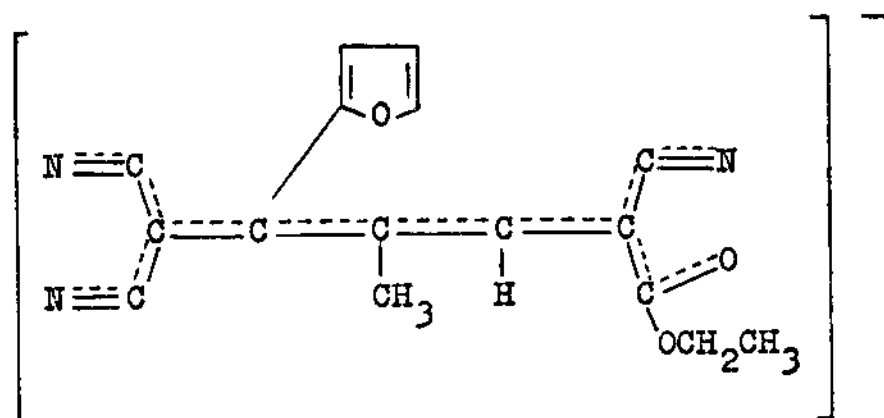
$$\begin{array}{l}
 J \text{CH}(3') - \text{CH}(4') = 3,9\text{ H}_z \\
 J \text{CH}(4') - \text{CH}(5') = 1,7\text{ H}_z \\
 J \text{CH}(3') - \text{CH}(5') = 0,5\text{ H}_z
 \end{array}$$

El producto VII es una sustancia incolora, que se disuelve en el cloroformo manteniendo sus propiedades incoloras; sin embargo, las soluciones de la sustancia VII en etanol, dimetilsulfoxido y dimetilformamida presentan un color rojo intenso. A partir de estas soluciones cristaliza nuevamente la sustancia incolora VII.

El efecto del cambio de color tiene su explicación probablemente en el hecho de que el mencionado producto forma sales con los sol-



ventes fuertemente polares, dada la gran tendencia que tiene el compuesto VII a ceder el protón (4) al medio, formándose el anión VIII, en el que existe una fuerte deslocalización de la carga negativa.



VIII

Se ha planificado una investigación en el campo de la resonancia magnética nuclear para esclarecer este efecto.

#### PARTE EXPERIMENTAL

Los puntos de fusión fueron determinados en una microplatina, según Boetius. La toma de los espectros infrarrojos se llevó a cabo en un espectrofotómetro UR 20 de la Carl-Zeiss de Jena.

Los espectros RMN fueron tomados en un espectrómetro BS 487 C de 80 MHz de la Tesla.

Los valores  $\delta$  dados, están referidos al estándar interno TMS. El espectro de masa se realizó en un espectrómetro de la firma Finnigan 15 eV, temperatura de introducción 533 °K.

1. Sal potásica del 2.6.6- triciano-5- [furilo - (2)] del éster etílico del ácido hexadiénico - 2.5 (III) 1,58 g (0,01 mol) de 1- [furilo- (2)] -etilidenmalononitrilo (Ia) [1], 1,69 g

(0,01 mol) de 2- ciano-3-etoxiacrilato de etilo (II) y 2 gramos de carbonato potásico, son agitados durante 15 minutos en 10 ml de dimetilformamida. Se añaden bajo agitación, 100 ml de agua y se filtra. El residuo se recrystaliza en acetona/cloroformo.

Rendimiento: 2,58 g (81 %)

Punto de fusión: 518 - 519 °K (descomposición)

#### Análisis Elemental

$C_{15} H_{10} KN_3 O_3$  (319,4)

Calculado N 13,15 %

Hallado N 13,32 %

IR (Nujol): CN 2210, 2 220;

CO 1670  $cm^{-1}$

RMN (Acetona -  $d_6$ ):  $CH_3$  1,18

(triplete),  $CH_2$  4,08 (cuadruplete. Protones furánicos C-4H 6,58;

C- 3H 6,74; C-5H 7,69 ppm.  
CH = 6,24 (duplete), CH = 7,93  
ppm (duplete)

2. 2,6,6- triciano -5- [furilo -  
(2)] -4- metilo del éster etí-  
lico del ácido hexadiénico  
-2-5 (VII) 1,72 g (0,01 mol)  
de 1- [furilo - (2)] - prop -  
1- ilidenmalononitrilo (Ib)[1],  
1,69 g (0,01 mol) de 2- ciano  
-3- etoxi-acrilato de etilo  
(II) y 2 gramos de carbonato  
potásico, son agitados duran-  
te 15 minutos en 10 ml de dime-  
tilformamida. Se añaden 100 ml  
de agua y se acidifican con  
ácido clorhídrico.  
Después de la filtración y la-  
vado con agua se recristaliza  
en etanol.

Rendimiento: 2,30 g (78 %)

Punto de fusión: 403 - 404 °K

Análisis Elemental:

C<sub>16</sub> H<sub>13</sub> N<sub>3</sub> O<sub>3</sub> (295,3)

Calculado C 65,07 H 4,44  
N 14,23

Hallado C 65,12 H 4,70  
N 14,34

IR (Nujol); CN 2230, 2235;  
CO 1735 cm<sup>-1</sup>

RMN (CDCl<sub>3</sub>) : CH<sub>3</sub> 1,32 (triple-  
to) CH<sub>2</sub> 4,30 (cua-  
druplete).

CH<sub>3</sub> 1,70 (dubleto), CH 4,55  
(cuadruplete doble), CH = 7,90

(dubleto), protones furánicos  
C-4H 6,73 (cuadruplete), C- 3H  
7,73 (cuadruplete). C-5H 7,79  
ppm (cuadruplete).

Espectro de masa: m/e (%) :

295(100 % M<sup>+</sup>), 268 (5) 249 (77),  
240 (7), 236 (4), 223 (27),  
221 (33), 194 (20), 183 (6),  
182 (12), 59 (7).

## CONCLUSIONES

Mediante este procedimiento  
sintético poco habitual se ha lo-  
grado obtener en un solo paso de  
reacción nuevos derivados furáni-  
cos con buenos rendimientos en  
15 minutos de reacción. Los pro-  
ductos de reacción sintetizados  
abren amplias perspectivas de  
trabajo.

## BIBLIOGRAFIA

1. PESEKE, K., J. QUINCOCES: Revista  
Centro, Universidad Central de Las  
Villas (en preparación).
2. HAMANN, O.: Dissertation A. Univer-  
sitaet Rostock, 1973.
3. SCHMIDT, P., K. EICHENBERGER, J.  
DRUEY: Helv. Chim. Acta **41**, 1052,  
1958.
4. HARTKE, K.: Liebigs Ann. Chem. 1644,  
1973.
5. PESEKE, K.: J. Prakt. Chem. **317**,  
648, 1975.

# SINTESIS CON DERIVADOS FURANICOS CON PROPIEDADES CH-ACIDAS. REACCIONES DEL 2-[2,2-DICIANO-1- METILO-VINILO] FURANO CON QUETEN SS ACETALE. (III)

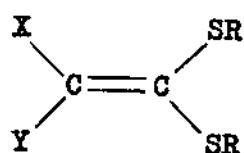
K. Peseke, J. Quincoces S.

Universidad de Rostock, RDA. Universidad Central de Las Villas

## INTRODUCCION

Los queten SS acetale (I) que posean sustituyentes con efectos mesoméricos e inductivos negativos en el átomo de carbono  $\beta$ , forman parte de los alquenos push-pull /1, 2, 3, 4, 5/.

Como puede apreciarse, se encuentran dos grupos donadores de electrones unidos a uno de los átomos de carbono del grupo alqueno, mientras que dos aceptadores de electrones están ligados al segundo átomo de carbono del grupo alqueno.



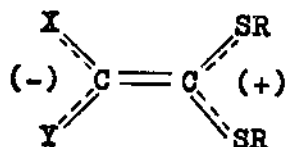
(I)

I	R	R <sup>1</sup>	X	Y
a	CH <sub>3</sub>	-	CN	CN
b	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CN	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

X, Y = COOR<sup>1</sup>, CONH<sub>2</sub>, CN

R, R<sup>1</sup> = alquilo

Es por ello que estos compuestos se caracterizan por tener una gran deslocalización electrónica. Esto se explica con ayuda de la siguiente fórmula:



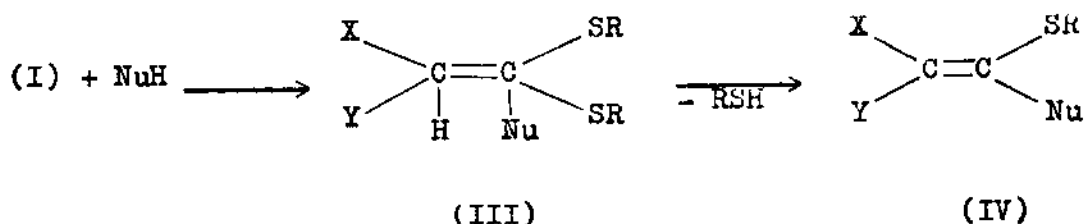
(II)

Presentado el 9-7-85

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. I, No. 4, 1985

Como se puede observar, los compuestos con propiedades nucleofílicas atacarían al átomo de carbono que se encuentra ligado a los grupos donadores de electrones. De esta manera, se forma mediante adición un producto intermedio (III), el cual al eliminar el alquilmercaptano, nos permite obtener un nuevo sistema push-pull (IV).



Las aminas alifáticas y aromáticas han sido utilizadas principalmente como compuestos nucleofílicos /6, 7/. La hidracina y la hidroxilamina, como agentes binucleofílicos, reaccionan de igual forma y queda libre un grupo alquilmercapto.

Los productos de sustitución continúan reaccionando por regla general para formar compuestos heterocíclicos, de tal forma que los grupos finales amino y oxidrilo se adicionan a los grupos nitrilos o en los grupos éster sustituyen el resto alcoxi /8, 9/.

Hasta el momento, las reacciones de estos quetenmercaptales con compuestos que posean carbonos acídicos, han sido poco investigadas. Gompfer y Toepfl encontraron que los queten - SS acetales (I), reaccionan con derivados del ácido malónico con propiedades CH ácidas en medio alcalino, obteniendo por sustitución metilmercaptano /10/.

Sin embargo, no se reporta que se hayan realizado reacciones posteriores con los derivados del ácido glutacónico obtenido.

## DESARROLLO

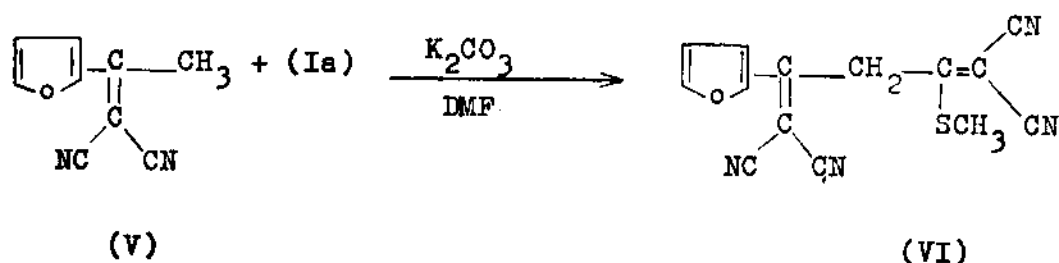
A continuación serán descritas las reacciones de algunos de estos quetenmercaptales con compuestos furánicos con propiedades CH ácidas, como por ejemplo con el 2 - [1- alquilo -2.2-diciano-vinilo] - furano. En esta publicación se procederá a describir las reacciones del 2- [2.2 - diciano- 1-metilo-vinilo] -furano con los queten - SS acetale (Ia) y (Ib).

Primeramente se hizo reaccionar (Ia) con (V) en alcohol absoluto a temperatura de ebullición en presencia de etilato de sodio, después de transcurridos 5 minutos de destilar al vacío el solvente utilizado y de tratar el residuo obtenido con ácido clorhídrico semiconcentrado, se pudo aislar fundamentalmente el dímero derivado del ciclohexeno /11/.



Además, se pudo comprobar, mediante el método cromatográfico de capa delgada, que se había formado un nuevo compuesto que coincide plenamente con el (VI), que con posterioridad se pasará a describir.

Se renunció a aislar este compuesto, ya que la separación de ambos productos de la reacción ocasionó grandes dificultades. Sin embargo, logramos encontrar un método más efectivo. Hicimos reaccionar (Ia) y (V) en dimetilformamida en presencia de carbonato potásico. Esta reacción se llevó a cabo a 15 °C. La mezcla reaccionante toma un color violeta después de un breve intervalo de tiempo. Posteriormente se diluyó con agua y se acidificó con ácido clorhídrico semiconcentrado, así obtuvimos una pasta que después de ser lavada con agua, se procedió a recristalizarla en metanol.



La estructura del compuesto obtenido (VI) coincide con los valores del análisis elemental. El espectro de masa posee el esperado ion molecular a 280 unidades de masa, así como los fragmentos característicos (ver parte experimental). En el espectro infrarrojo aparece una banda del grupo nitrilo a 2 240  $\text{cm}^{-1}$ . En el espectro de RMN de la solución débilmente amarilla del compuesto VI en  $\text{CDCl}_3$ , se hallan las señales del grupo metilmercapto a 2,81 ppm así como el singuleto del grupo metileno a 4,32 ppm.

Los protones furánicos pueden ser identificados de igual forma con gran claridad: C-4H a 6,77 ppm (cuadruplete); C-3H a 7,69 ppm aparece un duplete, que con una mayor resolución del espectro hubiese sido cuadruplete; y C-5H a 7,83 ppm aparece un duplete, que con mayor resolución del espectro hubiese sido un cuadruplete.

Por el contrario, la sustancia (VI) se disuelve en  $\text{DMSO}-d_6$ /acetona- $d_6$ , dando un color rojo intenso.

Esto nos indica que el 1,3 dieno potencial, se encuentra en estos solventes por lo menos de forma parcial en equilibrio con los dienos (VII) y/o (VIII), además pudieron existir los isómeros E Z, pero esto no pudo ser corroborado en el espectro de RMN.

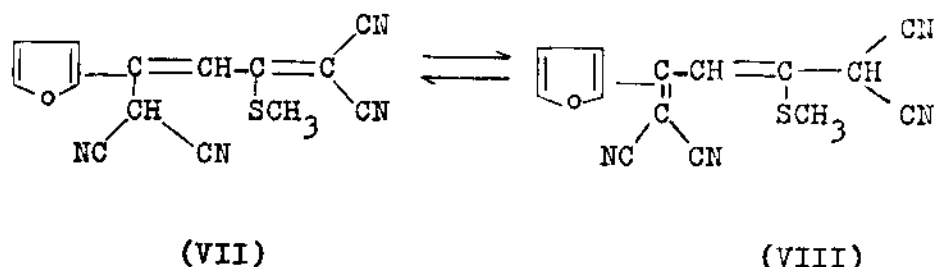
En el espectro RMN de (VI), en dichos solventes aparece un singuleto no desarrollado del grupo metilmercapto sin resolución a 2,82 ppm; así como la señal del grupo metileno a 4,58 ppm.

A partir de las relaciones de integración de las señales del grupo metileno, se puede calcular que tiene que existir en el equilibrio de las sustancias (VI), (VII) y (VIII), aproximadamente, el 50 % de (VI).

A 5,71 ppm encontramos una señal de un protón de un átomo de carbono terciario, esto puede corroborar las estructuras (VII) y (VIII); pero lo que no es posible, es establecer una diferenciación entre ambas formas, o si existen ambas.

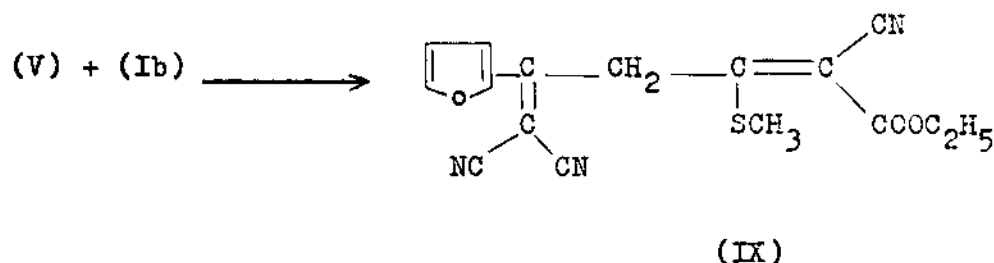
La magnitud de la integral pone de manifiesto que aproximadamente el 50 % de (VII) y (VIII) ó (VII) y (VIII) se encuentra en equilibrio con (VI).

El protón del átomo  $SP^2$  perteneciente a (VII) y/o (VIII) presenta una señal a 6,66 ppm. A partir de la relación de las integrales se obtiene nuevamente el resultado de que existe el 50 % de la forma (VII) y/o (VIII). Los protones furánicos aparecen a 6,93 ppm C-4H; 7,76 ppm C-3H y 8,26 ppm C-5H. Para obtener datos más exactos sobre el comportamiento del equilibrio de (VI), es necesario realizar posteriores investigaciones espectroscópicas con pruebas deuteradas.



(V) y (Ib) reaccionaron de forma análoga en dimetilformamida a 15 °C en presencia de carbonato potásico.

Después de realizar las operaciones descritas anteriormente, se obtiene de esta forma una nueva sustancia cristalina incolora, cuya estructura (IX), fue comprobada mediante los resultados del análisis elemental y del espectro de masa.



En el espectro infrarrojo se halla una banda del grupo nitrilo no desdoblada a  $2\,225\text{ cm}^{-1}$ . El grupo éster carbonilo se encuentra a  $1\,712$

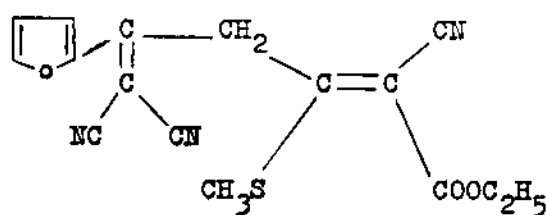
$\text{cm}^{-1}$ , esta frecuencia resulta mucho más baja en comparación con la del espectro del 2,6,6 - triciano-5- [furil-(2)] -4-metilo del éster etílico del ácido hexadiénico 2.5- ( [12] ;  $\text{C}=\text{O} = 1\,730\text{ cm}^{-1}$  ), lo que puede explicarse probablemente debido al efecto push del grupo metilmercapto en (IX).

El espectro RMN fue realizado en  $\text{DMSO-d}_6/\text{acetona-d}_6$  y demuestra un triplete no desdoblado del grupo metilo perteneciente al grupo éster a 1,24 ppm.

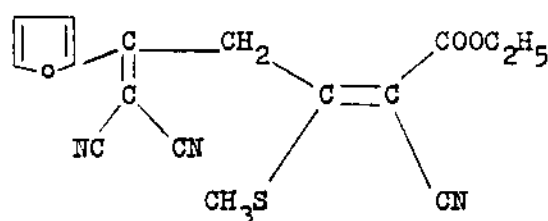
El cuadruplete del grupo éstermetileno, ha sido desdoblado y se encuentra a 4,22 ppm.

A 4,62 y 4,88 ppm se hallan dos singuletos. A partir de las relaciones de las integrales del grupo éstermetilo y de ambos grupos metilenos a 4,62 y 4,88 ppm, se comprueba que existen 2 isómeros (X) y (XI) (34 % cada uno) en una mezcla de equilibrio. Estos isómeros E-Z se encuentran además en equilibrio con las formas tautoméricas XII o/y XIII, ya que se halla a 5,73 ppm una señal de un protón de un átomo de carbono terciario.

La magnitud de la integral muestra que las formas tautoméricas XII y/o XIII existen en una concentración del 34 %. El protón perteneciente a un átomo de carbono  $\text{Sp}^2$  da una señal, que coincide con el cuadruplete del protón furánico C-4 H. Las señales de los dos restantes protones furánicos se encuentran a 7,68 ppm C-3H y 8,22 ppm C-5 H.



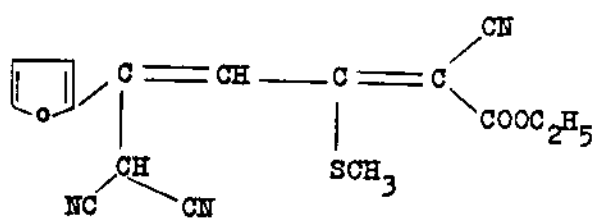
Z



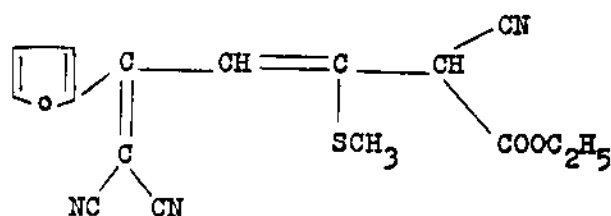
X

E

XI



XII



XIII

Para los isómeros E/Z de las formas tautoméricas XII y XIII, no se obtienen indicaciones en el espectro RMN.

## PARTE EXPERIMENTAL

Los puntos de fusión fueron determinados en una microplatina según Boetius. La toma de los espectros infrarrojos se realizó en un fotómetro espectral UR20 de la Carl-Zeiss de Jena. Los espectros RMN se realizaron en un espectrómetro BS 487 de 80 MHz de la firma Tesla. Los valores  $\delta$  - dados están referidos al estándar interno TMS.

Los espectros de masa se tomaron en un espectrómetro de la firma Finnigan - 15 eV, temperatura de introducción de 200 °C para VI y para IX 220 °C.

- 1) 1.1.5.5. tetraciano -2- [furilo - (2)] -4- metilmercaptopentadieno 1-4 (VI).

Se agita una mezcla de  $10^{-2}$  moles de 2- [2.2- diciano-1-metilovinilo] - furano [11],  $10^{-2}$  moles del 2-ciano-3.3 bis-metilmercapto acrilonitrilo [13] y 2 gramos de carbonato potásico en 10 ml de DMF por espacio de 15 minutos a 15 °C. Después se añaden cerca de 50 ml de agua, rápidamente se agrega ácido clorhídrico semiconcentrado, se lava con agua y se decanta de nuevo. El residuo se recristaliza en metanol. Rendimiento: 56 % de la teoría; punto de fusión 111-118 °C.

### Análisis Elemental

Calculado: C 59,99 % H 2,86 % N 19,99 %

Hallado: C 59,9 % H 3,0 % N 20,25 %

Espectro de masa  $m/e$  (%) = 280 (100,  $M^+$ ), 253 (11); 251(7); 220 (8); 190 (9); 46 (8).

- 2) 2.6.6 triciano -5- [furilo - (2)] - 3 metilmercapto éster etílico del ácido hexadiénico - 2.5 (IX).

$10^{-2}$  moles del 2- [2,2 diciano -1 metilo - vinilo] -furano y  $10^{-2}$  moles de 2- ciano -3,3 bis- metilmercapto - acrilato de etilo [13] son procesados de la misma forma como se procedió en (1).

El producto de la reacción se recristalizó en cloroformo/ éter. Rendimiento: 77 % de la teoría; punto de fusión 121 - 125 °C.

### Análisis Elemental

Calculado: C 58,69 % H 4,01 % N 12,83 %

Hallado: C 58,6 % H 4,3 % N 12,18 %

Espectro de masa:  $m/e$  (%) 327 (1,  $M^+$ ) ; 283 (6) 268 (6) ; 225 (100) ; 229 (6) 227 (7) ; 223 (10); 46 (10).



## CONCLUSIONES

Empleando una vía sintética rápida y con rendimientos satisfactorios fue posible obtener nuevos sistemas diénicos del tipo push-pull de base furánica (VI y IX). Estos dienos 1,4 se encuentran en equilibrio tautomérico con los dienos 1,3 en solventes polares.

Para la identificación de las estructuras obtenidas fueron empleados los métodos espectroscópicos IR, RMN y masas; así como se utilizaron los datos del análisis elemental.

## BIBLIOGRAFIA

1. GOMPPER, R., G. SEYBOLD,: Angew. Chem. **80**, 804, 1968.
2. GOMPPER, R.: Tetrahedron, London, **32**, 629, 1976.
3. SANDSTRÖM, J., I. WENNERBECK: Acta Chem. Scand. **24**, 1191, 1970.
4. NEUENSCHWANDER, M., E. WIEDNER, A. NIEDERHÄUSER : Chimia **25**, 334, 1971.
5. NIEDERHÄUSER, A., M. NEUENSCHWANDER: Helv. Chim. Acta **56**, 1331, 1973.
6. BORMANN, D.: In Houben - Weyl, Methoden d. Org. Chemie Bd. VI/3, 185, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, 1965.
7. POJANE, K.: Dissertation B, Universität Rostock, 1974.
8. GOMPPER, R., W. TÖPFL: Chem. Ber. **95**, 2881, 1962.
9. PESEKE, K.: Z. Chem. **16**, 16, 1976.
10. GOMPPER, R., W. TÖPFL: Chem. Ber. **95**, 2871, 1962.
11. PESEKE, K., J. QUINCOCES: Revista Centro (en preparación).
12. \_\_\_\_\_: Revista Cubana de Química (en preparación).
13. SÖDERBÄCK, B.: Acta Chem. Scand. **17**, 362, 1963.

(Viene de la página 13)

Entre 1851-1856 sobresalen sus trabajos en Química Inorgánica y en Medicina Fisiológica; es el primer científico cubano que investiga la Diabetes Mellitus. Durante esta etapa desarrolle su tesis de grado y obtiene el título de Doctor en Ciencias.

La versatilidad de su obra incluye trabajos tales como:

- Piscicultura (cría artificial de peces).
- Embalsamamiento practicado por indios americanos.
- Informe sobre el guano de los cayos de los Jardinillos.

Dentro de las innumerables funciones que desarrolla de forma continua y abnegada se pueden citar las siguientes:

(Continúa en la página 41)

# SINTESIS CON DERIVADOS FURANICOS CON PROPIEDADES CH- ACIDAS. SINTESIS DE UN 2-FENILFURANO SUSTITUIDO MEDIANTE UNA VIA POCO HABITUAL. (IV)

K. Peseke, J. Quincoces S.

Universidad de Rostock, RDA. Universidad Central de Las Villas

## INTRODUCCION

En el trabajo que antecede se puso de manifiesto que los compuestos queten - S.S- acetale, pierden fácilmente un grupo alquilmercapto en las reacciones con reactivos nucleofílicos. Para que esto pueda ser posible, se debe cumplir la condición de que el nuevo sustituyente posea un efecto mesomérico e inductivo positivo superior al grupo sustituido.

Por otra parte, es posible la introducción de este nuevo tipo de sustituyente si el mismo se encuentra unido de forma irreversible al átomo de carbono positivo del queten S.S acetal.

De esta forma pudimos obtener el 2,6,6 triciano -5- [furil (2)]-3 metil mercapto éster etílico del ácido hexadiénico 2,5 (I) /1/.

Por regla general, los intercambios del grupo alquilmercapto (que no fue sustituido del nuevo sistema push-pull formado a partir de los queten S.S acetales) son muy difíciles, ya que el nuevo grupo donador de electrones

posee un efecto push mucho mayor y es por ello que la positivación del átomo de carbono es mucho menor.

En este sentido debía tener el éster (I) otro tipo de comportamiento debido a que el grupo metileno, que se encuentra ligado a ese átomo de carbono, disminuye la deslocalización de la carga positiva parcial.

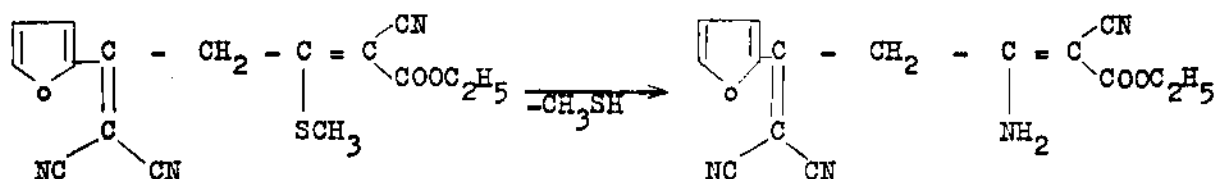
Ciertamente debe tenerse en cuenta que, como consecuencia del equilibrio existente entre el éster del ácido hexadiénico 2,5 (I) y las correspondientes formas tautoméricas sustituidas (1,3 dienos), ver (IV) y (V) -que debiera mostrar una deslocalización alta de la carga positiva parcial en el átomo de carbono 3- pudiera dificultarse la reacción con agentes nucleofílicos.

## DESARROLLO

A continuación serán comprobadas estas suposiciones sobre la base de la reacción de (I) con amoníaco y aminas alifáticas.

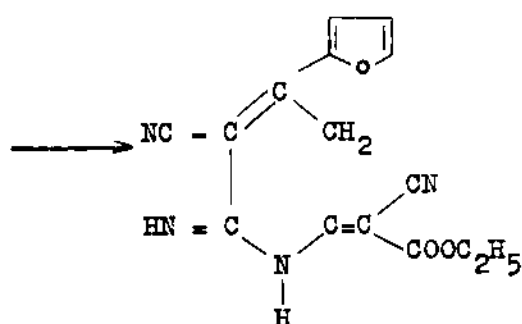
La reacción de (I) con aminas

se llevó a cabo en etanol a temperatura de ebullición de este último. Tanto en la reacción de (I) con amoníaco, como con una solución de etanol amoniacal se desarrolló un olor débil a mercaptano. Después de transcurridos unos minutos se formó un precipitado, el cual se filtró y se recrystalizó en DMF/etanol. El nuevo producto formado contiene azufre. Es por ello que de antemano se excluye la sustitución del grupo metilmercapto en (I) y la posterior ciclización del amino éster del ácido hexadiénico 2,5 sustituido para formar el derivado piridínico (III).



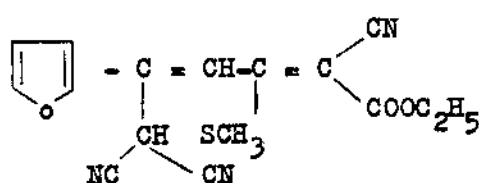
(I)

(II)

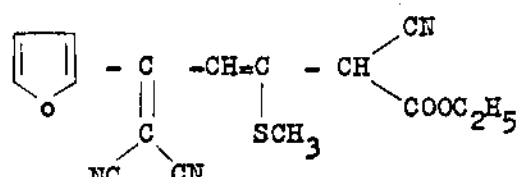


(III)

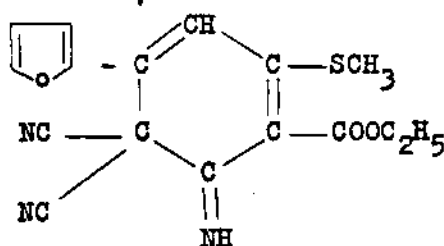
Si se parte de la base de que las formas tautoméricas del 1,3 dieno (IV) y (V) debieran existir predominantemente en etanol y en presencia de amoníaco, entonces pudiera ser posible la ciclización catalítica por medio de bases para formar los derivados del ciclohexadieno (VI) y (VII).



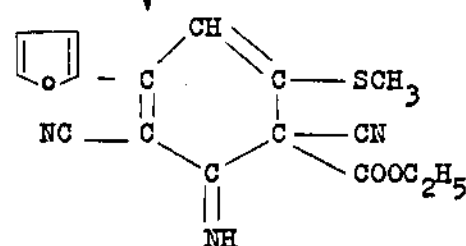
(IV)



(V)



(VI)

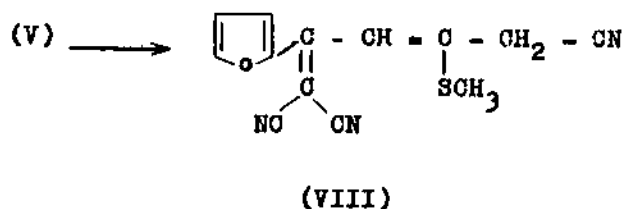


(VII)

Debido a que los datos del análisis elemental (calculado C 58,69 ; H 4,01 ; N 12,83. Encontrado C 60,99 ; H 3,75 ; N 16,26), no coinciden con las estructuras antes propuestas, se decidió efectuar un espectro de masa al compuesto objeto de investigación.

El ion molecular encontrado fue sorprendentemente igual a 255, es decir, 72 unidades de masa más pequeño que el ion molecular de 337 correspondiente a las estructuras (VI) y (VII).

Esto demuestra que en la reacción tuvo que haber ocurrido un desprendimiento del resto etoxycarbonilo. Sería también posible concebir que se llevara a cabo una descarboxilación de (V) a (VIII) por medio de la acción de una base sobre el primero.

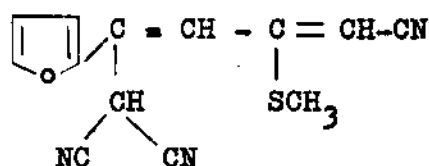


Pero los datos del espectro IR (Nujol) echan por tierra la suposición de la estructura (VIII). En el rango NH, se encuentran las bandas NH a 3 475, 3 380 y 3 240  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas pueden corresponder a una asociación intra o intermolecular del grupo  $\text{NH}_2$ .

A 2,210  $\text{cm}^{-1}$  aparece una banda del grupo nitrilo no desdoblada.

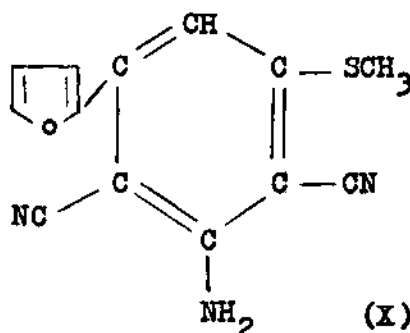
En el espectro RMN ( $\text{DMSO-d}_6$ /acetona  $\text{d}_6$ ) no se halla ninguna señal de protones metilénicos.

Además faltan las señales de protones que se encuentran unidas a un átomo de carbono terciario. Con ello se descarta también la existencia de la forma tautomérica del compuesto (VIII), es decir, la forma IX:



IX

Sin embargo, los datos de los espectros RMN e IR coinciden plenamente con el compuesto (X)



Este 2-fenil furano sustituido pudiera haberse formado a partir de VIII por medio de una ciclización catalítica de bases que provocaron la adición del grupo metileno a uno de los grupos nitrilos.

En el espectro RMN aparece una señal del grupo metil mercapto a 2,63 ppm. A 2,21 ppm se encuentra la señal del grupo  $\text{NH}_2$ . Este hallazgo coincide con la magnitud de la integral de esa señal (corresponde a más de un protón).

Los protones furánicos se hallan a 6,66 ppm (C-4H); 7,33 ppm (C-3H) y 7,81 ppm (C-5H). El protón del anillo bencénico posee una señal a 6,93 ppm.

La sustancia X se forma también a partir de (I) con aminas alifáticas.

Las investigaciones para las síntesis de estos nuevos derivados del 2-fenil furano deben proseguir.

## PARTE EXPERIMENTAL

El punto de fusión se determinó en una microplatina según Boettius. La toma del espectro IR se llevó a cabo en un fotómetro espectral UR 20 de la Carl-Zeiss de Jena.

El espectro RMN se realizó en un espectrómetro BS 487 C de 80 MHz de la Tesla. Los valores dados están referidos al estándar interno TMS.

El espectrómetro de masa utilizado fue un LKB 9000 (70 eV, temperatura de introducción 30 °C, fuente iónica 220 °C).

2 - [3'-amino - 2'-4'-diciano - 5-metilmercapto] - fenil furano (X).

a) 0.005 moles de 2,2,6-triciano-5-[furyl - (2)]-3-metilmercapto - éster etílico del ácido hexadiénico 2,5 (I), se calientan a reflujo 10 minutos en 25 ml de una solución saturada de amoníaco en etanol. Después del enfriamiento a 20 °C,

se filtra y se lava con etanol. Se recristaliza el residuo en ácido acético.

Rendimiento: 55 % de la teoría; punto de fusión: 248 - 250 °C.

b) 0.005 moles de (I) y 0.01 moles de furfurilamina se calientan durante 15 minutos en 25 ml de etanol. Se procesa el producto, tal y como se describió anteriormente.

Rendimiento: 86 % de la teoría.

Punto de fusión: 248 - 250 °C.

### Análisis Elemental

Calculado: C 61,66; H 3,55 ;  
N 16,46

Hallado: C 60,90; H 3,75 ;  
N 16,26

Espectro de masa (m/e %) =  
255 (100, M<sup>+</sup>).

254 (8), 226 (27), 222 (59),  
196 (27), 167 (12), 114 (17).

## CONCLUSIONES

Mediante este procedimiento sintético poco habitual se ha logrado obtener en un solo paso de reacción un nuevo derivado furánico con un resto aromático de base bencénica altamente sustituido, con el cual se alcanzan rendimientos satisfactorios en un período de tiempo de 10-15 minutos.

## BIBLIOGRAFIA

PESEKE, K., J. QUINCOCES: "Reacciones del 2-[2,2-diciano - 1-metilo-vinilo] furano con queten SS acetale". Suplemento de la Revista Cubana de Química.



# OBTENCION DE TIOFENOS EN BASE A SISTEMAS PUSH-PULL

K. Peseke, R. Rodríguez, Y. Rodríguez

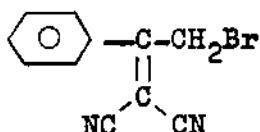
Universidad de "Wilhelm Pieck", RDA.  
Universidad Central de Las Villas

## INTRODUCCION

En el trabajo se estudia las posibilidades de obtención de estructuras heterocíclicas altamente sustituidas a partir de los sistemas push-pull del tipo siguiente: ésteres etílicos del ácido 2-ciano-3-arilamino-3-mercapto-acrílico, o sea, amino-mercapto-acrilatos, los cuales han sido reportados por Peseke y col. /1,2/. Estos sistemas presentan posibilidades de deslocalización de la densidad eléctrica de la estructura hacia los grupos aceptores a través del solapamiento de los orbitales  $p$  de los carbonos, y por tanto, incrementan la estabilidad del ion mercapto, o lo que es igual, la acidez del enlace S-H en medios alcalinos, por lo que se benefician las reacciones de S-alquilación sobre el mismo. Nuestra idea era aprovechar esta reactividad para introducir, mediante alquilación, restos de estructuras convenientemente escogidas que pudieran posteriormente, de forma fácil, lograr ciclizaciones intramoleculares mediante ataques nucleofílicos a algunos de los centros de baja densidad eléctrica existentes en el producto intermedio /3/.

## DESARROLLO

En el trabajo la sustancia empleada como agente de alquilación fue el 2-bromo-1-fenil-etilidenmalononitrilo,



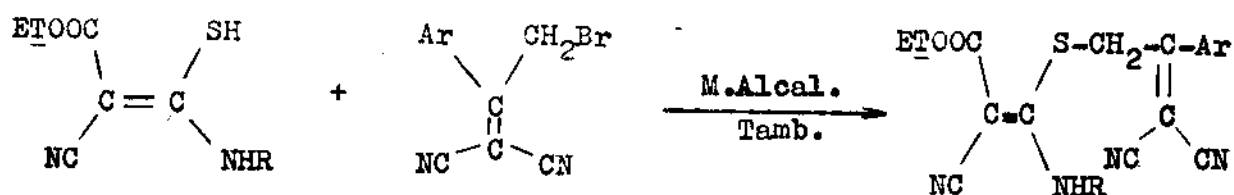
obtenido de la reacción de condensación entre el bromuro de fenacilo y el malononitrilo.

Por tanto, el esquema general de reacción planificado fue el siguiente:

Presentado el 9-7-85

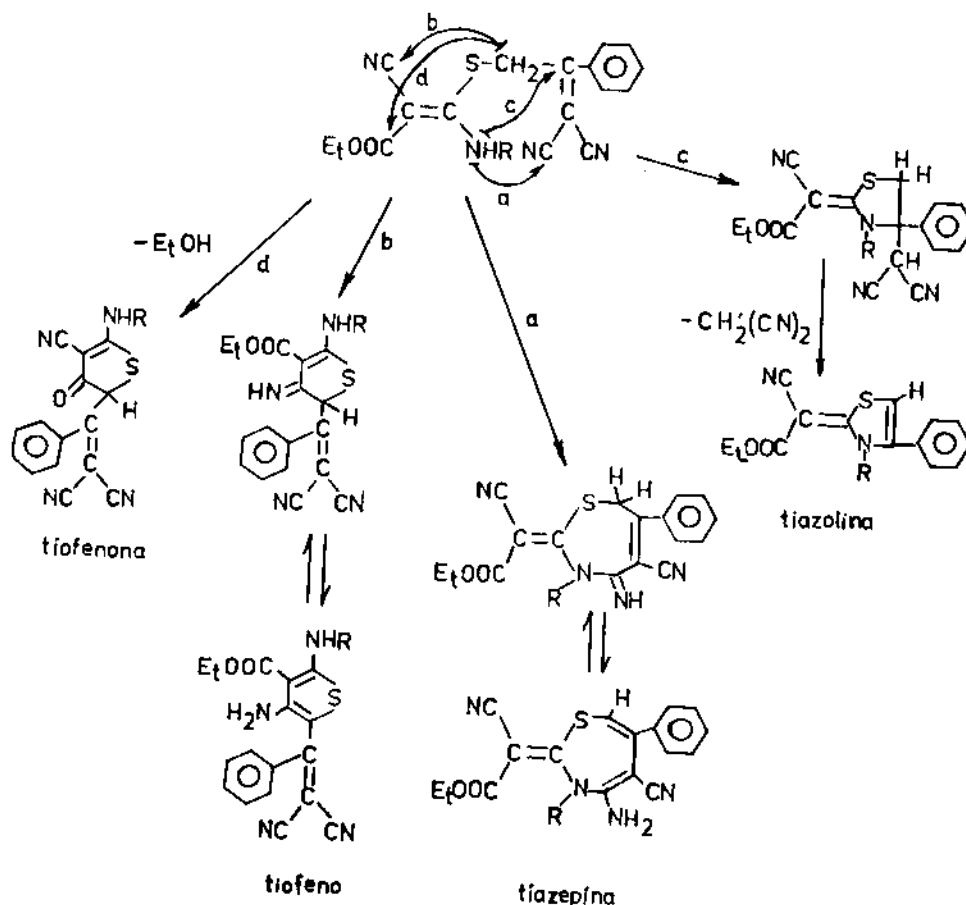
© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. 1, No. 4, 1985



donde R es:  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$  y  $-\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$  empleando medio alcalino.

La estructura intermedia lograda puede conducir a las siguientes estructuras por ciclizaciones intramoleculares.



De estas posibles ciclizaciones se consideró como más probable la vía a y b, ya que la vía d implicaría una sustitución nucleofílica acíclica y no estaría favorecida por separar una base más fuerte; y en el caso c conocemos, por experiencias en otras reacciones, que este comportamiento no se produce en medios alcalinos fuertes, sino en alcohol o mezclas tales como HAc y TEA /4/.

Se trabajó la reacción en presencia de NaOH 1,0,0,5 y 0,25 M, así como en  $\text{EtO}^-\text{Na}^+$  y en  $\text{DMF}/\text{K}_2\text{CO}_3$  como medios alcalinos, y además se probaron los resultados de la síntesis a temperatura ambiente y con calentamiento.

Los mejores resultados se obtuvieron en etóxido de sodio a temperatura ambiente, produciéndose de forma fácil sólidos cristalinos.

El análisis de los datos de la caracterización llevó a la conclusión de que los productos obtenidos en esas condiciones de reacción son tiofenos, o sea, que la ciclización se condujo según la vía b.

A continuación analizamos los datos de caracterización de uno de los compuestos obtenidos; el comportamiento del resto fue similar.

El producto de la reacción entre el éster etílico del ácido-2-ciano-3-(p-toluil)-amino-3-mercapto acrílico y el 2-bromo-1-feniletiliden-malononitrilo en las condiciones mencionadas es un sólido naranja de temperatura de fusión de 172 °C. El análisis elemental cuantitativo de nitrógeno dio 13,08 % y el calculado para esa estructura de tipo tiofénico es de 13,38 %. En su espectro infrarrojo, obtenido en pastillas de KBr, se observa una banda entre 3 510 y 3 390  $\text{cm}^{-1}$  con el desdoblamiento típico de aminas primarias, una banda intensa en 2 210  $\text{cm}^{-1}$ , típica del grupo CN y una absorción intensa en 1 680  $\text{cm}^{-1}$  que puede deberse al grupo carbonilo del éster; entre otras bandas, éstas son significativas y sólo tienen justificación en las estructuras tiofénicas y tiazepínicas.

En el espectro RMN de esta sustancia se encuentran las siguientes señales: un triplete en 1,27 ppm y un cuádruplete en 4,27 ppm cuyas intensidades respectivas se corresponden con 3 y 2 protones, lo cual hace evidente que se trata

del grupo etoxilo; hay un singuleto, cuya integral se corresponde a 3 H; en 2,27 ppm y que se asigna al grupo metilo del anillo fenílico; hay 2 señales típicas de protones aminos en 5,67 ppm y 10,2 ppm cuyas intensidades se corresponden a 2 y 1 protón respectivamente y, por último, están dos señales en 7,37 y 7,07 ppm que se ha asignado a protones aromáticos por la posición, forma e intensidad de las mismas. El análisis de todas estas señales protónicas son sólo asignables a la estructura tiofénica.

Por último, el espectro de masa muestra el pico que representa el ion molecular en 428 que se corresponde con la masa molecular de la estructura tiofénica; hay además fragmentos cuyas diferencias de masa demuestran la separación de fenilo, metil fenilo y amino-metilfenilo, así como también el pico de mayor intensidad tiene una diferencia de masa con el molecular de 45 que se corresponde con el fragmento  $\text{OC}_2\text{H}_5$ .

Todos los productos fueron obtenidos siguiendo la técnica de disolver 0,01 mol del derivado 3-aril-amino-2-ciano-3-mercapto acrilato de etilo en 20 ml de etanolato de sodio (2,3 g de sodio en 20 ml de etanol absoluto) y adicionar lentamente 0,01 mol del compuesto halogenado. Después de mezclados se dejan en reposo 10 ó 15 mn. El sólido que precipita se separa y purifica por recristalización en ác. acético o etanol.

-Ester etílico del ácido 4-amino-5-(2,2-diciano-1-fenil-vinil)-2-(p-metilanilino)-tiofen-3-carbónico.

Rendimiento: 2,31 g (90 %) tf 172 °C, sólido naranja oscuro de ácido acético.

$C_{24}H_{20}O_2N_4S$  (428,5)

Calculado: N 13,38

Hallado: N 13,08

IR(KBr) NH 3 510 y 3 390, CN 2210, CO 1 680  $cm^{-1}$

RMN ( $DCCl_3$ , HMDS)  $CH_3(T)$  1,27,  $OCH_2(C)$  4,27,  $CH_3(S)$  2,27

ppm NH(ancha) 5,67, H del anillo aromático p-metil sustituido (S) 7,07 y H aromático del anillo sin sustituir (S) 7,37, NH (ancha) 10,2

Masa m/e 428 ( $M^+$ ), 77 ( $C_6H_5$ ), 91 ( $C_6H_4CH_3$ ) y 106 ( $NHC_6H_4CH_3$ )

-Ester etílico del ácido 4-amino-2-anilinio-5-(2,2-diciano-1-fenil-vinil)-tiofen-3-carbónico.

Rend. 3,64 g (88 %), tf 220-4 °C sólido amarillo-naranja claro de ácido acético.

$C_{23}H_{18}O_2N_4S$  (414,4)

Calculado: N 13,52

Hallado: N 13,25

- Ester etílico del ácido 4-amino-5-(2,2-diciano-1-fenil-vinil)-2-(p-metoxianilinio)-tiofen-3-carbónico.

Rendimiento: 3,81 g (86 %) tf 260 °C, sólido naranja con brillo de etanol.

$C_{24}H_{20}O_3N_4S$  (444,5)

Calculado: N 12,60

Hallado: N 11,30

-Ester etílico del ácido 4-amino-2-(p-cloroanilinio)-5-(2,2-diciano-1-fenil-vinil)-tiofen-3-carbónico.

Rendimiento: 4,23 g (95 %) tf 192-3 °C, sólido amarillo naranja de etanol.

$C_{23}H_{15}O_2N_4S$  (446,9)

Calculado: N 12,53

Hallado: 12,35

-Ester etílico del ácido 4-amino-5-(2,2-diciano-1-fenil-vinil)-2-(furfurilamino)-tiofen-3-carbónico.

Rendimiento: 3,59 g (86 %) tf 230 °C, sólido amarillo claro de ácido acético.

$C_{22}H_{18}O_3N_4S$  (418,4)

Calculado: N 13,39

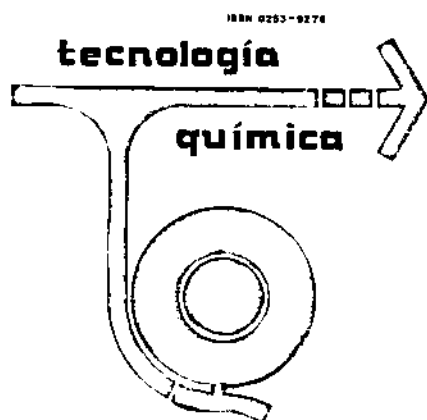
Hallado: N 13,09.

Las temperaturas de fusión fueron determinadas en una microplatinina tipo Boetius. Los espectros IR se obtuvieron en un espectrofotómetro UR-20 de la Carl-Zeiss, Jena, en pastillas de KBr. Los espectros RMN se obtuvieron en un equipo BS 487 C de la Tesla de 80 MHz y se usó como referencia el  $DCCl_3$  y el HMDS. Los espectros de masa se obtuvieron en un equipo LKB-9000, la energía de ionización fue de 70 eV y la temperatura de

introducción de la muestra fue de 290 °C.

## CONCLUSIONES

1. El producto de la S-alkilación se forma pero no es posible aislarlo, pues la ciclización intramolecular se produce rápidamente en otros sistemas.
2. La fortaleza del medio alcalino empleado y la presencia o no de agua en el sistema, determinan la vía de reacción para la obtención de los diferentes productos.
3. Cuando el medio empleado es etóxido de sodio, y en ausencia de agua, se logra obtener anillos tiofénicos de forma fácil y rápida según el esquema de síntesis b.
4. El calentamiento conduce a un aumento de la reactividad y por ello a la formación de mezclas de productos, de las cuales es difícil aislar un producto puro.



Año VI, No. 2, 1985

MINISTERIO DE EDUCACIÓN SUPERIOR  
Instituto Superior Politécnico de Santiago de Cuba



5. La sustitución del grupo carbonilo por el resto malononitrilo en la molécula de bromuro de fenacilo, incrementa la reactividad del carbono metilénico y se logra que el mismo provoque ataques nucleofílicos.

## BIBLIOGRAFIA

1. PESEKE, K.: Disertación, Universidad de Rostock. RDA, 1974.
2. RODRIGUEZ, R.: Disertación, Universidad Central. Cuba, 1981.
3. PESEKE, K.: J. Prkt. Chem., **318**, 939, 1976.
4. PESEKE, K., R. RODRIGUEZ, R. RAMIREZ: Trabajo de Diploma. Cuba, 1978.



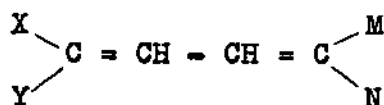
# REACCIONES DE HIDRACIDAS CON BUTADIENOS PUSH-PULL

K. Peseke, R. Rodríguez, R. Ramírez

Universidad "Wilhelm Pieck" , RDA  
Universidad Central de Las Villas

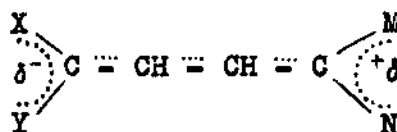
## INTRODUCCION

En el marco del estudio de ataques nucleofílicos sobre los sistemas push-pull aislados, con el objetivo de obtener estructuras heterocíclicas, sería interesante realizar estas reacciones sobre un sistema push-pull en un butadieno conjugado del tipo reportado por K. Peseke /1/, en lugar de un alqueno; o sea, un sistema que en forma general se puede representar de la siguiente forma:



donde X e Y son aceptadores, y M y N dadores de electrones. Esto traería como consecuencia un efecto de deslocalización de los electrones por solapamientos de los orbitales p de los carbonos del butadieno con los orbitales atómicos de los grupos sustituyentes, generándose zonas de baja

densidad eléctrica en un mayor número de carbonos y, por lo tanto, la creación de un mayor número de centros reactivos al ataque nucleofílico. Lo planteado se puede formalmente representar de la siguiente manera:



Por lo tanto, las posibilidades del ataque nucleofílico se incrementan en dependencia del agente empleado.

Sistemas de este tipo, que se conocen en la literatura con el nombre de vinil halogenuros de estructura diénica -tales como los derivados 3-β-cloro-vinil- acrilonitrilos aril sustituidos- han sido preparados como productos de la condensación entre algunos derivados del ácido cianacético y las β-cloro-acroleínas aril sustituidas /2/.

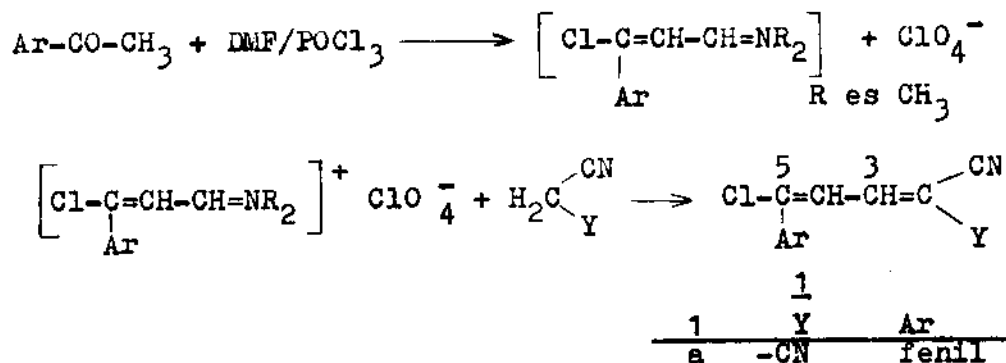
Presentado el 9-7-85

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. I, No. 4, 1985



También estos productos han sido obtenidos por Jauer /3/ en la reacción entre derivados del cianacético y sales, generalmente percloratos de  $\beta$ -clorovinilmetinimonio aril sustituidos. Dichas sales han sido aisladas de la reacción entre el aril-metil-cetonas y cloruros de formamida según el esquema de reacción siguiente:



#### Esquema I

J. Liebscher y H. Hartmann /4/ han logrado aislar un elevado número de estos sistemas butadienos push-pull siguiendo el procedimiento de síntesis mostrado en el esquema I y han efectuado con ellos reacciones que se basan fundamentalmente en ataques nucleofílicos. Estos autores reportan también un estudio teórico de los compuestos del tipo 1 basado en el método de HMO, en el cual se predicen los centros reactivos de dichos compuestos con mayores posibilidades de ataque en dependencia del nucleófilo que se utilice, resultando los carbonos 3 y 5 los de menor densidad eléctrica calculada. Esta predicción fue comprobada por estos autores en la experiencia práctica.

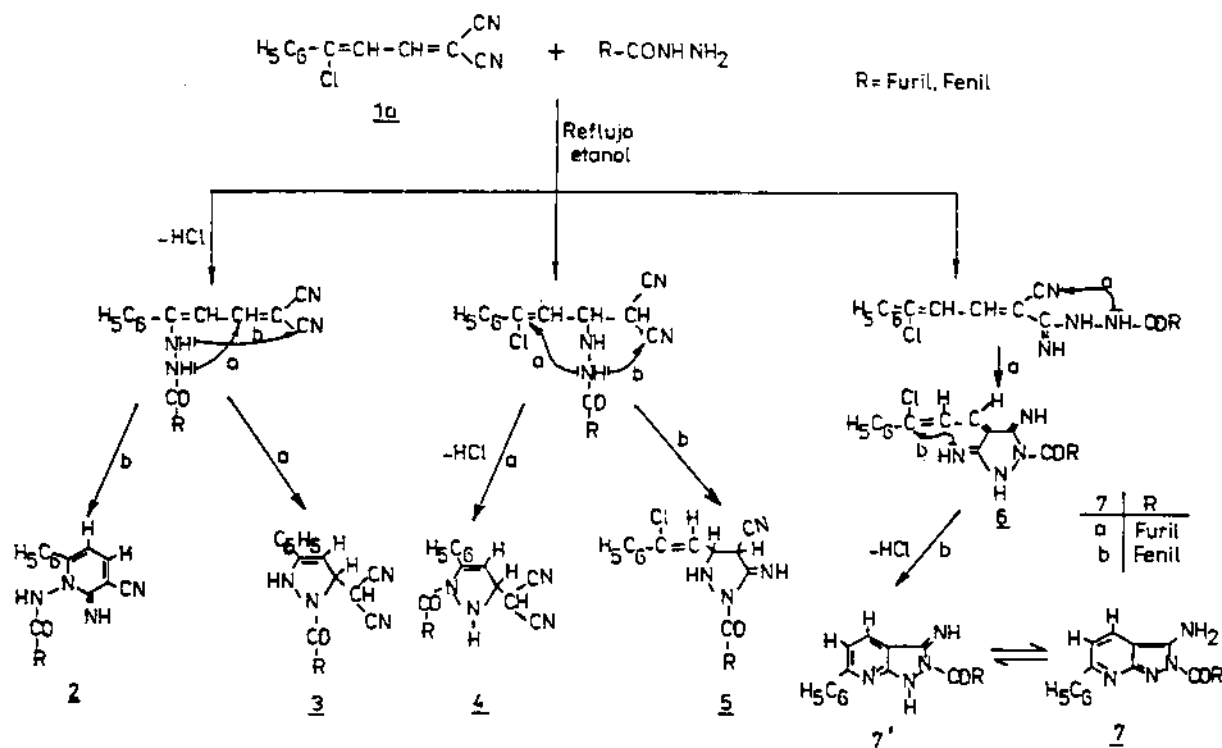
Teniendo en cuenta estas ideas el trabajo en este campo se centró en el ataque nucleofílico con hidrácidas sobre el derivado

logrado por la reacción entre el malononitrilo y el perclorato de 1-fenil-1-cloro-propen-1-iliden-3-dimetilimonio en presencia de trietilamina, siendo preparada la sal de la forma descrita.

#### DESARROLLO

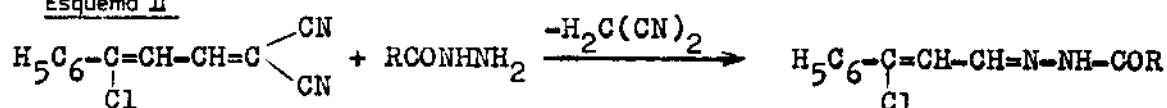
Se realizó la reacción entre el 4-cloro-4-fenil-buta-1,3-dien-1, 1-dicarbonitrilo (1a) y la fu-roil y benzoil hidrácidas, empleando para ello el etanol como solvente y reflujo por espacio de 5-10 minutos en un exceso de hidrácida. Por estar presentes en la estructura del butadieno varios centros reactivos, se ha analizado que la reacción de ataque nucleofílico puede ocurrir de diferentes formas con la obtención de compuestos acíclicos y cíclicos, teniendo en cuenta que las hidrácidas son binucleófilas. (Ver esquema II).

Esquema II



Analizamos también, teniendo en cuenta los resultados en el ataque nucleofílico a estos sistemas con hidracinas /5/, que ocurriera el ataque por el carbono 3 con la consiguiente separación de un mol de malononitrilo y se obtuvieran los compuestos siguientes:

Esquema II



La reacción, tanto con la furoil como con la benzoil hidrácida, transcurre de forma rápida y fácil; se obtuvieron sólidos cristalinos de fácil purificación por recristalización en alcohol y cuyos cromatogramas TLC muestran una marcha diferente de los productos de partida.

El análisis elemental y espectroscópico demuestra que los compuestos obtenidos en ambas reacciones son anillos pirazolo [3,4-b] piridínicos, o sea del

tipo 7 y por lo tanto el ataque nucleofílico inicial se produjo por el carbono ciano con posteriores ciclizaciones intramoleculares.

En el espectro IR (KBr) de ambos compuestos se pudo observar la ausencia total de banda ciano, lo que hace desechar las estructuras 2,3,4,5 y 8.

Los espectros de masa presentan el ion molecular coincidente con el valor calculado para la estructura 7; así como también

es posible encontrar fragmentos iónicos correspondientes a grupos benzoil o furoil, fenil o furil y amino. En ambos espectros de masa se puede observar la ausencia de cloro. Este último aspecto fue también corroborado en el análisis elemental cualitativo.

En los espectros RMN, obtenidos en cloroformo deuterado, se puede observar cómo en solución existen las dos formas tautoméricas **7** y **7'**; estando los H furánicos o arílicos junto con los piridínicos en un multiplete entre 7,2 y 8,01 ppm. Las señales de los H amínicos (**7'**) están presentes en ambos espectros como dos señales cuyas curvas integrales se corresponden a 2 protones.

Los puntos de fusión determinados en una microplatina tipo BOETIUS. Los espectros IR y RMN se obtuvieron respectivamente en un espectrofotómetro IR del tipo UR-20 de la Carl-Zeiss en pastilla de KBr y en un espectrofotómetro BS 487 C de la Tesla de 80 MHz usando el TMS como referencia y el cloroformo deuterado como solvente. Los espectros de masa se obtuvieron en un equipo LKB-9000, la energía de ionización fue de 70 eV y la temperatura de introducción de la muestra de 290 °C.

0,01 mol de **1a** y 0,015 moles de furoil o benzoil hidrácida se mezclan en 20 ml de alcohol. Se refluja durante 10 minutos. Al enfriar precipita un sólido, se filtra y recristaliza en alcohol.

3-amino-6-fenil-2H-pirazolo  
[3,4-b]piridinil-furilcetona.  
(**7a**) Rend. 2,43g (80 %), *tf* 185-7 °C, cristales de etanol blanco-amarillentos con cierto brillo.

$C_{17}H_{12}O_2N_4$  (304,3)  
IR(KBr) NH 3 400, CO 1 640  $cm^{-1}$   
RMN ( $CDCl_3$ ) H furánicos;  $H_4(M)$  ppm 6,68 y los demás junto con H arílicos y piridínicos en un grupo de señales entre 7,30 y 8,00.

Masa m/e 304 ( $M^+$ ), 95 (furoilo), 77 (fenilo) y hay un fragmento cuya diferencia de masa con el ion molecular es de 16, o sea, grupo amino.

3-amino-6-fenil-2H-pirazolo  
[3,4-b]piridinil-fenil-cetona  
(**7b**) Rend. 2,83 g (90 %) *tf* 154-6 °C, cristales de etanol blancos con cierto brillo.

$C_{19}H_{14}ON_4$  (314,3) cal. C 72,59  
H 4,48 N 17,82; hall. C 71,70  
H 4,70 N 16,95

IR (KBr) NH 3 400, CO 1 620  $cm^{-1}$   
RMN ( $CDCl_3$ ) H arílicos junto a H piridínicos en un grupo de señales entre 7,2 y 8,01 ppm.

Masa m/e 314 ( $M^+$ ), 105 (benzoilo), 77 (fenilo) y hay un fragmento cuya diferencia de masa con el ion molecular es de 16, o sea amino.

## CONCLUSIONES

Por los resultados obtenidos se puede establecer que los sis-

temas butadienos push-pull del tipo empleado por los autores 1, entre las posibles vías de reacción analizadas, recibe el ataque nucleofílico de las aril hidrácidas por uno de los grupos ciano del resto malononitrilo al cual está condensado; obteniéndose un compuesto intermedio, no aislable, que presenta a su vez varias posibilidades de ciclización intramolecular, las cuales se producen rápidamente hasta la obtención de anillos del pirazolo [3,4-b] piridina de forma fácil y rápida con rendimientos apreciables.

## BIBLIOGRAFIA

1. PESEKE, K.: Z. Chem. **17**, Heft 8, 288-9, 1977.
2. RUFF, F.: Dissertation. T.H. Karlsruhe, 1969.
3. JAUER, E.A: Dissertation. T.H. Dresden, 1966.
4. LIEBSCHER, J., H. HARTMANN.: J. Prakt. Chem. **318**, 705-715, 1976.
5. RODRIGUEZ, R., R. RAMIREZ, K. PESEKE: En Memoria Científica de la Conferencia de Química U.O., tomo II, 1982.

(Viene de la página 27)

- Redactor científico del Diario de la Marina.
- Catedrático de Química de la Universidad de La Habana y de la Universidad Central de Madrid.
- Miembro correspondiente de la Academia de Ciencias de España.
- Director de Anales y Memorias.
- Miembro de la Real Sociedad Económica de Amigos del País.

El 4 de diciembre de 1858 inicia sus estudios de la caña de azúcar y en 1862 publica "Ensayos sobre el cultivo de la caña de azúcar", su obra más importante y trascendente, la cual tuvo gran acogida en el mundo entero y fue traducida a varios idiomas.

Continúa sus investigaciones sobre este cultivo y obtiene una patente por el descubrimiento de un proceso sencillo y económico para fabricar azúcar.

Desarrolle un intenso trabajo en esta dirección y su fama recorre todo el mundo, reside en muchos países de Europa ocupando lugares de gran relevancia dentro del ámbito científico.

Investiga las condiciones agronómicas y azucareras de las nuevas variedades de caña introducidas en Cuba, además del café, cacao, algodón, tabaco y otras plantas de cultivo, no en balde se considera a Alvaro Reynoso como el Padre de la agricultura científica cubana.

(Continúa en la página 57)

# CONSIDERACIONES SOBRE LA COMPOSICION QUIMICA ELEMENTAL DE LAS FRACCIONES GRANULOMETRICAS Y MAGNETICAS DE PULPAS LATERITICAS CRUDAS DEL YACIMIENTO MOA

R. Quintana P.

Universidad Central de Las Villas

## INTRODUCCION

Desde hace más de dos décadas se han realizado ingentes esfuerzos investigativos encaminados a elevar el conocimiento sobre las más disímiles particularidades tanto del mineral laterítico como de la pulpa cruda del yacimiento Moa /1, 2, 3, 4/. Sin embargo, no se encuentran reportados estudios químicos detallados sobre la amplia gama de fracciones granulométricas y magnéticas hasta el tamaño de grano de  $<1\ \mu\text{m}$ . Los aportes más importantes en esta esfera son considerados los realizados por Sobol (1968) y Sinnecker (1968) y los que están expuestos en el trabajo de Hernández Estrada /4, 5, 6, 7/.

Es conocido que el criterio del análisis químico de los elementos más importantes desde el punto de vista del proceso tecnológico tales como Ni, Co, Mg, Mn y Fe es un índice de alto valor investigativo a considerar en el criterio evaluativo de la pulpa laterítica cruda.

Presentado el 9-7-85

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. 1, No. 4, 1985

## PARTE EXPERIMENTAL

Se seleccionaron 12 muestras de pulpa laterítica cruda, las cuales representan dos grupos con categoría de clasificación tecnológica diferente según el contenido de sólido presente en las mismas: pulpa óptima y pulpa de rechazo. De esta cantidad de muestras, 7 de ellas representan un contenido de sólido (47-49 %) y las 5 restantes fueron rechazadas por la fábrica debido a su bajo contenido ( $<45\%$ ).

Cada muestra de pulpa laterítica cruda se sometió a un proceso de homogeneización y posteriormente de cuarteo, mezclándose entre sí los cuartos de las muestras pertenecientes a una misma categoría. De esta manera, se obtuvo dos muestras representativas típicas de cada tipo de pulpa. Estas dos muestras fueron sometidas a un análisis granulométrico por tamización (fracciones  $>37\ \mu\text{m}$ ) y por levigación (fracciones de  $<37$  hasta  $<1\ \mu\text{m}$ ). Todas las fracciones granulométricas obtenidas se sometieron a una separa-

ción magnética en medio acuoso según el método desarrollado por Sobol en 1968 /5/. Y a cada una de las fracciones granulométricas, no magnéticas y magnéticas, se le realizó el análisis químico de 5 elementos: Ni, Co, Mg, Mn y Fe, según las normas establecidas en el laboratorio central de la empresa "Comandante Pedro Soto Alba".

## RESULTADOS Y DISCUSION

De los resultados de los análisis químicos de las muestras de pulpas típicas, así como de sus fracciones no magnéticas y magnéticas, se observa que la muestra representativa de la pulpa óptima y sus fracciones presentan un contenido elemental destacadamente diferente a la pulpa de rechazo y sus fracciones.

Para extraer mayor información a los resultados del análisis químico, se determinó la contribución y distribución en por ciento de cada elemento en las fracciones no magnéticas /1/ y magnéticas /2/. En la tabla 2 se exponen los resultados destacándose en primer lugar, que la relación entre los contenidos máxicos de las fracciones no magnéticas /1/ y magnéticas /2/ prevalece constante (8:1). En contraposición a la constancia de la relación de estas masas, se observa que la relación entre contribuciones elementales de Co, Mg y Mn de las fracciones no magnéticas /1/ y magnéticas /2/ es variable. La pulpa óptima presenta las siguientes re-

laciones de contribución elemental por fracción no magnética /1/ y magnética /2/:

$$\begin{aligned} \text{Co} [1/2] : \text{Mg} [1/2] : \text{Mn} [1/2] \\ = 2,48 : 3,92 : 4,44 \text{ y para la pulpa de rechazo es de:} \\ \text{Co} [1/2] : \text{Mg} [1/2] : \text{Mn} [1/2] \\ = 10,08 : 12,29 : 6,75 \end{aligned}$$

Es evidente que existe un enriquecimiento notable de estos elementos en la fracción no magnética de la pulpa de rechazo.

La contribución relativa elemental  $\langle \text{Me} \rangle$  es definida por la relación entre las relaciones de contribución elemental de las fracciones no magnética /1/ y magnética /2/ de cada pulpa y viene expresada matemáticamente en este trabajo de la siguiente forma:

$$\langle \text{Me} \rangle = \frac{\text{Me} [1/2]_{\text{rechazo}}}{\text{Me} [1/2]_{\text{óptima}}} \quad (1)$$

Los resultados de los cálculos indican que la contribución relativa  $\langle \text{Me} \rangle$  de los elementos Co, Mg y Mn es muy superior en la pulpa de rechazo que en la óptima y en especial en la fracción no magnética. La relación de  $\langle \text{Me} \rangle$  para estos elementos se expone a continuación:

$$\langle \text{Co} \rangle : \langle \text{Mg} \rangle : \langle \text{Mn} \rangle = 4,05 : 314 : 1,52$$

El comportamiento de las relaciones de contribución  $[1/2]$  del Ni y Fe en las fracciones no magnética y magnética se diferencian



relativamente muy poco en ambos tipo de pulpas, observándose que en la pulpa óptima la relación del Ni  $[1/2]$  es de 7,49 y la del Fe  $[1/2]$  es de 6,79; y en la pulpa de rechazo estas relaciones son 7,79 y 8,35 para el Ni y el Fe respectivamente, lo cual arroja las siguientes contribuciones relativas del  $\langle \text{Ni} \rangle$  y  $\langle \text{Fe} \rangle$  en cada tipo de pulpa:

$$\langle \text{Mn} \rangle : \langle \text{Fe} \rangle = 1,04 : 1,23$$

Todos estos cálculos crean un precedente probabilístico respecto a la preferencia de los elementos Co, Mg y Mn de concentrarse en determinadas fracciones granulométricas, lo cual puede provocar en cierta medida alteraciones e influencias negativas en las propiedades reológicas de la pulpa cruda y que ocasionan, en cierta medida, un comportamiento diferente en el proceso de sedimentación de la pulpa laterítica cruda. También por simple observación (tabla 1) se puede determinar que la pulpa de rechazo presenta un mejor grado de homogeneidad en lo referente al contenido elemental que la pulpa óptima.

Las tablas 3 y 4 abarcan la distribución y concentración en porcentaje de los elementos químicos Ni, Co, Mg, Mn y Fe por cada fracción granulométrica, no magnética y magnética de cada tipo de pulpa.

En la pulpa laterítica cruda óptima y de rechazo se observa por un lado, que tanto el Ni como el

Fe presentan una tendencia regular a concentrarse más a medida que el tamaño del grano es más pequeño y, por otra parte, se percibe cómo el Co, Mg y Mn manifiestan un comportamiento inverso, pero también regular, a incrementar sus contenidos en las fracciones más gruesas. La conjugación de ambas tendencias de la distribución elemental de estos dos grupos convergen en determinadas zonas del tamaño del grano, donde se presenta un máximo preciso de contribución elemental. Para la pulpa óptima esta zona de preferencia es estrecha y abarca aproximadamente el rango de 5-37  $\mu\text{m}$  y para la de rechazo es mucho más ancha y abarca aproximadamente el rango de 10-53  $\mu\text{m}$ . Esta tendencia coincide también aceptablemente para los rangos granulométricos señalados en las fracciones no magnéticas y magnéticas de ambas pulpas.

Es destacable señalar que estos rangos granulométricos son por su aporte másico los segundos en importancia, superados sólo por la fracción  $<1 \mu\text{m}$ . También se observó que el contenido elemental en estas zonas de preferencia de ambos tipos de pulpa supera ampliamente el contenido promedio de las pulpas crudas.

Un estudio detallado de estas fracciones con el microscopio, condujo a apreciar que ellas presentaban un alto contenido (25-40 %) de grumos poco delezna- bles. Es de suponer que los minerales que contienen estos elemen-

tos químicos, en acción mutua entre sí, sean los causantes de los efectos y fenómenos de la cementación de las partículas en estos grumos. La formación de grumos se detectó también en las otras fracciones granulométricas, pero no tan abundantes.

Al estudiar más detalladamente algunas propiedades de estos grumos se observó que la consistencia y resistencia al desboronarse disminuía a medida que el grumo presentaba mayor tamaño.

En otros trabajos realizados por el autor se señala la importancia y la influencia que presentan estos grumos en la retención de agua, lo cual puede provocar una pulpa con bajo por ciento de sólido /8, 9/.

Con el objetivo de profundizar en el fenómeno del comportamiento sedimentacional, el cual es seguramente el resultado de disímiles causas conjugadas, se realizó un estudio de correlación entre los elementos analizados para averiguar si existe una dependencia mutua entre los parámetros que representan el contenido de cada elemento y el de los restantes elementos, así como también entre éstos y el contenido másico de cada tipo de pulpa y de sus respectivas fracciones no magnéticas y magnéticas, ya que partiendo de la simple observación de los resultados del análisis químico resulta lógico, en cierta medida, esperar una dependencia entre los contenidos elementales entre sí

o/y entre éstos y el contenido másico de las diferentes fracciones. Una herramienta matemática útil para averiguar si hay una dependencia entre dos parámetros o más y empleada frecuentemente con éxito, es el cálculo del coeficiente de regresión "r" /10/. El valor absoluto de "r" siempre representa un quebrado propio, es decir, su valor es menor que la unidad /11/, por lo que el valor de "r" se halla entre los límites

$$-1 \leq r \leq +1$$

El nivel de "r" indica el grado de correlación entre las variables, es decir, "r" sólo permite medir la potencia de una relación teórica entre dos parámetros variables, pero consideramos que con este método matemático se pueda detectar esta relación entre elementos y en cierto grado nos permita medir una dependencia lógica o, tal vez algo más audaz, una verdadera interacción que nos dé indicios de causa-efecto.

En conclusión, el coeficiente de correlación "r", permite determinar la significación de una correlación calculada e indica aproximadamente el grado de dicha correlación.

Un parámetro estadístico de alta significación es el cuadrado del valor del coeficiente de correlación "r", el cual representa una medida más exacta para estimar la porción de dicha dependencia entre las dos variables, la cual viene expresada de la siguiente forma:

$$B = 100.r^2 (\%)$$

En este caso el valor de B expresa qué por ciento de los cambios de una variable (X) se debe a las alteraciones de la otra variable (Y). Para simplificar el número de valores de "r" de la tabla 5, se tomaron los valores comprendidos entre los rangos 0,88-1,00 y 0,76-0,87 como fronteras de categorías, lo cual corresponde a los límites de casualidad para una probabilidad de error de 1 y 5 % respectivamente con cinco grados de libertad ( $g_L = n-2$ ). De aquí se concluye que los elementos a valorar son, preferentemente, aquellos que se enmarquen en las siguientes categorías:

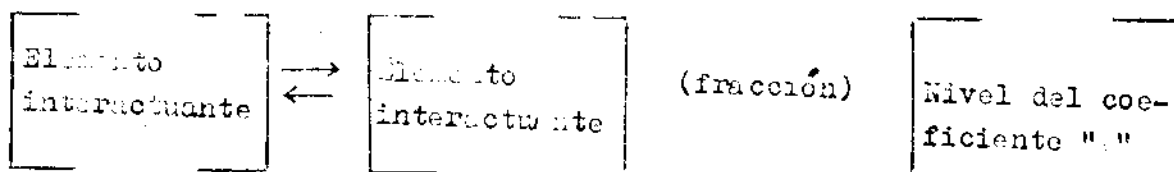
Categoría de correlación	Rango del nivel de "r"	Rango del valor de B(%)
(I)	0,88 - 1,00	77,4 - 100,0
(II)	0,76 - 0,87	57,8 - 76,7

Ahora, tomando como requisitos estadísticos los parámetros mencionados, se observa de forma general en la tabla 5 que la pulpa rechazada presenta un mayor número de elementos con un alto grado de correlación positivo y negativo (categorías I y II) que en la pulpa óptima. También se destaca que el medio con cierta preferencia para mayor intensidad de interacción entre los elementos son, sin dudas, las fracciones no-magnéticas en vez de las magnéticas. Esto probablemente tiene que ver con una mayor cantidad de grumos encontrados en determinadas frac-

ciones granulométricas de la parte no-magnética de las pulpas rechazadas (tablas 3 y 4); sin embargo, no se puede seleccionar cuál de los elementos presenta mayor interacción con los restantes debido a que todos ellos manifiestan un número similar de correlaciones de alto grado (categorías I y II).

En el caso específico de los elementos con correlaciones de alto grado y positivas, se observa que en la pulpa rechazada se destacan las interacciones mutuas del Fe con el Ni, o viceversa, y las de Mn con Co y Mg, o viceversa. Es probable que los portadores mineralógicos de estos elementos interactúen entre sí y provoquen cambios negativos en las propiedades reológicas de la pulpa por medio de granos constituidos por estos minerales en proporciones variables, dando como resultado una pulpa de bajo contenido de sólido, es decir, una mayor retención de agua. Es probable también que estos elementos formen parte común de determinados minerales y sean producto de un mecanismo complejo de isomorfismo entre ellos, provocando desajustes y desequilibrios en las cargas electrostáticas resultantes de estos minerales.

Partiendo de los resultados de la tabla 5, la tabla 6 expone en forma abreviada las diferentes interacciones entre los elementos de la siguiente forma:



Ejemplo:  $Mg \rightleftharpoons Co^b(I)$  - El magnesio (Mg) interactúa con el cobalto (Co) o viceversa en la fracción no magnética (b) con un nivel del coeficiente de correlación enmarcado entre 0,50-1,00 (categoría I).

En el caso de los elementos con correlaciones de alto grado y negativas, es decir, aquellos elementos que se comportan entre sí inversamente (mientras uno aumenta su contenido el otro disminuye), se observa que estas interacciones contribuyen a reafirmar lo expuesto referente a las consecuencias de las interacciones de los elementos con valores altos de "r" y positivos.

## CONCLUSIONES

1. Partiendo del contenido químico elemental de los tipos de pulpas y de sus fracciones no magnéticas y magnéticas, se considera que aparentemente la pulpa rechazada es más homogénea en contenidos de Ni, Co y Mg que la pulpa óptima, lo cual no es un criterio evaluativo sobre el comportamiento sedimentacional de las pulpas.
2. A pesar de que las relaciones del contenido másico entre las fracciones no magnéticas y magnéticas, son casi constantes para los diferentes tipos de pulpas, las relaciones de

las contribuciones, Me  $[1/2]$ , de los elementos Co, Mg y Mn son muy diferentes en cada tipo de pulpa; sin embargo, las relaciones de las contribuciones para el Ni y Fe son muy similares para cada tipo de pulpa.

3. El contenido y distribución elemental tanto en las pulpas óptimas y rechazadas, así como en sus fracciones granulométricas no magnéticas y magnéticas revelan dos tendencias: una donde se aumenta el contenido de Ni y Fe en la medida que las fracciones presentan menor tamaño de grano y en la otra al contenido de Co, Mg y Mn le sucede de forma inversa; también se pone de manifiesto la existencia de zona de "preferenciales", donde convergen estas dos tendencias y se concentran especialmente los elementos Ni, Co, Mg y Mn, coincidiendo a la vez con un contenido apreciable de grumos lateríticos, lo cual probablemente provoque influencias negativas en las propiedades reológicas de la pulpa.

4. Los coeficientes de correlación de los contenidos elementales de las distintas pulpas y sus fracciones brindan una base para realizar una evaluación sobre los elementos que manifiestan una interacción entre sí más lineal, lo cual puede crear las condiciones favorables para la formación de partículas de minerales con irregularidades en su equilibrio de carga electrostática o provocar grumos con propiedades tendentes a retener agua adicional. Todo esto perjudica el proceso sedimentacional de la pulpa cruda y por lo tanto no se puede alcanzar el contenido de sólido estimado.

TABLA I

ANALISIS QUIMICO ELEMENTAL DE LOS DIFERENTES TIPOS DE PULPA LATERITICA

	Ci	Ni	Co	Mg	Mn	Fe
Pulpa óptima	100	1,44	0,101	0,64	0,88	46,2
fracc. no-magn.	88	1,45	0,088	0,58	0,81	44,8
fracc. magnética	12	1,42	0,242	1,08	1,33	48,3
Pulpa de rechazo	100	1,23	0,133	0,93	0,93	44,9
fracc. no-magn.	88,7	1,23	0,136	0,97	0,91	45,2
fracc. magnética	11,3	1,24	0,106	0,62	1,06	42,5

TABLA II

CONTRIBUCION ELEMENTAL DE LA PULPA OPTIMA Y DE RECHAZO Y DE SUS RESPECTIVAS FRACCIONES MAGNETICAS Y NO-MAGNETICAS, ASI COMO LA DISTRIBUCION DE CADA ELEMENTO EN AMBAS PULPAS Y SUS FRACCIONES

TIPOS DE PULPAS Y SUS FRACCIONES	CONTRIBUCION		CONTRIBUCION ELEMENTAL (%)					DISTRIBUCION ELEMENTAL (%)			
	MASICA										
	Ci	Ni	Co	Mg	Mn	Fe	Ni	Co	Mg	Mn	Fe
Pulpa óptima	100,0	1,44	0,101	0,64	0,88	46,2	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
fracc. no-magnética	88,0	1,27	0,072	0,51	0,71	39,4	88,2	71,3	79,7	80,7	85,3
fracc. magnética	12,0	0,17	0,029	0,13	0,16	6,8	11,8	28,7	20,3	19,3	14,7
Pulpa rechazada	100,0	1,23	0,133	0,93	0,93	44,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
fracc. no-magnética	88,7	1,09	0,121	0,86	0,81	40,1	88,6	91,0	92,5	87,1	89,3
fracc. magnética	11,3	0,14	0,012	0,07	0,12	4,8	11,4	9,0	7,5	12,9	10,7

TABLA III

PULPA OPTIMA: CONCENTRACION Y DISTRIBUCION ELEMENTAL EN CADA FRACCION GRANULOMETRICA, MAGNETICA Y NO-MAGNETICA DE LA PULPA LATERITICA CRUDA CON OPTIMO CONTENIDO DE SOLIDO

TAMANO DE GRANO (µm)	CONCENTRACION MASICA CI(%)	CONCENTRACION ELEMENTAL (%)					DISTRIBUCION ELEMENTAL (%)				
		Ni	Co	Mg	Mn	Fe	Ni	Co	Mg	Mn	Fe
>590	1,55	1,30	0,558	1,50	1,15	24,3	1,40	8,62	3,64	2,05	0,82
105-590	3,15	1,57	0,559	0,99	2,05	23,5	3,44	17,44	4,91	7,42	1,60
53-105	2,73	1,33	0,325	0,73	1,85	27,4	2,52	8,82	3,12	5,80	1,62
37-53	8,80	1,39	0,234	0,75	1,34	30,3	8,50	20,42	10,32	13,55	5,77
5-37	24,63	1,47	0,122	0,72	0,96	47,2	26,21	30,92	28,94	28,27	26,19
1-5	17,28	1,44	0,026	0,53	0,83	50,5	17,30	4,46	14,36	17,08	18,89
<1	40,86	1,43	0,023	0,54	0,55	51,0	40,63	9,32	34,71	25,83	45,11
590	0,94	1,04	0,540	1,56	1,23	14,84	0,68	6,00	2,54	1,44	0,31
105-590	2,35	1,40	0,518	0,98	2,15	14,84	2,30	14,90	4,00	6,29	0,78
53-105	1,77	1,28	0,296	0,81	1,97	13,60	1,58	6,41	2,48	4,34	0,54
37-53	5,53	1,41	0,228	0,75	1,38	17,15	5,44	15,42	7,17	9,49	2,12
5-37	25,23	1,47	0,125	0,63	0,95	46,88	25,87	38,56	27,50	29,79	26,4
1-5	18,32	1,45	0,026	0,50	0,81	50,64	18,49	5,83	15,85	18,45	20,72
<1	45,86	1,43	0,023	0,51	0,53	48,00	45,64	12,89	40,46	30,20	49,13
>590	6,00	1,60	0,601	1,43	1,06	35,2	6,65	14,96	9,16	5,42	4,53
105-590	9,83	1,73	0,582	0,92	1,70	36,7	11,80	23,77	9,36	14,28	7,77
53-105	9,75	1,39	0,364	0,62	1,69	45,8	9,49	14,75	6,16	14,03	9,64
37-53	32,75	1,36	0,241	0,75	1,29	46,6	30,84	32,79	25,12	30,27	32,96
5-37	28,50	1,45	0,106	1,30	1,02	49,3	28,60	12,55	37,87	24,80	30,36
1-5	8,75	1,43	0,023	1,04	1,22	53,1	8,65	0,84	9,32	9,16	10,04
<1	4,42	1,42	0,020	0,73	0,59	52,6	4,07	0,34	3,11	2,09	4,70



TABLA IV

PULPA DE RECHAZO: CONCENTRACION Y DISTRIBUCION ELEMENTAL EN CADA FRACCION GRANULOMETRICA, MAGNETICA Y NO-MAGNETICA DE LA PULPA LATERITICA CRUDA QUE FUE RECHAZADA POR BAJO CONTENIDO DE SOLIDO

TAMAÑO DE GRANO ( $\mu$ m )	CONCENTRACION MASICA C1 (%)	CONCENTRACION ELEMENTAL (%)					DISTRIBUCION ELEMENTAL (%)				
		Ni	Co	Mg	Mn	Fe	Ni	Co	Mg	Mn	Fe
Pulpa rechazada											
>590	1,37	0,99	0,68	1,83	2,47	39,18	1,10	6,95	2,68	3,65	1,19
105-590	3,60	1,01	0,70	1,66	2,30	40,26	2,97	18,92	6,42	8,91	3,23
53-105	5,49	1,15	0,36	1,33	1,29	39,46	4,90	15,34	7,85	7,66	4,83
10-53	26,18	1,20	1,91	1,32	1,34	41,97	25,54	37,56	36,92	37,63	24,44
5-10	11,25	1,25	0,09	0,88	0,86	44,76	11,40	7,67	10,63	10,37	11,25
1-5	13,38	1,27	0,04	0,83	0,69	46,94	13,83	4,19	11,94	9,90	13,97
<1	38,73	1,28	0,03	0,57	0,53	47,69	40,29	9,47	23,57	21,88	41,09
Fraccion no magnetica											
>590	0,70	0,70	1,26	2,63	2,05	28,5	0,39	6,46	1,88	1,57	0,44
105-590	2,45	0,93	1,06	2,03	2,53	37,2	1,85	18,97	5,67	6,77	2,01
53-103	3,19	1,05	0,62	1,97	1,53	40,0	2,71	14,40	6,43	5,34	2,82
10-53	25,87	1,20	0,21	1,43	1,43	42,2	25,15	38,88	37,91	39,62	24,12
5-10	10,51	1,25	0,09	0,97	0,93	45,1	10,64	7,15	10,45	10,70	10,47
1-5	14,16	1,27	0,04	0,86	0,71	47,2	14,57	4,17	12,48	11,00	14,71
<1	43,12	1,28	0,03	0,57	0,53	47,7	44,69	9,96	25,18	25,00	45,43
Fraccion magnetica											
>590	6,62	1,22	0,19	1,16	2,83	48,0	6,79	11,95	12,99	17,97	7,48
105-590	12,62	1,14	0,16	0,75	1,96	47,0	12,04	18,72	16,02	23,73	13,97
53-105	23,48	1,15	0,11	0,66	1,03	38,7	22,60	24,73	26,22	23,22	21,39
10-53	28,60	1,20	0,09	0,50	0,87	40,3	28,81	24,48	24,27	23,90	27,13
5-10	17,03	1,23	0,08	0,45	0,53	43,1	17,50	13,19	12,98	8,22	17,23
1-5	7,24	1,26	0,07	0,40	0,34	46,0	7,61	4,70	4,90	2,37	7,84
<1	4,41	1,25	0,05	0,34	0,14	47,2	4,65	2,23	2,62	0,59	4,90

TABLA V

COEFICIENTES DE CORRELACION ENTRE LOS CONTENIDOS ELEMENTALES EN POR CIENTOS (%) Y ENTRE ESTOS Y EL MASICO PARA CADA TIPO DE PULPA Y SUS RESPECTIVAS FRACCIONES: (a)- FRACCION TOTAL, (b)- NO MAGNETICA, (c)- MAGNETICA

CONCENTRACION ELEMENTAL (%)						CONTENIDO MASICO Y ELEMENTAL (%)					
Ni	Co	Mg	Mn	Fe	r	Ni	Co	Mg	Mn	Fe	r
+0,245	-0,809	-0,627	-0,789	+0,866	a	+0,702	+0,066	-0,714	-0,676	+0,699	a
+0,533	-0,786	-0,653	-0,806	+0,852	b	+0,734	-0,761	-0,771	-0,695	+0,695	b
-0,361	+0,182	+0,047	+0,101	+0,147	c	-0,522	-0,068	-0,119	-0,100	-0,918	c
-0,089	-0,329	-0,329	+0,154	+0,215	a	-0,306	-0,306	-0,950	-0,988	+0,854	a
-0,683	-0,909	-0,909	-0,239	+0,605	b	-0,980	-0,980	-0,951	-0,841	+0,985	b
-0,733	-0,268	-0,268	+0,300	-0,790	c	-0,532	-0,532	-0,387	-0,457	+0,389	c
-0,863	+0,738	+0,738	-0,931	-0,931	a	+0,517	+0,517	+0,418	-0,485	-0,485	a
+0,883	+0,751	+0,751	-0,861	-0,861	b	+0,947	+0,947	+0,914	-0,949	-0,949	b
+0,218	+0,566	+0,566	-0,983	-0,983	c	+0,962	+0,962	+0,991	+0,273	+0,273	c
+0,324	-0,723	-0,723	a	a	a	+0,969	+0,969	-0,934	-0,934	-0,934	a
+0,405	-0,706	-0,706	b	b	b	+0,888	+0,888	-0,962	-0,962	-0,962	b
-0,268	-0,348	-0,348	c	c	c	+0,977	+0,977	+0,270	+0,270	+0,270	c
+0,833	+0,833	+0,833	a	a	a	-0,852	-0,852	-0,852	-0,852	-0,852	a
-0,837	-0,837	-0,837	b	b	b	-0,833	-0,833	-0,833	-0,833	-0,833	b
-0,451	-0,451	-0,451	c	c	c	+0,311	+0,311	+0,311	+0,311	+0,311	c

PULPA OPTIMA

PULPA RECHAZADA

TABLA VI

INTERACCIONES ELEMENTALES CON MAYOR CORRELACION BASADAS EN LOS VALORES DE "r" POSITIVOS ENMARCADOS ENTRE 0,88-1,00 Y 0,76-0,87

Pulpa óptima	Pulpa rechazada
$Mg \rightleftharpoons Co^b(I)$	$Mg \rightleftharpoons Co^{b,c}(I)$
$Mg \rightleftharpoons Co^b(II)$	$Mn \rightleftharpoons Co^{b,c}(I)$
	$Mn \rightleftharpoons Mg^{a,b,c}(I)$
$Fe \rightleftharpoons Mn^a(II)$	$Fe \rightleftharpoons Ni^b(I)$
$Fe \rightleftharpoons M^{a,b}(II)$	$Fe \rightleftharpoons Ni^a(II)$

## BIBLIOGRAFIA

1. KONDUKOV, J.: Informe sobre sedimentación. Cuba; Habana, Ministerio de Minería y Metalurgia de la Republica de Cuba, 1968, 30.
2. GRAVE DE PERALTA, M.: La Minería en Cuba, 1975, 1,2, 36-48.
3. FALCON HERNANDEZ, J.: Minería y Geología, 1983, 2, 173-188.
4. HERNANDEZ ESTRADA, J. et al.: Meta-lurgia extractiva de los minerales oxidados de níquel. Cuba, Habana, Instituto Cubano del Libro, 1974, 353.
5. SOBOL, S.I.: Revista Tecnológica. 1968, 6, 5-6, 3-24.
6. SINNECKER, H.: Sobre el componente de manganeso, cobalto y níquel en las lateritas. Cuba, Habana, Editora de la A.C.C., 1968, 23.
7. \_\_\_\_\_: Acerca de la influencia del componente Mn, Ni y Co de la laterita sobre las propiedades de sedimentación de esta. Cuba, Habana, Editora de la A.C.C., 1929, 26.
8. QUINTANA PUCHOL, R.: Minería y Geología (aprobado para ser publicado en 1985).
9. \_\_\_\_\_: Ciencia de la Tierra y el Espacio. (Aprobado para ser publicado en 1985).
10. HOEL, P.G.: Estadística elemental. Cuba, Habana, Instituto Cubano del Libro, 1971, 400.
11. LERCH, G.: La experimentación en las ciencias biológicas y agrícolas. Editorial Científica Técnica, 1977, 452.



# DETERMINACION DE LA DISTRIBUCION GRANULOMETRICA DE FRACCIONES $< 50 \mu\text{m}$ MEDIANTE UN METODO ANALITICO DE VALORACION DE LOS DATOS EXPERIMENTALES DEL PROCESO DE SEDIMENTACION

R. Quintana P., M. García R., A. Alaminos B.

Universidad Central de Las Villas

## INTRODUCCION

Existe la posibilidad de determinar la distribución másica del tamaño de las partículas partiendo de una pesada continua de la misma, que se sedimentan y que fue introducido en la práctica por primera vez en 1916 por Oden con la ayuda de una balanza sedimentacional /1/.

Hasta la actualidad se han desarrollado por Andreasen (1956), Bachmann (1957) y Oden (1959) entre otros, diferentes métodos que se basan en la determinación cuantitativa de la masa sedimentada en función del tiempo:  $M = f(t)$  /2, 3, 4/.

En 1980 Quintana introduce criterios de ajustes de curvas sedimentacionales, tomando como base la curva logística:  $\frac{M}{M_T} = \alpha + \beta t$ , la cual sólo satisface aceptablemente los valores del tamaño de partículas de  $D_{eq} < 10 \mu\text{m}$  con buena reproducibilidad y exactitud /5/.

En 1984 Quintana et al. desarrollan una expresión analítica

(1) que describe adecuadamente todo el rango del proceso de sedimentación continua para sistemas polidispersos de baja concentración ( $< 1\%$ ), cuyas partículas se encuentran en un rango inferior a  $63 \mu\text{m}$  /6/.

$$M^e(t) = M_T \frac{t_1}{t_1 + t_0} \quad (1)$$

donde:

$M^e(t)$  : masa depositada

$M_T$  : masa total suspendida

$t_0$  : tiempo de semideposición, es decir,  $M^e(t_0) = \frac{M_T}{2}$

Es conocido que, sin interrumpir el proceso de sedimentación continua, resulta experimentalmente casi imposible determinar con exactitud y reproducibilidad la masa depositada correspondiente a un determinado tamaño de partículas mediante los métodos clásicos, excepto por absorción de rayos X /7, 8/.

El objetivo del presente trabajo consiste en establecer una me-

Presentado el 9-7-85

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. I, No. 4, 1985

todología, con ahorro significativo de tiempo, para la determinación másica de partículas pertenecientes a un rango determinado del diámetro equivalente, sin interrumpir el proceso de sedimentación, e incrementando la exactitud y la reproducibilidad de los métodos de valoración clásicos utilizados hasta la actualidad /9, 10/.

## PARTE EXPERIMENTAL

La expresión analítica (1) describe adecuadamente el proceso sedimentacional en las condiciones experimentales y ha sido utilizada en este trabajo como base analítica para la determinación de la distribución granulométrica de fracciones  $< 50 \mu\text{m}$ .

Se empleó una muestra representativa del Pozo 26, a 3 m de profundidad del yacimiento "Río Cao-nao", que se encuentra al Este de la ciudad de Cienfuegos, cuyas características macro y microscópicas fueron estudiadas por Zinchenko *et al.* en 1975 /11/.

La muestra objeto de estudio fue previamente dispersada por agitación continua y luego tamizada en forma húmeda, obteniéndose la fracción granulométrica  $< 50 \mu\text{m}$ .

El análisis granulométrico por tamización, así como el efectuado por sedimentación, fueron realizados teniendo en cuenta los criterios de Köster (1960) sobre las problemáticas que estos métodos presentan /12/.

El proceso de sedimentación continua fue realizado por los métodos de la varilla de vidrio y de la balanza de torsión, descritos por Darías en 1976, no encontrándose diferencias a destacar en este trabajo con relación a los resultados que proporcionan ambos métodos /13/.

La reproducibilidad y confiabilidad de los datos experimentales están avaladas por la valoración de 10 repeticiones de cada experimento completo.

Los datos experimentales fueron elaborados mediante un proceso de ajuste de curvas experimentales siguiendo el criterio de los mínimos cuadrados, obteniéndose los valores correspondientes de  $M_T$  y  $t_0$  para la expresión (1).

## RESULTADOS Y DISCUSION

A manera de ejemplo en la tabla 1 se ofrece una data correspondiente a la muestra descrita anteriormente, cuya representación gráfica aparece en la figura 1.

De la expresión (1) se obtiene el valor de la pendiente de la recta tangente a cada uno de los puntos que corresponden a un tiempo determinado  $t_1$  del proceso de sedimentación, los cuales están relacionados con el diámetro equivalente ( $D_{eq}$ ) de las partículas según la ley de Stokes, como se puede apreciar en la expresión (4).

TABLA 1

VALORES DE LA MASA DEPOSITADA EN LOS PLATILLOS,  $M_i(\text{exp.})$  CORRESPONDIENTES A LOS TIEMPOS DE SEDIMENTACION ( $t_i$ ) CON LOS VALORES AJUSTADOS ( $M_i$ , calc.)

$t_i$ (x60s)	$M_i(\text{exp})$ (x10 <sup>-6</sup> kg)	$M_i(\text{calc.})$ (x10 <sup>-6</sup> kg)
1	55,6	47,9
2	68,4	67,7
3	78,9	78,4
4	82,5	85,2
5	86,8	89,6
6	89,8	93,3
7	94,0	95,8
8	97,0	97,9
9	105,0	99,5

Mediante un proceso de derivación de la expresión (1), obtenemos:

$$m = \frac{d}{dt} M^e(t) = M_T \frac{t_i^2}{(t_i + t_0)^2} \Big|_{t=t_i} \quad (2)$$

El intercepto de la recta tangente con el eje de ordenadas, expresa el contenido másico de partículas mayores de determinado  $D_{eq}$  y su expresión analítica adopta la siguiente forma:

$$M^i(t_i) = M_T \frac{t_i^2}{(t_i + t_0)^2} \quad (3)$$

donde:

$M^i(t_i)$  expresa el contenido másico correspondiente a partículas mayores de determinado diámetro equivalente.

Partiendo de la expresión de la ley de Stokes (4), es posible encontrar una relación funcional entre el tamaño de las partículas interesadas y el tiempo que tardan en sedimentar:

$$\frac{h}{t} = \frac{2}{36} g \frac{(d_1 - d_2)}{\eta} D_{eq} \quad (4)$$

donde:

$D_{eq}$  : diámetro equivalente de las partículas (cm)

$\eta$  : viscosidad del medio dispersante = 0,0084 poises

$d_1$  : densidad media de la sustancia sólida = 2,60 g/cm<sup>-3</sup>, determinada por el método del picnómetro

$d_2$  : densidad del medio dispersante (agua) a la temperatura del experimento = 0,99707 g/cm<sup>-3</sup>

$h$  : recorrido desde la superficie libre del líquido hasta la superficie del platillo = 10 cm.

Después de las sustituciones de los valores de las constantes y las transformaciones pertinentes de la ecuación (4), se obtiene la expresión siguiente:

$$t_1 = \frac{1607,14}{D_{eq}} \quad (5)$$

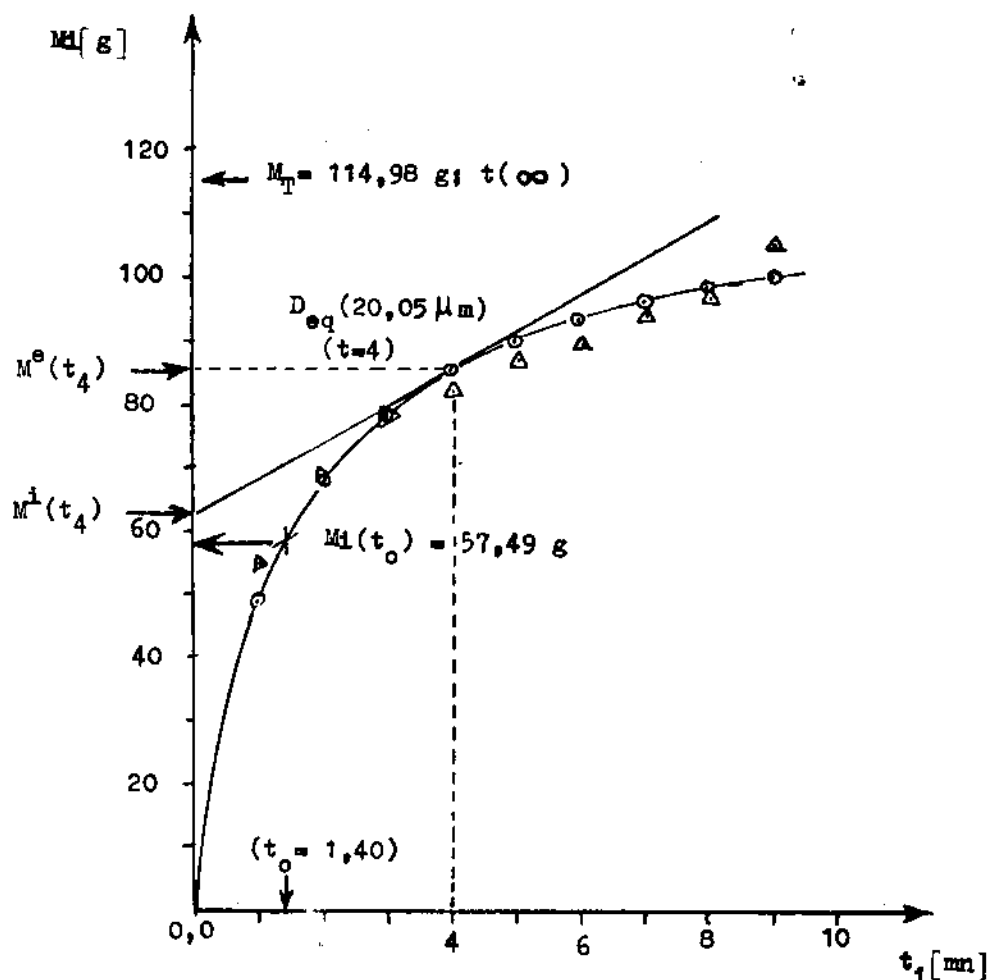
Los rangos de  $D_{eq}$  (en  $\mu m$ ) de las fracciones granulométricas de interés se expresan en la tabla 2, donde también se reflejan los valores de las masas correspondientes a las fracciones interesadas.

En la figura 1 se ilustra el valor correspondiente de  $M_i$  para un tiempo de 4 mn ( $D_{eq} = 20,05 \mu m$ ).

TABLA 2

VALORES DEL CONTENIDO MASICO DE LAS FRACCIONES GRANULOMETRICAS DETERMINADAS POR MEDIO DE LA RECTA TANGENTE A LA CURVA DE SEDI-MENTACION

$D_{eq}$ ( $\mu m$ )	$t_1$ (mn)	$M_i$ (g)
10-50	0,64	85,97
5-10	16,07	12,81
1-5	64,00	4,68
1	1 607	0,20





## CONCLUSIONES

La metodología desarrollada posibilita un ahorro apreciable de tiempo y esfuerzo para un alto número de muestras, ya que con sólo 9 mn es factible realizar un análisis granulométrico completo para fracciones  $< 50 \mu\text{m}$ , y brinda una exactitud y reproducibilidad superior a los métodos clásicos.

La metodología desarrollada en la valoración de los cálculos permite la introducción de las técnicas de computación digital, posibilitando la automatización del proceso de análisis granulométrico para fracciones dispersas ( $D_{eq} < 50 \mu\text{m}$ ).

## BIBLIOGRAFIA

1. ODEN, S.: Kolloid. Z., 1916, 18, 2, 33-48.
2. ANDREASEN, A.H.M.: Über die Herstellung von Suspensionen für die Sedimentationsanalyse, RFA, Düsseldorf, H. Saub, 1956, 5-9.
3. BACHMANN, D. et al.: Chem. Ing. Tech., 1957, 291, 5, 160-173.
4. ODEN, S.: Mechanische Gesteins- und Bodenanalyse, RFA, München, Carl Hauser Verlag, 1960, 215.
5. QUINTANA P., R.: Untersuchung zur Phasenanalyse der Nichtkarbonatischen Anteile von Mergel sowie von Kaolinen der Region Cienfuegos in Mittelkuba. Disertación para el grado de C. Dr., RDA, Greifswald, E.M.A. Univ., 1980, 187.
6. QUINTANA P., R. et al.: Const. Maq., 1984, 9, 4, 155-174.
7. TICKELL, F.G.: The techniques of sedimentary mineralogy. USA, N. York, Elsevier Publishing Co., 1965, 326.
8. IRANI, R.R. et al.: Particle Size: Measurement, Interpretation and Application, USA, N. York, John Wiley and Sons, 1963, 165.
9. DI-GLERIA, J. et al.: "Bodenphysik und Bodenkolloid", RDA, Jena, Gustav Verlag, 1962, 795.
10. FALCON, J.: Minería y Geología, 1983, 2, 173-185.
11. ZINCHENKO, O. et al.: Centro, Serie: Quím. y Tec. Quím. 1975, III, 2, 11-55.
12. KÖSTER, E.: Mechanische Gesteins- und Bodenanalyse. RFA, München, Carl Hauser Verlag, 1960, 215.
13. DARIAS, M.: Polleto sobre análisis sedimentacional. Cuba, Santa Clara, UCLV, 1975, 52.

(Viene de la página 41)

En 1884 tras quedar cesante de su cargo oficial, con el pretexto de economías en el presupuesto colonial, establece en su propio domicilio, con carácter privado, su centro experimental. En 1888, al cumplir 58 años de edad, muere en medio de la más absoluta pobreza víctima de la tuberculosis pulmonar.

# OBTENCION POR VIA HETEROGENEA DE COMPLEJOS MIXTOS DE NIQUEL (II) CON ACETILACETONATO Y AMINAS ALIFATICAS

O. Area, V.N. Spevak, E.P. Cappe

Universidad de La Habana

## INTRODUCCION

Los complejos de metales de transición con acetilacetato han sido ampliamente estudiados por sus propiedades catalíticas, especialmente en las reacciones de polimerización de olefinas /1-4/. El complejo bis (acetilacetato) níquel (II) por ejemplo, fue utilizado por Kamachi, M. y colaboradores /5/ como catalizador estereoespecífico en reacciones de polimerización del 2,4 hexadieno; Vostrikova, O.S. y otros /6/ plantean la utilización de este mismo complejo como un componente de la mezcla de catalizadores en la cooligomerización del butadieno con acrilato de metilo; Thangaraj T. y otros /7/ lo emplearon en reacciones de hidrogenación homogénea de ciclohexeno en metanol. Por otra parte, estudios realizados sobre mecanismos de reacciones a través de los cuales los acetilacetatos actúan como iniciadores y catalizadores, han demostrado que los complejos de metales de tran-

sición con acetilacetato y moléculas electrodonantes, como aminas, bases heterocíclicas y otras, provocan una activación en el catalizador como tal, facilitando sus transformaciones químicas dentro de las reacciones de catálisis /8/; de ahí la importancia que para el desarrollo de la industria química en general, revisten los complejos mixtos de níquel (II) con acetilacetato y aminas entre otros.

Haigh, J.M. y colaboradores /9/ sintetizaron y estudiaron complejos de acetilacetato de níquel (II), cobalto (II) y zinc (II) con amoníaco y diferentes aminas primarias, obtenidos a partir de los acuo-complejos de acetilacetato de los metales correspondientes disueltos en metanol y las aminas o disoluciones de ellas en este mismo disolvente. Ellos utilizaron los acuo-complejos en lugar de los acetilacetatos anhidros, debido a la mayor solubilidad de los primeros y plantearon una configuración octaédrica trans para los complejos

que obtuvieron, señalando que algunos de zinc (II) son pentacoordinados.

Por otra parte, Fine, D.A. /10/ obtuvo, siguiendo una vía de síntesis similar, varios complejos de níquel (II) y cobalto (II) con acetilacetato y aminas primarias de cadenas largas, tanto saturadas como insaturadas, presentando también dichos complejos una configuración octaédrica trans. Además, podemos señalar que en los últimos años, existe mundialmente una marcada tendencia a la obtención de compuestos a escala industrial por una vía diferente a la utilizada en disolución, con vistas a eliminar diversas dificultades que existen tecnológicamente en este sentido.

En el presente trabajo se propone una vía de síntesis heterogénea para la obtención de complejos mixtos de níquel (II) con acetilacetato, de fórmula  $[Ni(L)_2(acac)_2]$ , donde L es amoníaco, etilamina ( $EtNH_2$ ), dietilamina ( $Et_2NH$ ) o furfurilamina (FFA) y se estudian los complejos obtenidos mediante análisis químico elemental, determinaciones de conductividad molar, momentos magnéticos y espectroscopía I.R.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Reactivos

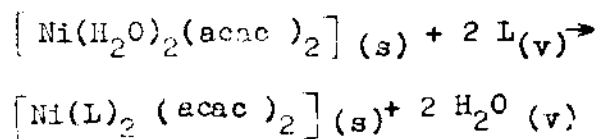
Se emplearon reactivos comerciales de pureza analítica (P.A) con la excepción del complejo bis

(acetilacetato) diacuoníquel (II) sintetizado según Charles, R.G. y otros /11/ y del bis (acetilacetato) níquel (II) que fue preparado según Cotton, F.A. y colaboradores /12/.

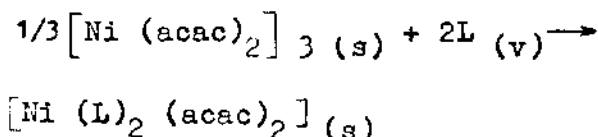
### Síntesis de los complejos mixtos:

Para la síntesis de todos los complejos mixtos de níquel (II) se siguió una vía heterogénea de reacción (fase sólida- fase vapor) partiendo del  $[Ni(H_2O)_2(acac)_2]$  y del  $[Ni(acac)_2]_3$ , las cuales pueden ser representadas por medio de las siguientes ecuaciones:

1. Reacción heterogénea de sustitución de ligandos (técnica I)



2. Reacción heterogénea de adición de ligandos (técnica II)



donde L representa al amoníaco y a cada una de las aminas alifáticas utilizadas.

Las síntesis se llevaron a cabo experimentalmente, colocando masas determinadas de los complejos sólidos de partida y cantidades suficientes de las aminas en cuestión, en un sistema al vacío conteniendo hidróxido de potasio sólido y a una temperatura de 50 °C. Se observó en todos los casos un cambio de coloración del sólido y el final de la reacción

se determinó al alcanzarse un peso constante. Los tiempos de reacción oscilaron entre 10-15 horas por la técnica I y fueron mucho mayores por la técnica II, sin que se lograra alcanzar el final de la reacción, al hacerse ésta tan lenta que prácticamente se llegaba a un peso constante, sin que se observara una coloración uniforme del sólido.

#### Métodos de caracterización:

El análisis químico de níquel se realizó mediante la técnica gravimétrica de precipitación con dimetilglioxima reportada por Erdey, L./13/. Los análisis de carbono, hidrógeno y nitrógeno fueron realizados mediante técnicas de microanálisis orgánico. Las conductividades de los complejos en disolución fueron medidas en conductímetro Radelkis modelo OK-102/1, a una temperatura de 298 °K y utilizando disoluciones de concentración  $10^{-3}$  mol. L<sup>-1</sup>. Los momentos magnéticos fueron calculados a una temperatura de 298 °K empleando una magnetobalanza de Faraday. La intensidad de campo magnético con que se trabajó fue de 955 k A. m<sup>-1</sup> ( $12 \cdot 10^3$  Oersted) en la zona para la cual  $H \frac{\partial H}{\partial Z}$  resultó constante ( $\frac{\partial H}{\partial Z}$ : gradiente de campo en la dirección de la fuerza magnética). Las masas utilizadas para las mediciones fueron del orden de los 6 mg. El error con que se midió fue del 1 % en  $\mu$  ( $\pm 0,01$  MB) y se usaron  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Hg} [\text{Co}(\text{SCN})_4]$  como

patrones. Los espectros infrarrojos fueron registrados en el rango de  $4\,000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  en un espectrofotómetro SPECORD 75 IR, utilizando diferentes escalas y preparando las muestras en forma de pastillas con bromuro de potasio.

#### RESULTADOS Y DISCUSION

La vía de síntesis propuesta ofrece ciertas ventajas con relación a la vía de síntesis en disolución comúnmente utilizada para la obtención de compuestos en general, ya que se elimina la etapa previa de disolución de los reaccionantes, así como la de separación del producto final, lo que conlleva además al ahorro de disolventes. Por otra parte, el rendimiento que se obtiene es superior al eliminarse las pérdidas de producto por solubilidad y se evita también la posible contaminación ambiental provocada por los efluentes.

Los colores de los complejos sintetizados y los resultados del análisis químico elemental se indican en la tabla 1. Todos los valores obtenidos experimentalmente concuerdan con los calculados, corroborando las fórmulas químicas propuestas. También, las bajas conductividades molares ( $\Lambda$  M) de todos los complejos en los diferentes disolventes empleados (tabla 2), confirma el carácter no electrolítico esperado para los mismos.

TABLA I

COLOR Y ANALISIS QUIMICO ELEMENTAL DE LOS COMPLEJOS SINTETIZADOS (TECNICA 1)

Complejo	Color	Ni	obtenido (calculado), %		
			C	H	N
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{acac})_2]$	azul	20,3(20,2)	41,8(41,3)	6,7(6,9)	9,5(9,6)
$[\text{Ni}(\text{EtNH}_2)_2(\text{acac})_2]$	verde	16,7(16,9)	48,3(48,5)	8,0(8,1)	7,9(8,1)
$[\text{Ni}(\text{Et}_2\text{NH})_2(\text{acac})_2]$	verde	14,8(14,6)	53,2(53,6)	9,0(8,9)	6,8(6,9)
$[\text{Ni}(\text{PFA})_2(\text{acac})_2]$	carne- lita claro	12,9(13,0)	53,8(53,2)	6,7(6,2)	6,2(6,2)

Las mediciones magnéticas realizadas demostraron que todos los complejos son paramagnéticos, indicando la existencia de electrones desapareados en sus estructuras electrónicas. Los momentos magnéticos efectivos calculados para cada complejo se reportan en la tabla 2. Estos valores son característicos de complejos octaédricos de níquel (II) /14/, sin apreciarse datos que indiquen distorsiones sensibles de la estructura señalada.

TABLA II

CONDUCTIVIDAD MOLAR Y MOMENTO MAGNETICO EFECTIVO DE LOS COMPLEJOS

Complejo	$\Lambda$ $\text{M}(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$			$\mu$ eff (M.B.)
	MEOH	DMF	NM*	
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{acac})_2$	10,2	-	7,2	2,79
$\text{Ni}(\text{EtNH}_2)_2(\text{acac})_2$	9,4	12,0	-	3,10
$\text{Ni}(\text{Et}_2\text{NH})_2(\text{acac})_2$	18,0	10,3	-	3,08
$\text{Ni}(\text{PFA})_2(\text{acac})_2$	7,7	-	8,3	2,96
electrólitos 1:1	100-120	$\approx 50$	75-95	

MEOH: metanol, DMF: dimetilformamida, NM: nitrometano

TABLA III

PRINCIPALES FRECUENCIAS OBSERVADAS EN LOS  
ESPECTROS I.R. DE LOS COMPLEJOS Y SUS  
ASIGNACIONES (4 000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ )

$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{acac})_2$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{acac})_2$
3600 - 3100	3350
	3280
	3190
3070	
1600	1590
1520	1520
590	570
428	420

$\text{Ni}(\text{EtNH}_2)_2(\text{acac})_2$	$\text{Ni}(\text{Et}_2\text{NH})_2(\text{acac})_2$
3320	3390
3270	3220
3190	
1580	1580
1500	1510
565	560
416	420

$\text{Ni}(\text{PPA})_2(\text{acac})_2$	Modos de vibración
3300	} $\nu \text{OH}$
3270	
3170	
	$\nu \text{NH}$
1590	} $\nu \text{OH}$
1510	
568	
418	} $\nu \text{C} \cdots \text{O}$
	$\nu \text{C} \cdots \text{C}$
	$\nu \text{Ni} - \text{O}$

En la tabla 3 se reportan las frecuencias de las vibraciones más características observadas en los espectros infrarrojos de los complejos sintetizados y del complejo de partida. En todos los espectros se observan dos bandas estrechas e intensas aproximadamente en 1 510 y 1 590  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a las vibraciones de valencia  $\text{C} \cdots \text{C}$  y  $\text{C} \cdots \text{O}$  respectivamente del acetilacetato (acac) coordinado en forma bidentada a través de los átomos de oxígeno. Para el resto de las bandas observadas atribuibles al acetilacetato coordinado, también hay coincidencia con lo reportado en la literatura /15-17/. En los espectros de los complejos sintetizados se observan además, varias bandas bien definidas en la región comprendida de 3 170 a 3 390  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a vibraciones de valencia NH (9), las cuales aparecen a menores frecuencias que para el amoníaco y las aminas libres, lo que indica que se encuentran coordinadas al ion metálico. Para el acuo-complejo de partida se aprecia en esa misma región una sola banda muy ancha e intensa que abarca aproximadamente de 3 100 a 3 600  $\text{cm}^{-1}$  característica de la  $\nu(\text{OH})$  del agua, y también otra débil banda de  $\nu(\text{OH})$  en 3 070  $\text{cm}^{-1}$  /17/. Tales bandas no se observan en los espectros de los complejos sintetizados. Esto contribuye a confirmar la sustitución del agua por

el amoníaco y las aminas correspondientes. En todos los espectros I.R. se observan también dos bandas alrededor de los 570 y 420  $\text{cm}^{-1}$ . Estas se asignan a las vibraciones de valencia Ni-O (9). Como puede apreciarse, aparecen a menores frecuencias en los complejos sintetizados que en el acuo-complejo de partida. Esto es debido a que el amoníaco y las aminas forman enlaces más fuertes con el ion metálico que el agua, debilitándose, por tanto, el enlace Ni - O (acac). Esta diferencia constituye una evidencia adicional de la obtención de los complejos deseados. Especialmente puede apreciarse una regularidad en la variación de la  $\nu(\text{Ni} - \text{O})$  alrededor de los 570  $\text{cm}^{-1}$  con relación a la basicidad de las aminas. De los datos de la tabla 3 puede observarse que dicha banda es sensible al cambio en la naturaleza del ligando que acompaña al acac en el complejo. La basicidad de tales ligandos es  $\text{Et}_2\text{NH} > \text{EtNH}_2 > \text{FFA} \geq \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$ . En el orden inverso se encuentran los valores de las frecuencias Ni-O observadas.

## CONCLUSIONES

Los resultados de este trabajo demuestran que es posible utilizar una vía de síntesis heterogénea para la obtención de complejos mixtos de níquel (II) del tipo  $[\text{Ni}(\text{L})_2(\text{acac})_2]$  con aminas alifáticas volátiles, mediante la reacción de sustitución del agua

del bis (acetilacetionato) diacuoníquel (II) sólido.

## BIBLIOGRAFIA

1. SUSHENG, Y., Z. XIAOLING, Y Z. YUM-BAO: Huandong, Huangong Xueyuan Xullua (1): 51-57 1984.
2. BANERJEE, T.K., R. SAHA CH. y D. SEN.: J. Chem. Tech. Biotechnol. (31): 737-744, 1981.
3. Patente alemana 160261 DD publicada el 18 de mayo de 1983. Clasif. Int. Patentes COTF 15/00. Proceso para la producción de compuestos organometal de transición. Academia de Ciencias de la República Democrática Alemana y el Instituto Central de Química Orgánica.
4. PUJNAREVICH, V. B, et al.: Zh. Obshch. Khim. 50 (7): 1554-1557, 1980.
5. KAMACHI, M., N.WAKABAYASHI y S. MURAHASHI: Macromolecules (6): 744, 1974.
6. VOSTRIKOVA, O.S., V.M.DZHEMILEV, G.A. TOLSTIKOV, L.M.ZELENOVA: Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim. (9): 2018, 1975.
7. THANGARAY, T.: Indian J. Chem. Sect. A. 19 (A) (5): 404-407, 1980.
8. Problemas de la Química y de la Aplicación de los  $\beta$ -dicetonatos de metales. Moscu. Editorial Ciencias, 1982 217-218.
9. HAIGH, J.M., N.P. SLABBERT y D.A. THORNTON.: J. Inorg. Nucl. Chem. 32 (11). 3635-3640, 1970.
10. FINE, D.A.: Inorg. Chem. 10 (8): 1825, 1971.
11. CHARLES, R.G. y M.A. PAULIKOWSKY: J. Phys. Chem. 62, 440, 1958.
12. COTTON, F.A. y J.P. FACKLER.: J. Am. Chem. Soc. 83 (13) 2818, 1961.

13. ERDEY, L: Gravimetric Analysis, Pergamon Press, New York, pp.384-386, 1965.
14. FIGGIS, B.N. y J. LEWIS: The Magnetic Properties of Transition Metal Complexes. Interscience Publishers, 1964, pp. 197-198.
15. "C. B.  $\beta$  - dicetonatos de metales" M. Nauk, 1978, p. 28.
16. NAKAMOTO, K.: Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Wiley Intersciences, 1970, p. 249.
17. GRIDORIEF, A.M.: Introducción a la Espectroscopía Vibracional de Compuestos Inorgánicos. Editorial Moscú de la Universidad de Moscú, 1977, pág. 40.

RESEÑA SOBRE LA TESIS DEFENDIDA PARA LA OPCION DEL GRADO CIENTIFICO DE CANDIDATO A DOCTOR EN QUIMICA: "GENESIS DE LA FORMACION DE INCRUSTACIONES EN LA LIXIVIACION ACIDA DE MINERALES LATERITICOS"

Marta Sanfeliz Prieto

El 21 de Junio de 1895, la licenciada Raquel María Acosta Chávez, Profesora Titular del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de nuestro centro, defendió de forma exitosa la referida tesis, la cual fue dirigida por el C. Dr. Ing. Osvaldo Granda (ACC) y el Dr. Gueorgui P. Ustiugov (URSS).

El trabajo explica el origen de las incrustaciones que se forman durante la lixiviación ácida de los minerales lateríticos que se lleva a cabo en la Empresa Comandante Pedro Soto Alba (Moa). Para ello se presenta el resultado del análisis termodinámico de 20 reacciones posibles a altas temperaturas, utilizando el método empírico del principio de correspondencia de la entropía, calculándose los valores de algunas funciones termodinámicas no reportadas en la literatura para los sólidos complejos obtenidos en dichas reacciones. Se presentan los resultados experimentales de la hidrólisis térmica a altas presiones en soluciones de sulfato de hierro (III), aluminio y de cromo (III) así como el comportamiento de las pulpas acuosas de los hidróxidos de hierro y aluminio con ácido sulfúrico, a altas temperaturas y presiones. Se establece que la vía predominante para la formación de las incrustaciones está en dependencia del lugar del reactor en que se forman las mismas.

En dicho trabajo se brinda información teórica y no registrada con anterioridad en la literatura y los datos obtenidos son importantes para la profundización en el conocimiento de los procesos hidrometalúrgicos.



# APLICACION DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POLARIZADA EN EL ESTUDIO DE LA VIBRACION DE VALENCIA DEL HIDROXILO DE LA BENZOINA EN ESTADO SOLIDO

N. Sánchez, O. Calderón, E. Steger, K. Schaarschmidt  
Universidad de Oriente. CIQ, MINBAS. Universidad Técnica de Dresden

## INTRODUCCION

En los espectros infrarrojos de las diarilhidroxietanonas en estado sólido en pastillas de KBr se registran bandas de absorción anchas características de la vibración de valencia del OH asociado, llegándose a obtener en algunos casos dos máximos.

En la benzoína en KBr se registran máximas en 3 413 y 3 375  $\text{cm}^{-1}$ . La causa de este doblete ha sido explicada por Korobkov /1/ por la existencia de enlaces de hidrógeno intra e intermolecular respectivamente.

Se realizó la evaluación de los posibles enlaces de hidrógeno en un monocristal de benzoína /2/ a partir de las distancias y ángulos de enlaces obtenidos por difracción de rayos X. Se muestran en los gráficos 1 y 2, la proyección axonométrica y la proyección a lo largo del eje b de dos moléculas vecinas, mostrando los enlaces de hidrógeno respectivamente.

El monocristal de benzoína es de simetría monoclinica y grupo espacial  $P_2 1/b$ ;  $Z = 4$ ; se comprueba que ocurren los enlaces de hidrógeno entre dos moléculas vecinas caracterizadas por las siguientes distancias interatómicas y ángulos de enlace:

$H_{12} \cdots \cdots O_2'$	2,2 (4) Å
$O_1 \cdots \cdots O_2'$	2,818 (3) Å
$O_2 \cdots \cdots H_{12}$	0,87 (3) Å
$O_2' \cdots \cdots H_{12}-O_1$	148 (2)°
$O_2 \cdots \cdots O_1 \cdots \cdots H_{12}$	103 (2)°

Es conocido que el estudio del enlace de hidrógeno en sustancias puras por espectroscopia infrarroja, presenta dificultades tanto en estado líquido como en sólido, fundamentalmente por la interpretación de sus espectros. En estado líquido resulta difícil el estudio de las especies presentes, ya que pueden existir diferentes tipos de polímeros. En estado sólido influyen las diferentes maneras de obtención del espectro, siendo la principal complicación

los cambios que ocurren en las frecuencias, intensidades y desdoblamiento de las bandas causadas por interacciones en el cristal, que dificultan su interpretación.

El empleo de la espectroscopía infrarroja polarizada ha permitido profundizar en la estructura de las sustancias sólidas cristalinas /3-7/ así como la comprensión más adecuada de los espectros vibracionales de sólidos con enlaces de hidrógeno /8-9/.

Resulta de utilidad en la evaluación de los enlaces de hidrógeno, correlacionar los resultados obtenidos por espectroscopía infrarroja y los estudios estructurales /10-11/.

Por todo lo anterior el presente trabajo tiene como objetivo evaluar la vibración de valencia del OH de la benzoína en estado sólido, empleando la espectroscopía infrarroja polarizada.

## PARTE EXPERIMENTAL

Se empleó un espectrofotómetro Specord M-80 de la Carl-Zeiss, Jena, de exactitud  $\pm 0,8 \text{ cm}^{-1}$ , y de resolución  $\leq 0,5 \text{ cm}^{-1}$  en la región de  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , registrándose los espectros directamente en densidad óptica y los máximos de las bandas de absorción se obtuvieron por el método de las aproximaciones sucesivas.

Los espectros infrarrojos polarizados se obtuvieron empleando el espectrofotómetro M-80 y un polarizador de lámina de selenio.

La capa cristalina orientada para el análisis por dicroísmo-infrarrojo se realizó siguiendo fundamentalmente la técnica reportada en /12/ a partir de pruebas iniciales de cristalización de la benzoína fundida, empleando dos discos de KBr de 5 cm de diámetro, soportes de cubetas y separadores de aluminio.

Se logra fundir la muestra y calentarla unos  $20^\circ \text{C}$  por encima de la temperatura de fusión, sobre el disco de KBr, en una estufa y por capilaridad éste fluye entre las dos ventanas de KBr y luego se somete a un enfriamiento lento.

Se escoge la región de crecimiento uniforme de unos 12 mm de diámetro empleando un microscopio de polarización.

Se construye un diafragma con lámina de aluminio cuya abertura circular sólo dejaba libre la zona seleccionada, colocándose el par de discos de forma tal que la zona escogida se encontrara en el centro.

La orientación de la muestra según los ejes cristalográficos y de simetría, se obtuvo por el microscopio de polarización y mediante la búsqueda del dicroísmo máximo según el registro de un sector de los espectros con cambio sistemático.

Las posiciones del polarizador se designan de modo que el ángulo de  $90^\circ$  significa exactamente la posición en la que el vector eléctrico de la radiación  $\vec{E}$  está paralelo a la rendija del espectrómetro.

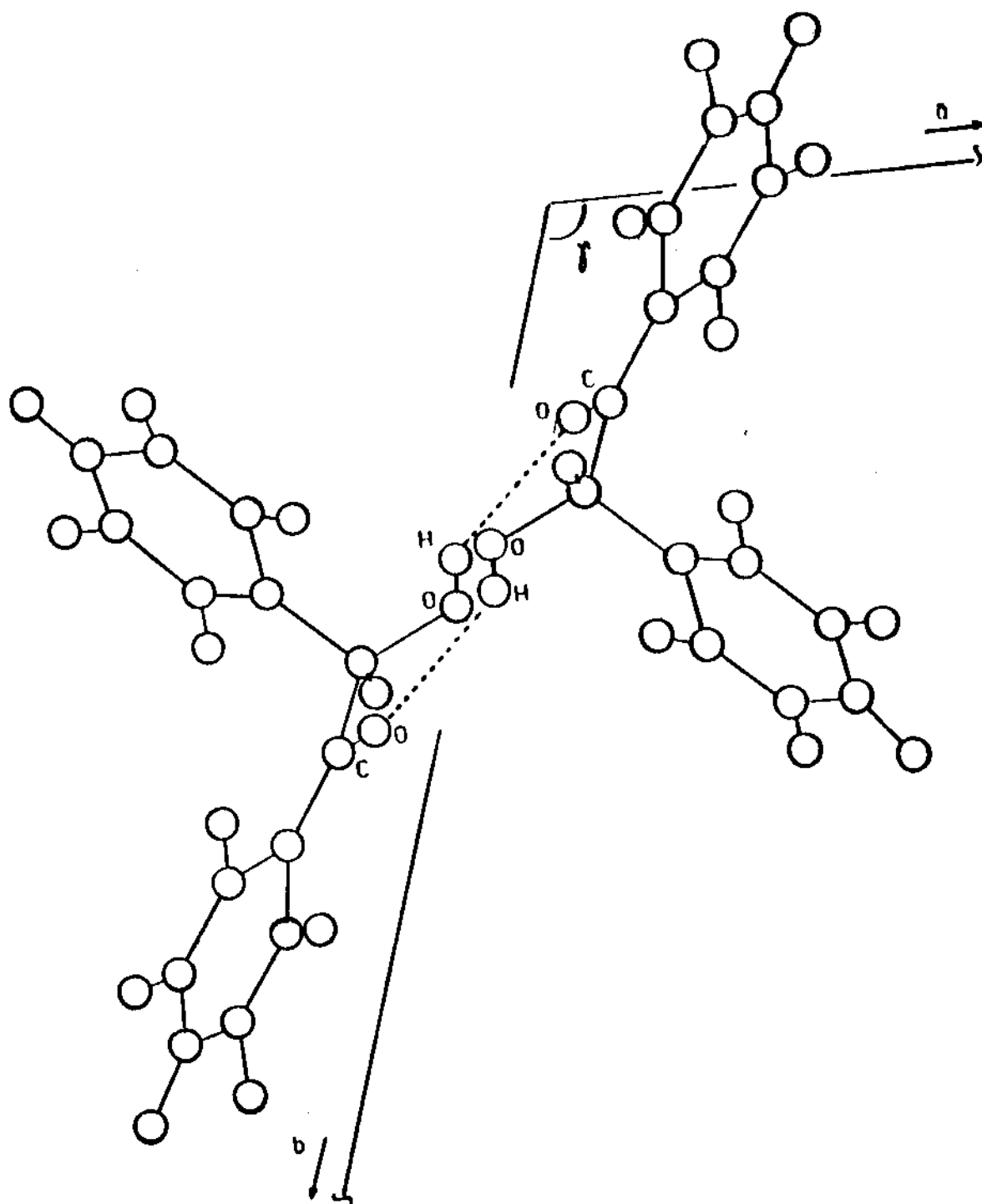


Fig.1 Proyección axonométrica de la benzoína

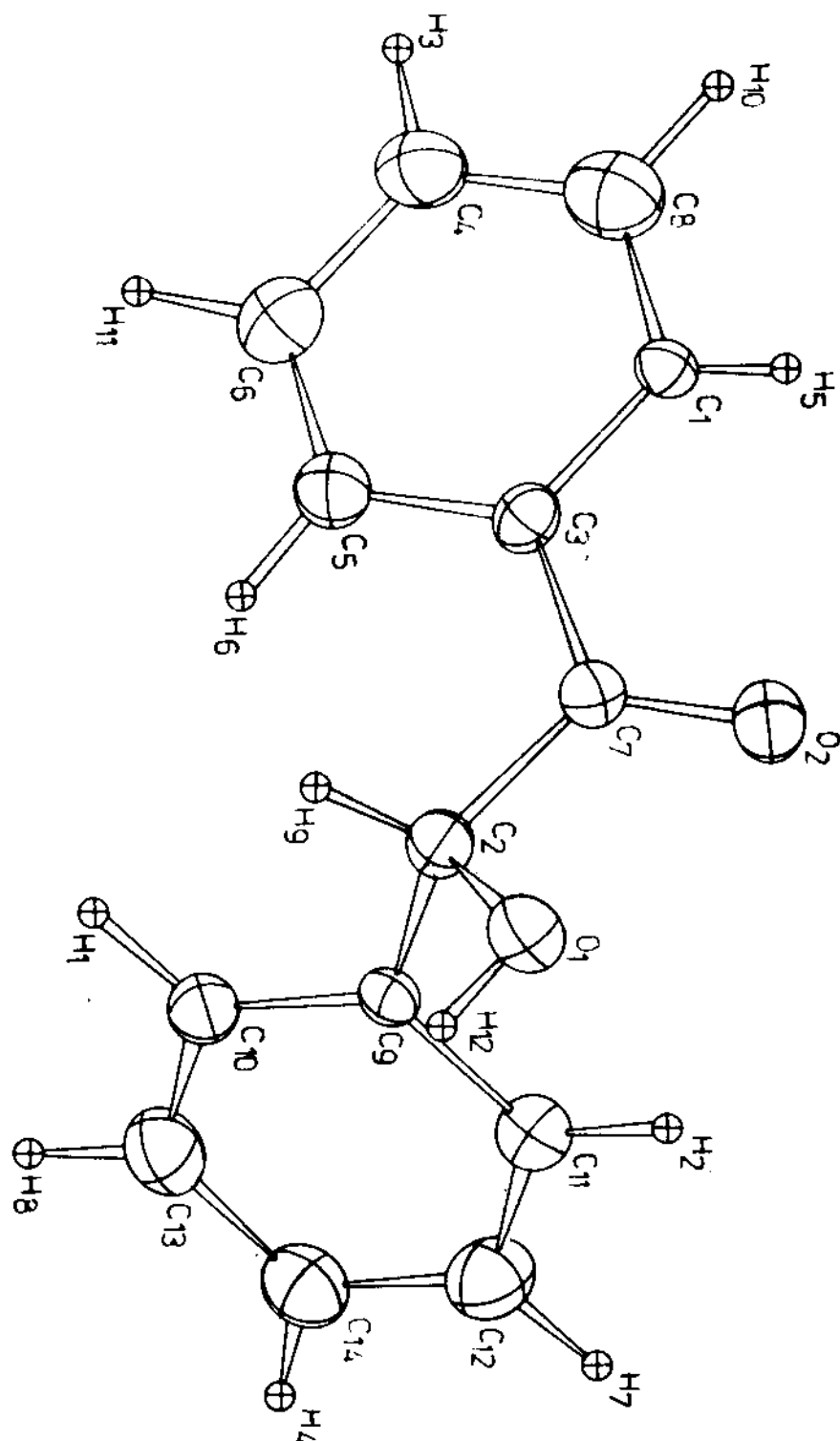


Fig.2 Proyección a lo largo del eje b de dos moléculas vecinas de benzoína, donde se muestran los enlaces de hidrógeno.

## RESULTADOS Y DISCUSION

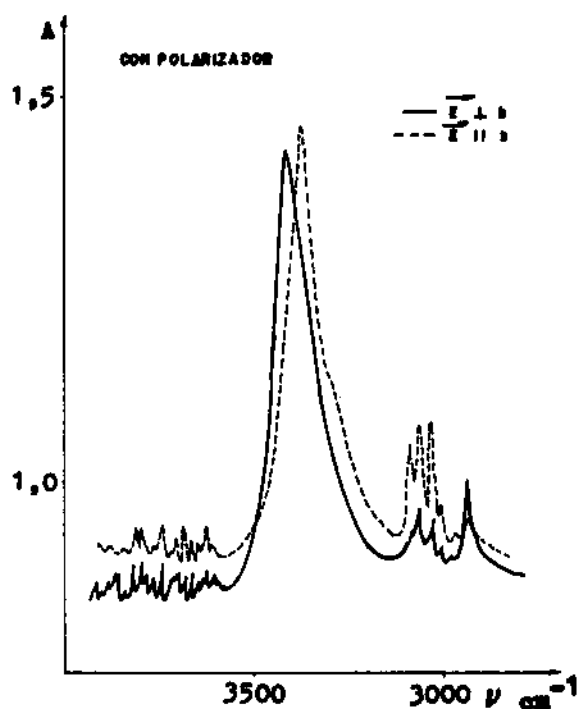
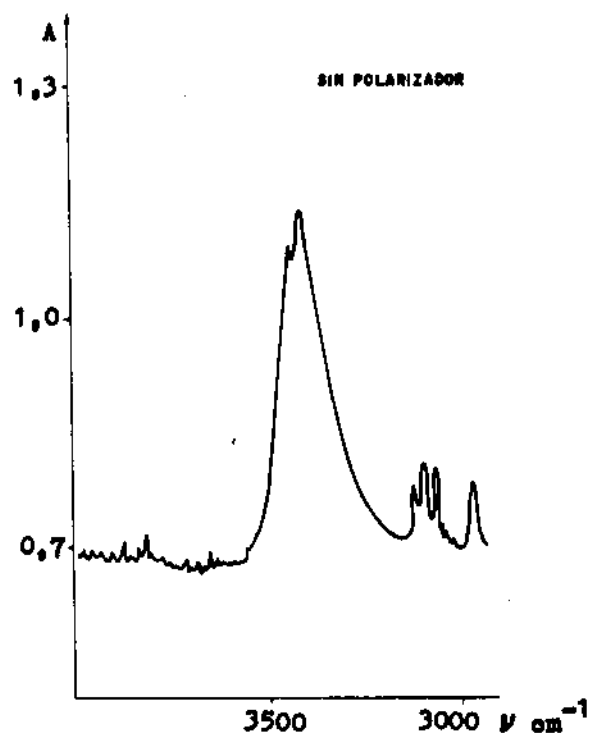
Se evalúan los espectros infrarrojos obtenidos empleando la película orientada de benzoína, sin polarizador y con polarizador, obtenida con el vector eléctrico de la radiación perpendicular y paralelo al eje cristalográfico b.

Como se describió anteriormente, el monocristal de benzoína presenta una simetría monoclinica grupo espacial  $P_2 1/b$  o  $C_2h$  y en su celda unidad se encuentran cuatro moléculas, por lo que según estos datos la tabla de caracteres (6) y las vibraciones moleculares en un cristal (7), todas las vibraciones traslacionales son activas en el infrarrojo y pertenecen a las especies Au y Bu, se han estudiado espectros infrarrojos de estructuras cristalinas análogas (8).

De acuerdo con las condiciones experimentales, corresponderá el espectro con el vector eléctrico. E paralelo al eje cristalográfico b a la especie Au, y el espectro con  $E \perp$  al eje b a la especie Bu.

En la figura 3 se muestran las diferencias en posición e intensidad de la vibración  $\nu_{OH}$  de la benzoína cristalina con máximos en  $3\,416$  y  $3\,384\text{ cm}^{-1}$  y, comparativamente, el espectro empleando el polarizador, haciéndose objetivo que la banda doble que presenta esta sustancia en estado sólido se debe a moléculas distintas con diferente orientación en la celda

unidad, pudiendo corresponder a enlaces de hidrógeno intermolecular equivalente, según se evaluó empleando los datos obtenidos por difracción de rayos X.



La diferencia de posición de los máximos de  $\nu_{OH}$  es semejante al que se denomina desdoblamiento de factor de grupo que presentan vibraciones equivalentes de las moléculas en la celda unidad.

Es de esperarse un comportamiento análogo al de la benzoína en los espectros infrarrojos de otras diarilhidroxietanonas estudiadas, o sea que los dobletes en la región del  $\nu_{OH}$  se deban a vibraciones de moléculas con distintas orientaciones en la celda unidad.

## CONCLUSIONES

1. El doblete que se observa en la región de  $3\ 300 - 3\ 500\text{ cm}^{-1}$  en los espectros infrarrojos de la benzoína cristalina es asignable a vibraciones de valencia de grupo hidroxilo asociado por enlaces de hidrógeno del tipo intermolecular equivalente entre moléculas con diferentes orientaciones en la celda unidad, correspondiendo a las especies Au o Bu cuando E sea paralelo o perpendicular al eje cristalográfico b.
2. Se ha logrado ilustrar la correspondencia entre los resultados obtenidos por la espectroscopía infrarroja y por la difracción de rayos X en el estudio del enlace de hidrógeno intermolecular presente en la benzoína cristalina.

## BIBLIOGRAFIA

1. KOROBKOV, V.S.: Zh. Fiz. Khim., 38 (6), 1458 1964.
2. SANCHEZ, N., O. CALDERON, R. POMES: Revista Cubana de Física IV (2), 33, 1984.
3. STEGER, E., U. STAHLBERG.: Spectrochim. Acta 23 A, 257, 1967.
4. STEGER, E.: Spectrochim. Acta 32 A, 1125, 1976.
5. VEDDER, W., R.S. Mc DONALD.: J. Chem Phys. 38, 1583, 1963.
6. DOBOS S., et al.: Spectrochim. Acta 28 A, 877, 1972.
7. ADAMOWICZ, R., E. FISHMAN.: Spectrochim. Acta 28 A, 889, 1972.
8. KRAUSE, P.F., J.E. KATON., K. SMITH.: Spectrochim. Acta 32 A, 957, 1976.
9. MIKAWA Y., et al.: Spectrochim. Acta 27 A, 529, 1971.
10. LANTRE A., A. NOVAK.: Chem. Phys. Lett. 71 (2), 290, 1980.
11. BROWN J.N. et al.: J. Org. Chem. 37 (23), 3712, 1972.
12. STAHLBERG U., E. STEGER.: Spectrochim. Acta 23 A, 257, 1967.



# RETARDED FREE-RADICAL POLYMERIZATION OF VINYL ACETATE BY 2-METHYL FURAN

J. Rieumont, N. Davidenko

Universidad de La Habana

## INTRODUCTION

General kinetic of retarded radical polymerization was first given by Kice /1/ and later modified by Atkinson /2/. Another approaches have been elaborated by Bamford /3/, Jenkins /4/ and Bengough /5/.

Recently, Deb has developed a new mathematical formulation by including both macro-radical and primary radical degradative transfers /6, 7/. In Deb's scheme primary transfer to retarder is considered to be much important than usually.

In this context furan ring is known to retard or inhibit radical polymerization by forming on addition a stabilized allylic-type radical in a di-hydrofuranic structure /8, 11/.

Polymerization systems in presence of simple furan compounds do not follow the classical pattern  $R_p \propto I^{0.5} M^1$  /12,13/ and primary radical degradative transfer has been found to be appreciable in the system vinyl acetate-

2-furoic acid /14/.

We report here the results of the retarded polymerization of vinyl acetate (VA) initiated by azo -bis-isobutyronitrile (AIBN) in presence of 2-methyl furan (2MF). Results have been treated according to Deb's formulation.

## EXPERIMENTAL

Purifications of AIBN, ethyl acetate, 2-methyl furan and dilatometric determination of rates have already been reported /12/. Vinyl acetate (BDH) was purified by prepolymerization /15/ and twice distilled. No induction period was detected in a blank test. Slopes and intercepts were calculated by the least squares method.

## RESULTS AND DISCUSSION

### A. System vinyl acetate-AIBN-2-methyl furan:

The system VA-AIBN-2MF does not follow the classical pattern. The order respect to initiation is  $I \sim 0.8$

In table 1 are shown the

Presentado el 9-7-85

© Universidad de Oriente

Revista Cubana de Química, Vol. I, No. 4, 1985

initial rates of polymerization  $R_{po}$  for this system covering a range of concentrations of AIBN for three concentrations of 2-methyl furan.

Plots of  $IM^2/R_p^2$  versus  $R_p/M^2$  are typical of degradative chain transfer and were similar to those obtained in the system vinyl acetate-AIBN-2-furoic acid /14/. Initial slopes and intercepts are shown in table 2. As in Deb's formulation, expressions for these quantities are as follows:

$$\text{Intercept} = \frac{1}{A} \left[ 1 + 2 C_s \frac{k_p^2}{k_t} \phi \frac{2MF}{M} \right]$$

Initial slope

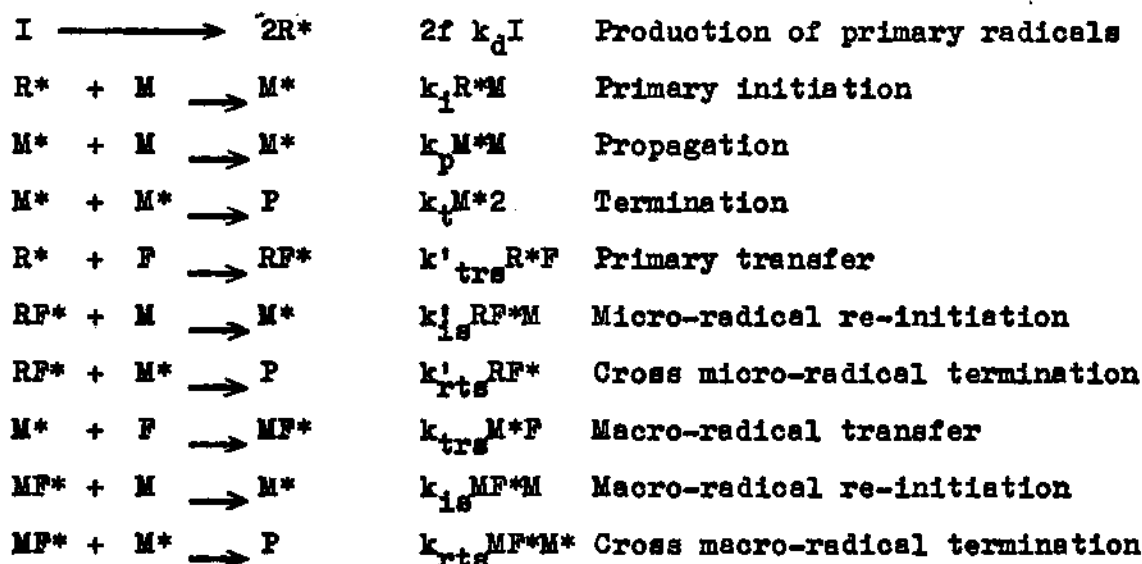
$$\frac{A_1}{A} \left[ \phi' \frac{2 C_s' \frac{2MF}{M}}{\left( 1 + C_s \frac{2MF}{M} \right)} - \phi \right]$$

where  $A = 2 f k_d k_p^2 / k_t$   $A_1 = \text{intercept}$ .  $A - 1$

$C_s = \frac{k_{trs}}{k_p}$  and  $C_s' = \frac{k_{trs}'}{k_i}$  are the transfer constants of 2MF to macro-radical and primary radical respectively.

$\phi = \frac{k_{rts}}{k_{is} k_p}$  and  $\phi' = \frac{k_{rts}'}{k_{is} k_p}$  represent the characteristic of degradative transfer of macro-radical and primary radical respectively, according to the following scheme where 2MF=F:

#### KINETIC SCHEME





Utilizing the intercepts and initial slopes for three ratios of 2MF/M have been found the values shown in table 3.

The value of  $C_s$  is much lower than the 3.7 reported /13/ where primary transfer was not taken into account and hence is not a reliable one. By using a value of  $k_p = 3700 \text{ l-mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  /16/ we obtain  $k_{trs} = 67$ . The values of  $C_s$  and  $k_{trs}$  indicate macroradical addition to 2MF rather than abstraction, as was already suggested /12/.

In fact, the value of  $C_s$  at 60 °C for vinyl acetate in toluene is much lower 0.0021 /16/.

The value of  $C'_s$  is indicating that reaction between primary radicals and 2MF can not be neglected. It is confirmed in table 4 by comparing ratio of rates of primary transfer to primary initiation.

$$\frac{R'_{trs}}{R_1} = C'_s \frac{2MF}{M}$$

In spite of low concentrations of  $R^*$  the rate of consumption of primary radicals by 2MF can compete with vinyl acetate, a monomer comparatively unreactive. Therefore the actually efficiency of the initiation must be reduced because of primary radical transfer.

If it is taken a rough value for  $k_1$  from ratios of copolymerizations /17/ between vinyl acetate ( $M_1$ ) and methacrylonitrile ( $M_2$ ) where  $r_2 = 12$  and using  $k_{22} = 201$  from /13/, it is

obtained  $k_1 \sim k_{21} = 16.7$ . In the system vinyl acetate AIBN at 50 ° has been reported  $k_1$  as 7.92 /19/. Polymeric radical of methacrylonitrile chemically resembles 2-cyano-2-propyl radical from AIBN, but it is not a micro-radical. Nevertheless it is possible to estimate roughly  $k'_{trs}$  as 20700. Hence primary radical is much more reactive towards 2MF than polymeric radical, so polar effect or the small size or both are operating on addition.

We now proceed to analyse the termination processes. The value is higher than  $\phi'$ . Due to the micro-radical nature of  $RF^*$  the primary cross termination must be higher than macro-radical cross termination  $k'_{rts} > k_{rts}$ . It implies that  $k'_{is} \gg k_{is}$ . Thus  $RF^*$  is not so stabilized as  $MF^*$ . In this case a penultimate effect or the small size enhances the rate of addition to monomer.

#### B. Comparison between the system vinyl acetate-AIBN-2-methylfuran and vinyl acetate-AIBN-2-furoic acid:

It is interesting to compare the behaviour of 2-methyl furan and 2-furoic acid (FA). Transfer constant ( $C_s = 0.23$ ) and the macro-radical degradative transfer constant  $k_{rts_{FA}} = 840 \text{ l-mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) for 2-furoic acid /15/ are higher than for 2MF.

It seems 2-furoic acid is much more effective in stabilizing by

TABLE 1

RATE OF POLYMERIZATION FOR VA-AIBN-2MP IN ETHYL ACETATE AT 60 ° ( $M_0 = 3.254$ )

$I_0 \cdot 10^3$	$R_{p0} \cdot 10^5$		
	$2MP_0 = 3 \cdot 10^{-3}$	$2MP_0 = 5 \cdot 10^{-3}$	$2MP_0 = 1 \cdot 10^{-2}$
0.05	0.400	-	-
0.1	0.620	0.392	-
0.15	0.950	-	-
0.22	-	0.900	-
0.25	1.923	1.095	0.498
0.30	-	-	0.601
0.50	2.408	1.889	1.030
1.0	4.206	3.033	1.929
2.0	7.348	5.443	3.169
3.0	-	-	5.477

TABLE 2

INITIAL SLOPES AND INTERCEPTS OF  $IM^2/R_p^2$  VS  $R_p/M^2$  FOR VA-AIBN 2MP SYSTEM IN ETHYL ACETATE AT 60 °C

<u>2MP (mol/l)</u>	<u>SLOPE</u>	<u>INTERCEPT</u>
$3 \cdot 10^{-3}$	$2.137 \cdot 10^{13}$	$3.972 \cdot 10^7$
$5 \cdot 10^{-3}$	$6.586 \cdot 10^{13}$	$8.729 \cdot 10^7$
$1 \cdot 10^{-2}$	$10.858 \cdot 10^{13}$	$15.367 \cdot 10^7$

TABLE 3

VALUES OF TRANSFER AND CHARACTERISTIC CONSTANTS IN THE SYSTEM VA-AIBN-2MP

$\frac{k_{tr}}{k_{ts}k_p}$	$\frac{k'_{tr}}{k_{ts}k_p}$	$\frac{C}{M}$	$\frac{C'}{M}$
$6.15 \cdot 10^5$	$3.3 \cdot 10^4$	0.018	1242

Units of  $k$   $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

TABLE 4

RELATIVE RATES OF PRIMARY TRANSFER TO 2-METHYL FURAN AND INITIATION

2MF (mol/l)	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
$\frac{R'_{\text{trs}}}{R_1}$	1.1	1.9	3.8

conjugation macroradicals on addition. In this sense macro-radicals from vinyl esters are reported to be electron -rich /20/. Thus, in some extent a nucleophilic contribution can not be completely ruled out.

Nevertheless, primary transfer  $k'_{\text{rts}_{\text{FA}}} = 8500$  to 2-furoic acid /14/ is lower than for 2MF. Thus, 2-furoic acid being more effective in stabilizing macro-radicals than 2MF (see part A) gives a lower primary transfer constant. It seems 2-cyano-2-propyl radical behaves as electrophilic respect to furan ring. These results permit a better insight in the behaviour of 2-cyano-2-propyl radical respect furan ring that was not completely clear in communication /14/.

Another fact needs to be explained that 2-furoic acid is a more powerful retarder than 2-methyl furan /12/:  $R_{\text{P}_{2\text{MF}}} > R_{\text{P}_{\text{FA}}}$

$$\text{The ratios } \frac{R'_{\text{trs}_{\text{FA}}}}{R'_{\text{trs}_{2\text{MF}}}} = \frac{C'_{\text{s}_{\text{FA}}}}{C'_{\text{s}_{2\text{MF}}}} \cdot \frac{\text{FA}}{2\text{MF}} = 12.7 \cdot \frac{\text{FA}}{2\text{MF}}$$

and

$$\frac{R'_{\text{trs}_{\text{FA}}}}{R'_{\text{trs}_{2\text{MF}}}} = \frac{C'_{\text{s}_{\text{FA}}}}{C'_{\text{s}_{2\text{MF}}}} = 0.40 \cdot \frac{\text{FA}}{2\text{MF}}$$

indicate by comparison that rate of macro-radical transfer must predominate over primary transfer for the same ratio of FA/2MF and highly contributes to decrease the rate of polymerization in presence of 2-furoic acid.

## CONCLUSIONS

Macroradical and primary degradative transfer both contribute to the retarded radical polymerization of vinyl acetate in presence of 2-methyl furan.

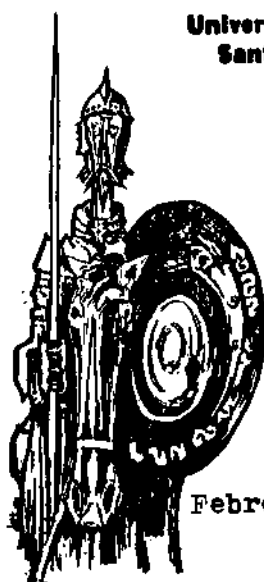
## BIBLIOGRAPHY

1. KICE, J.L.: J. Am. Chem. Soc. 76 1954, 6274-6291.
2. ATKINSON, W.H., C.H. BAMFORD, G.C. EASTMOND: Trans. Faraday Soc. 66 1970, 1446-1452.
3. BAMFORD, C.H., JENKINS A.D., R. JOHNSTON: Proc. R. Soc. London Ser. A, 239, 1957, 214-220.
4. JENKINS, A.D.: Trans. Faraday Soc. 54, 1958, 1895-1901.
5. BENGOUGH, W.J., W.H. FAIRSERVICE: Trans. Faraday Soc., 63, 1967, 382-393.

6. DEB, P.C.: Eur. Polymer J. 16, 1980, 759-762.
7. DEB, P.C., S.K. LAPOOR: Eur. Polymer J. 16, 1980, 763-767.
8. GANDINI, A., J. RIEUMONT: Tetrahedron Lett., 1976, 2101-2104.
9. GANDINI, A.: Adv. Polymer Sci. 25, 1977, 49-86.
10. RIEUMONT, J., R. ESPINOSA: Revista Ciencias Químicas, Cuba, 14,2, 1983, 293-296.
11. RIEUMONT, J., A. ZALDO: Revista Ciencias Químicas, Cuba, 14,2, 1983, 297-304.
12. RIEUMONT, J., M.E. FERNANDEZ: Rev. Ciencias Químicas, Cuba, 14,2, 1983, 285-292.
13. RIEUMONT, J., L.M. ARMAS, N. DAVIDENKO, J.A. PAZ: Revista Cubana de Química (in press).
14. RIEUMONT, J., N. DAVIDENKO: Acta Polymerica, submitted.
15. DEB, P.C., S. RAY: Eur. Polymer J. 13, 1977, 1015-1020.
16. LINDEMANN, M.R.: Vinyl Polymerization, Deller Ed. Ham. Vol. 1, Part 1, Ch. 4. New York, 1967.
17. HAM, A.E.: Copolymerization Inter-science, New York, 1966.
18. BRANDRUP, T., E.H. IMMERGUT: Polymer Handbook. Interscience, New York, 1966.
19. ITO, K., M. OMI, T. ITO: Polymer J. 14,2, 1982, 115-120.
20. KAMACHI, M.: Adv. Polymer Sci. 38, 1981, 56-87.

# V CONFERENCIA LINGUISTICO - LITERARIA

Universidad de Oriente  
Santiago de Cuba



Febrero, 1987

## RESUMENES

### ELECTRODOS DE ÓXIDOS. UN AVANCE EN LA PRODUCCION INDUSTRIAL DEL CLORO

H. Bartelt, E. Peláez

En la actualidad, en la industria electroquímica para la producción de cloro, se viene sustituyendo cada vez más los ánodos clásicos de grafito por un nuevo tipo de electrodos de óxido. Las características más importantes de este nuevo material para los ánodos, son el poco consumo de energía y una vida útil más larga.

En este trabajo se brinda información sobre la preparación y comportamiento electroquímico de los electrodos de óxido con un soporte de Ti. Como lo demuestran los experimentos, la resistencia eléctrica de los óxidos utilizados así como la formación del  $TiO_2$  en la superficie del metal de Ti durante la descomposición térmica de la capa activa, dependen considerablemente del método de preparación del electrodo. También se discute la influencia de capas gruesas de óxido en el electrodo, las que son esenciales para una vida útil larga en condiciones industriales.

### ACIDOS GRASOS EN BOTRYODIPLODIA THEOBROMAE

O. Miersch, G. Sembdner

En el presente trabajo se hace un estudio de la extracción del ácido jasmonico de las plantas y se demuestra que este ácido actúa como un regulador endógeno de su crecimiento, que podría existir originalmente como ácido 2-iso-jasmonico o como una mezcla de ambos isómeros.

## ABSTRACTS

### OXIDE ELECTRODES. AN ADVANCE IN INDUSTRIAL PRODUCTION OF CHLORINE

H. Bartelt, E. Peláez

In the electrochemical industries of chlorine production a remarkable process has taken place: the substitution of classical graphitic anodes by a new type of oxide electrodes.

The most outstanding characteristic of this new anodic material is a minor consume in energy and a larger life of the anodes.

In this article some informations about the preparation and the electrochemical behaviour of the oxide electrodes with a support of Ti are given. As shown by some experimental results, the electrical resistance of the oxide material but also the formation of  $TiO_2$  on the surface of the Ti metal during the thermal decomposition of the active material, have a considerable influence on the method of the preparation of the electrode. The influence of thick oxide layers on the electrode, which are essential for a long life of the anode under industrial conditions, is discussed.

### CYCLIC FATTY ACIDS IN BOTRYODIPLODIA THEOBROMAE

O. Miersch, G. Sembdner

This paper assumes that (-)-jasmonic acid (JA) isolated from plants shows to be an endogenous plant growth regulator that might originally occur as 2-iso-jasmonic acid or as a mixture of both isomers.

OBTENCION DE SULFATO DE NICOTINA DE  
LOS RESIDUOS DESECHABLES DEL TABACO

R. García R., D. Vega N., L. González C.  
F. Fernández G., C. Aguiar P., P. Gar-  
cía

Se logra obtener nicotina (sulfato) a partir de residuos desechables del tabaco de forma sencilla y económica a nivel de laboratorio. Se aplica la técnica espectrofotométrica para determinar su concentración. Se valora positivamente el uso de preservativos y se comprueba que no hay afectación en el rendimiento al variar en una parte del proceso la concentración de ácido sulfúrico añadido para obtener la sal.

SINTESIS DE DERIVADOS FURANICOS CON  
PROPIEDADES CH-ACIDAS. REACCIONES DE  
LOS 1-[Furilo-(2)]-ALQUILIDENMA-  
LONONITRILOS CON EL 2-CIANO-3-  
ETOXI-ACRILATO DE ETILO (II)

K. Peseke, J. Quincoces S.

Se ha logrado obtener la sal potásica del 2,6,6-triciano-5-[furilo-(2)] del éster etílico del ácido hexadiénico-2,5, a partir del 1-[furilo-(2)]-etilidenmalononitrilo y del 2-ciano-3-etoxiacrilato de etilo en presencia de carbonato potásico en dimetilformamida.

De forma similar reacciona el 1-[furilo-(2)]-prop-1-ilidenmalononitrilo para formar el 2,6,6-triciano-5-[furilo-(2)]-4-metilo del éster etílico del ácido hexadiénico-2,5.

La determinación estructural de los compuestos obtenidos se llevó a cabo con los métodos espectroscópicos y del análisis elemental.

SINTESIS CON DERIVADOS FURANICOS CON  
PROPIEDADES CH-ACIDAS. REACCIONES DEL  
2-[2,2-DICIANO-1-METILO-VINILO]FU-  
RANO CON QUETEN SS ACETALE.(III)

K. Peseke, J. Quincoces S.

Se ha logrado obtener el pentadieno VI sustituido o el éster del ácido hexadiénico IX a partir del 2-[2,2-diciano-1-metilo-vinilo]furano y del 2-ciano-3,3-bis metilmercapto-acrilonitrilo

OBTAINMENT OF NICOTINE (SULPHATE) FROM  
RESIDUALS OF TOBACCO'S MANUFACTURE

R. García R., D. Vega N., L. González C.  
F. Fernández G., C. Aguiar P., P. Gar-  
cía

Nicotine (sulphate) is obtained from residuals of tobacco's manufacture at laboratory scale. The nicotine's concentrations are determined with the aid of an spectrophotometer. The use of preservatives for juices conservation is recommended; also is verified that variations of concentration of  $H_2SO_4$  solutions don't affect the extraction's efficiency.

SYNTHESIS OF FURANIC DERIVATES WITH  
CH-ACID PROPERTIES. REACTIONS OF THE  
1-[FURYL-(2)]-ALKYLIDENMALONONITRIL  
WITH THE ETHYL 2-CYANO-3-ETOXYACRYLATE.  
(II)

K. Peseke, J. Quincoces S.

It was found that the potassium salt of the 2,6,6-tricyano-5-[furyl-(2)] ethyl ester of 2,5-hexadienoic acid is prepared by a reaction between the 1-[furyl-(2)]-ethylidenmalononitril and the ethyl 2-cyano-3-etoxyaacrylate in the presence of potassium carbonate in N,N dimethylformamide. Similarly reacts the 1-[furyl-(2)]-prop-1-ylidenmalononitril to give the ethyl 2,6,6-tricyano-5-[furyl-(2)]-4-methylhexadienoate 2,5.

The structure of the products of these reactions can be determined with spectroscopic methods and the analysis of the elements.

SYNTHESIS WITH FURANIC DERIVATES OF  
CH-ACID PROPERTIES. 2-[2,2-DICIANO-  
1-METILO-VINILO]FURAN REACTIONS WITH  
KETEN SS ACETALE.(III)

K. Peseke, J. Quincoces S.

It was found that the substituted pentadiene VI or the ester of the hexadienoic acid IX can be prepared from 2-[2,2-Dicyano-1-methyl-vinyl] furan and 2-cyano-3,3 bis methylmer-

o del 2-ciano -3.3 bis metilmercapto-acrilato de etilo en presencia de  $K_2CO_3$ , respectivamente.

Las estructuras de los compuestos orgánicos VI y IX se determinaron con los métodos espectroscópicos de análisis.

#### SINTESIS CON DERIVADOS FURANICOS CON PROPIEDADES CH-ACIDAS. SINTESIS DE UN 2-FENILFURANO SUSTITUIDO MEDIANTE UNA VIA POCO HABITUAL (IV)

K. Peseke, J. Quincoces S.

Se ha logrado obtener el 2-[3'-amino-2'-4'-diciano-5'-metilmercapto] fenilfurano a partir del 2.6.6.-triciano-5-[furylo-(2)]-3-metilmercapto éster etílico del ácido hexadiénico 2,5 en presencia de amoníaco y aminas alifáticas. La estructura de este producto de reacción pudo determinarse con los métodos espectroscópicos de análisis.

#### OBTENCION DE TIOFENOS POR SISTEMAS PUSH-PULL

K. Peseke, R. Rodríguez

El 2-bromo-1-fenil-etiliden-malononitrilo reacciona con queten N,S acetales para producir reacciones de S-alkilación en medios alcalinos. En esta reacción son posibles ciclizaciones intramoleculares nucleofílicas en el producto intermedio y la formación de anillos tiazepínicos, tiazolínicos o tiofénicos. El trabajo ofrece los datos de la caracterización analítica y espectroscópica de los compuestos obtenidos.

#### REACCIONES DE HIDRACIDAS CON BUTADIE-NOS PUSH-PULL

K. Peseke, R. Rodríguez, R. Ramírez

En el trabajo se analiza la reacción entre hidrácidas y el sistema butadieno 4-cloro-4-fenil-buta-1,3-diene-1,1-dicarbonitrilo del tipo push-pull; también se incluye un análisis de los posibles compuestos heterociclos que se pueden formar, demostrándose por los datos obtenidos en la caracterización de las sustancias sintetizadas.

capto acrylnitril or from the ethyl-2-cyano-3.3 bis-methylmercapto-acrylate in the presence of  $K_2CO_3$ , respectively.

The structure of the organic compounds VI and IX can be determined with spectroscopic methods of analysis.

#### SYNTHESIS OF FURANIC DERIVATES WITH CH-ACID PROPERTIES. SYNTHESIS OF SUBSTITUTED 2- PHENYLFURAN BY MEANS OF A NON USUAL VIA (IV)

K. Peseke, J. Quincoces S.

It was found that 2-[3'-amino 2'-4'-dicyano-5-methylmercapto] phenylfuran can be obtained from 2.6.6. tricyano-5-[furyl-(2)]-3-methylmercapto-ethyl ester of 2,5- hexadienoic acid in the presence of ammonia and aliphatic amines. The structure from the product of the reaction can be determined with spectroscopic methods of analysis.

#### OBTAINMENT OF THIOPHENS BASED ON PUSH-PULL SYSTEMS

K. Peseke, R. Rodríguez

2-bromo-1-phenyl-ethyliden-malononitrile reacts with keten N,S acetals to give S-alkylation's reaction in an alkaline medium. Later nucleophilic's intramolecular cyclization with the intermediary compound yield thiazepine, thiazolidin or thiophen rings are possible. Quantitative elemental and spectroscopic analysis of compounds were determined.

#### REACTIONS OF HYDRAZIDES WITH PUSH-PULL BUTADIENES

K. Peseke, R. Rodríguez, R. Ramírez

Reaction of aryl hydrazides and 4-chloro-4-phenyl-buta-1,3-diene-1,1-dicarbonitrile (push-pull butadiene system) were analyzed. There are some possibility that nucleophilic's intramolecular cyclization takes place, but quantitative elemental and spectroscopic analysis showed that pyrazole

que el anillo obtenido es un pirazolo [3,4-b] piridinico.

En el trabajo se utilizan como métodos de caracterización de las sustancias, los siguientes: análisis elemental cualitativo y cuantitativo, espectroscopía IR, RMN y masa, y la técnica de cromatografía de capa delgada.

#### CONSIDERACIONES SOBRE LA COMPOSICION QUIMICA ELEMENTAL DE LAS FRACCIONES GRANULOMETRICAS Y MAGNETICAS DE PULPAS LATERITICAS CRUDAS DEL YACIMIENTO MOA

R. Quintana P.

En este trabajo se trata de explicar algunas causas que contribuyen a que no se alcance el contenido óptimo de pulpa en los espesadores de la Empresa "Pedro Soto Alba". Se realiza una valoración de los resultados del análisis químico elemental de Ni, Co, Mg, Mn y Fe a las fracciones granulométricas y magnéticas de dos series de pulpas lateríticas con diferente comportamiento sedimentacional.

#### DETERMINACION DE LA DISTRIBUCION GRANULOMETRICA DE FRACCIONES $<50 \mu\text{m}$ MEDIANTE UN METODO ANALITICO DE VALORACION DE LOS DATOS EXPERIMENTALES DEL PROCESO DE SEDIMENTACION

R. Quintana P., M. García R., A. Alaminos B.

Se confecciona una metodología para determinar la distribución granulométrica de suspensiones ( $D_{eq} < 50 \mu\text{m}$ ), cuyo contenido de sólido es menor que 1 %. Se efectúa sobre la base del método de las tangentes, una valoración analítica de las curvas de sedimentación continua para determinar la masa correspondiente a un rango determinado del tamaño de las partículas depositadas.

[3,4-b] pyridine's rings were obtained. Compounds were characterized through quantitative and qualitative elemental analysis; IR, NMR, mass spectroscopic analysis, and thin layer chromatography.

#### CONSIDERATIONS ON ELEMENTARY CHEMICAL ANALYSIS OF GRANULOMETRIC AND MAGNETIC CRUDE PULPS OF MOA MEASURES

R. Quintana P.

Some of the causes that contribute to the non obtainment of the optimum pulp content in the thickeners of the "Pedro Soto Alba" company are treated in this paper. An evaluation of the results of the elementary chemical analysis of Ni, Co, Mg, Mn and Fe on the granulometric and magnetic fractions of two lateritic pulp series, with different sedimentational results, were analyzed.

#### DETERMINATION OF THE GRANULOMETRIC DISTRIBUTION OF $<50 \mu\text{m}$ FRACTIONS THROUGH AN ANALYTIC METHOD OF VALUATION OF THE EXPERIMENTAL DATA OF THE SEDIMENTATION PROCESS

R. Quintana P., M. García R., A. Alaminos B.

This paper presents a methodology in order to determine the granulometric distribution of suspensions ( $D_{eq} < 50 \mu\text{m}$ ) which solid content is smaller than 1 %. The method of tangents is used to trace the continuous sedimentation curves and to evaluate the mass corresponding to definite size range of the deposited particles.



OBTENCION POR VIA HETEROGENEA DE COM-  
PLEJOS MIXTOS DE NIQUEL (II) CON ACE-  
TILACETONATO Y AMINAS ALIFATICAS

O. Area, V. N. Spevak, E. P. Cappe

Se obtuvieron por vía heterogénea com-  
plejos mixtos de níquel (II) de fór-  
mula general  $[Ni(L)_2(acac)_2]$ ,  
donde (acac) es el ion acetilacetato  
y L es amoníaco, etilamina, dietilami-  
na o furfurilamina, mediante la inte-  
racción directa de los reaccionantes  
en fase sólida y fase vapor. La sín-  
tesis de los complejos se siguió ex-  
perimentalmente a través de una reac-  
ción de sustitución de agua en el  
 $[Ni(H_2O)_2(acac)_2]$  y de adición de  
las aminas a partir del  $[Ni(acac)_2]_3$ .

De acuerdo con los resultados alcanzados  
se concluye como vía de síntesis efec-  
tiva la reacción de sustitución, según  
las condiciones experimentales utili-  
zadas. Los complejos fueron caracteri-  
zados empleando técnicas de análisis  
químico elemental, mediciones de con-  
ductividad, mediciones magnéticas y  
espectroscopía infrarroja.

APLICACION DE LA ESPECTROSCOPIA INFRA-  
ROJA POLARIZADA EN EL ESTUDIO DE LA  
VIBRACION DE VALENCIA DEL HIDROXIL DE  
LA BENZOINA EN ESTADO SOLIDO

N. Sánchez, O. Calderón, E. Steger.,  
K. Schaarschmidt

Empleando la espectroscopía infrarroja  
polarizada se logra asignar adecuada-  
mente el doblete que presenta la ben-  
zoína cristalina en la región de  
3 500 a 3 000  $cm^{-1}$ , evaluándose que  
corresponde a OH asociados por enlace  
de hidrógeno intermolecular entre las  
cuatro moléculas que conforman la cel-  
da unidad con diferentes orientaciones,  
siendo de especies Au cuando E || al  
eje b, y Bu cuando E ⊥ al eje b.

Se ilustra la correspondencia entre  
la espectroscopía infrarroja y el mé-  
todo de difracción de rayos X en la  
evaluación de los enlaces de hidrógeno  
presentes en la benzoína cristalina.

OBTAINMENT BY HETEROGENEOUS METHODS  
MIXED COMPLEXES OF NICKEL (II) WITH  
ACETILACETONATE AND ALIPHATIC AMINES

O. Area, V.N. Spevak, E.P. Cappe

It were obtained by heterogeneous  
methods mixed complexes of nickel (II)  
which general formula is  
 $[Ni(L)_2(acac)_2]$  where (acac) is an  
acetilacetate ion and L is ammonia,  
ethylamine, diethylamine or furfuril-  
amine, by means of the direct inter-  
action of the reacts in solid and  
steam stages. The complex synthesis  
took place by means of a reaction of  
water replacement in said  
 $[Ni(H_2O)_2(acac)_2]$  and adding amines  
to the same starting from  
 $[Ni(acac)_2]_3$ .

Conforming to the obtained results,  
the most effective way is substitution  
reaction, according to the used experi-  
mental conditions. The complexes were  
characterized by technical chemical  
elemental analysis, conductivity  
measurements, magnetic measurements  
and infrared spectroscopy.

APPLICATION OF INFRARED POLARIZED  
SPECTROSCOPY IN THE STUDY OF VALENCE  
VIBRATION OF BENZOIN HYDROXYL IN  
SOLID STATE

N. Sánchez, O. Calderón, E. Steger.,  
K. Schaarschmidt

Using infrared polarized spectroscopy,  
doublet that presents crystalline  
benzoín may be obtained in the level  
from 3 500 to 3 000  $cm^{-1}$ , it is  
evaluated that corresponds with  $\nu OH$   
in association through an inter-  
molecular hydrogen lacing between four  
molecules that shape the unit cell  
with different orientations. These are  
species Au when E || to axis b and Bu  
when E ⊥ to axis b. Correspondence  
between infrared spectroscopy and X  
ray diffraction method is illustrated  
by the evaluation of hydrogen lacings  
being in crystalline benzoín.

**POLIMERIZACION RADICALICA DE ACETATO  
DE VINILO EN PRESENCIA DE 2 - METIL  
FURANO**

J. Rieumont, N. Davidenko

El análisis cinético de la polimerización radicalica de acetato de vinilo iniciada con AIBN en presencia de 2-metil furano fue tratado por la formulación de Deb. Fue hallado que la transferencia del radical primario con el 2-metil furano es apreciable y debe tenerse en cuenta para obtener valores correctos de las constantes de transferencia.

El sistema acetato de vinilo-2-metil furano se compara con el sistema acetato de vinilo-ácido 2-furoico previamente reportado.

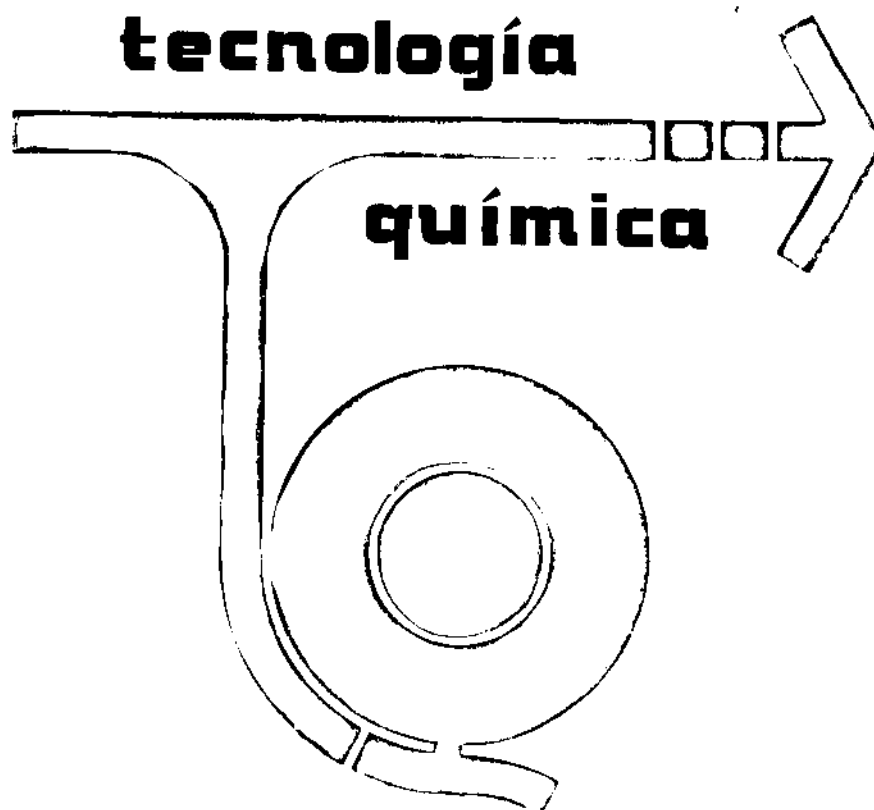
**RETARDED FREE-RADICAL POLYMERIZATION  
OF VINYL ACETATE BY 2-METHYL FURAN**

J. Rieumont, N. Davidenko

Kinetic analysis of AIBN-initiated polymerization of vinyl acetate in presence of 2-methyl furan has been carried out and treated by using DEB's formulation. It is found that primary radical degradative transfer to 2-methyl furan is quite appreciable in this system and must be allowed to arrive to accurate values of transfer constants.

The system vinyl acetate-2-methyl furan has been compared with the system vinyl acetate-2-furoic previously reported.

ISSN 0253-9276



Año VI, No. 2, 1985

MINISTERIO DE EDUCACIÓN SUPERIOR

Instituto Superior Politécnico de Santiago de Cuba



# Normas de Presentación de Originales

---

Para la presentación de artículos al Consejo de Redacción deben observarse las siguientes normas:

1. El artículo deberá presentarse en forma definitiva para su publicación con la autorización de la Comisión de Revisión del centro en que ha sido realizado el trabajo.

2. El volumen del artículo no debe exceder de 15 cuartillas, y para una comunicación corta de 4-5 cuartillas. Debe entregarse el original mecanografiado con cinta negra, no gris, tipos limpios, escrito sobre papel blanco, sin tachaduras ni enmiendas. Deben entregarse dos copias. No se aceptarán trabajos en papel gaceta ni en papel copia.

El texto debe escribirse en hojas de 214 x 330 mm, numeradas consecutivamente, con 30 líneas y 60 golpes de máquina por página a dos espacios, los subtítulos en mayúsculas, los epígrafes y subepígrafes con mayúscula inicial y subrayados.

Las tablas, figuras, listas de pie de figuras, nomenclatura y resumen español e inglés, deben escribirse en hoja aparte, señalándose su ubicación en el texto.

3. El artículo debe contener: título del artículo, nombres y apellidos de los autores, institución donde labora. Es deseable seguir el plan siguiente: introducción, parte experimental (reactivos, equipos y métodos de trabajo), resultados obtenidos, discusión de resultados, conclusiones, bibliografía.

4. Se debe presentar un resumen en inglés y español que no exceda de 250 palabras.

5. La bibliografía se numerará en orden consecutivo, según su aparición en el texto. La referencia en el mismo irá indicada con el número entre barras. La lista de bibliografía se ordena en la forma siguiente:

a) Para los libros se señala el apellido de los autores y sus iniciales, nombre completo del libro, edición, tomo, volumen, páginas, casa editorial, ciudad, año de la edición.

b) Para revistas, los apellidos e iniciales de los nombres de los autores separados por coma, nombre de la revista, año, volumen, número, páginas inicial y final.

6. Toda la simbolización matemática debe presentarse en forma cuidadosa, clara, mecanografiada o escrita con tinta china negra, numerada en las páginas a la izquierda, entre paréntesis.

Las letras griegas o del alfabeto cirílico, deben escribirse en forma clara, y en la lista de nomenclatura deben escribirse los nombres de las letras y símbolos.

Las fotografías y dibujos de gráficos y esquemas, en un número no mayor de 5. Las fotografías se presentarán en papel mate de alto contraste, de dimensión 8,5 x 13, 18 x 12 ó 18 x 24 cm. Los dibujos en papel alba con tinta china negra a 8 x 13, 18 x 13 ó 18 x 26 cm. En el reverso de las fotografías y dibujos se deben escribir a lápiz los apellidos de los autores, título del artículo y número de la figura, y con una flecha indicará el sentido de la figura.

En las tablas sólo se deben dar las cifras necesarias para caracterizar el método. Cada tabla debe ser mecanografiada a espacio y medio y estar titulada.

Los números o letras que acompañan a los gráficos deben ser de tamaño adecuado para que sean visibles al ser reducidos.

7. El autor debe firmar cada página garantizando así que la mecanografía reproduce exactamente el original del autor.

El original del trabajo que no reúna las condiciones anteriores se le devolverá al autor.

Cuando se envía el artículo al autor para su modificación, se dan 3 meses para su devolución a la redacción, vencido este tiempo, el artículo se considera de nueva inclusión. Cuando es enviado para su corrección no se aceptan cambios en el original. Una vez publicado el artículo el autor recibirá 10 ejemplares de la separata.

El Consejo Editorial se reserva el derecho de publicar o no el trabajo.

Los autores respetarán las normas internacionales relativas a las abreviaturas de los artículos de las publicaciones, símbolos y unidades de medidas, las cuales especificarán con claridad.

El editor se reserva el derecho de hacer las modificaciones de estilo correspondientes.

8. Los artículos y comunicaciones cortas se enviarán a:

C. Dr. María Luisa Estévez Mártir  
Patricio Lumumba s/n  
Facultad de Química  
Universidad de Oriente,  
Santiago de Cuba