

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS DE DERIVADOS DEL ACIDO
P-(P-ALCOXIFENILETINIL)BENZOICO.

T E S I S
Que para obtener el título de:
Q U I M I C O
P r e s e n t a:
Jorge Vargas Barrena

México D.F.

1993

TECIS CON
FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

INDICE

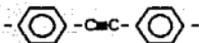
INTRODUCCION.....	1
CAPITULO I. GENERALIDADES.....	4
ACIDOS CARBOXILICOS Y SUS DERIVADOS.	
Nomenclatura.....	5
Estructura.....	7
Propiedades físicas.....	7
Reacciones.	
Preparación de cloruros de ácido.....	8
Preparación de ésteres.....	9
Preparación de amidas.....	10
Síntesis de ácidos carboxílicos.....	10
ALQUINOS.	
Nomenclatura.....	12
Estructura.....	12
Propiedades físicas.....	13
Reacciones.	
I) Reacciones de adición electrofílica.....	13
II) Reacciones de adición nucleofílica.....	15
III) Reacciones de sustitución.....	15
Síntesis.	
Por eliminación de compuestos halogenados.....	17
A partir del ácido cinámico.....	18
Por sustitución nucleofílica.....	19
ETERES.	
Síntesis.	
1) Deshidratación entre dos alcoholes.....	21
2a) Síntesis de Williamson.....	21
2b) Catalisis por transferencia de fase.....	22
ESPECTROSCOPIA.	
Espectroscopía infrarroja.....	23
Espectroscopía R.M.N.....	25
Análisis Elemental.....	26

CAPITULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	27.
I) SINTESIS DE p-ALCOXIFENILACETILENOS.	
A) A partir del ácido p-hidroxicinámico.....	30
b) A partir de p-bromofenol.....	32
II) SINTESIS DE DERIVADOS DEL ACIDO p-BROMOBENZOICO.	
A) Formación del cloruro de ácido.....	34
1) Síntesis de N-[3-(dimetilamino)propil]p-bromobenzamida.....	35
2) Síntesis de [3-(dimetilamino)propil]p-bromobenzoato.....	35
III) SUSTITUCION NUCLEOFILICA DEL BROMO POR UN ACETILENO.	
1. Síntesis de [3-(dimetilamino)propil]p-[alcoxifeniletinil]benzoato... 36	
2. Síntesis de N-[3(dimetilamino)propil]p-[alcoxifeniletinil]benzamida. 36	
CAPITULO III. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS.....	37
I) SINTESIS DE p-ALCOXIFENILACETILENOS.	
A) A partir del ácido p-hidroxicinámico.....	38
b) A partir de p-bromofenol.....	45
II) SINTESIS DE DERIVADOS DEL ACIDO p-BROMOBENZOICO.	
A) Formación del cloruro de ácido.....	47
1) Síntesis de N-[3-(dimetilamino)propil]p-bromobenzamida.....	48
2) Síntesis de [3-(dimetilamino)propil]p-bromobenzoato.....	49
III) SUSTITUCION NUCLEOFILICA DEL BROMO POR UN ACETILENO.	
1. Síntesis de [3-(dimetilamino)propil]p-[alcoxifeniletinil]benzoato... 50	
2. Síntesis de N-[3(dimetilamino)propil]p-[alcoxifeniletinil]benzamida. 51	
CAPITULO IV. CONCLUSIONES Y ESTUDIOS PROSPECTIVOS.....	54
APENDICE.....	57
BIBLIOGRAFIA.....	74

INTRODUCCION

En los últimos años se ha manifestado un creciente interés hacia el estudio de compuestos que poseen estructuras con grupos acetilénicos los cuales pudieran tener aplicación en el campo de la electrónica.

En el presente trabajo se ha escogido al grupo tolano:



para realizar investigaciones, las razones para este estudio son las siguientes:

Presentan una estructura química única. En efecto, la estructura del grupo tolano presenta algunas peculiaridades que la hacen ser única, ya que al tener sustituyentes de cadena larga en posición para, estos compuestos presentan propiedades de cristal líquido. Los cuales responden a estímulos exteriores como: luz, campos magnético y eléctrico, calor etc. Por lo que al incidir luz sobre estos materiales experimentan una polarización en su molécula por lo que la luz emergente cambiara su frecuencia o longitud de onda a $1/2$ ó $1/3$ de la luz incidente.

Los objetivos del presente trabajo de investigación son:

- La síntesis de compuestos p-alcoxilfenilacetilénicos.
- Síntetizar derivados del ácido p-bromobenzoico.
- Síntetizar derivados de el ácido p-[p-alcoxilfenil-etinil]benzoico.
- Caracterizarlos por espectroscopia I.R. y R.M.N.

La tesis esta organizada de la siguiente forma:

INTRODUCCION. En esta parte se señalan, el porqué de este proyecto, así como los objetivos que se esperan alcanzar y la organización de la tesis.

CAPITULO I. GENERALIDADES. En este capítulo se presentan de una forma general los siguientes temas: Nomenclatura, estructura, propiedades físicas, reacciones, síntesis y espectroscopia de alquinos, derivados de ácidos carboxílicos y éteres.

CAPITULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL. Aqui se muestran las técnicas experimentales desarrolladas durante el trabajo de investigación.

CAPITULO III. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS. En este capítulo se presentan y se discuten los resultados y el análisis de los espectros obtenidos.

CAPITULO IV. CONCLUSIONES Y ESTUDIOS PROSPECTIVOS. En este capítulo se concluye sobre los resultados obtenidos y se señalan posibles rutas para la síntesis de estos compuestos y polimerizaciones de estos.

APENDICE. Aqui se muestran los espectros i.r. y R.M.N. de los compuestos sintetizados.

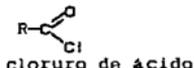
BIBLIOGRAFIA.

CAPITULO I

GENERALIDADES

ACIDOS CARBOXILICOS Y SUS DERIVADOS. 1-5,7

Los ácidos carboxílicos son ácidos débiles que poseen el grupo carboxilo (-COOH). La mayoría tiene una constante de acidez, K_a , de aproximadamente 10^{-5} . Los ácidos carboxílicos pueden convertirse en una gran diversidad de derivados. Entre estos derivados se incluyen los ésteres de carboxilato, las amidas y los cloruros de ácido. Estos derivados son compuestos en los que el -OH de un grupo carboxilo ha sido reemplazado por -OR', -NH₂ o bien -Cl. Ejemplo:



donde todos ellos contienen el grupo acilo:

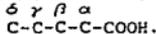


NOMENCLATURA.

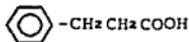
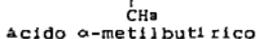
A) Nombre común.

Los ácidos carboxílicos alifáticos se conocen desde hace mucho tiempo, por lo que tienen nombres triviales que se refieren más bien a su origen que a sus estructuras químicas. Por ejemplo el ácido butírico confiere a la manteca rancia su olor típico (latín butyrum, manteca).

Los ácidos de cadena ramificada y los sustituidos se nombran como derivados de los ácidos de cadena recta. Para indicar la posición de unión se emplean letras griegas: α , β , γ etc.; el carbono α es el que está unido al grupo carboxilo.



Por ejemplo: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$



ácido γ -fenilbutírico

Generalmente se considera como ácido matriz el de cadena carbonada más larga aunque algunos compuestos se nombran como derivados del ácido acético. Los ácidos aromáticos (ArCOOH) generalmente se consideran como derivados del ácido benzoico (C₆H₅COOH). Los ácidos metilbenzoicos reciben los nombres especiales de ácidos toluicos.

Ejemplos: Br-C₆H₄-COOH

ácido p-bromobenzoico

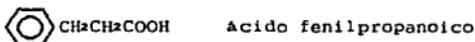
CH₃-C₆H₄-COOH

ácido p-tolúico

B) Sistema IUPAC.

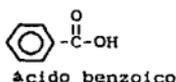
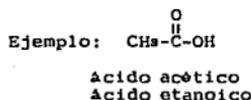
Los nombres IUPAC siguen el esquema usual. La cadena mas larga que contiene el grupo carboxilo es considerada la estructura matriz y se nombra reemplazando la o final del alcano correspondiente por la terminación ico y anteponiendo la palabra ácido.

Ejemplos: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ Ácido butanoico

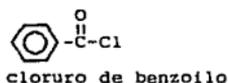
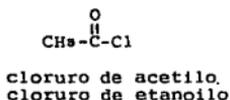


La posición de un sustituyente se indica en forma usual, por medio de un número, $\overset{3}{\text{C}}-\overset{4}{\text{C}}-\overset{2}{\text{C}}-\overset{1}{\text{C}}-\text{COOH}$, donde el carbono carbonílico siempre es considerado C-1 por lo que C-2 corresponde al α de los nombres comunes y así sucesivamente.

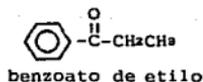
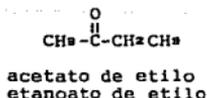
Los nombres de los derivados de ácidos derivan en forma simple sea del nombre común sea del nombre IUPAC del ácido carboxílico correspondiente.



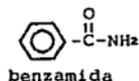
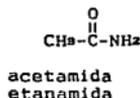
CAMBIO



ácido-ico por
 cloruro de-ilo.



ácido-ico por
 ato seguido del
 nombre del grupo
 alcohólico.

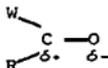


ácido-ico del
 nombre común ó
 ácido-ico del
 nombre IUPAC por
 amida

Si el átomo de nitrógeno tiene sustituyentes éstos se mencionan como grupos alquilo o arilo y se distinguen con una N mayúscula que antecede al nombre del grupo. $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_3$ N-metilacetamida

ESTRUCTURA.

El carbono carbonílico está unido a tres átomos por medio de enlaces sigma, los cuales, por hacer uso de orbitales sp^2 , se encuentran en un plano y separados entre sí en 120° . El orbital p restante del carbono traslapa a uno p del oxígeno para formar un enlace π , con lo que el carbono y el oxígeno se unen por un doble enlace. La parte de la molécula que rodea al carbono carbonílico es plana, o sea, el oxígeno, el carbono carbonílico y dos átomos unidos directamente a este último se hallan en un plano.



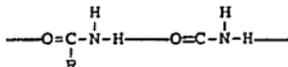
Los electrones del enlace carbonílico doble mantienen unidos a 2 átomos de electronegatividad muy diferente, por lo que no son compartidos por éstos en forma igual; específicamente, la nube π muy móvil es atraída fuertemente por el átomo más electronegativo, o sea el oxígeno.

PROPIEDADES FÍSICAS.

Los cloruros y los ésteres son compuestos polares que no tienen la capacidad de formación de enlaces de hidrógeno de los ácidos carboxílicos. Por consiguiente, estos compuestos tienen puntos de ebullición que son aproximadamente los mismos que los de los aldehídos y las cetonas de peso molecular comparable.

Los cloruros de ácido son compuestos corrosivos y lacrimógenos, que reaccionan vigorosamente con el agua, los alcoholes y las aminas.

La mayoría de los ésteres son líquidos con olores característicamente placenteros. Las amidas tienen puntos de ebullición bastante altos, debido a que son capaces de establecer puentes intermoleculares de hidrógeno bastante firmes.



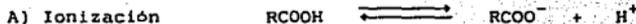
La solubilidad limite en agua es de 3 a 5 carbonos para los ésteres y de 5 a 6 carbonos para las amidas.

Los derivados de ácidos son solubles en los solventes orgánicos usuales como éter, alcohol, benceno y diclorometano.

REACCIONES.

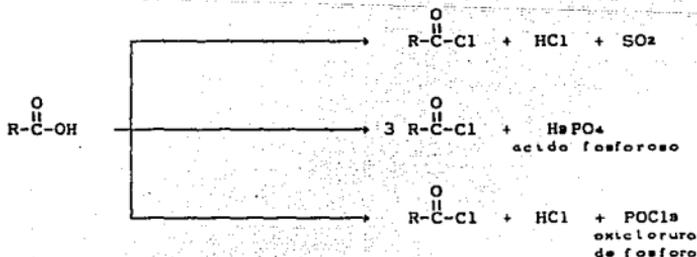
Las principales reacciones de sustitución de los ácidos carboxílicos implican el reemplazo ya sea del hidrógeno (H-) o del grupo oxihidrido (OH-) con otro átomo o grupo de átomos.

I) La pérdida del hidrógeno por ionización y por neutralización produce el anión carboxilato.



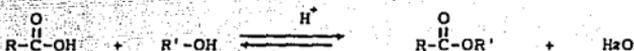
II) La pérdida del grupo oxihidrido. Cada uno de los derivados se prepara casi siempre (directa o indirectamente) del ácido carboxílico correspondiente.

1) Preparación de cloruros de ácido^a.



El reactivo de uso más conveniente en el laboratorio es el cloruro de tionilo, pues los subproductos de la reacción, cloruro de hidrógeno y dióxido de azufre, son gases a temperatura ambiente y salen de la mezcla de reacción durante la síntesis; de esta forma este método permite obtener cloruros de ácido muy puros y con mejores rendimientos.

2) Preparación de ésteres.



2b) A partir de cloruro de ácido.



2c) A partir de anhídrido de ácido.



En ausencia de catalizadores de ácidos minerales, tales como el sulfúrico, la reacción entre un ácido carboxílico y un alcohol es muy lenta. La formación de ésteres por el método fisher también está limitada por una constante de equilibrio desfavorable para la formación completa de productos; para producir ésteres con un rendimiento alto, el equilibrio debe desplazarse para favorecer la formación de los productos, ya sea extrayendo el agua o el éster a medida que se forman, usando un gran exceso de uno de los materiales o usando ambos métodos. El método fisher para la esterificación sólo funciona bien para alcanos primarios y secundarios. Por lo cual se prefiere el método indirecto con un cloruro de ácido ya que es una reacción más cuantitativa y las condiciones de reacción son más suaves.

3) Preparación de amidas^o.

3a) Reacción con amoníaco o aminas.



3b) Reacción con cloruro de ácido.



3c) Reacción con anhídrido de ácido.

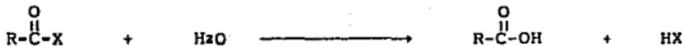


La reacción de las aminas con un ácido carboxílico produce una sal que desprende agua y forma una amida cuando se calienta por encima de los 150 °C. Por lo que se prefiere preparar las amidas a partir de un cloruro de ácido ya que esta reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente y es bastante cuantitativa.

SINTESIS.

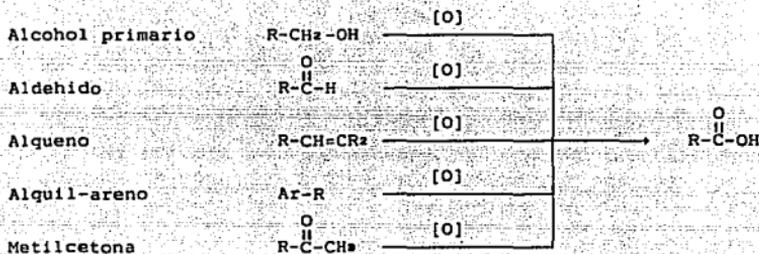
1) Hidrólisis

La hidrólisis de los derivados de los ácidos carboxílicos resulta del ataque de agua u OH⁻ sobre el carbono del grupo carbonilo de sus derivados



X= R'O-, R'zN-, R'-C(=O) y Cl

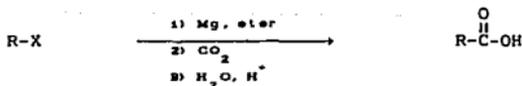
2) Oxidación.



[O] = $KMnO_4$ ó $K_2Cr_2O_7$

La oxidación es el método más directo y se usa cada vez que que sea posible; algunos de los ácidos alifáticos inferiores se hacen se hacen con alcoholes disponibles y los ácidos aromáticos sustituidos a partir de toluenos sustituidos.

3) Reacción de Grignard.



La síntesis de Grignard tiene la ventaja especial de alargar la cadena carbobada, con un carbono más.

ALQUINOS. ^{1-7.9.10}

Los alquinos son hidrocarburos que contienen un triple enlace, $C\equiv C$ como grupo funcional y se apeñan a la fórmula empírica general C_nH_{2n-2} , también son conocidos como acetilenos o acetilénicos por el primer miembro de su clase.

NOMENCLATURA.

En el sistema de la IUPAC, los alquinos se nombran localizando y nombrando la cadena carbonada más larga que contenga el enlace $C\equiv C$. El sufijo -ano del hidrocarburo correspondiente se cambia por -ino. Las posiciones del primer átomo del enlace triple y de los sustituyentes se indican por números. Si el compuesto contiene un doble y un triple enlace, este último se menciona al final del nombre. Ejemplo:

$CH\equiv CH$ etino $CH_3CH_2CH\equiv CH$ 1-butino $CH_3CH=CH-C\equiv CH$ pent-3-en-1-ino

Un método no sistemático de nomenclatura para los alquinos sencillos consiste en derivar su nombre del acetileno. Ejemplo:

$CH_3-CH\equiv CH$ metilacetileno

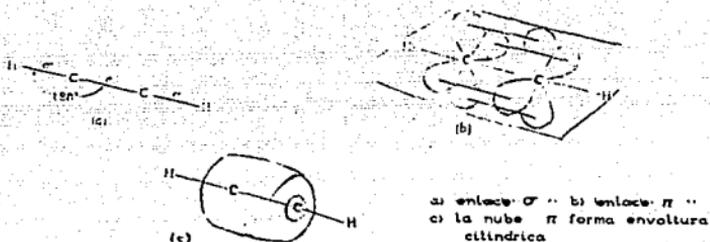


$C\equiv CH$ fenilacetileno

ESTRUCTURA.

El grupo funcional alquino presenta según el modelo de orbitales moleculares hibridación sp . Se requiere un orbital sp de cada átomo de carbono en el enlace σ carbono-carbono y el otro en el enlace σ carbono-hidrógeno, lo cual deja dos orbitales p de cada átomo de carbono cuyos ejes son perpendiculares tanto de los orbitales sp como al p restante, que se superponen para formar dos orbitales π ortogonales. Sumando la densidad electrónica de los dos orbitales moleculares π se obtiene un cilindro continuo de electrones enlazante que rodea al eje $C-C$.

Figura 1.



El carbono que presenta hibridación sp posee un ángulo de enlace de 180° por lo que la molécula es lineal y la distancia C-C es más corta que en los alquenos.

PROPIEDADES FISICAS.

Siendo compuestos de baja polaridad, las propiedades físicas de los alquinos son esencialmente las mismas de las de los alcanos y los alquenos. Son insolubles en agua, pero bastante solubles en los solventes orgánicos usuales de baja polaridad: éter, benceno, hexano y tetracloruro de carbono. Son menos densos que el agua y sus puntos de ebullición son superiores a los de los alquenos y muestran el aumento usual con el aumento del número de carbonos.

REACCIONES.

1) Reacciones de adición electrofílica.^{9,10}

El carácter insaturado del triple enlace se manifiesta en muchas reacciones de adición que presentan los alquinos. Las reacciones más comunes se presentan con reactivos electrofílicos, pero los alquinos no reaccionan tan fácilmente como en el caso de los alquenos. En el caso de los alquinos, la reacción se lleva a cabo vía un carbocatión vinílico intermediario.

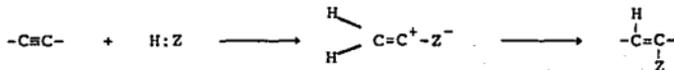
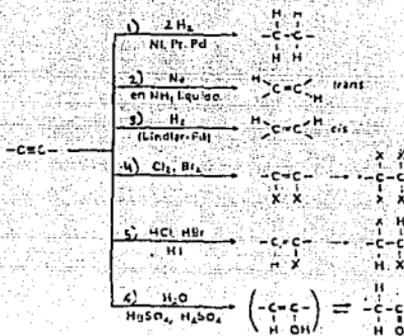


Figura 2. Reacciones de adición electrofílica.

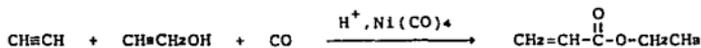


1-3) Los alquinos se reducen fácilmente a alquenos, los que a su vez se reducen a alcanos en condiciones más vigorosas en la hidrogenación. La hidrogenación catalítica de un alquino no terminal, da principalmente el alqueno cis. Por otra parte la reducción química da un alqueno trans.

4) Los alquinos reaccionan con el cloro o el bromo para formar dihaloalquenos o tetrahaloalcanos vecinales.

5) La adición de HBr a los alquinos está sujeta al efecto de los peróxidos como en el caso de los alquenos, pero en ausencia de estos, la adición da el producto predicho por la regla de markovnikov.

6) En la hidratación los alquinos se hidratan en condiciones más suaves que los alquenos, dando cetonas como productos principales. y siguen la regla antimarkovnikoff. La adición de un alcohol y monóxido de carbono es una reacción relacionada con la hidratación.

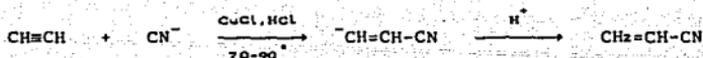


II) Reacciones de adición nucleofílica.

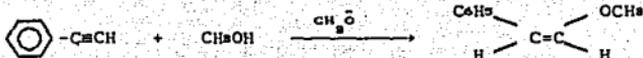
Varios agentes nucleofílicos se adicionan a los alquinos más fácilmente que en el caso de los alquenos.

1) Adición de cianuro de hidrógeno.

Los alquenos no reaccionan con cianuro de hidrógeno en condiciones ordinarias, en cambio los alquinos lo adicionan fácilmente; esto sugiere que el mecanismo no es un ataque electrofílico.

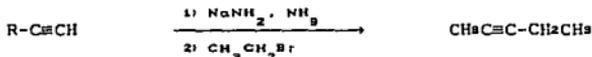


2) Adición de alcoholes.

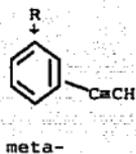
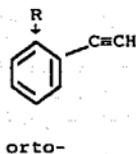
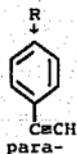


III) Reacciones de sustitución.

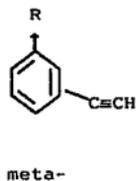
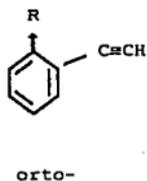
Los alquinos terminales también se distinguen por su facilidad para perder un protón en un medio anhidro y fuertemente básico, los protones no permanecen libres, sino que reaccionan con el medio básico. El carbanión resultante, se comporta como un nucleófilo, la reacción de este con los halogenuros primarios y secundarios es un método excelente para preparar alquinos mono y disustituídos.



En el caso en el que el grupo R es un arilo, la acidez se ve afectada por el tipo y posición de los sustituyentes. Es decir si el arilo tiene un grupo donador de electrones (-OH, -OR, -NHCOR etc.) y se encuentra en posición orto o para, con respecto a el grupo acetilénico, entonces la acidez del hidrógeno disminuye por resonancia. No así en la posición meta ya que el sistema no entra en resonancia como en los otros dos casos.



Por el contrario, cuando el grupo sustituyente en el anillo, es un grupo atrayente de electrones y se encuentra en posición orto o para, con respecto al grupo acetilénico, la acidez de su hidrógeno aumenta y si esta en posición meta el efecto es poco con respecto a los otros.

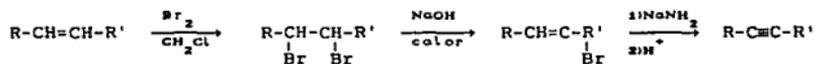


SINTESIS.

1) La introducción de un triple enlace tiene lugar de manera fundamental por eliminación. Como productos de partida son apropiados los tetrahalogenuros o dihalogenuros.

1) Dihalogenuros vecinales con base fuerte.

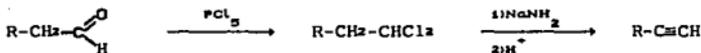
Se ha observado que los dihalogenuros vecinales son los productos de las reacciones de los halógenos con los alquenos. Si cada uno de los átomos de carbono que porta un halógeno también porta un hidrógeno, cabe esperar que dos eliminaciones sucesivas puedan generar un alquino.



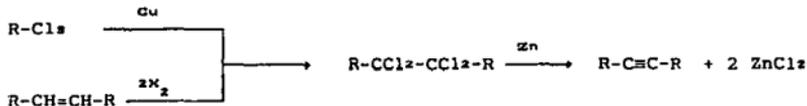
La segunda eliminación es bastante difícil; se requiere una base fuerte tal como una amida de sodio o temperatura elevada.

2) Dihalogenuros geminales con base fuerte.

Este método permite la generación de alquinos a partir de aldehidos o cetonas que portan un grupo metileno α :



3) Alquinos mediante deshalogenación de tetrahalogenuros vecinales.

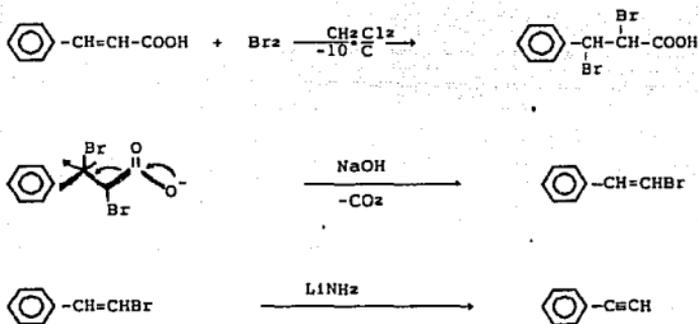


La reacción con tetrahalogenuro vecinal con zinc da por resultado 2 reacciones de deshalogenación sucesivas, generando un alquino.

II) A partir del ácido cinámico.¹¹⁻¹³

Los métodos mencionados en I son los métodos clásicos para la obtención de acetilenos, los cuales envuelve dentro de sus reacciones el cambio entre dos átomos de carbono.

La síntesis de fenilacetileno a partir del ácido cinámico se lleva a cabo por este mismo tipo de reacciones.

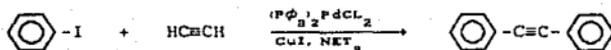


Para la obtención del ácido cinámico dibromado se lleva a cabo por la adición del bromo al doble enlace de la molécula usando CH_2Cl_2 como solvente, y en baño de hielo-agua. A continuación se lleva a cabo una reacción de eliminación trans de CO_2 y ion bromuro, por la acción de una base fuerte, para obtener β -bromoestireno, el cual sufre una deshidrohalogenación mas pero utilizando una base más fuerte como amido de litio o sodio en amoníaco líquido obteniéndose el fenilacetileno.

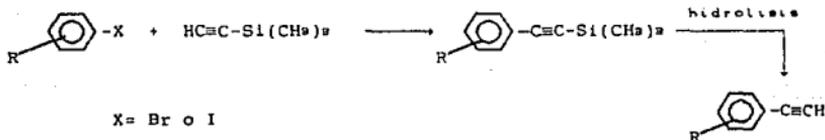
Esta reacción se puede efectuar con compuestos con sustituyentes en el anillo aromático del ácido cinámico.¹⁴

III) Obtención por reacciones de sustitución nucleofílica.¹⁵⁻²¹

Los compuestos acetilénicos, especialmente los acetilenos terminales son intermediarios de gran valor sintético, y por esto existe un gran interés por desarrollar métodos para introducir un grupo etinilo en moléculas orgánicas. Una innovación reciente en la síntesis de compuestos arilacetilénicos fue el acoplamiento de yoduro de arilo y acetileno por el método de Stephen-Castro obteniendo el acetileno disustituído.

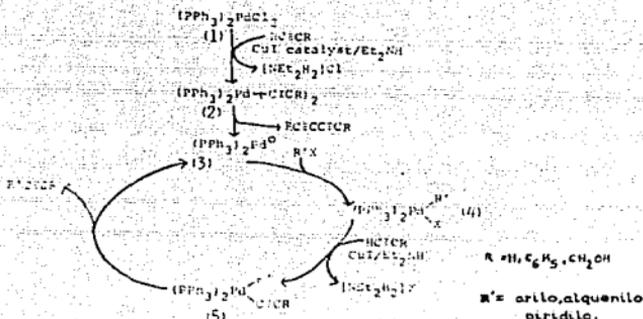


Por lo que se intentó la misma reacción con un acetileno protegido para llevar a cabo el acoplamiento, con el yoduro de arilo y una vez terminada la reacción quitar este grupo protector por hidrólisis. El grupo que se utilizó preferentemente fue el trimetilsililo ya que este presenta mayor cuantitatividad al ser removido por tratamiento con una solución diluida de un alcali a temperatura ambiente. También se pueden utilizar como grupos protectores: hidroximetilos, cetonas, dimetilcarbinoles etc. Pero las condiciones de reacción para su hidrólisis son más fuertes que para el grupo trimetilsililo.



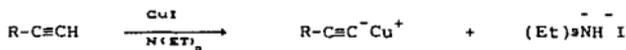
Este mismo método es utilizado para la obtención de acetilenos disustituídos asimétricos utilizando arilacetilenos con yodoarenos y bromoalquenos obteniéndose buenos resultados en presencia de cantidades catalíticas de Cloruro de bistrifenilfosfina paladio(II) y yoduro cuproso como co-catalizador en dietilamina como disolvente y como base para capturar el HX generado, bajo condiciones de reacción suaves obteniendo rendimientos generalmente, altos.

El mecanismo de esta reacción no ha sido clarificado totalmente, aunque se sugiere un camino, en el que participan sólo especies de 18 y 16 electrones. Figura 3.



Inicialmente ocurre la formación de trifenilfosfina dialquilpaladio (II), 2, generando 3 que es una especie con 16 electrones no saturada coordinativamente la cual en sí es la especie catalítica, a través de una eliminación reductora del 1,4 diarilbutadieno. Seguido por una adición oxidativa del haluro de arilo al compuesto de paladio (0), 3, para sufrir una alquiniación del aducto formado, 4, generando un derivado aril o alquiniel de paladio (II), 5, que es una especie con 18 electrones, que después experimenta la eliminación reductora para dar el acetileno y volver así el ciclo al compuesto catalíticamente activo 2.

La alquiniación del catalizador inicial, 1, y de un aducto oxidativo, 4, esta catalizada por el yoduro cuproso en presencia de dietilamina.



ETERES. ¹⁻⁹

SINTESIS.

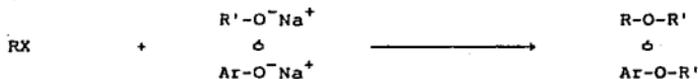
Por lo general se emplean dos métodos para preparar éteres:

1) Deshidratación entre dos alcoholes.



En esta síntesis de éteres, el agua es el grupo desplazado y puede separarse por medio de un alcohol o eliminarse por formación de un ion carbonio. La formación de éteres por este método no es satisfactorio para la síntesis de éteres asimétricos.

2) Síntesis de Williamson.²²



En general esta reacción se lleva a cabo para alcóxidos primarios, secundarios y terciarios pero solo se obtienen buenos rendimientos de éteres cuando se usan halogenuros de alquilo primarios o secundarios. El curso principal de la reacción cuando se usan haluros de alquilo terciarios, es la obtención de olefinas por eliminación.

Para la preparación de los metil-aril-éteres se emplea frecuentemente el sulfato de metilo $(CH_3)_2SO_4$, en vez de los halogenuros de metilo que son mas caros. La síntesis de Williamson involucra la sustitución nucleofílica de un ion alcóxido o fenóxido por un ion halogenuro.

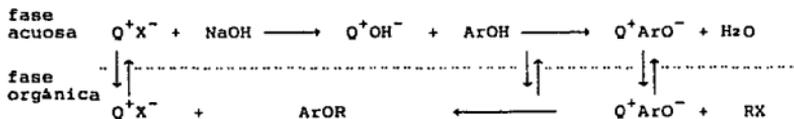
Los alcóxidos de sodio se obtienen por acción de sodio metálico sobre alcoholes secos. Por otra parte los fenóxidos de sodio se sintetizan por la acción del hidróxido de sodio acuoso sobre fenoles.

2b) Catalisis por transferencia de fase.^{28,24}

La preparaci3n de alquilfenil3teres es una importante reacci3n sintetica en la cual usualmente se emplea la alquilaci3n del ion fen3xido a traves de una modificaci3n de la sntesis de Williamson.

La catalisis por transferencia de fase ha sido exitosamente aplicada para la sntesis de 3teres de Williamson. Esta t3cnica ha sido nombrada igualmente alquilaci3n extractiva, es una t3cnica la cual ha sido objeto de mucho interes en recientes a3os como resultado de el trabajo de Brändstr3m, Makosza y Starks. Se han reportado trabajos donde se utiliza la catalisis por transferencia de fase para la sntesis de 3teres asim3tricos y 3teres aromaticos.

En la practica, el fenol es adicionado a un sistema que consiste de dos fases (agua-diclorometano) donde el fenol se encuentra repartido en las dos fases, al igual que el bromuro de tetrabutilamonio y en el diclorometano se encuentra el agente alquilante (halogenuro de alquilo). El bromuro de tetrabutilamonio se hace reaccionar con hidr3xido de sodio formandose el hidr3xido de tetrabutilamonio, el cual a su vez reacciona con el fenol para dar el fen3xido de amonio cuaternario en la fase acuosa. Esta sal presenta solubilidad en la fase orgánica, transportando consecuentemente el ion fen3xido a donde se encuentra el halogenuro de alquilo seguido por una rapida formaci3n del aril3ter, en una reacci3n irreversible y regenerando el halogenuro de tetrabutilamonio.



Las técnicas espectroscópicas que ampliamente son empleadas en la caracterización de los compuestos orgánicos son: Infrarrojo y Resonancia magnética nuclear (R.M.N.). Estas técnicas nos permiten realizar un estudio en cuanto a la estructura química, interacciones entre grupos polares y distribuciones electrónicas.

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.^{25,26}

La espectroscopia infrarrojo (i.r.) nos permite determinar la presencia de grupos químicos según sus frecuencias de vibración y este fenómeno es evidente cuando se hace incidir luz, en la región del espectro denominada infrarrojo (longitudes de onda entre 15.4-2.5 μm , o número de onda de 650-4000 cm^{-1}), sobre una muestra de material (sólido mezclado con un agente dispersante transparente a la luz infrarroja o en forma de película en el caso de líquidos). Contando con información experimental previa, en cuanto a la posición en el espectro de i.r., de las bandas de vibración de grupos específicos uno puede emplear esta técnica en la caracterización de los grupos más importantes que contiene la molécula. En el análisis de las muestras sintetizadas, los grupos característicos son:

A) Acido carboxílico y sus derivados.

El grupo carboxílico está constituido por un grupo carbonilo (C=O) y un hidroxilo (OH), por lo que el espectro infrarrojo de los ácidos carboxílicos refleja ambas unidades estructurales. Para ácidos unidos por puentes de hidrógeno, los alargamientos O-H dan una banda intensa, ancha en el rango de 2500-3000 cm^{-1} a diferencia de los alcoholes que presentan esta señal en 3200-3600 cm^{-1} . La absorción debida al alargamiento del grupo carbonilo aparece en una región que normalmente se halla libre de alguna otra absorción intensa para ácidos alifáticos esta señal aparece en 1700-1725 cm^{-1} , para ácidos aromáticos esta se encuentra en 1680-1700 cm^{-1} . Los ácidos exhiben una banda de alargamiento C-O en 1250 cm^{-1} y bandas de flexión O-H cerca de 1400 y 920 cm^{-1} .

Todos los derivados de ácidos carboxílicos originan espectros i.r. que tienen picos intensos atribuibles a la tensión $\text{C}=\text{O}$. La posición de la banda de carbonilo en el espectro de estos compuestos varía. Así, los picos del carbonilo de frecuencia más alta se encuentra en los espectros de los cloruros de ácido 1780-1815 cm^{-1} . Las frecuencias del carbonilo del éster son algo menores 1735-1750 cm^{-1} , sin embargo las vibraciones características del grupo éster se encuentran en la región de 1300-1050 cm^{-1} . En esta región aparecen dos absorciones fuertes como resultado de las vibraciones asimétrica y simétrica del grupo C-O-C. Las frecuencias del carbonilo de las amidas son marcadamente menores 1630-1700 cm^{-1} , además las amidas presentan por 3300 cm^{-1} una banda de tensión N-H libre y absorción debido a la flexión N-H en la región 1600-1640 cm^{-1} para las amidas con hidrógeno libre.

B) Alquinos.

Los alquinos terminales, absorben intensamente la radiación infrarroja a 3300 cm^{-1} la cual corresponde a la vibración de tensión de $\text{C}-\text{H}$ y en forma moderada a 2140-2100 cm^{-1} debido a la vibración de tensión C-C. Casi ningún otro grupo funcional da una banda en esta posición precisa. Los acetilenos disustituídos asimétricos presentan una banda entre 2260-2190 cm^{-1} , debido a la vibración de tensión C-C siendo muy débil la señal en la mayoría de estos. Los acetilenos simétricamente sustituidos no presentan banda de absorción en esta región.

Así, es posible realizar un análisis cualitativo de los compuestos. Esta técnica también puede ser considerada cuantitativa, siempre y cuando la región donde aparece la o las bandas características de ese grupo no estén sobrepuestas con otras señales de otros grupos presentes en el compuesto. La expresión matemática para realizar el análisis cuantitativo está dada por la ley de Lambert-Beer (ecuación 1)

$$\text{Ecuación 1} \quad A = \log(I_0/I) = acl$$

donde A es la absorbancia, I_0 es la intensidad incidente de la radiación incidente, I es la radiación de infrarrojo transmitida a través de la muestra, a es el coeficiente de absorción ($l/\text{g cm}$), c es la concentración del soluto (g/l) y l es la longitud de la celda (cm).

ESPECTROSCOPIA RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (R.M.N.).^{26,27}

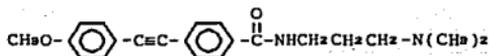
La resonancia magnética nuclear R.M.N. es una de las técnicas más versátiles en la caracterización de compuestos orgánicos. Su fundamento físicoquímico consiste en el movimiento de precesión que presenta el espín de ciertos átomos (los que cuentan con número y/o masa atómica impar, por ejemplo el hidrógeno y el isótopo de masa atómica 13 del carbono, ya que ellos sí cuentan con momento angular) en presencia de un campo magnético externo H_0 y una fuente de energía en la región de radiofrecuencia.

Cuando un protón se encuentra inmerso en un campo magnético exterior, su momento magnético puede alinearse a favor o en contra del campo externo. Puesto que la alineación con el campo origina una situación más estable que en contra del mismo, es necesario suministrar energía para transferir el protón de la alineación más estable a la de estabilidad menor. Cuanto mayor sea la magnitud del campo externo, mayor será la diferencia de energía entre los núcleos alineados a favor y en contra del campo. Cuando los núcleos se someten a irradiación con radiación electromagnética de energía correspondiente a la diferencia entre ambos estados, se produce una transición de un estado a otro, que constituye la señal de RMN.

Este movimiento del espín es influenciado por el ambiente químico que rodea al átomo en estudio y este fenómeno es detectado en un espectro de R.M.N. La información que se obtiene de este espectro es la presencia de ciertos átomos incorporados en una molécula y la influencia que tiene ciertos grupos vecinos sobre estos átomos: La posición de estas señales en un espectro de R.M.N. es característica de la presencia de un átomo en un grupo químico particular. El grupo de particiones que tiene esta señal es otro rasgo que nos permite conocer cuántos espines de átomos vecinos están acoplados con el espín del átomo bajo estudio. Por lo tanto, es posible a semejanza de un rompecabezas, unir los grupos que conforman una molécula. Es factible conocer también, el número de espines asociados a cada átomo bajo estudio considerados equivalentes a través de la integración de la señal que se obtiene en el espectro de R.M.N. Esta integración es automática en los equipos modernos de R.M.N. Aplicaciones específicas de esta técnica en el proyecto de investigación, es la caracterización de la estructura química de los compuestos sintetizados.

ANÁLISIS ELEMENTAL.^{1,5}

El análisis elemental es una técnica ampliamente empleada, utilizada para determinar el peso porcentual de cada elemento en una muestra orgánica. Así puede determinar los porcentajes de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno en los compuestos sintetizados. Ejemplo de una determinación porcentual de un compuesto sintetizado.



Formúla Molecular = $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$

Peso molecular = 336 g/mol

C_{21} = 252

H_{24} = 24

O_2 = 32

N_2 = 28

$$\% \text{ C} = \frac{252}{336} = 75 \%$$

$$\% \text{ H} = \frac{24}{336} = 7.14 \%$$

$$\% \text{ O} = \frac{32}{336} = 9.52 \%$$

$$\% \text{ N} = \frac{28}{336} = 8.37 \%$$

CAPITULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen las técnicas experimentales empleadas para el desarrollo del proyecto.

El desarrollo de cada reacción se siguió por cromatografía en capa fina, utilizando sílica gel en acetato de etilo como fase estacionaria y como eluyente se fue variando de acuerdo al tipo de compuesto.

La caracterización de los productos obtenidos a lo largo de la síntesis, se llevo a cabo por I.R. y R.M.N., sólo en algunos casos se realizó análisis elemental.

La espectroscopia de I.R. se determino con un espectrofotómetro con transformadas de fourier NICOLET 510P acoplado a una computadora hp VECTRA QS/165 en el departamento de polímeros de el Instituto de Investigación de Materiales U.N.A.M.. Las muestras fueron analizadas en pastilla de KBr en sólidos y en celdas de CsI para líquidos en un intervalo de 3500 a 400 cm^{-1} .

Los espectros de resonancia magnética nuclear se obtuvieron en el Instituto de Química de la U.N.A.M., en un equipo VARIAN VXR-300S a una frecuencia de 299.999 MHz, utilizando como disolvente CDCl_3 y como estandar externo tetrametilsilano (TMS).

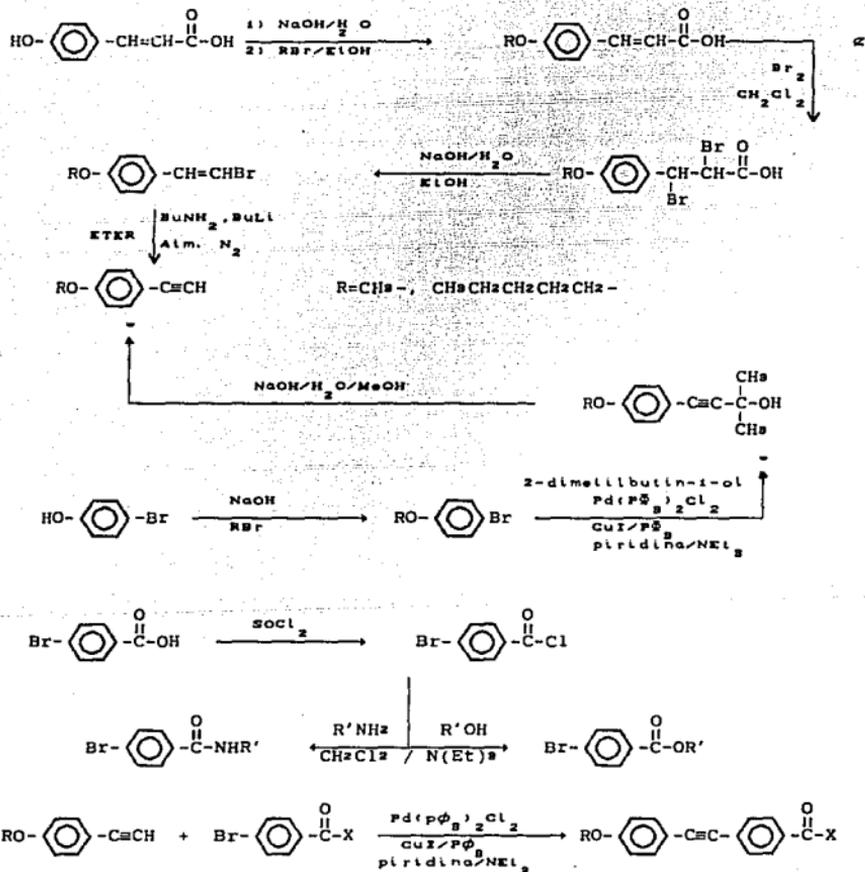
El análisis elemental fue realizado por Desert Analytics Organic Microanalysis en Tucson, Arizona.

Para determinar el punto de fusión se utilizo un aparato Fisher-Johnes.

Los reactivos y disolventes utilizados en la síntesis y purificación de los productos fueron de las marcas: Aldrich Chemical Company, Sigma Chem. Co. y J.T. Baker.

El nitrógeno utilizado fue de la marca INFRA gas de alta pureza. A la salida del tanque se colocaron las siguientes trampas de humedad: H_2SO_4 , solución de pirogalol al 10 % de NaOH, NaOH y una trampa de P_2O_5 .

ESQUEMA GENERAL DE REACCIONES.



X = NHR' y OR'

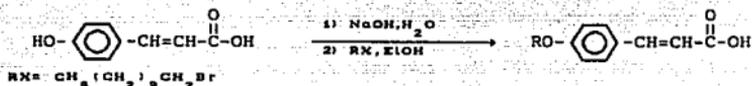
R' = (CH₃)₂N-CH₂CH₂CH₂-

I) Síntesis de p-alcoxifenilacetileno.

La síntesis se realiza por dos rutas que a continuación se describen.

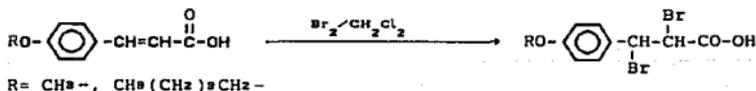
A) A partir de el ácido p-hidroxicinámico.

A-1) Síntesis de Williamson.



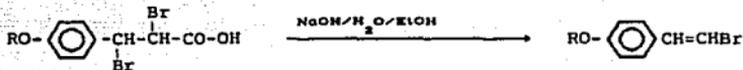
En un matraz bola de 500 ml provisto con agitador magnético se disuelven 0.8 mol de NaOH en 100 ml de agua, con ayuda de un embudo de adición, se agregan gota a gota 0.3 mol de ácido p-hidroxicinámico disuelto en 100 ml de etanol. A continuación se agregan lentamente y con agitación constante 0.6 mol de bromuro de alquilo disuelto en 100 ml de etanol, terminada la adición se deja a reflujo por 8 horas. Pasado este tiempo, se deja enfriar, formándose un sólido blanco, se filtra y se lava con una solución 1 N de NaOH, a continuación se vierte en agua y se adiciona HCl hasta pH ácido y se extrae con éter. Se evapora el éter, obteniendo el producto que es sólido. Se recristaliza con metanol obteniéndose un sólido blanco. Rendimiento 80%.

A-2) Reacción de halogenación.



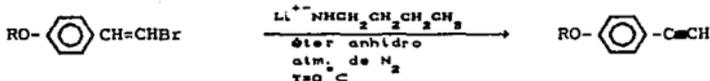
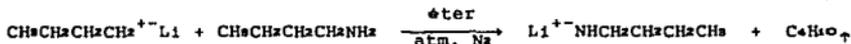
En un matraz Erlenmeyer, provisto con una barra magnética, se disuelven 0.2 mol del ácido p-alcoxicinámico en 400 ml. de CH₂Cl₂ anhidro. Se agrega lentamente y con agitación constante, Br₂, hasta que no se observa decoloración del bromo. Se deja agitando por 4 hrs.. Terminado este tiempo se deja evaporar un poco de solvente, luego se filtra y el precipitado se lava con CH₂Cl₂ frío, para quitar el bromo remanente, obteniéndose un sólido blanco el cual es recristalizado con CH₂Cl₂. Rendimiento R = CH₃- 100% , R = CH₃(CH₂)₃CH₂- 95%.

A-3) Descarboxilación y deshalogenación.



En un matraz bola provisto con agitador magnético se añaden 0.1 mol del compuesto dibromado disuelto en 300 ml de etanol. Se procede a calentar lentamente hasta llegar a una temperatura de 80-85°C y con agitación constante. Se agrega poco a poco, una solución 0.5 M de NaOH en H₂O. Cuando ya se ha adicionado un 20 % de exceso en mol de NaOH se continua el calentamiento por 5 horas mas, montando un sistema de reflujo. Al finalizar este tiempo se deja enfriar, separándose 2 fases, la fase orgánica es extraída con éter, la fase éterea es lavada con carbón activado y secada con MgSO₄. Luego se evapora el disolvente obteniendo un sólido amarillo, el cual es recrystalizado con metanol obteniéndose cristales blancos, transparentes para el caso donde R= CH₃- obteniéndose un rendimiento de 70 %. Para R=CH₃(CH₂)₂CH₃- se obtuvo un líquido amarillo muy viscoso con un rendimiento de 60%..

A-4) Deshidrohalogenación.



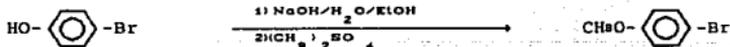
En un matraz bola de 250 ml, en atmósfera de nitrógeno, se vierten 100 ml de éter, manteniendo la temperatura a 0°C con baño de hielo-agua. En seguida se agregan 0.25 mol de butilamina. Con ayuda de una jeringa se adiciona lentamente 0.2 mol de butilitio, con agitación constante, esta solución se deja agitando por unos minutos, para luego agregar 0.1 mol de 1-bromo-2-(3'-alcoxilfenil)eteno disuelto en 100 ml de éter anhidro. Al terminar la adición se retira el baño de hielo, la mezcla se deja agitando por 5 horas a temperatura ambiente. Al finalizar este tiempo se vierte la mezcla de reacción en agua y se hace una extracción con éter, se secan los extractos con MgSO₄ y se evapora el solvente obteniéndose un líquido rojo, el cual se destila a presión reducida obteniendo el producto puro para el caso donde R es un metilo, Rendimiento 85 %. Para R= pentilo se obtiene un líquido rojo que es purificado por cromatografía en columna obteniendo un líquido amarillo, con un rendimiento de 50%.

B) A partir de p-bromofenol.

B-1) Reacción de etérficación.

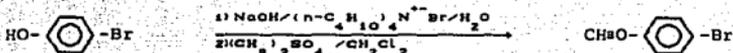
Esta reacción se llevo a cabo por dos métodos distintos:

B-1a) Síntesis de Williamson.



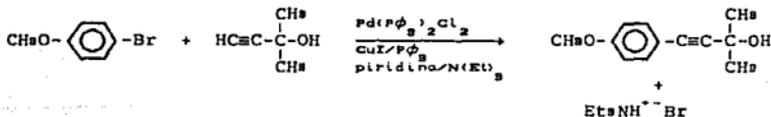
En un matraz bola de 500 ml provisto con agitador magnético se disuelven 0.5 mol de NaOH en 100 ml de agua, con ayuda de un embudo de adición, se agregan gota a gota 0.3 mol de p-bromofenol disuelto en 100 ml de etanol. A continuación se agregan lentamente y con agitación constante 0.4 mol de sulfato de metilo disuelto en 100 ml de etanol, terminada la adición se deja a reflujo por 8 horas. Pasado este tiempo, se deja enfriar, separándose dos fases, se extrae la fase orgánica con éter y se lava con una solución 1 N de NaOH y se seca con MgSO₄. Se evapora el éter, obteniendo el producto que es sólido. Rendimiento 75 %

B-1b) Catálisis por transferencia de fase.



En un matraz bola de 500 ml provisto con agitador magnético, se disuelven 0.15 mol de NaOH y 5 % en mol de bromuro de tetrabutilamonio en 200 ml de H₂O y se adicionan 0.1 mol de p-bromofenol, a continuación se agregan 0.2 mol de sulfato de metilo disuelto en 200 ml de CH₂Cl₂. Esta mezcla se deja agitando por 8 horas a temperatura ambiente. Pasado este tiempo la fase orgánica es separada y a la fase acuosa se extrae con CH₂Cl₂. Los extractos orgánicos se juntan y se evapora el disolvente, el residuo se mezcla con agua y se extrae con éter, se lava con una solución 1N de NaOH para remover el p-bromofenol no reaccionado y finalmente con una solución saturada de cloruro de sodio. El solvente es evaporado obteniéndose el producto. Rendimiento 90 % .

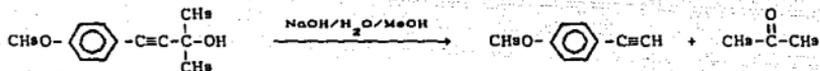
B-2) Substitución nucleofílica del bromo por un acetileno protegido.



Esta reacción se efectúa en condiciones anhidras y en atmósfera de nitrógeno. El yoduro cuproso (1.5 % mol) y el dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (0.5 % mol) se adicionan a una solución de trifenilfosfina (1 % mol), 0.15 mol de 2-dimetilbutin-1-ol y 0.16 mol de p-bromoanisol en 50 ml de piridina y 50 ml de trietilamina, previamente destilados, contenidos en un matraz bola equipado con agitador magnético y tubo de entrada de gas. Se calienta a ≈ 50 °C y se deja reaccionando por 8 horas , pasado este tiempo se filtra el p.p. y se destila a presión reducida el disolvente, se vierte sobre una solución diluida de HCl agitando vigorosamente. Se extrae el compuesto con éter, el extracto

étereo se seca sobre $MgSO_4$ y se trata con carbón activado para luego filtrar y evaporar el disolvente. Obteniéndose un sólido amarillo. Rendimiento 40 %.

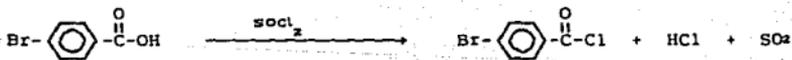
B-3) Hidrólisis.



En un matraz bola se disuelven 0.4 moles de NaOH en 200 ml de H_2O , se calienta con agitación constante y con ayuda de un embudo se va agregando gota a gota 0.1 mol de 4'(2-hidroxi,2-metil,3-butinil)anisol en el mínimo volumen de metanol. Al terminar la adición se calienta a reflujo por 24 horas, luego de este tiempo se deja enfriar y se extrae con éter, se seca con $MgSO_4$ y se lava con carbón activado, se filtra y se evapora el solvente obteniéndose un líquido rojo el cual es destilado a presión reducida para obtener el compuesto puro. Rendimiento 15 %.

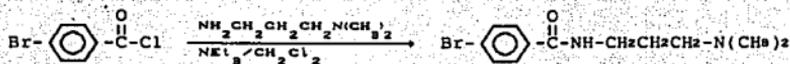
II) Síntesis de derivados de el ácido p-bromobenzoico.

A) Formación del cloruro de ácido.



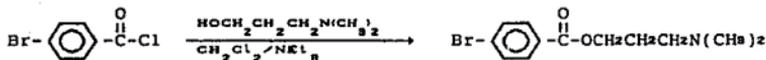
En un matraz bola provisto de agitación magnética y adaptado con una salida para gases hacia una solución concentrada de hidróxido de amonio, se agrego cloruro de tionilo en exceso. Se adicionan 100 g de ácido p-bromobenzoico y se mantiene agitando 24 horas a reflujo. Una vez terminada la reacción se destila el cloruro de tionilo excedente y se purifica el cloruro de ácido por destilación a presión reducida. Obteniéndose un sólido blanco. Rendimiento 95 %.

1) Síntesis de N-[3-(dimetilamino)propil]p-bromobenzamida.



En un matraz erlenmeyer conteniendo 0.2 mol de el cloruro de ácido disuelto en 200 ml de diclorometano, se adicionan gota a gota y con agitación constante 0.3 mol de N,N-dimetilpropilamina y se agregan 30 ml de trietilamina lentamente y se deja reaccionando por 6 horas a temperatura ambiente. Pasado este tiempo se filtra el p.p. formado y se agrega agua agitando vigorosamente, se extrae el producto con CH_2Cl_2 y se lava varias veces con una solución 1 N de NaOH, se elimina la coloración con carbón activado, se filtra y se evapora el solvente. Obteniendo un sólido cristalino blanco. Rendimiento 95 % .

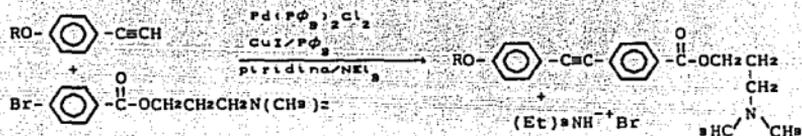
2) Síntesis de [3-(dimetilamino)propil]p-bromobenzoato.



La técnica experimental es la misma que la de la reacción anterior. El producto obtenido es un líquido transparente blanco. Rendimiento de la reacción 95 % .

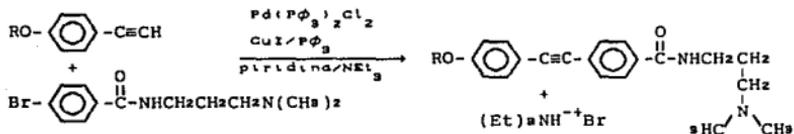
III) Sustitución nucleofílica del bromo por p-alcoxilfenilacetileno.

1) Síntesis de [3-(dimetilamino)propil]p-[alcoxilfenil-etinil]benzoato.



A un matraz bola de 2 bocas provisto de barra magnética y un accesorio de entrada de nitrógeno se colocan 0.2 mol de p-alcoxilfenilacetileno y 0.19 mol de [3-(dimetilamino)propil]p-bromobenzoato disueltos en 50 ml de piridina y 50 ml de trietilamina. El matraz se coloca en un baño de aceite provisto con agitador magnético y se deja pasar nitrógeno por unos minutos a continuación se adicionan 0.25 g de yoduro de cobre y se calienta a 40 °C. Entonces se adicionan 0.5 g de trifenilfosfina y 0.5 de cloruro de (bistrifenilfosfina)paladio y a continuación se calienta a reflujo durante 8 horas. Pasado este tiempo se filtra la sal formada (sal de trietilamina) y el solvente es destilado a presión reducida. El residuo se vierte en agua y es extraído con éter, se seca con MgSO_4 y se evapora el solvente para purificarlo por cromatografía en columna. Obteniéndose un sólido blanco en el caso donde $\text{R} = \text{CH}_3$, con un rendimiento del 25 %. Para $\text{R} =$ pentilo no hay reacción.

2) Síntesis de N-[3(dimetilamino)propil]p-[p-alcoxilfenil-etinil]benzamida



El procedimiento experimental es el mismo que el de la reacción anterior obteniéndose un sólido blanco para $\text{R} =$ metilo con un rendimiento de 30 %. Para $\text{R} =$ pentilo no hay reacción

CAPITULO III

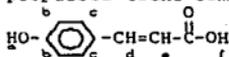
ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

Esta tesis solo se oriento a la obtención y caracterización espectrométrica de dichos compuestos.

1) Síntesis de p-alcoxifenilacetileno.

A) A partir del ácido p-hidroxicinámico.

La ruta de síntesis propuesta tiene como reactivo inicial el ácido p-hidroxicinámico,



del cual se presentan sus propiedades físicas: $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$ P.M. = 164.16. Cristales blancos con p.f. = 214-215°C. Soluble en acetona, alcohol, éter, diclorometano y en solución con alcalí. Insoluble en agua.

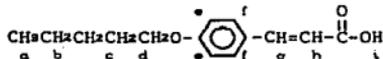
Se presenta la interpretación de las bandas y picos en los espectros de I.R. y de R.M.N. Información tomada del Sadtler.²⁹ Así como para los demás compuestos que no fueron sintetizados en el laboratorio.

Bandas de espectro I.R. Espectro # la
 3030, 1600 y 1510 cm^{-1} anillo aromático 835 cm^{-1} sustitución para
 3010, 1675 y 975 cm^{-1} doble enlace
 3400, 1250 y 1210 cm^{-1} OH fenólico
 3000-2500, 1700 y 1250 cm^{-1} -COOH

Picos en espectro R.M.N. Espectro # lb

Hidrógeno(s)	Posición (ppm)	Tipo de señal	Integración.
a	9-11.5	singulete	1 H
b	6.8	doblete	2 H
c	7.37	doblete	2 H
d	7.48	doblete	1 H
e	6.22	doblete	1 H
f	9-11.5	singulete	1 H

A-1) Productos de la reacción de éterificación.



Rendimiento = 80% Propiedades físicas: $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$ P.M. = 234 g/mol
 Cristales blancos con p.f. = 142 °C. Soluble en éter, alcohol, acetona y diclorometano. Insoluble en solución con alcalí y en agua.

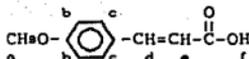
Interpretación de las bandas y picos en los espectros I.R. y R.M.N.:

Bandas en el espectro I.R.: Espectro # 2a.

2952, 2867, 1466 y 1398 cm^{-1} -CH₂- y -CH₃ 737 cm^{-1} -(CH₂)_n-O
 3016, 1604, y 1512 cm^{-1} anillo aromático 829 cm^{-1} sustitución para.
 3018, 1672 y 945 cm^{-1} C=C trans.
 2597, 1697, 1420 y 918 cm^{-1} -COOH.

Picos en espectro R.M.N. Espectro # 2b.

Hidrógeno(s)	Posición (ppm)	Tipo de señal	Integración
a	0.9	triplete	3 H
b	1.8	sextuplete	2 H
c	1.4	multipléte	4 H
d	3.9	triplete	2 H
e	6.9	doblete	2 H
f	7.5	doblete	2 H
g	7.75	doblete	1 H
h	6.3	doblete	1 H
i	7.25	singulete	1 H



Este compuesto no se sintetizó ya que se contaba con él en el laboratorio. Propiedades físicas: C₁₀H₁₀O₃ P.M.= 178.19. Cristales blancos con p.f.=173°C. Soluble en éter, alcohol, acetona y en solución con alcalí. Parcialmente soluble en diclorometano. Insoluble en agua.

Interpretación de las bandas y picos en los espectros de I.R. y R.M.N.:

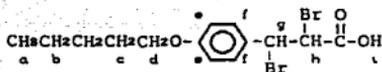
Bandas de espectro I.R. Espectro # 6a.

2960, 2830, 1460 y 1380 cm^{-1} CH₃-O-
 3030, 1500 y 1600 cm^{-1} anillo aromático 840 cm^{-1} sustitución para.
 3020, 1675 y 965 cm^{-1} C=C trans.
 1720, 1690, 1550 y 920 cm^{-1} -COOH

Picos en espectro R.M.N. Espectro # 6b.

Hidrógeno(s)	Posición (ppm)	Tipo de señal	Integración
a	3.8	singulete	3 H
b	6.95	doblete	2 H
c	7.61	doblete	2 H
d	7.60	doblete	1 H
e	6.38	doblete	1 H
f	5.53	singulete	1 H

A-2) Productos de la reacción de halogenación.



Rendimiento= 95% Propiedades físicas: $C_{10}H_{10}O_2Br_2$ P.M.= 394 g/mol
 Cristales blancos con p.f.= $130^{\circ}C$. Soluble en éter, alcohol, acetona y
 insoluble en agua.

Interpretación de las bandas y picos en los espectros de I.R. y R.M.N.

Bandas del espectro I.R. Espectro # 3a.

2960, 2867, 1466 y 1389 cm^{-1} -CH₂- y CH₃-

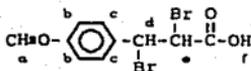
3010, 1607 y 1512 cm^{-1} anillo aromático 830 cm^{-1} sustitución para.

2700, 2554, 1717 y 916 cm^{-1} -COOH

594 cm^{-1} C-Br desaparecen señales a 1672 y 945 cm^{-1} del doble
 enlace.

Picos del espectro R.M.N. Espectro # 3b.

Hidrógeno(s)	Posición (ppm)	Tipo de señal	Integración
a	0.9	triplete	3 H
b	1.8	sextuplete	2 H
c	1.4	multiplete	4 H
d	3.9	triplete	2 H
e	6.9	doblete	2 H
f	7.35	doblete	2 H
g	5.35	doblete	1 H
h	4.85	doblete	1 H
i	7.25	singulete	1 H



Rendimiento= 100% Propiedades físicas: $C_{10}H_{10}O_3Br_2$ P.M.= 338 g/mol. Cristales blancos con p.f.= $150^{\circ}C$. Soluble en éter, alcohol, solución con alcalí, insoluble en diclorometano frío y en agua.

Interpretación de las bandas y picos de los espectros de I.R. y R.M.N.:

Bandas en el espectro I.R. Espectro # 7a.

2960, 2830, 1460 y 1380 cm^{-1} CH_3-O-

3030, 1606, 1514 cm^{-1} anillo aromático 833 cm^{-1} sustitución para.

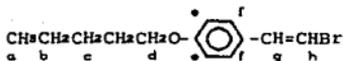
2700, 2680, 1720, 1286 y 920 cm^{-1} $-COOH$

594 cm^{-1} C-Br desaparecen señales 1675, 965 cm^{-1} del doble enlace.

Picos en espectro R.M.N. Espectro # 7b.

Hidrógeno(s)	Posición (ppm)	Tipo de señal	Integración
a	3.85	singlete	3 H
b	6.93	dobleto	2 H
c	7.37	dobleto	2 H
d	5.35	dobleto	1 H
e	4.9	dobleto	1 H
f	7.27	singlete	1 H

A-3) Productos de la reacción de deshidrohalogenación.



Rendimiento= 60 % Propiedades físicas: $C_{15}H_{17}OBr$ P.M.= 269 g/mol. Líquido amarillo muy viscoso. Soluble en éter, alcohol y acetona, insoluble en agua.

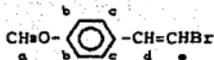
Interpretación de las bandas y picos de los espectros I.R. y R.M.N.:

Bandas en el espectro I.R. Espectro # 4a.

2952, 2867, 1466 y 1385 cm^{-1} -CH₂-, CH₂-
 737 cm^{-1} -(CH₂)_n-O 1250, 1075 cm^{-1} C-O-C
 3010, 1600 y 1500 cm^{-1} anillo aromático 830 cm^{-1} sustitución para.
 desaparecen bandas a 2597, 919 de -COOH y aparecen bandas en 1672, 945
 cm^{-1} de C=C.

Picos en el espectro R.M.N. Espectro # 4b.

Hidrógeno(s)	Posición (ppm)	Tipo de señal	Integración
a	0.9	triplete	3 H
b	1.8	sextuplete	2 H
c	1.4	multiplete	4 H
d	3.9	triplete	2 H
e	7.5-7.75	doblete	2 H
f	7.5-7.75	doblete	2 H
g	6.8	doblete	1 H
h	7.35	doblete	1 H



Rendimiento= 70 % Propiedades físicas: C₉H₉OBr P.M.= 213 g/mol
 Cristales blancos con p.f.= 47°C. Soluble en éter, alcohol, acetona y
 diclorometano, insoluble en agua.

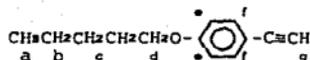
Interpretación de las bandas y picos de los espectros de I.R. y R.M.N.:

Bandas del espectro I.R. Espectro # 8a.

2960, 2830, 1458 y 1380 cm^{-1} CH₂-O-
 3030, 1606, 1512 cm^{-1} anillo aromático 837 cm^{-1} sustitución para.
 aparecen señales a 3020, 1675 y 954 cm^{-1} debido al enlace C=C y
 desaparecen señales 2700, 2680, 1720 y 920 cm^{-1} del grupo -COOH.

Picos del espectro R.M.N.		Espectro # 8b.	
Hidrógeno(s)	Posición (ppm)	Tipo de señal	Integración
a	3.8	singulete	3 H
b	7.25	doblete	2 H
c	6.85	doblete	2 H
d	6.6	doblete	1 H
e	7.15	doblete	1 H

A-4) Productos de la reacción de descarboxilación y deshalogenación.



Rendimiento= 50 % Rendimiento Global= 22.79 %

Propiedades físicas: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$ P.M.= 188 g/mol. Líquido amarillo soluble en éter, alcohol, acetona y diclorometano, insoluble en agua

Interpretación de las bandas y picos de los espectros I.R. y R.M.N.:

Bandas en el espectro I.R. Espectro # 5a.

2952, 2867, 1468 y 1388 cm^{-1} -CH₂- y CH₃-
 737 cm^{-1} -(CH₂)_n-O 1250, 1075 cm^{-1} C-O-C

$3010, 1610$ y 1505 cm^{-1} anillo aromático 830 cm^{-1} sustitución para.
 desaparecen bandas en 1672 y 945 cm^{-1} de C=C y aparecen bandas en 3300 y 2100 de C≡CH.

Picos en el espectro R.M.N.		Espectro # 5b.	
Hidrógeno(s)	Posición (ppm)	Tipo de señal	Integración
a	0.9	triplete	3 H
b	1.8	sextuplete	2 H
c	1.4	multiplete	4 H
d	3.9	triplete	2 H
e	6.8-7.3	doblete	2 H
f	6.8-7.3	doblete	2 H
g	3.3	singulete	1 H



Rendimiento= 85 % Rendimiento global= 57.4 %

Propiedades físicas: C_9H_8O P.M.= 132 g/mol. Cristales blancos con p.f.= $29^\circ C$ y p.eb= $90-95^\circ C$ a 10 mm. de Hg. Soluble en éter, alcohol y acetona, insoluble en agua.

Interpretación de las bandas y picos de los espectros de I.R. Y R.M.N.:

Bandas en el espectro I.R. Espectro # 9a.

2960, 2830, 1460 y 1380 cm^{-1} CH_3-O-

$3010, 1606$ y 1508 cm^{-1} anillo aromático 833 cm^{-1} sustitución para.

3300 y 2100 cm^{-1} del grupo $-C\equiv CH$ y desaparecen señales en 1675 y 965 cm^{-1} del doble enlace $C=C$.

Picos en el espectro R.M.N. Espectro # 9b.

Hidrógeno(s)	Posición (ppm)	Tipo de señal	Integración
a	3.8	singulete	3 H
b	7.45	doblete	2 H
c	6.85	doblete	2 H
d	3.0	singulete	1 H

Para la síntesis del éter en la formación de el p-alcoxilfenilacetileno solo se preparo el ácido p-pentoxicinámico, ya que se contaba con el ácido p-metoxicinámico. Para esta reacción, se intento una técnica llamada catalisis por transferencia de fase, la cual consiste en lo siguiente:

Es un sistema de dos fases, en la fase acuosa se encuentra el fenol, hidróxido de sodio y bromuro de tetrabutilamonio, mientras que en la fase orgánica se encuentra el agente alquilante. La sal formada entre el fenol y el hidróxido de tetrabutilamonio es transferida a la fase orgánica donde se lleva a cabo la reacción para la formación irreversible del éter, regenerandose el bromuro de tetrabutilamonio el cual pasa a la fase acuosa comenzando el ciclo. Se utiliza una cantidad catalítica de sal cuaternaria de amonio.

Partiendo del ácido p-hidroxicinámico esta reacción no se lleva a cabo y esto se debe principalmente a el grupo carboxílico de esta molécula, ya que siendo mas ácido el proton de este grupo que el proton fenólico, este interacciona mas rapido con el hidróxido de tetrabutilamonio por lo que para esta reacción en especial se tendría que utilizar un exceso de la sal cuaternaria de amonio.

Como el bromuro de tetrabutilamonio es un reactivo costoso, se llevo a cabo la eterificación por la reacción de Williamson para la obtención de éter, obteniendose buen rendimiento.

El procedimiento para la reacción de halogenación es muy facil de realizar y se obtienen excelentes resultados en cuanto a rendimiento.

En la reacción de descarboxilación se obtuvieron rendimientos bajos, debido principalmente a que el tiempo de reacción no fue el óptimo, lo mismo ocurrio para la reacción de deshidrohalogenación.

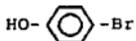
En la obtención de p-metoxifenilacetileno, los productos intermedios fueron purificados y se hicieron cromatografias en capa fina comparando contra el reactivo anterior, observandose un solo punto bien definido y de r.f. diferente. El punto de fusión de dichos compuestos es constante durante varias determinaciones y funden en un intervalo pequeño de temperatura

En la obtención de p-pentoxifenilacetileno se siguió el procedimiento anterior, en el caso en que los intermediarios fueron líquidos no se pudo determinar su punto de ebullición, ya que este es muy elevado ,y no sería posible determinarlo debido a que contienen grupos insaturados (doble y triple enlace), ni utilizando la bomba de vacío se evitaria que polimerizaran o se descompongan.

En los espectros de R.M.N. (4b y 5b) se puede apreciar que dichos compuestos no se encuentran totalmente puros.

B) A partir de p-bromofenol.

Esta ruta de síntesis tiene como reactivo inicial p-bromofenol



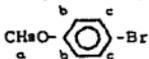
del cual se presentan sus propiedades físicas: C_6H_5OBr P.M.= 173 g/mol. Cristales con p.f.= $64^{\circ}C$ y p.eb.= $238^{\circ}C$. Pequeñas cantidades de agua abaten el punto de fusión considerablemente y puede evitar la cristalización. Soluble en 7 partes de agua, cloroformo, éter, ácido acético glacial y en solución con alcali.

Interpretación de las bandas en el espectro I.R. Espectro # 10
 3010, 1600 y 1500 cm^{-1} anillo aromático 830 cm^{-1} sustitución para.
 3300 cm^{-1} -OH 1200 cm^{-1} -OH fenólico.

B-1) Productos de la reacción de ésterificación.

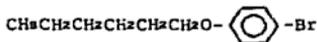
B-1a) Método de Williamson. Rendimiento= 75 %

B-1b) Catalisis por transferencia de fase. Rendimiento= 90 %



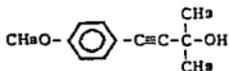
Propiedades físicas: $\text{C}_7\text{H}_7\text{OBr}$ P.M.= 187 g/mol. Cristales con p.f.= 9-10 °C y p.eb.= 223 °C. Soluble en éter, acetona y diclorometano, insoluble en agua.

Interpretación de las bandas en el espectro I.R. Espectro #11
 3030, 1600 y 1500 cm^{-1} anillo aromático 830 cm^{-1} sustitución para
 2965, 2875 y 1460 cm^{-1} CH_2O -



No se sintetizo por causas que se explican mas adelante.

B-2) Producto de la sustitución nucleofílica del bromo por un acetileno protegido.



Rendimiento= 40 % Propiedades físicas: $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ P.M.= 190 g/mol
 El producto no se purifico, por lo que solo se séco para obtener el rendimiento aproximado y llevar a cabo la "desprotección" del grupo acetilénico.

Interpretación de las bandas del espectro I.R Espectro # 12.
 2980, 2936 1466 y 1361 cm^{-1} CH_2 - 2839 cm^{-1} CH_2O -.
 3010, 1606 y 1510 cm^{-1} anillo aromático 2839 cm^{-1} sustitución para.
 1248 y 3389 cm^{-1} -OH 1169 cm^{-1} -OH terciario.

B-3) Producto de la desprotección del grupo acetilénico.



Rendimiento= 15 %

Rendimiento global: 11.46 %

Espectros de i.r. y R.M.N. 9a y 9b respectivamente.

La reacción de eterificación se llevo a cabo por dos técnicas:

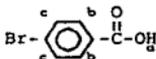
1) Síntesis de Williamson y 2) Catalisis por transferencia de fase, obteniendose mejores resultados con la segunda en cuanto a rendimiento y presentando ventajas sobre la primera en cuanto a las condiciones de reacción.

En la reacción de sustitución nucleofílica del bromo por un acetileno se obtuvo un bajo rendimiento, esto es debido a que el grupo $\text{CH}_3\text{O}-$ es un donador de electrones, por lo que desestabiliza al carbanión y lo desactiva para que se lleve a cabo la sustitución nucleofílica. Así como al remover el grupo protector ($\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$) del compuesto obtenido por lo que el rendimiento global para la obtención de p-metoxifenilacetileno es muy baja, por lo cual no se intentó para la obtención de p-pentoxifenilacetileno.

Por lo que se sugiere la primera ruta sintética para la obtención de dichos compuestos.

II) Síntesis de derivados de el ácido p-bromobenzoico.

Se partio de el ácido p-bromobenzoico del cual se presentan sus propiedades físicas: $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}$ P.M.= 201 g/mol. Cristales blancos con p.f.= 251°C. Soluble en éter, alcohol, diclorometano y en solución alcalina, poco soluble en agua caliente



Interpretación de las bandas y picos en los espectros I.R. y R.M.N.

Bandas en el espectro I.R. Espectro # 13a.

3010, 1595 y 1495 cm^{-1} anillo aromático 825 cm^{-1} sustitución para.

3000-2500, 1718 y 919 cm^{-1} -COOH.

Picos en el espectro R.M.N. Espectro # 13b.

Hidrogeno(s)	Posición (ppm)	Tipo de señal	Integración
a	7.28	singulete	1 H
b	7.71	doblete	2 H
c	7.9	doblete	2 H

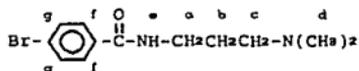
A) Formación del cloruro de ácido.

Rendimiento= 95 % propiedades físicas: C_7H_5OBrCl P.M.= 220 g/mol.
 Cristales blancos transparentes con p.f.= 41°C soluble en diclorometano, éter. Con solventes que tienen protones reactivos reacciona drásticamente.

Interpretación del las bandas en el espectro I.R. Espectro #14

3010, 1580 y 1475 cm^{-1} anillo aromático 830 cm^{-1} sustitución para.
 Se desplaza la señal de -COOH de 1710 cm^{-1} a 1780 de -COCl.

1) Síntesis de [2-(dimetilamino)propil]p-bromobenzamida.



Rendimiento= 95 % Propiedades físicas: $C_{12}H_{17}OBrN_2$ P.M.= 285 g/mol. Cristales blancos con p.f.= 58°C. Soluble en diclorometano, éter, alcohol y en solución con alcalí. Insoluble en agua.

Interpretación de las bandas y picos de los espectros I.R y R.M.N.

Bandas en el espectro I.R. Espectro # 15a.

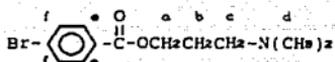
3030, 1600 y 1490 cm^{-1} anillo aromático 833 cm^{-1} sustitución para.
 2925, 2850 y 1460 cm^{-1} -CH₂-
 2825, 2770 y 2730 cm^{-1} R-N(CH₃)₂
 3350, 3070, 1655 y 1300 CO-NH-R.

Picos en el espectro R.M.N. Espectro # 15b.

Hidrogeno(s)	Posición (ppm)	Tipo de señal	Integración
a	3.35	cuadruplete	2 H
b	1.65	quintuplete	2 H
c	2.35	triplete	2 H
d	2.15	singulete	6 H

Hidrógeno(s)	Posición (ppm)	Tipo de señal	Integración
e	1.75	singlete	1 H
f	7.1-7.3	doblete	2 H
g	7.1-7.3	doblete	2 H

2) Síntesis de [3-(dimetilamino)propil]p-bromobenzoato.



Rendimiento= 95 % Propiedades físicas: $C_{12}H_{16}O_2BrN$ P.M.= 286 g/mol.
Líquido blanco transparente, soluble en diclorometano, éter, acetona, alcohol, y en solución con alcalí, insoluble en agua.

Interpretación de las bandas y picos en los espectros I.R. y R.M.N.

Bandas en el espectro I.R.		Espectro # 16a.	
3030, 1591 y 1490 cm^{-1}	anillo aromático	830	sustitución para.
2925, 2850 y 1470 cm^{-1}	-CH ₂ -		
2825, 2770 y 2730 cm^{-1}	R-N(CH ₃) ₂		
1720, 1172 y 1070 cm^{-1}	CO-OR		

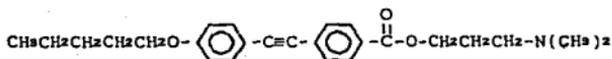
Picos en el espectro R.M.N.		Espectro # 16b.	
Hidrógeno(s)	Posición (ppm)	Tipo de señal	Integración
a	4.35	triplete	2 H
b	1.9	quintuplete	2 H
c	2.4	triplete	2 H
d	2.3	singlete	6 H
e	7.6	doblete	2 H
f	7.9	doblete	2 H

Para la obtención de derivados del ácido p-bromobenzoico se partió del cloruro de ácido correspondiente. En la formación de éste, se utilizó como agente halogenante cloruro de tionilo (SOCl₂) por las ventajas que presenta sobre los demás reactivos Halogenantes; pues los subproductos de la reacción ácido clorhídrico y dióxido de azufre son gases a temperatura ambiente y salen de la mezcla de reacción durante la síntesis, obteniéndose cloruros de ácido muy puros.

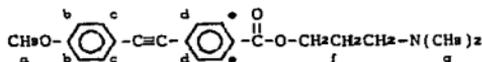
Se prefirió el método a partir del cloruro de ácido ya que se obtienen excelentes rendimientos y las condiciones de reacción son a temperatura ambiente.

III) Sustitución nucleofílica del bromo por p-alcoxilfenilacetileno.^{14,19}

1) Síntesis de [3-(dimetilamino)propil]p-[alcoxilfenilacetil]benzoato.



No hay reacción. Las causas se explican más adelante.



Rendimiento = 25 % Propiedades físicas: C₂₁H₂₉NO₃ P.M.=337 g/mol
 Sólido cristalino blanco con p.f.= 130°C. Soluble en éter, alcohol, acetona y diclorometano. Insoluble en solución con alcalí y agua.

Interpretación de las bandas y picos en los espectros I.R y R.M.N.

Bandas en el espectro I.R. Espectro # 17a.

2925, 2850, 1468 cm^{-1} -CH₂-

3030, 1600, 1500 cm^{-1} anillo aromático 831 cm^{-1} sustitución para

2825, 2770, 2730 cm^{-1} R-N(CH₃)₂

1710, 1170, 1270 cm^{-1} CO-OR

Aparecen señales a diferencia del espectro 16a en:

2850, 2950, 1468, 1370 cm^{-1} de Ar-OCH₃

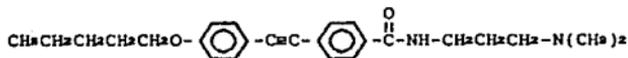
2200 cm^{-1} de C≡C

Picos en el espectro R.M.N.

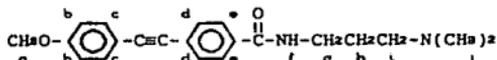
Espectro 17b.

Hidrógeno(s)	Posición (ppm)	Tipo de señal	Integración
a	3.9	singulete	3 H
b	7.2-8.1	doblete	2 H
c	7.2-8.1	doblete	2 H
d	7.2-8.1	doblete	2 H
e	7.2-8.1	doblete	2 H
f	6.85	multiplete	6 H
g	3.83	singulete	6 H

2) Síntesis de N-[3(dimetilamino)propil]p-[p-alcoxifeniletinil]benzamida.



No hay reacción.



Rendimiento = 30 % Propiedades físicas: C₂₁H₂₄N₂O₂ P.M. = 336 g/mol

Sólido cristalino blanco con p.f. = 130°C. Soluble en éter, alcohol, acetona y diclorometano. Insoluble en agua.

Interpretación de las bandas y picos en los espectros I.R. y R.M.N.

Bandas en el espectro I.R. Espectro # 18a.

2925, 2850 y 1464 cm^{-1} -CH₂-
 3030, 1600 y 1500 cm^{-1} anillo aromático: 830 cm^{-1} sustitución para
 2825, 2770 y 2730 cm^{-1} R-N(CH₃)₂
 3305, 3070, 1633 y 1307 cm^{-1} CO-NHR
 Aparecen señales a diferencia del espectro 15a en:
 2850, 2950, 1464 y 1361 cm^{-1} Ar-OCH₃
 2210 cm^{-1} C≡C

Picos en el espectro R.M.N. Espectro # 18b.

Hidrógeno(s)	Posición (ppm)	Tipo de señal	Integración
a	3.85	singulete	3 H
b	6.9-7.8	doblete	2 H
c	6.9-7.8	doblete	2 H
d	6.9-7.8	doblete	2 H
e	6.9-7.8	doblete	2 H
f	1.65	multiplete	1 H
g	3.6	cuadruplete	2 H
h	1.65	multiplete	2 H
i	2.6	triplete	2 H
j	2.4	singulete	6 H

Para la síntesis de los ésteres con el grupo metoxi el rendimiento de la reacción fue muy bajo y para el grupo pentoxi, no hubo reacción. Lo mismo ocurrió para la síntesis de las amidas, lo cual se podría explicar de la siguiente forma:

Para que se pueda llevar a cabo la reacción, es necesario formar el acetiluro de cobre correspondiente.



Como estos compuestos tienen un grupo donador de electrones (-OR) en posición para- con respecto al grupo acetilénico, entonces la acidez del hidrógeno disminuye por efecto de inducción. Por lo que la reacción 1 no es tan cuantitativa y por lo cual se podría explicar los rendimientos tan bajos.

Se podría explicar el que no se lleve a cabo la reacción cuando $R = \text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2-$ debido al efecto inductivo, y a el impedimento estérico que provoca dicha parte de la molécula al momento de unirse al catalizador de Paladio.

La trietilamina es utilizada en estas reacciones no solo como solvente, sino que también atrapa al ácido bromhídrico generado durante la reacción.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES Y ESTUDIOS PROSPECTIVOS

De la síntesis de p-alcoxifenilacetilenos se puede concluir lo siguiente:

1) Una de las dificultades que ocasionalmente surgen cuando se lleva cabo reacciones de sustitución nucleofílica es que los reactantes no se mezclan, ya que usualmente el sustrato es insoluble en agua y otros solventes polares, mientras que el nucleófilo que es muchas veces un anión, el cual es soluble en agua pero no en el sustrato u otro solvente orgánico. Una solución a este problema puede ser la catálisis por transferencia de fase el cual presenta ventajas sobre la síntesis de Williamson para la obtención de éteres, ya que es más cuantitativa y las condiciones de reacción son más suaves.

2) En el caso en donde la molécula del fenol a éterificar, contiene el grupo carboxilo, la reacción de catálisis por transferencia de fase no es efectiva ya que sería necesario una cantidad equimolar de bromuro de tetrabutilamonio, por lo que se preferiría por el método de Williamson.

3) De las dos rutas sintéticas se prefiere la síntesis a partir del ácido p-hidroxibenzóico ya que a pesar de que son más las reacciones involucradas para llegar a el p-alcoxifenilacetileno, el rendimiento global es sumamente mayor a la ruta de síntesis donde se parte de p-bromofenol, siendo muy probable que para moléculas que contienen grupo alcoxi mayores que el metoxi la reacción de sustitución nucleofílica sea con rendimientos muy bajos, así como en la desprotección del grupo etinilo.

En cuanto a la síntesis de los derivados del ácido p-bromobenzoico se puede concluir lo siguiente:

1) Es preferible sintetizar el cloruro de ácido a partir del cloruro de tionilo (SOCl_2) ya que no se encontraran subproductos en la mezcla de reacción, por lo que se obtendrán cloruros de ácido puros. Así como sintetizar los ésteres y las amidas a partir del cloruro de ácido ya que se obtienen excelentes rendimientos y las condiciones de reacción son a temperatura ambiente.

La reacción de sustitución nucleofílica del bromo por un p-alcoxifenilacetileno presenta rendimientos bajos o la reacción no se lleva a cabo, debido principalmente al efecto inductivo del grupo alcoxi en posición para- con respecto al grupo etinilo de la molécula.

Esta reacción presenta dificultad para llevarse a cabo en moléculas que tienen grupos mayores que el metoxi ya que en estos casos el impedimento estérico es determinante al momento de unirse a el catalizador.

Con respecto a los espectros de i.r. y R.M.N. se puede concluir lo siguiente:

El uso de las técnicas espectroscópicas proporcionan evidencias importantes para la caracterización de los compuestos sintetizados.

Las técnicas espectroscópicas de i.r. y R.M.N. son complementarias para deducir la estructura de un compuesto pero cuando una de ellas presenta dudas en cuanto a la estructura, se debe recurrir a otras técnicas como por ejemplo: Analisis elemental, espectroscopia de masas.

PERSPECTIVAS.

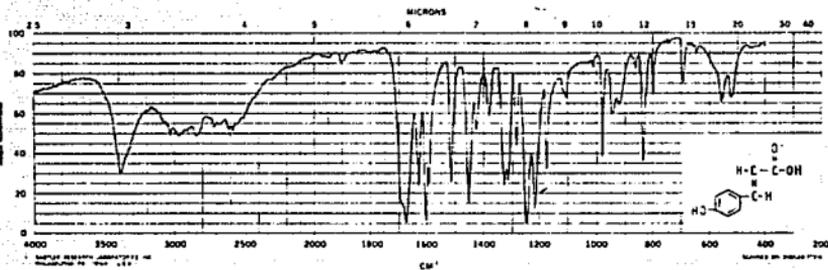
Una posible continuación de este trabajo sería buscar nuevas rutas sintéticas para la obtención de estos compuestos con mejores rendimientos.

Así como estudiar las posibles propiedades de cristal líquido que pueden presentar estos compuestos.

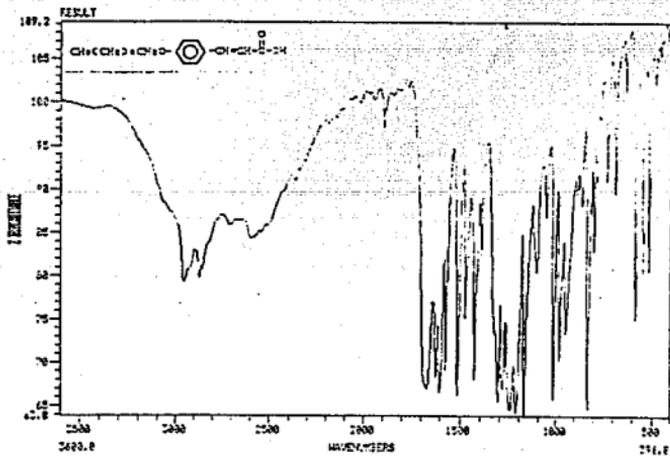
Formar las sales entre algunos derivados del ácido acrílico y el grupo dimetilamino de los compuestos y polimerizarlos para el estudio de sus propiedades.

APENDICE

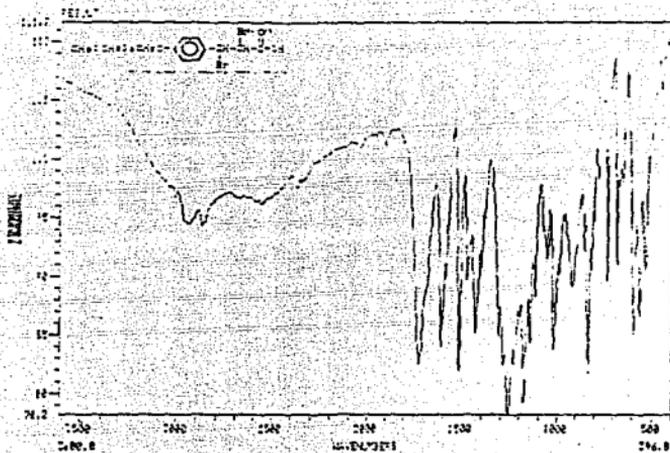
Espectro 1a.



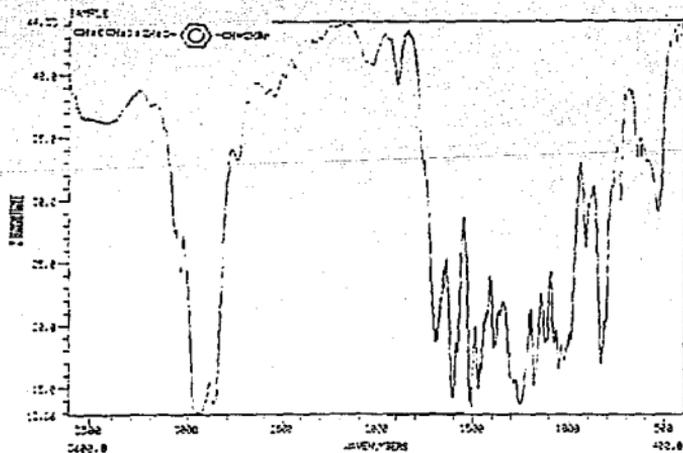
Espectro 2a.



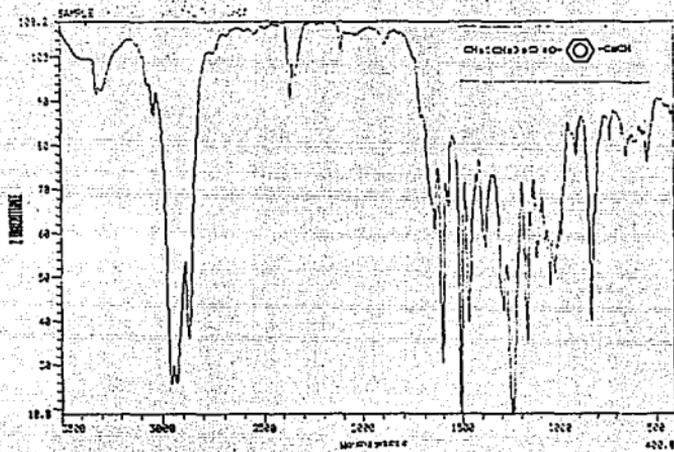
Espectro 3a.



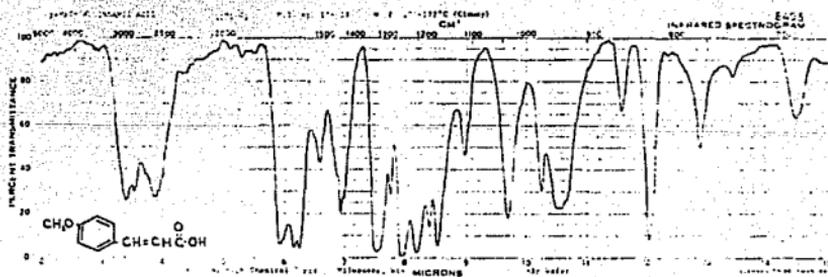
Espectro 4a.



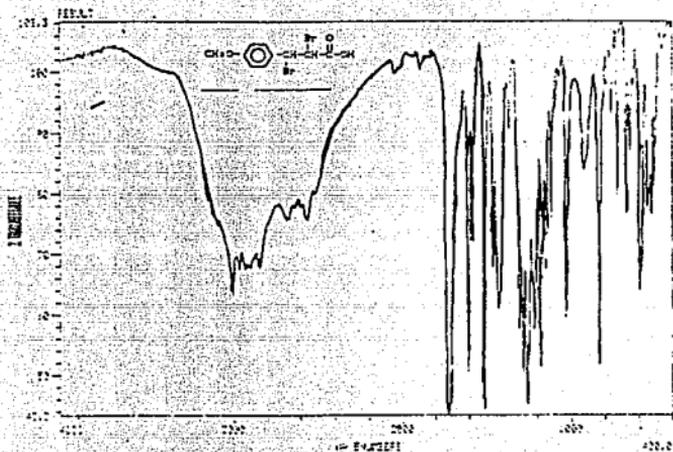
Espectro 5a.



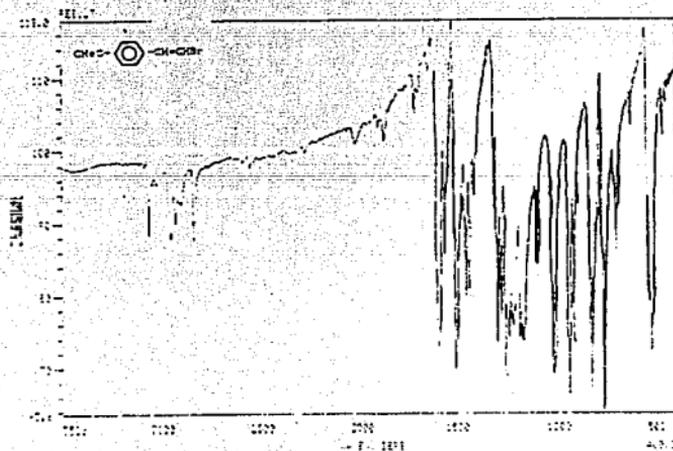
Espectro 6a.



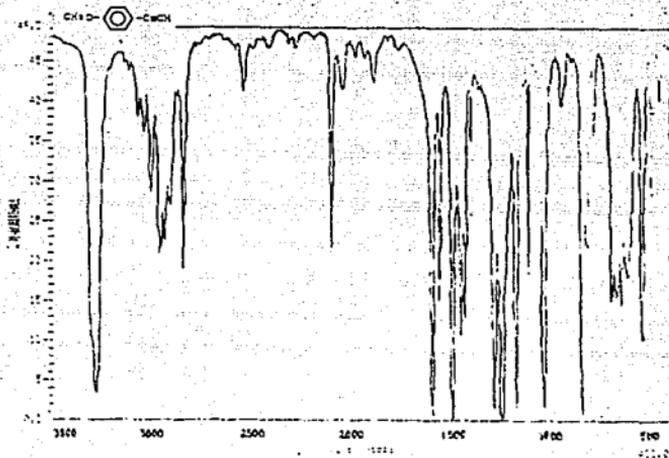
Espectro 7a.



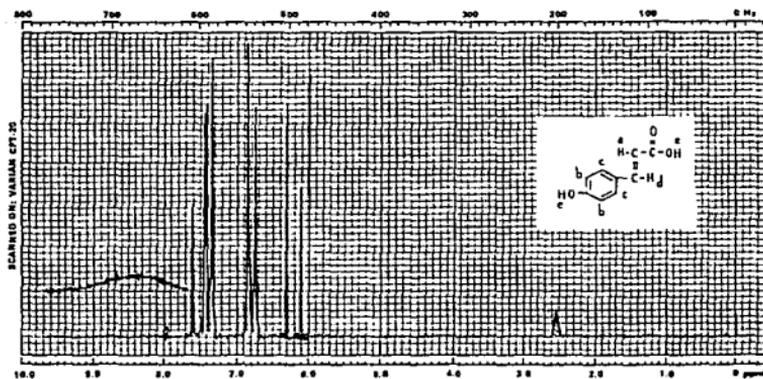
Espectro 8a.



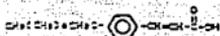
Espectro 9a.



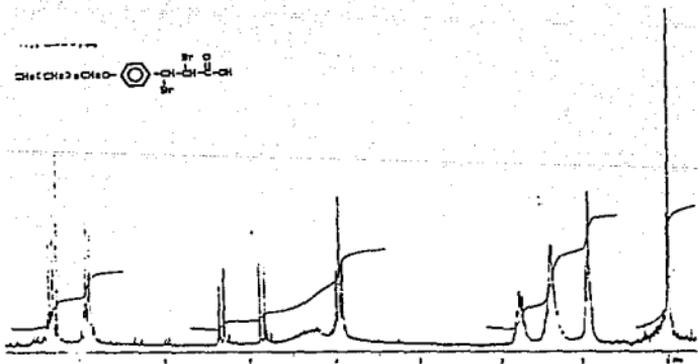
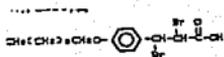
Espectro 1b.



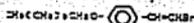
Espectro 2b.



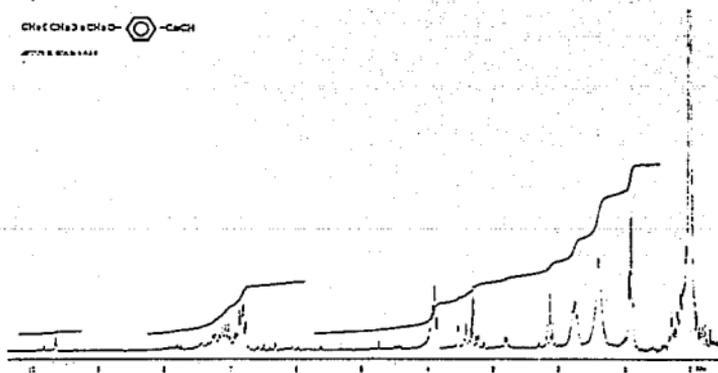
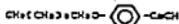
Espectro 3b.



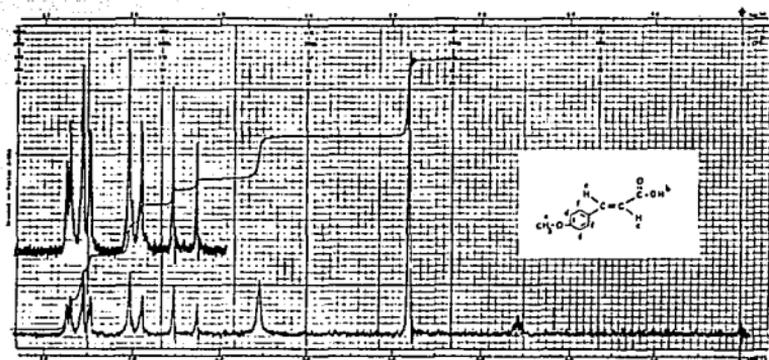
Espectro 4b.



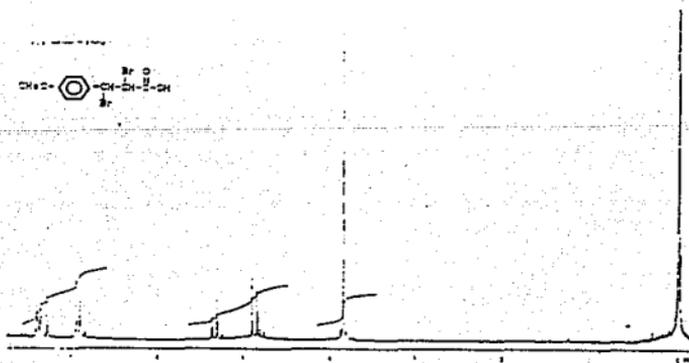
Espectro 5b.



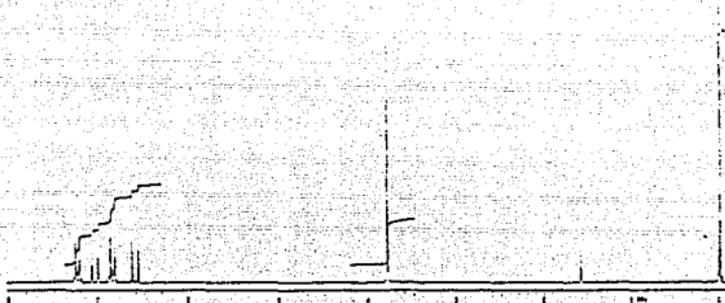
Espectro 6b.



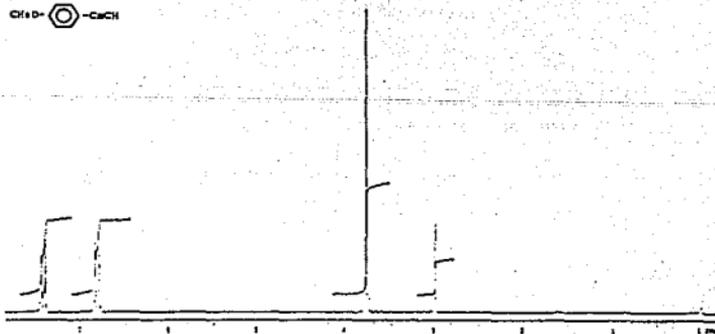
Espectro 7b.



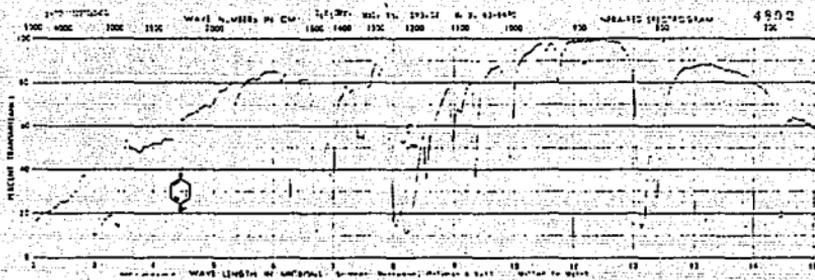
Espectro 8b.



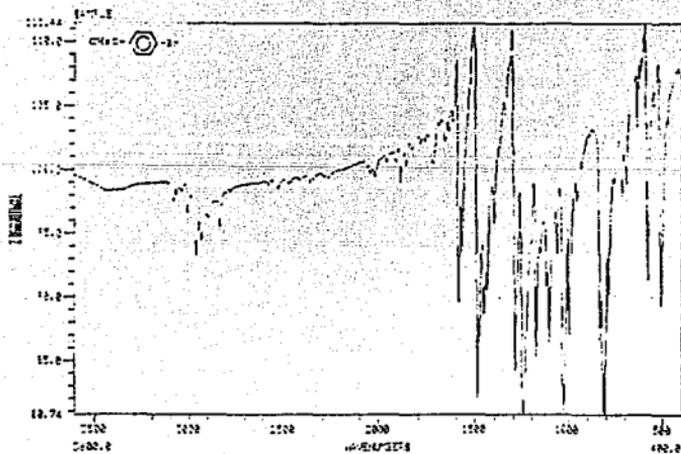
Espectro 9b.



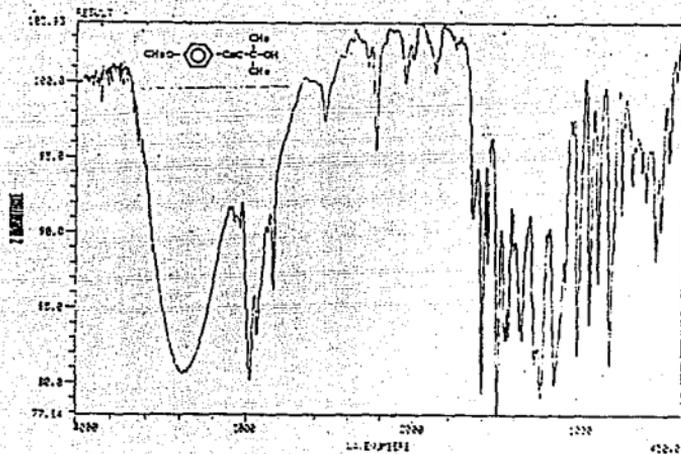
Espectro 10



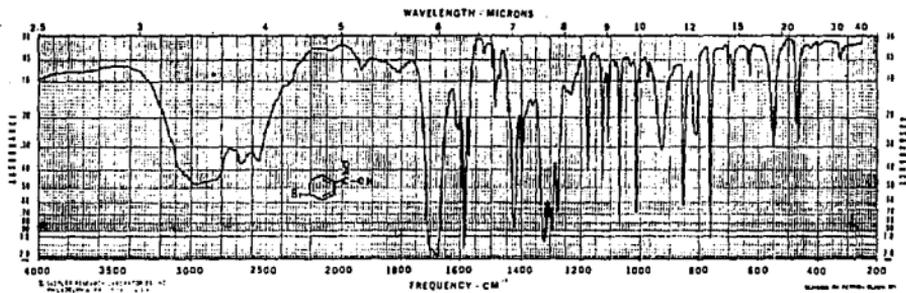
Espectro 11



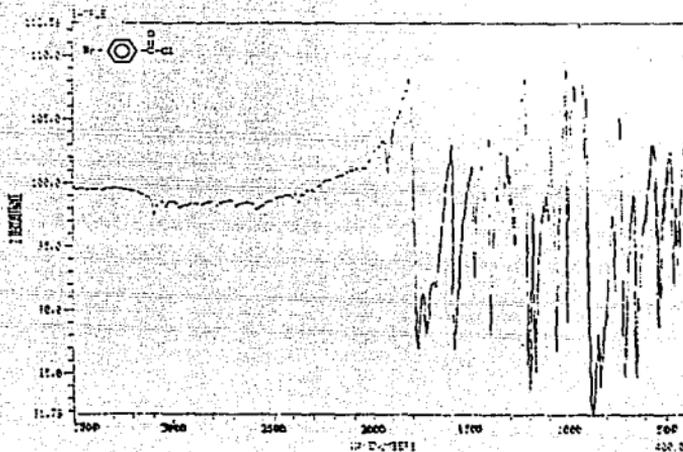
Espectro 12



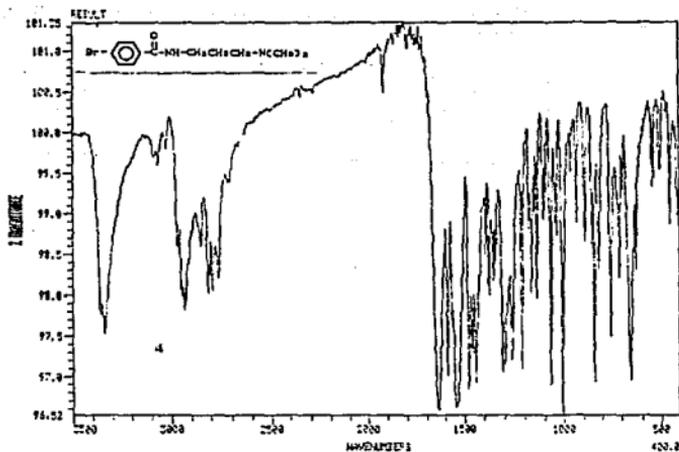
Espectro 13a



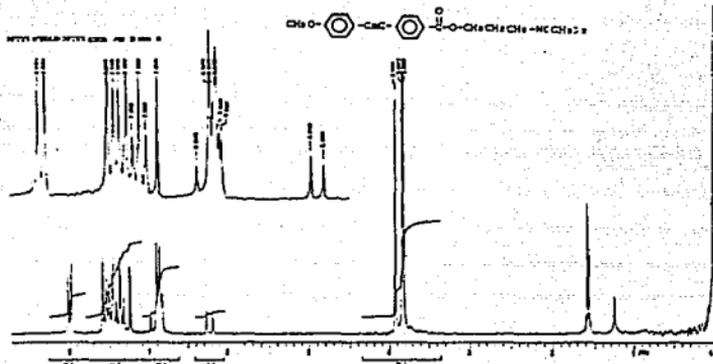
Espectro 14



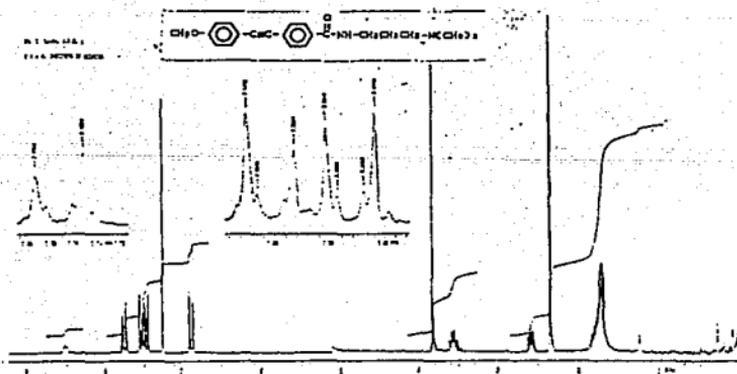
Espectro 15a.



Espectro 17b.



Espectro 18b.



BIBLIOGRAFIA.

1. Morrison, R.T. y Boyd, R.N. Química Orgánica. 2a Edición. Fondo Educativo Interamericano. México. 1986.
2. Solomons, T.W. Química Orgánica. 1a Edición. Editorial Limusa México 1985.
3. Wingrove, A.S. y Caret R.L. Química Orgánica México 1989.
4. Kemp William. Química Orgánica. London Mc Millan 1975.
5. Christen H.R. Fundamentos de Química Orgánica. Editorial Alhambra 1983.
6. Ellis G.P. Química Orgánica. Editorial Limusa. México 1979.
7. Weninger S.J. y Stermitz F.R. Química Orgánica. Editorial Reverte 1988.
8. Dewolfe, Robert H. Carboxylic ortho and derivatives; Preparation and Synthetic Applications. New York Academic 1970.
9. Vihene, H.G. Chemistry of Acetilenes. Marcel Decker. New York 1969.
10. Brandsma, L. Preparative acetylenic chemistry. Second Edition Elsevier. Amsterdam 1988.
11. Grovenstein, E. and Theophilou, S. Decarboxilation. II The Stereochemistry of transformation of cis- Cinnamic Acid Dibromide to β -bromostyrene. J.A.C.S. 77 3795-98 (1955).
12. Cristol, S.I. and Others. Mechanims of Elimination Reactions. XII. The Reaction of cis and trans-p-nitro-beta bromostyrene whit ethanolic alkali. J.A.C.S. 76 4558-61.

13. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry. 5th. Edition Ed. Longman Scientific & Technical. New York año

14. Allen, A.D. and Cook, C.D. Substituted phenylacetylenes Infrared Spectra. Canadian Journal of Chemistry 41 1084-7 (1963).

15. Sthepens, R. and Castro, C. The substitution of aryl iodides whit cuprous acetylides. A synthesis of tolans and heterocyclics. Journal of Organic Chemistry. 28, 3313-15 (1963)

16. Tao.W. Silverberg, L. Rheingold, A. and Heck, R. Alkine reactions whit arylpalladium compounds. Organometallics 8 (11) 2550-59 (1989)

17. Austin, W.B. and others. Facile synthesis of ethynylated benzoic acid derivate and aromatic compound via ethynyltrimethylsilane. Journal of Organic Chemistry 46 (11) 2280-86 (1981).

18. Singh, R. and Just, G. Rates and regioselectivities of the palladium-catalyzed ethnylation of substituted bromo and dibromobenzenes. Journal of Organic Chemistry. 54 (18) 4453-57 (1989).

19. Sonogashira, K., Tohda, K. and Hagihara, N. A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitution of acetylenic hydrogen whit bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines. Tetrahedron Letters. (50) 4467-70 (1975).

20. Takahashi, S. and Others. A convenient synthesis of ethynylarenes and diethynylarenes. Synthesis. 627-30 (1980).

21. Nelson, D.J. and Uschak, E.A. Synthesis od arylalkynes 1,2-ethyl-4-methoxyphenylacetylene. Journal of Organic Chemistry. 42 (20) 3308-9 (1977).

22. Ray O. Brewster y C.A. VanderWerf. Curso Practico de Quimica Organica. Editorial Alhambra 1986.

23. A. Mckillop, J. Fiand and R.P. Hug. The use of phase-transfer catalysis for the synthesis of phenol ethers. Tetrahedron Vol. 30 1974.

24. Wang Chin-Hsien, Liu Xiang-Te and Chao Xiao-Hun. The use of phase-transfer catalysis for the synthesis of phenyl and 8-quinolinyl ethers.

25. Koji Nakanishi. Infrared Absorption Spectroscopy. Nankodo Company Limited. Japan 1962.

26. Silverstein, R.M. and Brassles, G.C. Identificación espectrométrica de compuestos orgánicos. la Edición. Editorial Diana. México 1981.

27. Joseph Nathan y Díaz. Introducción a la Resonancia Magnética Nuclear. Editorial Limusa. México 1970.

28. Sadtler Standar Spectra.