

2



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN

REACCIONES DE α -HIDROXICETONAS
PROMOVIDAS POR
UNA ARCILLA MODIFICADA

293917

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C A

P R E S E N T A:

MARIA DEL ROSARIO OLGUIN GONZÁLEZ

ASESORES: Dr. MANUEL DE JESÚS SALMÓN SALAZAR

M. en C. CARLOS DAMIÁN ZEA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN



Departamento de

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

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

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

"Reacciones de alfa-hidroxicetonas promovidas por una arcilla modificada"

que presenta la pasante: María del Rosario Olguín González
con número de cuenta: 9560518-4 para obtener el TÍTULO de:
Química

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

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

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 14 de marzo de 2001

PRESIDENTE

Dr. Manuel de Jesús Salmón Salazar

VOCAL

Q. Elia Catalina León Arias

SECRETARIO

Dr. René Miranda Ruvalcaba

PRIMER SUPLENTE

Q. Ismael Salas Borrón

SEGUNDO SUPLENTE

M. en C. Yolanda Marina Vazquez Rodríguez

INDICE

Índice	I
Glosario	III
Resumen	V
1.- Introducción	1
2.- Objetivos	2
3.- Generalidades	3
3.1. Arcillas	3
3.1.1. Bentonita y montmorillonita	3
3.1.2. Arcillas modificadas	4
3.2. Superácidos	5
3.3. Catálisis	7
3.3.1. Tipos de catálisis	9
3.3.2. Mecanismo de la catálisis heterogénea	10
3.4. Arcilla superácida sulfónica (SASC)	11
3.5. Benzoínas	13
3.5.1. Formación de benzoínas	13
3.5.2. Aniones acilo enmascarados	15
3.5.3. Reacciones de benzoínas	16
4.- Parte experimental	18
4.1. Materiales	18
4.2. Equipos	18
4.3. Síntesis de benzoínas	19
4.4. Transformación de benzoínas	20

5.- Resultados y discusión	25
5.1. Síntesis de benzoínas	25
5.2. Reacciones de benzoínas	26
5.3. Mecanismo propuesto para la oxidación	30
5.4. Identificación de los productos	31
6.- Conclusiones	43
7.- Referencias	45
8.- Apéndice	48

“... Y en mí locura he encontrado libertad y seguridad; la libertad de la soledad y la seguridad de no ser comprendido, pues aquellos que nos comprenden esclavizan una parte de nuestro ser...”

Gibran Jalil Gibran

El presente trabajo de tesis se realizó en el laboratorio 1-6 del Instituto de Química de la UNAM, bajo la dirección del Dr Manuel Salmón Salazar y la asesoría del M. en C. Carlos Damián Zea, con el apoyo financiero de los proyectos de DGAPA-UNAM (PAPIIT): IN104900 y IN500597

DEDICATORIAS

A Dios.....

A la vida.....

A mis padres: **Maximina González** y **Mario Olguin** por creer en mi, por ser un ejemplo y por apoyarme en todas mis locuras, hasta la de ser química

A mis hermanas: **Mary** porque en las noches con tarea siempre tuviste otro cafecito; **Ale** por enseñarme tanto de la vida, **Almichis** por mostrarme tu fortaleza y paciencia con los demás

A mis sobrinitos **Gaby** y **Gamito** por las dulces sonrisas que me dedican cuando llego a casa

A **Jacobo Garibay** por la fé ciega que me tienes, y por todo lo que me enseñaste

A ti porque de lo cualitativo a lo cuantitativo medias lo inconmensurable

A la personita más importante para mi

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Manuel Salmón, por la oportunidad de formar parte de su equipo de trabajo y por el apoyo en todos los aspectos

Al M. en C. Carlos Damián por su paciencia y apoyo durante la realización del presente trabajo. Gracias

A Pepito por esperarme tanto tiempo

Al Dr. René Miranda por sus atinadas correcciones en la redacción de este trabajo. Gracias por el tiempo que me dedicó

A mis papis por los dos mas grandes regalos: la vida, y la libertad para vivirla

Al H. Jurado, por sus valiosas sugerencias durante la revisión del presente trabajo y por el tiempo dedicado al mismo

A mis padres académicos: Q. Elia Catalina León y Q. Rafael Garcia por ser un gran ejemplo para mi.....

A mis niñas: Ale y Almis por aceptarme en su mundo y por compartirme todos sus buenos y malos ratos

A la Familia Vargas Olguin por prestarme 2 razones para vivir al máximo

A mis amigas: Anita y Miri por los buenos, malos y peores momentos

A mis amigos del lab. 1-6: Lore, Arthur, Dany, Mariano, Ivan, Ramón, Marina, Alex, Robert, Javierito, Isela, Yolis, Mago y Luis

A la 22^a generación de Químicos de las FESC

A todos mis amigos de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán porque me hicieron agradable la estancia en la escuela, (no escribo nombres para no omitir a nadie)

A los técnicos de las diferentes espectroscopías por su eficiencia para terminar esta tesis

Al personal de la biblioteca del Instituto de Química, por su ayuda con las copias

Al personal de servicios escolares C-4 por su prontitud y eficiencia

A la sección de Química orgánica (investigación) por recibirme con los brazos abiertos

A Raymundo Garduño Monroy por su ayuda con la presentación de esta tesis

A todos los que tuvieron algo que ver con este trabajo

GLOSARIO

AcOEt	Acetato de etilo
Al ₂ O ₃	Alúmina
% ar	Porcentaje de abundancia relativa
ArCHOHCOAr	Benzoínas
BF ₃	Trifloruro de boro
cc	Cromatografía en columna
ccf	Cromatografía en capa fina
CD ₃ COCD ₃	Acetona hexadeuterada
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
CF ₃ SO ₃ H	Ácido trifluorometansulfónico
cm ⁻¹	Centímetros a la menos uno (número de onda)
CHCl ₃	Cloroformo
δ	Desplazamiento químico (en ppm)
d	Señal doble
dd	Señal doble de doble
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfoxido
EM	Espectrometría de masas
EP	Composición química local en los bordes
EtOH	Etanol
FAB	Bombardeo con átomos rápidos
FP	Composición química en las caras
GC-MS	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
Ho	Función de acidez de Hamett
IE	Impacto electrónico
IR	Infrarrojo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento (Hz)
m	Señal múltiple

m/z	Relación masa a carga
M ⁺	Ion molecular
[M + H] ⁺	Quasi ion molecular
mc	Señal múltiple compleja
Me ₂ CO	Acetona
n-C ₆ H ₄	Hexano normal
P1	Composición química puntual
pb	Pico base con 100 % de abundancia relativa
pK _{BH+}	Constante de acidez de una sustancia protonada
PM	Peso molecular
ppm	Partes por millón
q	Señal cuádruple
RMN ¹ H y ¹³ C	Resonancia magnética nuclear de hidrógeno y carbono trece
s	Señal simple
SASC	Arcilla superácida sulfónica
t	Señal triple
I	4,4'-Dimetoxibenzoína
II	2-Hidroxi-2-(4-nitrofenil)-acetonitrilo
III	1,2-di-(2-tiofenil)-2-hidroxi-etanona; (tiofeína)
IV	Tetrafenilfurano
V	Bencilo
VI	1,2,3,4-Tetrafenil-2-buten-1,4-diona
VII	2,3-Epoxi-1,2,3,4-tetrafenil-4-hidroxi-1-butanona
VIII	4,4'-Dimetoxibencilo
XI	Furilo
XII	Tiofilo

RESUMEN

Las arcillas son materiales útiles para promover los procesos de transformación química; es decir actúan como catalizadores.

Desde el punto de vista tecnológico, el empleo de catalizadores en la industria de la transformación ha tenido como propósito fundamental realizar la conversión de los reactivos en productos buscando optimizar el rendimiento y así abatir los costos de producción.

En el presente trabajo se evalúa la actividad catalítica de una arcilla modificada, y su poder oxidante sobre α -hidroxicetonas. La caracterización de los productos obtenidos se realizó mediante diferentes técnicas espectroscópicas: espectrofotometría de absorción infrarroja (IR), espectrometría de masas (EM) y resonancia magnética nuclear (RMN- ^1H y ^{13}C).

1.- INTRODUCCIÓN

El interés científico que despiertan los materiales laminares, como las arcillas, se debe principalmente a sus propiedades fisicoquímicas, las cuales son únicas entre los minerales naturales.

La modificación de las propiedades ácidas de la superficie de las arcillas se realiza con el objeto de incrementar la fuerza ácida de estos materiales, haciéndolos más activos. Dicha modificación ha demostrado su eficiencia en catálisis heterogénea para un gran número de reacciones orgánicas bajo nuevas condiciones.

Este tipo de catálisis tiene considerables avances en relación a la catálisis homogénea ácida convencional, por su versatilidad en las propiedades Lewis-Brönsted, debido a su acidez de Lewis (asociada con los sitios externos) y su acidez de Brönsted (asociada con la región interlaminares). Las montmorillonitas han sido empleadas sobre todo como ácidos sólidos en una gran variedad de metodologías y los productos pueden ser separados después de eliminar el catalizador por filtración o centrifugación.

En el presente trabajo se realizó la condensación de una serie de α -hidroxicetonas de fórmula general ArCH(OH)COAr , frecuentemente llamadas benzoínas, estudiándose su comportamiento con una arcilla modificada, para evaluar la actividad catalítica y el efecto oxidante de esta última.

Así se obtuvieron 1,2-dicetonas simétricas, (además de productos de dimerización) tanto aromáticas como heterocíclicas dependiendo de la naturaleza del sustituyente, con rendimientos que van del 20 al 100 % de producto oxidado.

2.-OBJETIVOS

Objetivo General

- Sintetizar una serie de α -hidroxicetonas (benzoínas) y con ellas probar la actividad catalítica de la arcilla superácida sulfónica (SASC).

Objetivos Particulares

- Sintetizar una serie de benzoínas no comerciales.
- Probar la actividad catalítica de la arcilla modificada con superácidos para la formación de uniones C-C.
- Evaluar la selectividad de un catalizador superácido empleando α -hidroxicetonas como sustrato en las reacciones.
- Separar, purificar, identificar y determinar las propiedades físicas y químicas de los productos obtenidos.

3.- GENERALIDADES

3.1 Arcillas

Desde el punto de vista técnico, una arcilla se define como cualquier sedimento terroso y de grano fino o depósito mineral (entendiéndose por sedimento a aquellos minerales naturales que se han depositado en los lechos de los lagos y mares por la acción de arrastre de los ríos), que se caracteriza por la extremada finura de sus partículas y que se compone principalmente de silicatos de aluminio hidratados. En términos generales, se puede interpretar como un material natural que tiene la composición de un aluminosilicato mezclado con una cantidad definida de arena, cuarzo y otros minerales.^{1,2}

3.1.1. Bentonita y montmorillonita

La arcilla conocida con el nombre de bentonita se define actualmente como un aluminosilicato que contiene cuando menos el 50 % de montmorillonita en su composición, encontrándose otros materiales arcillosos en menor proporción. Las montmorillonitas son aluminosilicatos cristalinos, caracterizados por una estructura de multicapas o laminar, las cuales están formadas por la unión de dos capas tetraédricas (T) y una octaédrica (O) en arreglo T-O-T respectivamente (Figuras 1 y 2). La región interlaminar se asocia con la acidez de Brønsted y los sitios externos se asocian con la acidez de Lewis, así que las montmorillonitas han sido empleadas esencialmente como ácidos sólidos en una gran variedad de metodologías, por ejemplo, reacciones de Diels-Alder,³ formación de acetales⁴ y ditioacetales,⁵ condensación aldólica,⁶ alquilación de compuestos aromáticos tipo Friedel-Crafts, nitración y halogenación de aromáticos.^{7,8}

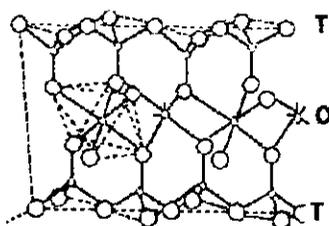


Figura 1. Capas tetraédricas y octaédricas de la estructura laminar

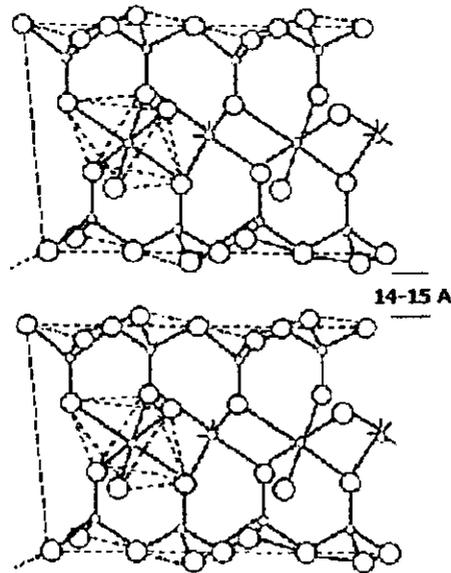


Figura 2. Estructura laminar de una arcilla del tipo montmorillonita

3.1.2. Arcillas Modificadas

El interés que despiertan los materiales laminares, como las arcillas, se debe principalmente a sus propiedades físico-químicas, las cuales son únicas entre los minerales naturales. De igual modo sus diversas aplicaciones, provienen de ese mismo conjunto de propiedades, las cuales convierten a la arcilla natural en un material muy versátil.

Al poner en contacto con otras especies químicas o al someterse a condiciones termodinámicas específicas, se modifican ciertas características de las arcillas, tales como, el tamaño del cristal debido a la capacidad de alojar moléculas en el interior de su espacio interlaminar; la variación en su composición química interna como consecuencia de la capacidad de intercambiar iones y la actividad química de su superficie dados los cambios físicos de la estructura laminar.

La modificación de las propiedades ácidas de la superficie de las arcillas montmorilloníticas originales, por medio del depósito de superácidos y ácidos como por ejemplo ácido trifluorometansulfónico, ácido clorosulfónico, ácido sulfámico, ácido sulfúrico, etc., se realiza con el objeto de incrementar la fuerza ácida de estos materiales, haciéndolos más activos.⁹ Dicha modificación ha mostrado eficiencia en la catálisis heterogénea en base a las propiedades Lewis-Brönsted¹⁰ para generar un gran número de reacciones orgánicas nuevas bajo condiciones suaves, suministrando selectividad alta y rendimientos buenos.¹¹

3.2. Superácidos

La primera consideración que debe tenerse en cuenta respecto a los ácidos y bases es que las llamadas “teorías” ácido-base son en realidad definiciones y la diferencia entre los diversos conceptos se refieren a cuál es el más conveniente para ser empleado en una situación particular.

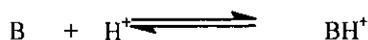
En forma independiente, en 1923, J. N. Brönsted¹² y T. M. Lowry¹³ sugirieron que los ácidos se pueden definir como donadores y las bases como receptores de protones. En el caso de soluciones acuosas, la definición de Brönsted-Lowry no difiere considerablemente de la enunciada por Arrhenius¹⁴ en la que habla de iones hidrógeno (ácidos) y de iones hidróxido (bases) en solución acuosa.

La utilidad de la definición de Brönsted-Lowry reside en la posibilidad de manejar cualquier disolvente, como el amoníaco líquido o el ácido sulfúrico.

En el mismo año, G. N. Lewis¹⁵ propuso una definición del comportamiento ácido-base en términos de recepción y donación de un par electrónico, debido a su simplicidad y amplia aplicación, en especial en el campo de las reacciones orgánicas, ésta definición es la más ampliamente utilizada. Lewis definió una base como un donador de un par electrónico y un ácido como un receptor de un par electrónico.

Para 1927, Conant y Hall¹⁶ proponen el concepto de “superácido”, referido a aquellas especies químicas con alto grado de acidez; años más tarde, Gillespie¹⁷ definió un superácido como un sistema que es más ácido que el ácido sulfúrico al 100 % y que presente un $H_o \leq -12$.

Para conocer el grado de acidez de un sistema, se emplea la escala de pH, definiendo pH como el logaritmo negativo de la concentración de iones hidrógeno (H^+). Los valores de la escala van de 0 a 14 y sólo es aplicable para disoluciones acuosas por lo que resulta inaplicable para los superácidos; en 1932, Hammett y Deyrup¹⁸ determinan una nueva escala de acidez, en términos de la función H_o , estableciendo el grado de protonación de sustancias químicas. Esta escala registra los intervalos de acidez de superácidos y H_o es un equilibrio ácido-base donde son utilizados varios indicadores (Tabla 1) para validar la función; esto de acuerdo con la siguiente reacción de equilibrio:



Se define, de manera general B y BH^+ como la base y el ácido conjugado para el indicador respectivo, expresando el valor de H_o como una función de la constante de equilibrio:

$$H_o = pK_{BH^+} - \log \frac{[BH^+]}{[B]}$$

Los intervalos de acidez en superácidos sólidos son aproximaciones del valor real y no son datos generalizados para sistemas heterogéneos, de manera complementaria Olah y Prakash¹⁹ clasificaron a los superácidos como: a) Superácidos de Brønsted-Lowry-Lewis conjugado y b) Superácidos sólidos.

Tabla 1. Indicadores para determinar la acidez de Hammett

Base	Ho
4-Nitroanilina	+1.10
2-Nitroanilina	-0.20
4-Nitrodifenilamina	-2.40
4-Nitrozobenceno	-3.30
2,4-Dinitroanilina	-4.40
6-Bromo-2,4-dinitroanilina	-6.60
Antraquinona	-8.10
3-Nitrotolueno	-11.35
4-Nitrotolueno	-11.99
1-Cloro-4-nitrobenceno	-12.70
2,4-Dinitrotolueno	-13.75
2,4-Dinitrofluorobenceno	-14.52

3.3. CATÁLISIS

El término catálisis se utiliza para designar al conjunto de procedimientos y conocimientos referidos a la modificación de la rapidez con la que ocurre una reacción. En 1901, Ostwald ideó el aprovechar la variación de dicha propiedad como medida de la acción catalítica, y propuso una definición de catalizador:

“Catalizador es toda aquella sustancia que altera la rapidez de una reacción química sin aparecer en los productos finales”.

La variación de energía libre total de una reacción y, por consiguiente, el estado de equilibrio sólo depende del estado inicial o de los reactivos y del estado final o de los productos, y puesto que, según la definición, el catalizador ideal permanece inalterado hasta que concluye la reacción, los catalizadores no producen efecto alguno en el equilibrio (Figura 3). En la práctica

ocurren alteraciones de grado variable en la mayoría de los catalizadores a causa de la combinación química entre ellos y los reactivos o los productos. Una reacción de esta clase puede ir acompañada de un notable desplazamiento en el equilibrio si es grande la combinación. No hay ninguna relación en tales casos entre la cantidad de catalizador que se altera y la cantidad de reactivo convertido en un tiempo determinado. Se puede decir que un catalizador es un “multiplicador”, pues con una pequeña cantidad de él se forma gran cantidad de producto. Es también apropiado hacer notar, que como el catalizador no altera el equilibrio, se aceleran en igual proporción la reacción directa y la inversa.

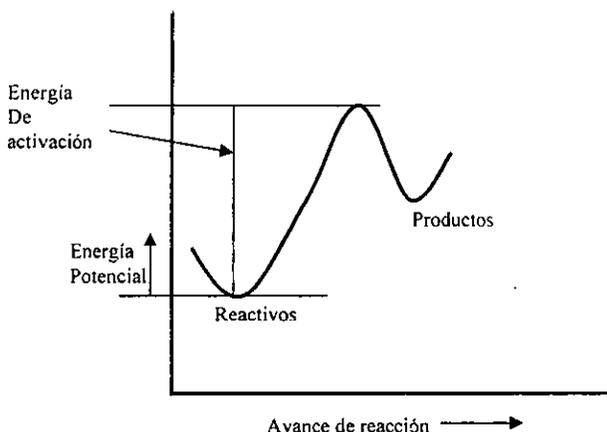


Figura 3. Variación de energía vs avance de reacción.

En términos generales la función de un catalizador es disminuir la energía de activación necesaria para la formación de productos (conversión), lo cual se logra mediante una serie de pasos, cada uno de los cuales tiene poca energía de activación, en comparación con una reacción sin catalizar que requiere gran energía de activación.²⁰ El catalizador entonces, participa en etapas intermedias del mecanismo de reacción facilitando con ello el curso total de ésta (Figura 4).

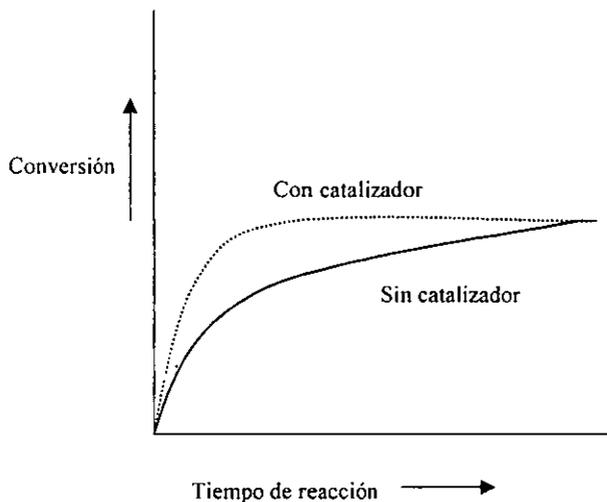


Figura 4. Variación de la conversión con respecto al tiempo de reacción

La magnitud de la reducción de energía de activación varía según el catalizador, de tal forma que la rapidez de una reacción determinada puede ser pequeña o muy grande, según sea el catalizador escogido.

3.3.1. Tipos de catálisis

Por lo común se clasifican las reacciones catalíticas según la relación de fase entre el catalizador y los reactivos iniciales. En **catálisis homogénea** el catalizador y los reactivos se encuentran en la misma fase (gaseosa, líquida o sólida); en **catálisis heterogénea** el catalizador y los reactivos pertenecen a fases diferentes.

Hay una gran variedad de datos que se aplican por igual en la catálisis heterogénea y homogénea. En las reacciones heterogéneas, una vez que la molécula reaccionante se pone en contacto con el catalizador y está en aptitud para reaccionar, los demás tiempos de reacción son muy similares a los de la catálisis homogénea. Hay varias cosas que son propias de la catálisis heterogénea, como la adsorción, la heterogeneidad de superficie y el factor geométrico.

3.3.2. Mecanismo de la catálisis heterogénea

En la catálisis heterogénea hay varias combinaciones posibles de fase de catalizador y reactivo. Los sistemas siguientes son los más comunes: líquido y gas; líquido y líquido (inmiscibles); sólido y gas; sólido y líquido; en cada caso se menciona primero la fase del catalizador. Las dos primeras combinaciones son utilizadas para reacciones de condensación en medio ácido (por ejemplo H_2SO_4 , HNO_3 , entre otros) y a las combinaciones restantes se les da ordinariamente el nombre de catálisis por contacto. Se ha utilizado la catálisis por contacto para reacciones de reducción,²¹ alquilación tipo Friedel-Crafts^{22,23} y síntesis²⁴ informando rendimientos buenos y la regeneración del catalizador logrando resultados idénticos a los obtenidos con el catalizador original.

En la catálisis heterogénea es importante la naturaleza del contacto entre el catalizador y los reactivos en el lindero de la fase. Las investigaciones sobre catalizadores sólidos invariablemente indican que hay aumento de concentración de reactivos en la superficie, fenómeno conocido con el nombre de adsorción.

La adsorción de moléculas gaseosas o líquidas por un cuerpo sólido se puede explicar por medio de fenómenos básicos de superficie. Los átomos de la red espacial de un cuerpo sólido situados dentro del cuerpo tienen saturados todos sus enlaces, pero los átomos superficiales están saturados únicamente con respecto a átomos laterales e internos. En consecuencia, la adsorción de gases en la superficie se debe a las fuerzas de valencia que resultan de la insaturación de los átomos superficiales.²⁵ En general, las moléculas gaseosas que chocan con una superficie sólida no rebotan de manera elástica en dicha superficie, sino que se condensan en ella y son retenidas o adsorbidas por fuerzas similares a las que retienen los átomos o moléculas de los cuerpos sólidos.

3.4. Arcilla superácida sulfónica (SASC)

De particular interés para el presente trabajo es el hecho de soportar un superácido en una arcilla debido a que aumenta la actividad catalítica de la arcilla natural generando sitios superácidos en el sólido; mediante diversas investigaciones se ha logrado soportar una gran variedad de catalizadores como: BF_3 , resinas de intercambio iónico; BF_3 o SbF_5 soportados en grafito; AlF_3 o HSbF_6 soportados en Al_2O_3 ; SbF_5 o TaF_5 soportado en SiO_2 , Al_2O_3 , carbón activado y grafito, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H-SbF}_5$ soportado en Al_2O_3 entre otros sistemas.⁴⁹⁻⁵²

En un trabajo publicado por M. Salmón⁹ *et. al.*, se realizó la preparación, caracterización y evaluación de una arcilla superácida sulfónica (SASC) utilizando métodos como: difracción de rayos X, la técnica de indicadores de Hammett y otros métodos analíticos y espectroscópicos. La arcilla presenta una acidez de Hammett de $\text{H}_0 < -12.75$ y su composición se reporta en la Tabla 2.

Tabla 2. Microanálisis de la composición química (%) de la arcilla.

Muestra	S	Si	Al	Fe	Mg	Ca	K	Na
Arcilla Natural	---	63.88	23.35	8.50	3.4	0.73	0.14	---
SASC ¹	18.4	60.55	10.03	11.02	---	---	---	---
P1 ²	23.48	60.02	8.37	7.82	0.31	---	---	---
FP ³	14.48	60.01	10.32	14.48	0.06	0.62	---	---
EP ⁴	16.64	64.75	12.0	6.6	---	---	---	---

¹Global; ²Puntual; ³Caras; ⁴local en bordes.

Como se observa en la tabla anterior la arcilla natural presenta elementos como Fe, Mg, Ca y K en proporciones relativamente bajas tales como: 8.50, 3.4 0.73 y 0.14 % respectivamente, además de que no se detectó Na. Los elementos antes mencionados se encuentran como cationes intercambiables que son los que estabilizan los tetraedros interlaminares de dicha arcilla la cual, tiene una capacidad de intercambio catiónico que es de aproximadamente 106 meq/g.

En el análisis global de la composición química de la arcilla superácida, no se detectaron K, Mg y Ca, lo que hace suponer que hubo un intercambio catiónico, se observa la presencia de azufre, por la adición de F_3CSO_3H , indicando que el contenido de éste puede encontrarse afuera o alrededor de la arcilla y que el ácido está adsorbido como sal en la arcilla asumiendo que es el que se encarga de estabilizar los tetraedros.

La actividad catalítica de la arcilla superácida, se realizó mediante una serie de reacciones con óxido de propileno y diferentes alcoholes, determinándose el porcentaje de conversión de los productos mediante GC-MS cuyos datos se resumen en la Tabla 3. La arcilla fue regenerada por lo menos 3 veces consecutivas recobrándose su nivel total de actividad después de secarse durante 24 horas a 110 °C, con vacío.

Tabla 3. Reacciones efectuadas para evaluar la actividad catalítica de SASC.

Reacción	Alcohol empleado	Conversión (%)
1	Metanol ^a	99.8
2	Etanol ^a	99.8
3	Isopropanol ^b	83.93
4	n-Hexanol ^a	98.9
5	Ciclohexanol ^a	98.7
6	Propenol ^a	99.8
7	Propinol ^a	88.9
8	t-Butanol ^b	96.0

^a 0.25 g de arcilla superácida, ^b 0.25 g de arcilla superácida, 20 °C y 240 min.

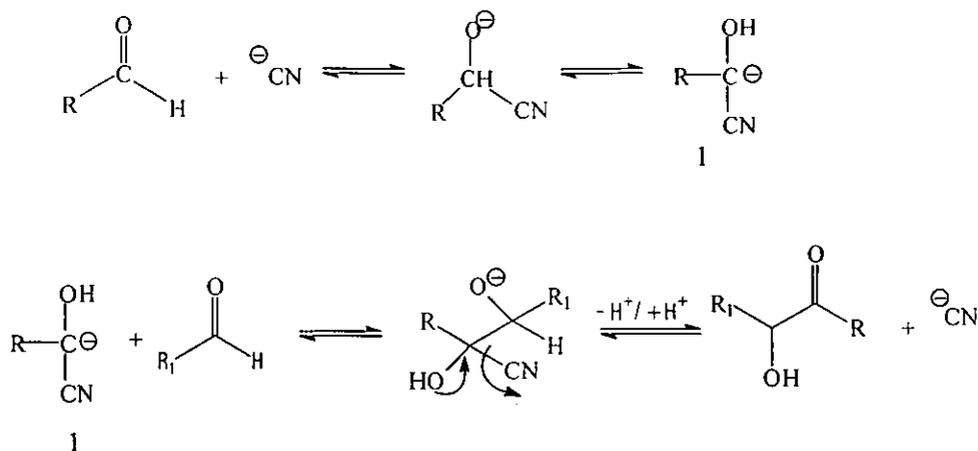
3.5. Benzoínas

La formación del enlace C-C es un proceso fundamental en la síntesis orgánica.^{26,27} Una vía efectiva para la formación del enlace C-C involucra por ejemplo la reacción de un enolato en la posición α de un compuesto carbonílico con un carbono electrófilo (haluro de alquilo, epóxido, carbonilo o compuestos cetónicos α, β -no saturados), normalmente los compuestos del tipo $-RCXY$, en el cual CXY puede ser reconvertido en un grupo carbonilo. La condensación de benzoína, una de las reacciones más antiguas en química orgánica, representa un caso especial de formación de uniones C-C empleando aniones acilo enmascarados.

Esta clase de compuestos son normalmente encontrados en productos naturales, por lo tanto la benzoína y reacciones relacionadas han recibido mucha atención.²⁸⁻³⁵ Las benzoínas son compuestos que absorben la luz solar de manera semejante a las clorofilas de las plantas, de ahí que sean empleadas como catalizadores fotodegradables de las espumas de poliestireno,³⁶ o que sus derivados (como los ésteres de benzoínas) sean usados para probar la actividad biológica de péptidos.³⁷

3.5.1. Formación de benzoínas

En la reacción para la obtención de benzoínas, los aldehídos aromáticos y heterocíclicos son transformados en α -hidroxicetonas de fórmula general $ArCHOHCOAr$, frecuentemente llamadas benzoínas.^{38,39,40} La reacción emplea un ión cianuro como catalizador y es aplicable sólo a aldehídos sin átomos de hidrógeno en posición α (de lo contrario aparecen productos debidos a la reacción de condensación aldólica). El mecanismo, propuesto por Lapworth,⁴¹ involucra la formación de carbaniones estabilizados por el grupo cianuro (nitrilo) (Esquema 1).



Esquema 1. Condensación de benzoínas con el ión cianuro

El carbanión (1) puede ser generado independientemente de las cianhidrinas y ser adicionado al carbono electrofílico de una cetona α , β -insaturada, ésteres y nitrilos por una reacción irreversible la cual nos lleva a obtener γ -dicetonas, ésteres 4-oxocarboxílicos y 4-oxonitrilos.⁴²

Las benzoínas son generadas por la acción de cianuro de sodio o cianuro de potasio sobre aldehídos aromáticos en etanol acuoso via cianhidrinas como intermediarios, estos compuestos pueden ser preparados con buenos rendimientos por tratamiento de aldehídos aromáticos con una sal de cianuro en presencia de éteres corona en agua o disolventes apróticos polares. Otras fuentes de cianuro utilizadas en este tipo de condensación son el cianuro de tetrabutilamonio, cianuro soportado en polímeros⁴³ y cianhidrina en acetona con K₂CO₃. De manera similar, la adición de aldehídos aromáticos a cetonas α , β -no saturadas puede ser acompañada por la catálisis de un cianuro en DMF.

Los aldehídos que normalmente dan rendimientos muy pobres de benzoína en alcohol acuoso reacciona en una mezcla de DMF-DMSO con buenos rendimientos de benzoínas,

especialmente si se usa cianuro de tetrabutilamonio como base. Bajo esas condiciones, el ión cianuro se convierte en una especie más nucleofílica y básica; la reacción es completa en pocos minutos y a temperatura ambiente.

Es muy frecuente que los productos de la condensación benzoinica sean inestables al contacto con el oxígeno formando las α -dicetonas.

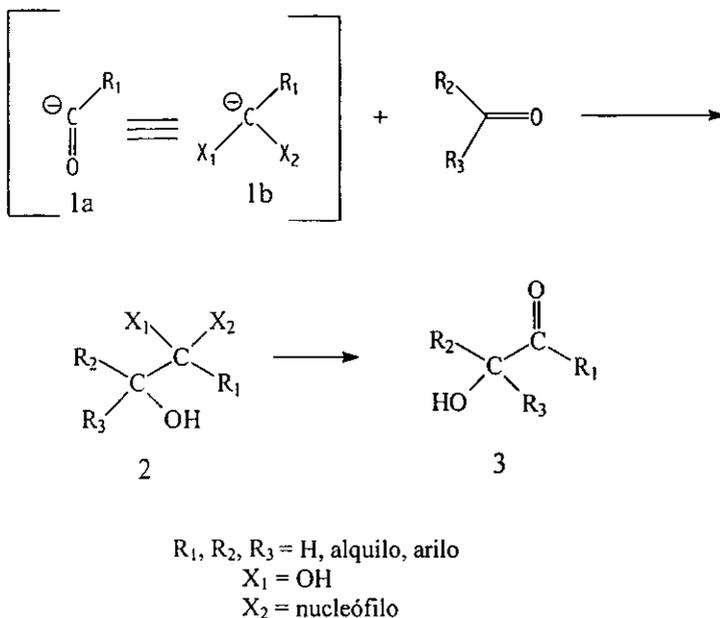
3.5.2. Aniones acilo enmascarados

Los compuestos carbonilo (aldehídos y cetonas) y los compuestos acilo (ácidos carboxílicos y sus derivados) se clasifican como los dos grupos de compuestos más importantes en química orgánica, debido a su accesibilidad acoplada con la versatilidad de sus propiedades químicas. Estos compuestos deben su predominio como intermediarios sintéticos a la presencia del doble enlace carbono-oxígeno polarizado, el cual establece su reactividad química.

Mientras el átomo de carbono (del carbonilo o acilo) por sí mismo, participa como un sitio electrofílico en reacciones de formación de enlaces carbono-carbono o carbono-heteroátomo, la presencia del grupo funcional carbonilo o acilo confiere una reactividad nucleofílica sobre el (los) átomo(s) de carbono en posición α .

De particular interés ha sido el diseño y desarrollo de una gran variedad de aniones acilo (**1a**) y protegido (**1b**) conocidos como aniones acilo equivalentes, los cuales pueden ser tratados con electrófilos tales como aldehídos y cetonas para originar aductos (**2**). Seguido de la desprotección de la función carbonilo latente que forman compuestos α -hidroxicarbonílicos (**3**) (Esquema 2).

La condensación de la benzoina ha sido reconocida como parte de una clase general de reacciones que involucra a los aniones acilo enmascarados como intermediarios. Los intermediarios tales como **1** (Esquema 1) son usados en la conversión de aldehídos en α -hidroxicetonas, α -dicetonas y compuestos 1,4-dicarbonílicos, proporcionando una estrategia poderosa en el desarrollo de nuevos métodos sintéticos.^{44a}



Esquema 2. Adición de aniones acilo enmascarados.

3.5.3. Reacciones de benzoínas

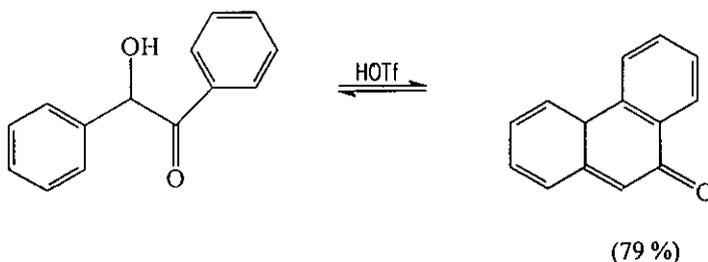
Las benzoínas reaccionan rápidamente con yodotrimetilsilano (TMSI) para producir, en muchos casos, mezclas de desoxibenzoínas y tetraarilfuranos.^{44b}

Existen en general pocas rutas de síntesis para tetrafenilfurano, la ruta más utilizada para obtenerlo involucra la reacción de benzoína con ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), removiendo azeotrópicamente el agua de la reacción, obteniéndose resultados reproducibles, con rendimientos significativos que van del 30-35 %.

Se ha encontrado, que la benzoína en presencia de ácido p-toluensulfónico en xileno anhidro a ebullición, sufre una transformación interesante hacia la obtención de tetrafenilfurano, además de obtener cinco compuestos más, los cuales se identificaron como: a) Tetrafenil-1,4-dioxadieno (5 %), b) cis-dibenzoilestilbeno (1 %), c) tetrafenil-lactona (6 %), d) bencilo (45 %), e) desoxibenzoína (4 %).^{44c}

Shudo y Ohwada estudiaron el comportamiento protolítico de compuestos α -hidroxi carbonílicos poliaromáticos y propusieron la protonación inicial del grupo hidroxilo con la posterior ionización, dando origen a intermediario carbocatiónico α -carbonílico, el cual es estabilizado por la deslocalización de carga en el anillo aromático y promoviendo la ciclización de anillos aromáticos.^{44d}

El ácido trifluorometansulfónico, cataliza las reacciones de α -hidroxicetonas fenil-sustituidas del tipo PhCH(OH)COPh, para dar la correspondiente cetona cíclica con buenos rendimientos (Esquema 3) (79 %).^{44c}



Esquema 3. Transformación de la benzoina mediante catálisis ácida.

4.- PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Materiales

El curso de las reacciones así como la purificación de los productos, se determinaron por ccf, empleando cromatofolios de gel de sílice Merck 60 F-25 con indicador de fluorescencia. Como agente revelador se empleó una solución de sulfato cérico al 1% en ácido sulfúrico 2N. La purificación de los productos se llevó a cabo por cromatografía en columna utilizando gel de sílice G de 60 mesh.

Los disolventes utilizados fueron purificados por destilación simple, a excepción del benceno que se utilizó en condiciones anhidras logradas con el reflujo con sodio metálico, empleando benzofenona como indicador.

4.2. Equipos

Los Espectros de infrarrojo se determinaron en un Espectrofotómetro Magna-750, para la técnica de disolución y en un Perkin Elmer 283-B para la técnica de pastilla de KBr.

Los Espectros de masas se realizaron en un espectrómetro Jeol JMS AX 505 HA con la técnica de impacto electrónico (IE) a 70 eV y en un Jeol JMS-SX 102 A mediante la técnica de bombardeo con átomos rápidos (FAB).

Los Espectros de RMN- ^1H y ^{13}C se adquirieron en un espectrómetro Varian Unity 300, que opera a 300 MHz para ^1H y a 75 MHz para ^{13}C ; utilizando como disolvente cloroformo monodeuterado (CDCl_3) y como referencia interna tetrametilsilicio (TMS), los desplazamientos químicos (δ) están dados en ppm, y las multiplicidades se expresan como sigue: (s) señal simple, (d) señal doble, (dd) señal doble de doble, (t) señal triple y (m) señal múltiple. Las constantes de acoplamiento (J) están dadas en Hertz (Hz).

4.3. Síntesis de benzoínas

Obtención del compuesto I

En un matraz de bola equipado con un condensador de reflujo son colocados 1.25 ml de etanol al 95 %, 1 ml de agua, 1 g de *p*-anisaldehído y 0.1 g de cianuro de sodio. La mezcla se

calienta a ebullición por 26 horas, el desarrollo de la reacción se determinó por ccf. La mezcla de reacción se separó mediante una cromatografía en columna empacada con gel de sílice y empleando hexano al 100 % como eluyente. Se obtuvieron 0.4416 g de producto el cual se recrystalizó de EtOH obteniendo 0.4013 g de producto puro.

Datos físicos y Espectroscópicos del compuesto I

4,4'-Dimetoxibenzoína (anisoína) Cristales amarillos, PM 272 g/mol ($C_{16}H_{16}O_4$) p.f. 108 °C (sin corrección), IR (Solución $CHCl_3$, Espectro 1) 3619.78 (OH libre); 3457.78 (OH asociado); 2971.8 y 2840.67 (CH alifáticos); 1669.27 (carbonilo de cetona) cm^{-1} . EM (IE, Espectro 2) m/z 272 (M^{+} $C_{16}H_{16}O_4$) RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz, Espectro 3) 83.72 y 3.78 (6H, metoxilo) 84.63-4.61 (1H, OH) 87.9-7.22 (4H, AA'BB'); 86.85-6.81 (4H, AA'BB'). RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz, Espectro 4) 8197.22 (1C); 8163.84-113.79 (12CH, aromáticos); 875.12 (1CH, C_7); 855.33 (1 OCH_3 , C_1) 855.09 (1 OCH_3 , C_{12}).

Obtención del compuesto II

En un matraz de bola conectado a un condensador de reflujo son colocados 1.25 ml de etanol al 95 %, 1 ml de agua, 1 g de *p*-nitrobenzaldehído y 0.1 g de cianuro de sodio. La mezcla se calienta a ebullición por 6 horas, el desarrollo de la reacción se determina por ccf. La mezcla de reacción se separó mediante cc empacada con gel de sílice y empleando *n*-hexano al 100 % como eluyente. Se obtuvieron 0.4327 g de producto que se recrystalizó de EtOH obteniendo 0.4015 g de producto puro.

Datos físicos y Espectroscópicos del compuesto II

2-Hidroxi-2-(4-nitrofenil)-acetónitrilo: Cristales anaranjados, p.f. 89 °C IR (Solución $CHCl_3$, Espectro 5) 3310.58 (OH); 2163 (CN); 1390-1351 (NO_2 , unido a aromático).

Obtención del compuesto III

Se mezclan 20 g de 2-tiofencarboxaldehído, 15 ml de etanol y 40 ml de agua, la mezcla se calienta hasta ebullición, posteriormente se deja enfriar un poco y se adiciona 1 g de KCN

previamente disuelto en 3 ml de agua, y se acidula con ácido acético glacial (verificado con papel pH). Se enfría la mezcla toda la noche en el refrigerador. Se filtran los cristales oscuros, se lavan con agua fría y se recristalizan con metanol, se obtuvieron 4.24 g de producto puro.

Datos físicos y Espectroscópicos del compuesto III

Tiofeína: Cristales amarillos, PM 224 g/mol ($C_{10}H_8O_2S_2$) p.f. 50°C (sin corrección), IR (Solución en $CHCl_3$, Espectro 6) 3432.71 (OH); 3095.23 (heterociclo aromático); 1658.10 (carbonilo de cetona) cm^{-1} . EM (IE, Espectro 7) m/z 224 ($M^+ \cdot C_{10}H_8O_2S_2$). RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz, Espectro 8) δ 3.96 (1H, OH); δ 6.02 (1 H, CH); δ 6.8-8.0 (6 H, aromáticos). RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz, Espectro 9) δ 189.97 (1 C, C_6); δ 142.08-126.73 (8 C, aromáticos); δ 71.68 (1C, C_5).

4.4. Transformación de Benzoínas.

Obtención de los compuestos IV, V, VI y VII

Se mezclaron 2.0015g (0.0094 moles) de benzoína, 250 mg de SASC y 20 ml de benceno anhidro, durante 24 horas a reflujo (80-85 °C); el desarrollo de la reacción se determinó por ccf, al término de ésta se separó el catalizador por filtración al vacío, recuperándose 235 mg del mismo. A la mezcla de reacción (2.0029 g) se le evaporó el disolvente en un rotavapor, para posteriormente soportarse en celita, secándola a vacío para después purificar por cc, utilizando gel de sílice como fase estacionaria y *n*-hexano como fase móvil inicial, continuando con gradientes de polaridad con el sistema *n*- C_6H_4 :AcOEt, hasta 100 % de AcOEt para lavar la fase estacionaria. Se obtuvieron 100 fracciones de las cuales la fracción 5 presentó pequeños cristales blancos, que se recristalizaron con *n*-hexano, de esta manera se obtuvo el producto IV.

La fracción 40 presentó agujas de color amarillo, que se recristalizaron con hexano, para obtener el producto V. La fracción 95 presentó un polvo blanco que se recristalizó con el sistema *n*-hexano:acetona, para obtener el producto VI; y por último la fracción 97 presentó un polvo blanco que se recristalizó con el sistema *n*-hexano:acetona para obtener el producto VII.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4, para una conversión final del 86.82% de la materia prima.

Tabla 4. Resultados obtenidos de la reacción de benzoína en presencia de SASC.

Producto	Peso (g)	pf (°C)	Rendimiento(%)
IV	0.2404	175	12.00
V	1.2741	90	63.61
VI	0.0443	212	2.21
VII	0.1803	118	9.00

Datos físicos y Espectroscópicos del compuesto IV

Tetrafenilfurano: Cristales blancos, PM 272 g/mol ($C_{28}H_{20}O$), p. f. 175°C (sin corrección), IR (Solución en $CHCl_3$, Espectro 10) 3064.8 (aromáticos); 1602.8 (heterociclo aromático) cm^{-1} . EM (IE, Espectro 11) m/z 372 ($M^{+} \cdot C_{28}H_{20}O$). RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz, Espectro 12) δ 7.14-7.54 (20 H, AA'BB'C). RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 75MHz, Espectro 13) δ 142.72 (2 *Cipso*, C_1); δ 133.17 (2 *Cipso*, C_2); δ 130.9 (2 *Cipso*, C_7); δ 130.4 (4 CH, C_3); δ 128.35 (4 CH, C_4); δ 127.28 (4CH, C_9); δ 127.14 (4 CH, C_3); δ 125.86 (4CH, C_8); δ 125.13 (2 *Cipso*, C_6).

Datos físicos y Espectroscópicos del compuesto V

Bencilo: Agujas amarillas, PM 210 g/mol ($C_{14}H_{10}O_2$) p.f. 90°C (sin corrección), IR (Solución en $CHCl_3$, Espectro 14) 3066.7 (aromáticos); 1681.8 (carbonilo de cetona) cm^{-1} . EM (IE, Espectro 15) m/z 105 (pb, C_7H_5O) m/z 210 ($M^{+} \cdot C_{14}H_{10}O_2$). RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz, Espectro 16) δ 7.49-8.00 (10H, AA'BB'C). RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz, Espectro 17) δ 194.57 ppm (2 C, C_3); δ 132.97 (2 *Cipso*, C_1); δ 134.88 (2 CH, C_4); δ 129.9 (4 CH, C_2); δ 129.0 (4 CH, C_3).

Datos físicos y Espectroscópicos del compuesto VI

1,2,3,4-Tetrafenil-2-buten-1,4-diona: Cristales blancos, PM 388 g/mol ($C_{28}H_{20}O_2$) p.f. 212°C (sin corrección), IR (Solución en $CHCl_3$, Espectro 18) 3062.8 (aromáticos); 1658.7 (carbonilo de cetona) cm^{-1} . EM (IE, Espectro 19) m/z 388 ($M^{+} \cdot C_{28}H_{20}O_2$). RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz, Espectro 20) δ 7.28-7.86 (10 H, AA'BB'C); δ 7.29-7.15 (10 H, AA'BB'C). RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz, Espectro 21) δ 196.87 (2 C, C_5 y C_5'); δ 144.53 (2 *Cvinilicos*); δ 136.43 (2 *Cipso*, C_4 y C_4'); δ 135.28 (2 *Cipso*, C_7 y C_7'); δ 132.94 (2 CH, C_1 y C_1'); δ 130.01 (4 CH, C_3 y

C₃'); δ 129.83 (4 CH, C₂ y C₂'); δ 128.62 (4 CH, C₉ y C₉'); δ 128.34 (2 CH, C₁₀ y C₁₀'); δ 128.27 (4 CH, C₈ y C₈').

Datos físicos y Espectroscópicos del compuesto VII

2,3-Epoxi-4-hidroxi-1,2,3,4-tetrafenil-1-butanona: Agujas blancas, PM 406 g/mol (C₂₈H₂₂O₃) p.f. 118°C (sin corrección) IR (Solución en CHCl₃, Espectro 22) 3467.9 (OH); 3066.7 (aromáticos); 1681.8 (carbonilo de cetona) cm⁻¹. EM (FAB⁺, Espectro 23) m/z 407 [M⁺ - C₂₈H₂₂O₃]. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz, Espectro 24) δ 7.92-7.24 (20H, AA'BB'C); δ 5.95 (1H, CH); δ 4.55 (1H, OH). RMN ¹³C (CD₃COCD₃, 75 MHz, Espectro 25) δ 197.08 (1C, C₁); δ 128.37-140.76 (24CH, aromáticos); δ 84.06 (1C, C₂); δ 77.00 (1CH, C₄); δ 76.90 (1C, C₃).

Obtención de los compuestos VIII y IX

Se mezclaron 2.0015 g (0.0094 moles) de anisoína, 250 mg de SASC y 20 ml de benceno anhidro, durante 6 horas a reflujo (80-85 °C); el desarrollo de la reacción se determinó por ccf, al término de ésta se separó el catalizador por filtración al vacío, recuperándose 237 mg del mismo. A la mezcla de reacción (2.0035 g) se le evaporó el disolvente en un rotavapor, para posteriormente soportarse en celita, secándola a vacío para después purificar por cc, utilizando gel de sílice como fase estacionaria y *n*-hexano como fase móvil inicial, continuando con gradientes de polaridad con el sistema *n*-C₆H₄:AcOEt, hasta 100 % de AcOEt para lavar la fase estacionaria. Se obtuvieron 30 fracciones de las cuales la fracción 12 presentó pequeñas agujas de color amarillo, que se recrystalizaron con *n*-C₆H₄, de esta manera se obtuvo el producto VIII. La fracción 27 presentó un aceite de color amarillo, para obtener el producto IX.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 5, para una conversión final de 91.26 % de la materia prima, se identifica solo el 21.16 % de la mezcla de reacción, lo restante no se pudo separar por cromatografía en columna.

Tabla 5. Resultados obtenidos de la reacción de anisoína en presencia de SASC.

Producto	Peso (g)	p.f. (°C)	Rendimiento (%)
VIII	0.4239	127	21.1600
IX	0.0009	-----	0.0449
X	0.150		7.5000

Datos físicos y Espectroscópicos del compuesto VIII

4,4'-Dimetoxibencilo (anisilo): Cristales amarillos, PM 270 g/mol ($C_{16}H_{14}O_4$), p.f. 127 °C (sin corrección), IR (Solución $CHCl_3$, Espectro 26) 3004.17 (aromáticos); 2974.70 (CH alifáticos); 1665.67 (carbonilo de cetona) cm^{-1} . EM (IE, Espectro 27) m/z 270 (M^+ $C_{16}H_{14}O_4$); m/z 135 (pb, $C_8H_7O_2$);. RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz, Espectro 28) δ 7.95-6.94 (8 H, AA'BB'); δ 3.87 (6 H, OCH_3). RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz, Espectro 29) δ 193.45 (2 C, C_6); δ 164.8 (2 C ipso, C_2); δ 132.29 (4 CH, C_4); δ 126.22 (2C, C_5); δ 114.23 (4 CH, C_3); δ 55.57 (2 CH_3 , C_1).

Obtención del compuesto X

Se mezclaron 1.0020 g (0.0094 moles) de furoína, 150 mg de SASC y 20 ml de benceno anhidro, se refluieron durante 20 horas a reflujo (80-85 °C); el progreso de la reacción se determinó por ccf, al término de ésta se separó el catalizador por filtración al vacío, recuperándose 135 mg del mismo. A la mezcla de reacción (1.0035 g) se le evaporó el disolvente en un rotavapor, para posteriormente soportarse en celita, secándola a vacío para purificarse por cc, utilizando gel de sílice como fase estacionaria y *n*-hexano como fase móvil inicial, continuando con gradientes de polaridad con el sistema *n*- C_6H_4 :AcOEt, hasta 100 % de AcOEt para lavar la fase estacionaria. Se obtuvo un solo producto de reacción, que se recristalizó con etanol, de esta manera se obtuvo el producto X, con un rendimiento del 99.5 % y un p.f. de 162 °C.

Datos físicos y Espectroscópicos del compuesto X

Furilo: Cristales rojo oscuro, PM 190 g/mol ($C_{10}H_6O_4$), p.f. 162 °C (sin corrección) IR (Solución en $CHCl_3$, Espectro 30) 3005.01 (heterociclo aromático); 1657.69 (carbonilo de

cetona) cm^{-1} . EM (IE, Espectro 31) m/z 190 ($M^+ \cdot C_{10}H_6O_4$); m/z 95 (pb. $C_5H_3O_2$). RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz, Espectro 32) δ 7.65-6.63 (6 H, aromáticos); RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz, Espectro 33) δ 176.8 (2 C, carbonilo de cetona); δ 149.36 (2 C ipso, C_2); δ 146.87 (2 CH, C_5); δ 124.69 (2 CH, C_3); δ 113.05 (2 CH, C_3).

Obtención del compuesto XI

Se mezclaron 0.5000 g (0.0094 moles) de tiofeína con 70 mg de SASC y 20 ml de benceno anhidro, se refluieron durante 5 horas a 80-85 °C; el curso de la reacción se siguió por ccf, al término de ésta se separó el catalizador por filtración al vacío, recuperándose 57 mg del mismo. A la mezcla de reacción (0.5100 g) se le evaporó el disolvente en un rotavapor, para posteriormente soportarse en celita, secándola a vacío para después purificar por cc, utilizando gel de sílice como fase estacionaria y $n-C_6H_4$ como fase móvil inicial, continuando con gradientes de polaridad con el sistema n -hexano:AcOEt, hasta 100 % de AcOEt para lavar la fase estacionaria. Se obtuvo un solo producto de reacción, que se recrystalizó con etanol, de esta manera se obtuvo el producto XI, con un rendimiento del 99.9 % y un p.f. de 82 °C.

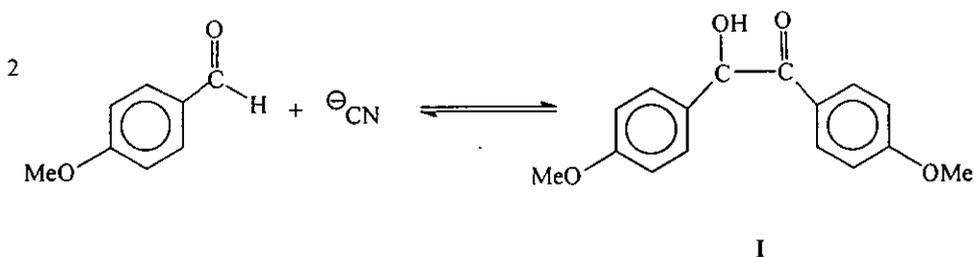
Datos físicos y Espectroscópicos del compuesto XI

Tiofilo: Cristales café oscuro, PM 222 g/mol ($C_{10}H_6O_2S_2$) p.f. 85°C (sin corrección) IR (Solución en $CHCl_3$, Espectro 34) 3097.2-3072.1 (aromáticos); 1644.3 (carbonilo de cetona) cm^{-1} . EM (IE, Espectro 35) m/z 222 ($M^+ \cdot C_{10}H_6O_2S_2$). RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz, Espectro 36) δ 8.07-8.05 (2 H, Ha); δ 7.85-7.83 (2 H, Hc); δ 7.21-7.18 (2 H, Hb). RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz, Espectro 37) δ 182.34 (2 C, C_5); δ 138.54 (2 C, C_4); δ 137.41 (2 CH, C_1); δ 137.18 (2 CH, C_3); δ 128.60 (2 CH, C_2).

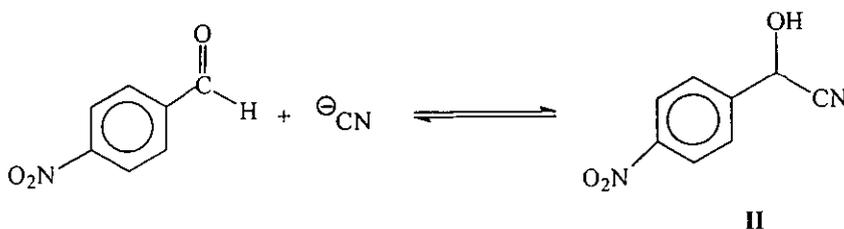
5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Síntesis de benzoínas

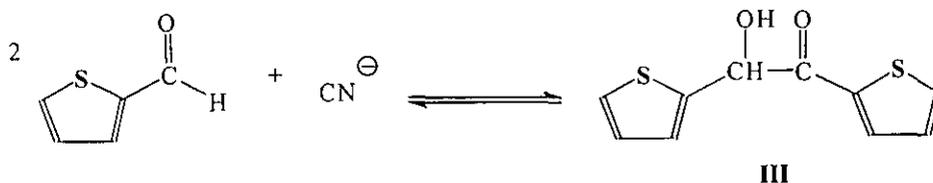
Se sintetizó la 4,4'-dimetoxibenzoína a partir del 4-metoxibenzaldehído en presencia de cianuro de sodio (NaCN) o cianuro de potasio (KCN) obteniendo cristales amarillos de $pf=109$ °C con un rendimiento del 12.5 % los datos espectroscópicos confirman que es el producto esperado.



Para evaluar el efecto de un grupo electroatractor sobre el anillo aromático, se trató de sintetizar la 4,4'-dinitrobenzoína a partir de 4-nitrobenzaldehído en presencia de cianuro, pero debido al hecho de que el intermediario (la cianhidrina) es estable por efecto del sustituyente (efecto de resonancia -R) y que la reacción es reversible, no se obtuvo el producto de condensación benzoínica.



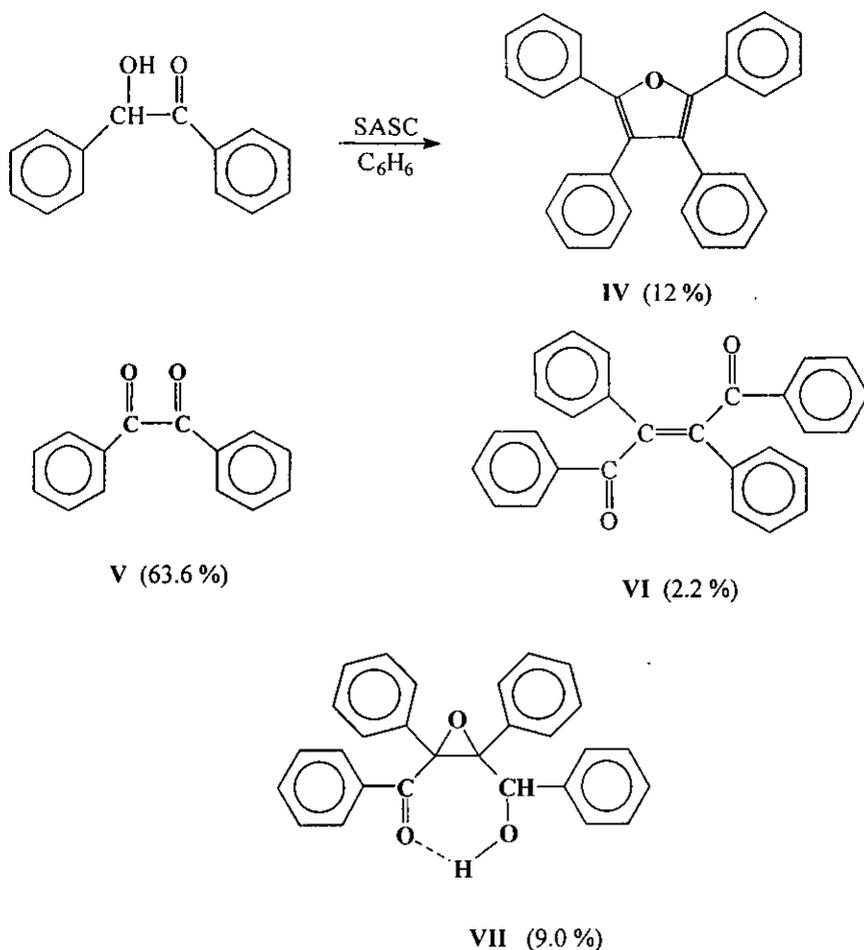
Se sintetizó a partir del 2-tiofencarboxaldehído y KCN en presencia de ácido acético glacial la benzoína del tiofeno llamada tiofeína (X), en forma de cristales amarillos, con un p. f. = 50 °C, con un rendimiento del 23.5 % y cuyos datos espectroscópicos confirman que es el producto esperado recuperándose la materia prima que no reaccionó.



5.2. Reacciones de α -hidroxicetonas

Al reaccionar la benzoína en presencia de la arcilla modificada (SASC) se generaron cuatro productos: a) Tetrafenilfurano (**IV**) con un rendimiento del 12.00 %, en forma de cristales blancos de p. f. = 175 °C; b) bencilo (**V**) con un rendimiento de 63.61 % en forma de agujas amarillas de p. f. = 90 °C; c) 1,2,3,4,-tetrafenil-2-buten-1,4-diona (**VI**) en forma de cristales blancos de p. f. = 212 °C con un rendimiento del 2.21 % y d) 2,3-epoxi-1,2,3,4-tetrafenil-4-hidroxi-1-butanona (**VII**) con un rendimiento de 9.0 % en forma de agujas blancas de p. f. = 118 °C.

Los productos fueron separados de la mezcla de reacción y purificados por cromatografía en columna empleando gel de sílice como fase estacionaria.



Debido a que la reacción presenta mayor selectividad para el producto de oxidación se realizó nuevamente la reacción, en atmósfera inerte (N₂), con la finalidad de desplazar del seno de la reacción al oxígeno ocluido.

La reacción de benzoína en atmósfera de N₂, en presencia de la arcilla (SASC) observó la formación de tres de los productos obtenidos: **IV**, **V** y **VI** previamente aislados con una variación en los correspondientes rendimientos de reacción.

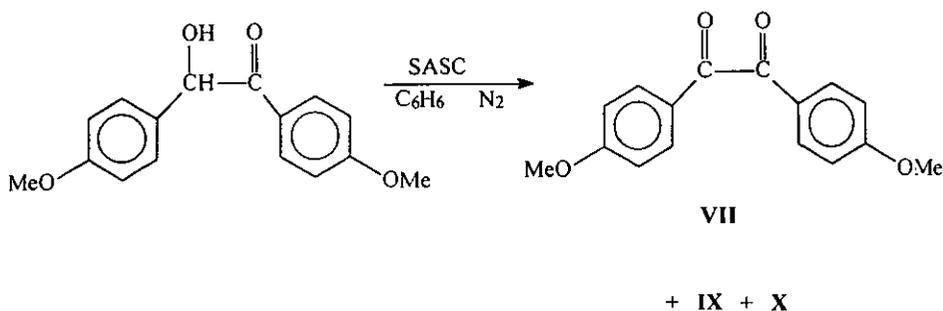
Tabla 5. Influencia de la atmósfera de reacción en la formación de productos.

Producto	% de rendimiento Atm. O ₂	% de rendimiento Atm. N ₂
IV	12.00	69.06
V	63.61	20.56
VI	2.21	5.37
VII	9.00	-----

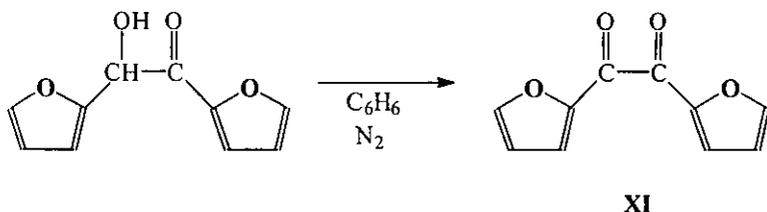
Como puede observarse en la Tabla 5, la 2,3-epoxi-1,2,3,4-tetrafenil-4-hidroxi-1-butanona no se forma, la reacción es más selectiva para el tetrafenilfurano, y como también se obtiene la 1,2-dicetona se infiere que el producto de oxidación se obtiene por otra vía y que el agente oxidante no es el oxígeno del aire. Se realizaron experimentos adicionales empleando hidroquinona como inhibidor de radicales libres, y se observó que el producto de oxidación (la 1,2-dicetona) no se obtiene (véase mecanismo propuesto de oxidación, Pág. 30).

Posteriormente se realizó la reacción de la 4,4'-dimetoxibenzoína, comúnmente llamada anisoína, que bajo las mismas condiciones, generó la formación de tres productos: a) 4,4'-dimetoxibencilo (VIII) con un rendimiento del 21.16 % en forma de agujas amarillas de p. f.= 130 °C.

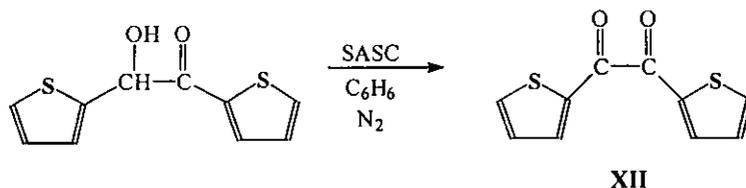
Se aislaron dos productos que no han sido caracterizados y fueron etiquetados como ROAB-II-9 (IX) el cual se presenta como aceite de color amarillo, y ROAB-II-10 (X) que es sólido de color naranja.



Para poder generalizar el método se evaluó el efecto de un heterociclo (comparado con un anillo aromático) y se realizó la reacción con la furoína, en ésta reacción se promueve la formación de un solo producto, el furilo (XI) que se aísla en forma de cristales color rojo oscuro con un p. f. = 162 °C con rendimiento de 99.9 %.



Finalmente se hizo reaccionar la tiofeína con la arcilla que forma como único producto el de oxidación, la (2,2'-ditienil)-1,2-etanodiona (tiofilo) (XII) como un polvo de color café oscuro con un p. f. = 210 °C



Para la transformación de las α -hidroxicetonas se observa, en base a los tiempos de reacción (Tabla 6), que la presencia del tiofeno, disminuye el tiempo de reacción a 5 horas, en comparación con el p-metoxibenceno que tarda 6 horas, con el furano que tarda 20 horas y con el benceno que tarda 24 horas. El grupo metoxilo (en posición 4) confiere al sistema, por efecto de resonancia (+R), un aumento a la densidad electrónica del anillo aromático y por consecuencia al átomo de oxígeno del carbonilo, desplazando el equilibrio hacia la formación de productos.

Tabla 6. Efecto del sustituyente en el tiempo de reacción.

<i>Sustituyente R-</i>	<i>Tiempo (hrs)</i>
-C ₆ H ₆	24
-C ₄ H ₃ O	20
-C ₆ H ₆ OCH ₃	6
-C ₄ H ₃ S	5

En cada caso se observa la formación de 1,2-dicetonas aromáticas con o sin productos de condensación aldólica así que se estudió el mecanismo por el cual ocurre la oxidación.

5.3. Mecanismo propuesto para la oxidación

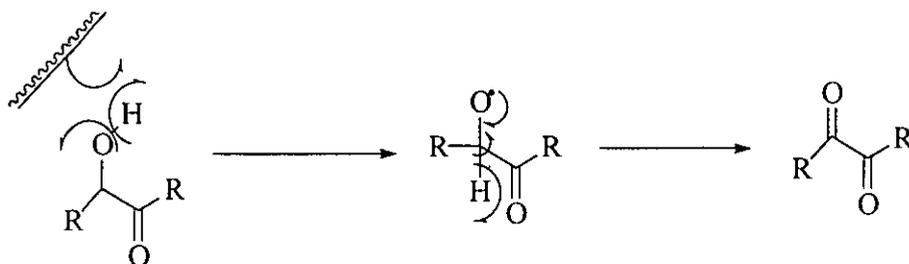
Dentro de los aluminosilicatos existen grupos silanol (SiOH) como una característica estructural de dichos compuestos. Cuando se deshidrata una arcilla a temperaturas que fluctúan entre los 200-400 °C, se logra la formación de grupos siloxano (O₃Si-O-SiO₃) y también de radicales sililoxi (O₃Si-O[·]) además de la formación de dímeros (O₃Si-O-O-SiO₃). En cada caso, el enlace silicio-oxígeno es excepcionalmente fuerte y los radicales sililoxi son especies oxidantes altamente reactivas.⁴⁵

Cuando se utilizan α -hidroxicetonas (benzoínas), la eliminación del hidrógeno del grupo hidroxilo α al grupo carbonilo se realiza con ayuda de la arcilla, se propone que procede por un mecanismo vía radicales libres, que conduce a la formación de 1,2-dicetonas. La formación de este último producto, nos condujo a proponer y realizar el siguiente estudio para elucidar el mecanismo de formación de la 1,2-dicetona.

Con base en los estudios realizados por McMurry *et. al.*,^{46,47,48a} se propuso que el mecanismo de los productos de condensación se forman a partir de dos grupos carbonilo, como ocurre en las reacciones organometálicas de triflatos de enol para sintetizar olefinas^{48b} por tal motivo se realizó una reacción con la 1,2-dicetona (bencilo) en presencia de la arcilla, observándose que la condensación no procede.

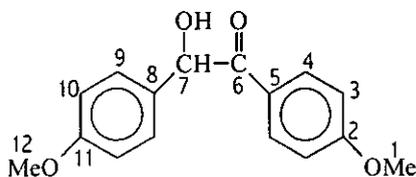
Al adicionar hidroquinona a la reacción de benzoína con la arcilla superácida, se observó la inhibición total del producto de oxidación, dando solamente los productos de condensación y se hizo la reacción de furoína con la arcilla, en presencia de hidroquinona y la reacción no procede. Por lo tanto se propone que el mecanismo de reacción ocurre vía radicales libres.

Mecanismo propuesto para la oxidación:



5.4. Identificación de las benzoínas sintetizadas y de los productos de las reacciones de benzoínas con la arcilla (SASC).

Para determinar la estructura de las materias primas sintetizadas y los productos aislados se utilizaron varias técnicas espectroscópicas: espectroscopia infrarroja (IR), espectrometría de masas (EM) y resonancia magnética nuclear, RMN-¹H y ¹³C.



I

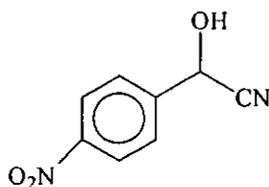
En el espectro de IR (Espectro 1) que corresponde al compuesto I se observa una banda fina en 3619.78 cm^{-1} que corresponde a un grupo OH libre, en 3457.78 cm^{-1} se observa una banda ancha característica de un grupo OH asociado, una banda arriba de 3000 cm^{-1} indica la presencia de sistemas aromáticos; entre 2971.8 y 2840.67 cm^{-1} bandas características de uniones C-H alifáticos y en 1669.27 cm^{-1} una banda característica del grupo carbonilo.

En la espectrometría de masas (Espectro 2) se observó un pico que corresponde al ión molecular de m/z 272 que es congruente con la fórmula condensada $C_{16}H_{16}O_4$, de ahí se presenta la pérdida de un fenilo unido a un grupo carbonilo y a un grupo metoxilo en m/z 137, se observa además la pérdida de dos protones en m/z 135, en m/z 109 se observa la pérdida de 28 u.m.a. (CO) del pico base $[M-28]^+$.

En el espectro de RMN ^1H (Espectro 3) se tienen en 3.72 y 3.78 ppm dos señales que corresponden a 6 protones de dos grupos metoxilo en posición *para* de dos sistemas aromáticos disustituídos, entre 4.63-4.61 ppm se centra una señal doble para un protón del grupo OH (la señal doble desaparece con intercambio de agua pesada, espectro 3a), entre 7.9-7.22 ppm se centra un sistema AA'BB' correspondiente a 4 protones de un sistema aromático disustituído y entre 6.85-6.81 ppm se centra un sistema AA'BB' correspondiente a 4 protones de un sistema aromático disustituído. Para un total de 16 protones que presenta esta molécula.

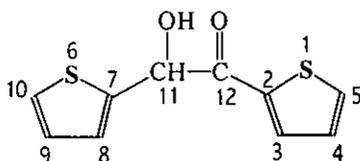
En el espectro de RMN ^{13}C (Espectro 4) se observan los siguientes desplazamientos: en 197.22 una señal característica de un grupo carbonilo (C_6), en 163.84 una señal para un carbono *ipso* (C_2) de un sistema aromático disustituído, en 159.50 una señal para un carbono *ipso* (C_{11}) de un sistema aromático disustituído, en 131.42 se encuentra una señal para dos carbonos metínicos (CH, C_9) de un sistema aromático disustituído, en 131.76 se encuentra una señal para un carbono *ipso* (C_5) de un sistema aromático disustituído, en 128.88 una señal para dos carbonos metínicos (CH, C_4) de un sistema aromático disustituído, en 126.22 una señal para un carbono *ipso* (C_8) de un sistema aromático disustituído, en 114.36 señal para dos carbonos metínicos (CH, C_{10}) de un sistema aromático disustituído, en 113.79 una señal para dos carbonos metínicos (CH, C_3) de un

sistema aromático disustituido, en 75.12 señal para un carbono protonado (C_7) en posición bencílica, en 55.33 una señal que corresponde a un metoxilo (C_1) y en 55.09 una señal para un carbono de un grupo metoxilo (C_{12}) para un total de 12 señales que corresponden a los 16 carbonos de la fórmula molecular del compuesto I.



II

Se determinó y analizó el espectro de IR (espectro 5) del compuesto II donde se observa una banda en 3310.58 cm^{-1} característica del grupo OH, en 2163 cm^{-1} se presenta la banda característica del grupo CN y entre $1390\text{-}1351\text{ cm}^{-1}$ una banda característica de nitro compuestos (generalmente se presentan 2 bandas cuando hay presencia de un sistema aromático).



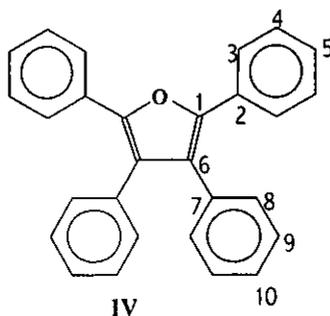
III

En el espectro de IR (Espectro 6) que corresponde al compuesto III, se observa una banda en 3432.71 cm^{-1} característica del grupo OH, en 3095.23 cm^{-1} una banda característica de un sistema heterocíclico aromático y en 1658.10 cm^{-1} una banda característica de un grupo carbonilo.

En el espectro de masas (Espectro 7) se observa un pico m/z 224 que corresponde al ión molecular, congruente con la fórmula condensada $C_{10}H_8O_2S_2$, a partir de esta relación de m/z se presenta la pérdida de un arilo unido a un grupo carbonilo con una relación de m/z 113, se observa además la pérdida de dos protones en m/z 111, en m/z 85 se observa la pérdida de 28 u.m.a. (CO) del pico base $[M-28]^+$.

En el espectro de RMN 1H (Espectro 8) se observan los siguientes desplazamientos: en 3.96 una señal correspondiente a un hidrógeno unido a oxígeno, en 6.02 una señal para un hidrógeno unido a carbono, entre 6.8-8.0 señales correspondientes a 6 hidrógenos aromáticos, para un total de 8 hidrógenos que corresponden al compuesto III.

En el espectro de RMN ^{13}C (espectro 9) se presenta en 189.97 ppm una señal correspondiente a un carbono carbonílico (C_{12}), en 142.08 ppm una señal para un C *ipso* (C_2), de un sistema aromático heterocíclico, en 139.29 ppm una señal para un C *ipso* (C_7) de un sistema aromático heterocíclico, en 135.3, 134.2 y 128.34 ppm señales para tres carbonos metínicos (CH, C_4 , C_3 y C_5 respectivamente) de un sistema aromático heterocíclico, en 127.15, 126.85 y 126.7 ppm señales para tres carbonos metínicos (CH, C_9 , C_8 y C_{10}) de un sistema aromático heterocíclico y en 71.7 ppm una señal para un carbono metínico (C_{11}) unido a un grupo OH.

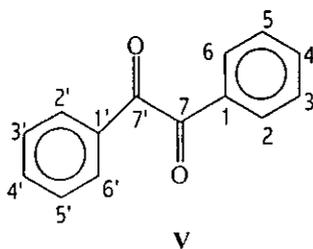


Para el compuesto IV se observan en el espectro de infrarrojo (Espectro 10) en disolución con $CHCl_3$ las siguientes bandas: 3064.8 cm^{-1} característica de sistemas aromáticos, además de una absorción en 1602.8 cm^{-1} correspondiente al sistema del furano.

En el espectro de masas (Espectro 11) aparece un fragmento que además de ser el pico base con 372 u.m.a. consistente con el peso molecular esperado, esto para una fórmula condensada de $C_{28}H_{20}O$, de ahí se observó la pérdida de la fracción $[C_7H_5O]^+$ de un anillo bencénico unido a un átomo de carbono unido a un O_2 que se transfiere en un $C=O$ en m/z 267 $[M - 105]^+$; además se observó el ión m/z 105 el cual con la pérdida subsecuente de 28 u.m.a. (CO) genera el catión fenilo m/z 77.

En la espectroscopia de RMN 1H (Espectro 12) se observaron los siguientes desplazamientos químicos: Entre 7.50-7.54 se encuentran las señales de 8 hidrógenos *orto* y entre 7.14-7.29 se encuentran las señales de 8 hidrógenos *meta* y 4 en posición *para* de un sistema aromático monosustituido dando un total de 20 hidrógenos.

En la espectroscopia de RMN ^{13}C (Espectro 13) se observa en 142.72 ppm hay una señal correspondiente a dos carbonos *ipso* (C_1) del anillo de furano, en 133.17 ppm una señal para dos carbonos *ipso* (C_2) correspondientes a dos sistemas aromáticos monosustituidos, en 130.9 ppm se localiza una señal que corresponde a los dos carbonos *ipso* (C_7) de dos sistemas aromáticos monosustituidos, en 130.4 ppm hay una señal que corresponde a 4 carbonos protonados (C_5) de 4 sistemas aromáticos monosustituidos, en 128.35 ppm se presenta la señal de 4 carbonos protonados (C_4) de 2 sistemas aromáticos monosustituidos, en 127.28 ppm señal de 4 carbonos protonados (C_9) de 2 sistemas aromáticos monosustituidos, en 127.14 ppm una señal de 4 carbonos protonados (C_3) de 2 sistemas aromáticos monosustituidos, en 125.86 ppm una señal de 4 carbonos protonados (C_8) de 2 sistemas aromáticos monosustituidos y en 125.13 ppm una señal que corresponde a dos carbonos *ipso* (C_6); para un total de 9 señales que corresponden a 28 carbonos, que es congruente con la fórmula $C_{28}H_{20}O$ y con la simetría de la molécula propuesta.

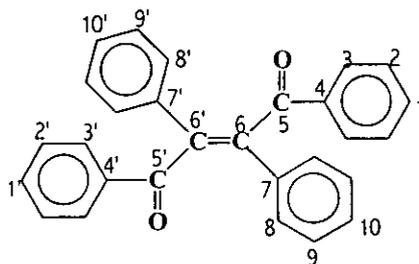


En el espectro de IR (Espectro 14) del compuesto V se observó una banda en 3066.7 cm^{-1} característica de sistemas aromáticos reforzada por una banda en ≈ 900 correspondiente a un sistema aromático monosustituido y en 1681.8 cm^{-1} se observó una banda fina característica del grupo carbonilo.

En el espectro de masas (Espectro 15) se observa el ión molecular m/z 210 adecuado para la fórmula molecular $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$, un pico base de m/z 105 que corresponde (debido a la simetría del compuesto) con la mitad del peso molecular de la estructura propuesta, y un pico de m/z 77 que corresponde a la pérdida de $\text{C}=\text{O}$ de la especie $[\text{C}_7\text{H}_5\text{O}]^+$.

En el espectro de RMN ^1H (Espectro 16) entre 8.00-7.49 ppm se centran dos sistemas AA'BB'C para 4 hidrógenos en posición *orto*, 4 protones en posición *meta* y 2 en posición *para* de los dos anillos aromáticos monosustituidos para un total de 10 protones.

Como parte de la caracterización de este compuesto se observa en el espectro de RMN ^{13}C (Espectro 17) una señal en 194.57 ppm de 2 carbonos carbonílicos, en 132.97 ppm la señal para dos carbonos *ipso* (C_1) correspondientes a dos sistemas aromáticos monosustituidos, en 134.88 ppm la señal para dos carbonos protonados (C_4) de dos sistemas aromáticos monosustituidos, en 129.9 ppm la señal para 4 carbonos protonados (C_2) de dos sistemas aromáticos monosustituidos, en 129.0 ppm señal para 4 carbonos protonados (C_3) de dos sistemas aromáticos monosustituidos para un total de 5 señales que corresponden a 14 carbonos comprobando que se trata de una molécula simétrica.



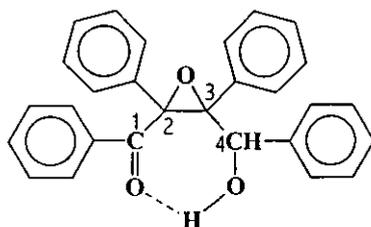
VI

Para el compuesto VI se observa en el espectro de IR (Espectro 18) una banda en 3062.8 cm^{-1} característica de sistemas aromáticos y en 1658.7 cm^{-1} una banda bien definida característica del grupo carbonilo.

En la espectrometría de masas (Espectro 19) se observó un pico que corresponde a una relación en m/z 388 que corresponde al ión molecular esperado para la fórmula condensada de $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_2$, de ahí se observa una pérdida de una fracción $[\text{C}_7\text{H}_5\text{O}]^+$ que corresponde al CO unido a un anillo de benceno en m/z 283 $[\text{M} - 105]^+$, se observa un pico base en 105 u.m.a. y una señal en m/z 77 que corresponde con un sistema aromático monosustituido.

En el espectro de RMN ^1H (Espectro 20) se observó que entre 7.86-7.28 ppm se centran dos sistemas AA'BB'C para 4 hidrógenos en posición *orto*, 4 hidrógenos en posición *meta* y 2 hidrógenos en posición *para* de dos anillos aromáticos monosustituidos de una cetona α,β -insaturada, y entre 7.29-7.15 ppm se centran dos sistemas AA'BB'C para 4 hidrógenos en posición *orto*, 4 hidrógenos en posición *meta* y 2 en posición *para* de dos anillos aromáticos monosustituidos.

En el espectro de RMN ^{13}C (Espectro 21) se observó en 196.87 ppm una señal para el carbono de la cetona α,β -insaturada (C_5 y C_5'), en 144.53 ppm una señal para 2 carbonos no protonados del sistema conjugado, en 136.43 ppm una señal para 2 carbonos *ipso* (C_4 y C_4') de dos sistemas aromáticos monosustituidos, en 135.28 ppm una señal para dos carbonos *ipso* (C_7 y C_7') de dos sistemas aromáticos monosustituidos, en 132.94 ppm una señal para dos carbonos protonados (C_1 y C_1') de dos sistemas aromáticos monosustituidos, en 130.01 ppm una señal para 4 carbonos protonados (C_3 y C_3') de dos sistemas aromáticos monosustituidos, en 129.83 ppm una señal para 4 carbonos protonados (C_2 y C_2') de dos sistemas aromáticos monosustituidos, en 128.62 ppm una señal para cuatro carbonos protonados (C_9 y C_9') de 2 sistemas aromáticos monosustituidos, en 128.34 ppm una señal para 2 carbonos protonados (C_{10} y C_{10}') de dos sistemas aromáticos monosustituidos, en 128.27 ppm una señal para 4 carbonos protonados (C_8 y C_8') de 2 sistemas aromáticos monosustituidos, para un total de 10 señales que corresponden a 28 carbonos que está de acuerdo con la fórmula del compuesto propuesto.



VII

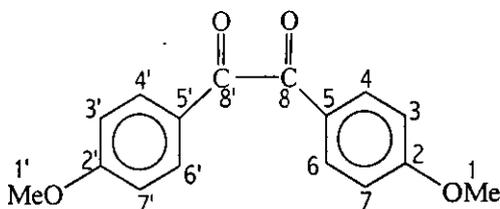
En el espectro de IR (Espectro 22) del compuesto VII se observó una banda en 3467.9 cm^{-1} característica del grupo OH, en 3066.7 banda característica del grupo C-H aromáticos y en 1681.8 una banda bien definida para el grupo carbonilo.

En el espectro de masas (Espectro 23) correspondiente a este compuesto se observa un ión de m/z que corresponde al quasi ión molecular $[M + H]^+$ ya que se utilizó la técnica FAB y es de m/z 407 consistente con la fórmula molecular de $C_{28}H_{22}O_3$, de ahí se presentó la pérdida de un fenilo unido a un grupo carbonilo correspondiente a una relación de m/z 301, la señal en m/z 213 corresponde a la pérdida de dos fenilos unidos a un grupo carbonilo y a un grupo hidroxilo respectivamente, se observa el pico base en 195 u.m.a. correspondiente a $[M - 213]^+$, además de observarse un fragmento en m/z 107 del fenilo unido al grupo hidroxilo y en m/z 105 el pico correspondiente al fenilo unido al grupo carbonilo, la presencia del benceno monosustituido se justifica con un ión en m/z 77.

La matriz que se usó en la técnica de espectrometría de masas fue el alcohol *m*-nitrobencílico, por lo que se observan también los siguientes picos que corresponden a ésta: $[3M + H]^+ = 460$; $[2M + H]^+ = 307$; $[2M - H_2O + H]^+ = 289$; $[M + H]^+ = 154$ y $[M - H_2O + H]^+ = 137$.

En el espectro de RMN 1H (Espectro 24) entre 7.92-7.24 ppm se centran cuatro señales que pertenecen a sistemas AA'BB'C para 8 hidrógenos en posición *orto*, 8 protones en posición *meta* y 4 en posición *para* de los cuatro anillos aromáticos monosustituidos, en 5.95 se centra una señal doble correspondiente a un hidrógeno unido a carbono, en 4.55 se centra una señal doble para el hidrógeno del grupo OH (la señal doble desaparece con intercambio de agua deuterada, espectro 24a) proporcionando 22 protones, presentes en el compuesto IV.

En el espectro de RMN ^{13}C (Espectro 25) se observa en 197.08 ppm la señal de un carbono carbonílico, entre 128.37-140.76 ppm se observan las señales correspondientes a carbonos aromáticos, en 84.06 ppm se presenta la señal de un carbono saturado unido a oxígeno (C_2), en 77.00 ppm una señal correspondiente a un carbono protonado unido a oxígeno (C_4), en 76.90 ppm la señal de un carbono saturado unido a oxígeno (C_3).



VIII

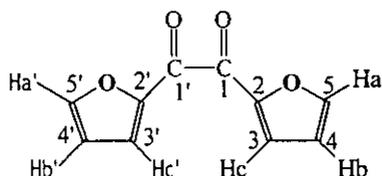
En el espectro de IR (Espectro 26) se observa una banda en 3004.17 cm^{-1} correspondiente a sistemas aromáticos, reforzada por las dos bandas presentes en 881.85 y 843.36 cm^{-1} que indican un sistema aromático disustituido, en 2974.70 cm^{-1} se observan uniones C-H alifáticas y en 1665.67 cm^{-1} se presenta la banda correspondiente a un grupo carbonilo.

En el espectro de EM (Espectro 27) se observó el ión molecular en m/z 270 que corresponde al peso molecular de la fórmula condensada $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$, se observa un pico base en 135 u.m.a. que es congruente con la estructura simétrica propuesta, de ahí se observa la pérdida de 28 u.m.a. (CO) en m/z 107 $[\text{M}-28]^+$, posteriormente la pérdida de 15 u.m.a. (CH_3) en m/z 92 $[\text{M}-43]^+$, la señal en m/z 77 se ajusta a un sistema aromático y el pico de m/z 64 es la pérdida de CO a partir del pico de m/z 92.

En el espectro de RMN ^1H (Espectro 28) se observa entre 7.95 y 6.94 ppm dos sistemas AA'BB' correspondientes a 4 hidrógenos en posición *orto* y 4 hidrógenos en posición *para* de 2 anillos aromáticos disustituidos y en 3.87 ppm una señal que integra para 6 hidrógenos de dos grupos metoxilo. Para un total de 14 hidrógenos, aspectos consistentes con la estructura propuesta.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

En el espectro de RMN ^{13}C (Espectro 29) se observan los siguientes desplazamientos: en 193.45 una señal característica de un grupo carbonilo (C_8 y C_8'), en 164.8 una señal correspondiente a dos carbonos *ipso* (C_2 y C_2') de dos sistemas aromáticos disustituídos, en 132.29 una señal correspondiente a cuatro carbonos en posición *orto* (C_4 , C_4' , C_6 y C_6') de dos sistemas aromáticos disustituídos, en 126.22 una señal correspondiente a dos carbonos *ipso* (C_5 y C_5') de dos sistemas aromáticos disustituídos, en 114.23 una señal correspondiente a cuatro carbonos en posición *meta* (C_3 , C_3' , C_7 y C_7') de dos sistemas aromáticos disustituídos y en 55.57 una señal correspondiente a dos grupos metoxilo (C_1 y C_1') de dos sistemas aromáticos disustituídos. Para un total de 16 carbonos, de la estructura propuesta.



XI

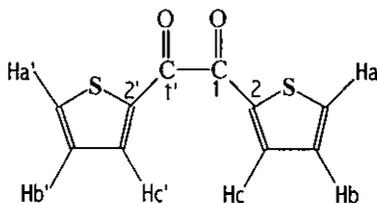
El espectro de IR (Espectro 30) corresponde al furilo, se observa en 3005.01 cm^{-1} una banda característica de un sistema heterocíclico aromático proveniente del anillo de furano, en 1657.69 cm^{-1} una banda característica del grupo carbonilo y en 1260 cm^{-1} .

En el espectro de masas (Espectro 31) correspondiente al furilo se observa el pico de m/z 190 que es el ión molecular, adecuado para la fórmula molecular $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4$, un pico base m/z 95 que pertenece (debido a la simetría del compuesto) a la mitad del peso molecular de la estructura propuesta.

En el espectro de RMN ^1H (espectro 32) se observan los siguientes desplazamientos: entre 7.65-7.64 una señal doble con $J=3.6\text{ Hz}$ que integra para dos protones (Hc y Hc') de dos sistemas aromáticos monosustituídos, en 7.27 una señal doble que integra para dos protones (Ha y Ha') de dos sistemas aromáticos monosustituídos y entre 6.65-6.63 señal doble de doble con $J =$

3.6 Hz que integra para 2 protones (Hb y Hb') de dos sistemas aromáticos monosustituídos, para un total de 6 protones.

En el espectro de RMN ^{13}C (Espectro 33) se observa una señal en 176.8 ppm característica del grupo carbonilo (C_1 y C_1'), en 149.36 ppm una señal para 2 carbonos *ipso* (C_2 y C_2') de 2 sistemas aromáticos monosustituídos, en 146.87 ppm una señal para 2 carbonos (C_5 y C_5') de dos sistemas aromáticos monosustituídos, en 124.69 ppm una señal para dos carbonos (C_3 y C_3') de dos sistemas aromáticos monosustituídos y en 113.05 ppm una señal para dos carbonos (C_4 y C_4') de dos sistemas aromáticos monosustituídos. Para un total de 10 carbonos, que es congruente con la fórmula molecular de la estructura propuesta.



XII

En el espectro de IR (Espectro 34) del compuesto XII se observa entre $3097.2\text{-}3072.1\text{ cm}^{-1}$ bandas características de anillos aromáticos; en 1644.3 cm^{-1} una banda correspondiente al grupo carbonilo y en 586.7 cm^{-1} una banda asignada a la unión C-S.

Por espectrometría de masas (Espectro 35) se observó el ión molecular en m/z 222 que es congruente con la fórmula molecular $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{S}_2$, se observa el pico base de m/z 111 que comprueba la estructura simétrica propuesta, además se observa la pérdida de 28 u.m.a. (CO) en m/z 83 produciendo el fragmento $[\text{M}-28]^+$ y por pérdida de un fragmento C-S a partir del fragmento de m/z 83 se obtiene la relación m/z 39.

En la RMN ^1H (Espectro 36) se observan los siguientes desplazamientos: señal dd en 8.06 con una $J = 1.2, 3.9\text{ Hz}$ correspondiente a 2 hidrógenos (Hc y Hc'), en 7.84 se centra una señal dd

con una $J = 1.2, 5.1$ Hz correspondiente a 2 hidrógenos (Ha y Ha') y una señal dd en 7.22 con una $J = 3.9, 4.8$ para 2 hidrógenos (Hb y Hb'), para un total de 6 hidrógenos de esta estructura.

En la RMN ^{13}C (espectro 37) señal en 182.34 ppm se observa la presencia de dos carbonos carbonílicos (C_1 y C_1'), en 138.54 ppm se presenta la señal para dos C *ipso* (C_2 y C_2'), en 137.41 ppm se observa la señal correspondiente a dos carbonos protonados (CHc y CHc'), en 137.18 ppm se presenta la señal para dos carbonos protonados (CHa y CHa'), y en 128.60 ppm se observa la señal asignada a dos carbonos protonados (CHb y CHb'), para un total de 10 carbonos presentes en esta estructura..

CONCLUSIONES

- Se sintetizaron y caracterizaron dos benzoinas no disponibles en el mercado: 4,4'-dimetoxibenzoína (I) a partir de 4-metoxibenzaldehído y la tiofeína (III) a partir de 2-tiofencarboxaldehído, los rendimientos son lo reportados.
- Durante el desarrollo experimental se aislaron, purificaron y caracterizaron 8 compuestos los cuales se mencionan a continuación:
 - Tetrafenilfurano (IV), bencilo (V), trans-1,2-dibenzoilestilbeno (VI), y 2,3-epoxi-4-hidroxi-1,2,3,4-tetrafenilbutanona (VII, compuesto nuevo) fueron producto de la reacción con benzoína.
 - Anisilo (VIII), ROAB-II-9 (IX) y ROAB-II-10 (X) se obtuvieron a partir de la 4,4'-dimetoxibenzoína.
 - Los compuestos IX y X aún no han sido identificados.
 - Furfilo (XI) fue producto de la reacción con furoína.
 - Tiofilo (XII) se obtuvo a partir de la tiofeína.
- Las reacciones catalizadas por la acción de SASC son del tipo aldólicas para la benzoína y anisoína, además de observar reacciones de oxidación en todos los casos.
- La oxidación directa de α -hidroxicetonas para obtener 1,2-dicetonas, es un método sencillo comparado con los descritos para realizar este proceso.
- De acuerdo con el mecanismo de reacción propuesto, la reacción procede vía radicales libres.

- La arcilla superácida sulfónica presenta en general una actividad catalítica buena, pudiendo ser empleada como catalizador en síntesis orgánica y como agente oxidante de α -hidroxicetonas aromáticas, obteniendo buenos rendimientos de reacción y una selectividad elevada.
- La arcilla puede ser reutilizada por lo menos una vez sin que pierda su carácter oxidante en presencia de las benzoínas.
- Se propone continuar el estudio del catalizador y su uso poco común reflejado en este tipo de reacciones.

REFERENCIAS

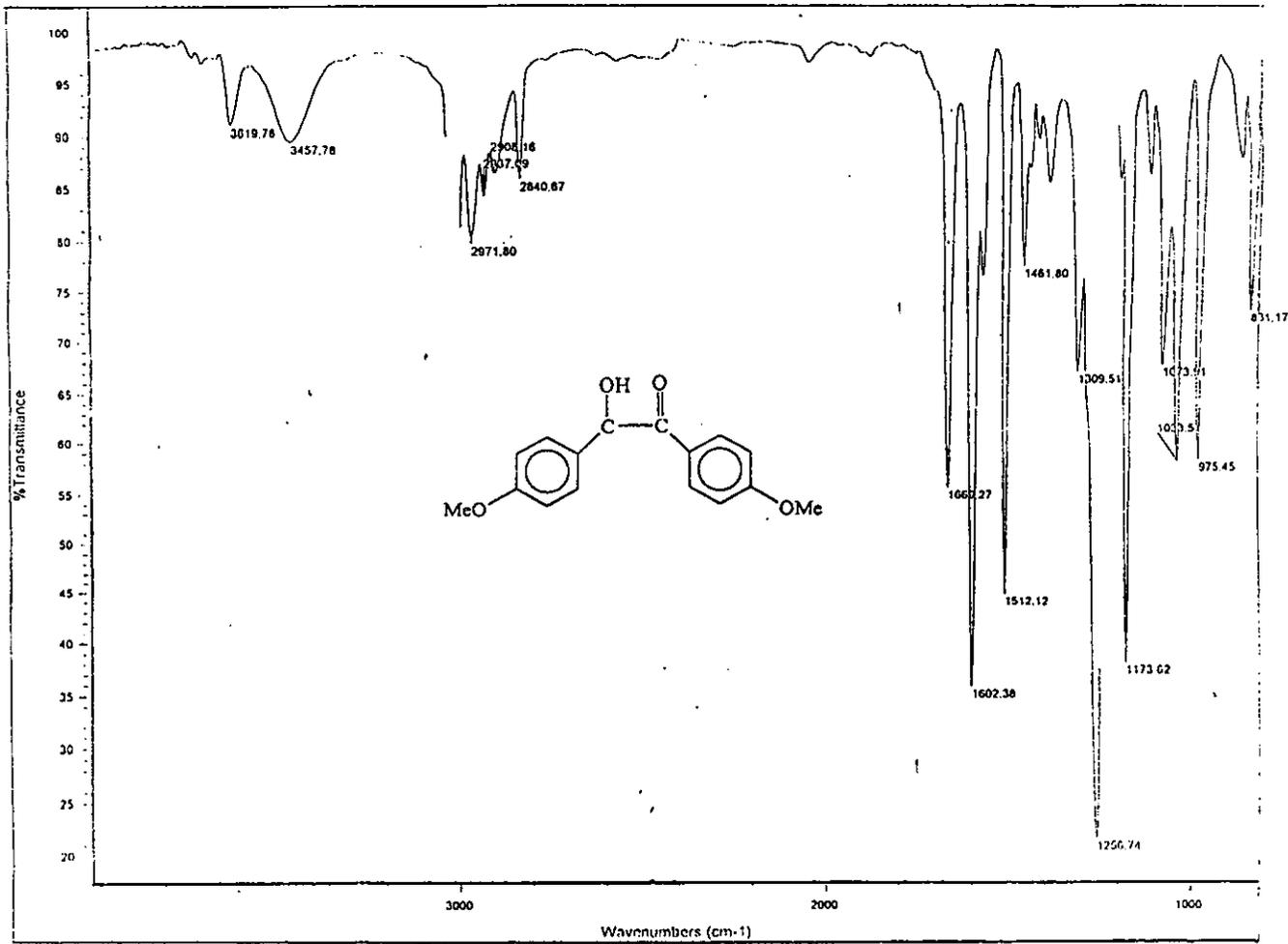
1. Domínguez, J. M., Schifter, I., *Las Arcillas: el barro noble*, Fondo de Cultura Económico, La Ciencia, 109, México D. F., (1992)
2. Searlle, A.B., *Refractory Materials*, Griffin, London, (1924)
3. Laszlo, P.; Lucchetti, S., *Tetrahedron Lett.*, (1984), **25**, 2147 y 4387
4. Taylor, E. C.; Chaing, C., *Synthesis* (1977), 467
5. Labiad, B.; Villemin, D., *Synth. Commun.*, (1989), **19**, 31
6. Fishman, D.; Klug, S. T.; Shani, A., *Synthesis*, (1981), 137
7. Cornelis, A.; Gerstmans, A.; Laszlo, P., *Chem. Lett.*, (1988), 1839
8. Bakke, J. M.; Liaskan, J.; Loretzen, G. B., *J. Prakt. Chem.*, (1982), **324**, 488
9. Salmón, M.; Pérez-Luna, M.; López-Franco, C.; Hernández, E.; Alvarez, R. A.; López, A. y Domínguez, J. M., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, (1997), **122**, 169-174
10. Salmón, M.; Penieres, G.; Miranda R. y Alvarez, C., *J. Heterocyclic Chem.* (1981), **18** 1475; Salmón, M.; Miranda, R. y Angeles, E., *Synth. Commun.*, (1986), 1827; Cabrera, A.; Rosas, N.; Márquez, C. y Salmón, M., *Gazz. Chim. Ital.* (1991), **121**, 127; Cabrera, A.; Márquez, C.; Rosas, N.; Miranda, R., Angeles, E. y Salmón, M., *Rev. Soc. Quím. Méx.*, (1992), **36**, 8; Cabrera, A.; Vázquez, D.; Velasco, L.; Salmón, M. y Arias, J. L., *J. Mol. Catal.*, (1992), **75**, 101.
11. Laszlo, P., *Science*, (1987), **235**, 1473
12. Brønsted, J.N., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.*, (1923), **42**, 718
13. Lowry, T. M., *Chem. Ind.*, (1923), **42**, 43
14. Arrhenius, S., *Z. Phys. Chem.*, (1887), **1**, 631.
15. Lewis, G. N., "Valence and the Structure of Molecules", The Chemical Catalogue Co., N. Y. (1923).
16. Hall, N. F.; Conant, J.B., *J. Am. Chem. Soc.*, (1927), **86**, 5408.
17. Gillespie, R.J.; Peel, T. E., *J. Am. Chem. Soc.*, (1973), **95**, 5173.
18. Hammett, L. P.; Deyrup, A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, (1923), **54**, 2721

19. Olah, G. A.; Surya Prakash, *Superacids*, Jonh Wiley & Sons, New York, (1990)
20. Castellan, G. W., *Fisicoquimica*, Fondo Educativo interamericano, México, (1976)
21. Olah, G. A.; Kaspi, J., *J. Org. Chem.*, (1977), **42**, 3046
22. Olah, G.A.; Kaspi, J.; Bukala, J., *J. Org. Chem.*, (1977), **42**, 4187
23. Olah, G. A.; Meidar, D.; Malhotra, R.; Olah, J.A.; Narang S. C., *J. Mol. Catal.*, (1980), **61**, 96
24. Olah, G.A.; Husain, A.; Balaram, B.G.; Narang, S.C., *Synth. Commun.* (1981), 471
25. Langmuir, I., *J. Am. Chem. Soc.*, (1918), **40**, 1316
26. Martin, S. F., *Synthesis*, (1979), 633
27. Krief, A.; Seebach, D., *Tetrahedron*, (1980), **36**, 2531
28. Herlinger, H., *Methoden Org., Chem.*, Houben-Weyl., (1973), **VII/2**, 653
29. Stetter, H., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, (1976), **15**, 639
30. Albright, J. D. , *Tetrahedron*, (1983), **39**, 3207;
31. Arseniyadis, S., Kyler K. S. And Watt, D. S., *Org. React.*, N. Y. (1984), **31**, 47
32. Seebach, D., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, (1969), **8**, 639
33. Seebach, D., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, (1979), **18**, 239
34. Lever, Jr. O. W., *Tetrahedron*, (1976), **32**, 1943
35. Hase T. And Koskimies, J. K., *Aldrich Chimica Acta*, (1981), **14**, 73; (1982), **15**, 35
36. *Polym. News*, (1995), **20**,43
37. Peach, J., Pratt, A., Snaith, J., *Tetrahedron*, (1995), **51**, 10013 Krief, A.; Seebach, D., *Tetrahedron*, (1980), **36**, 2531
38. Grobel, B.T. and Seebach, D., *Tetrahedron*, (1980), **36**, 2531
39. Ide W. S. And Buck, J. S., *Org. React.*, N.Y., (1957), **4**, 269
40. Laird, T. In *Comprehensive Organic Chemistry*, ed. D. H. R. Barton and W. D. Ollis, Pergamon Press, Oxford, (1979), **1**, p. 1142

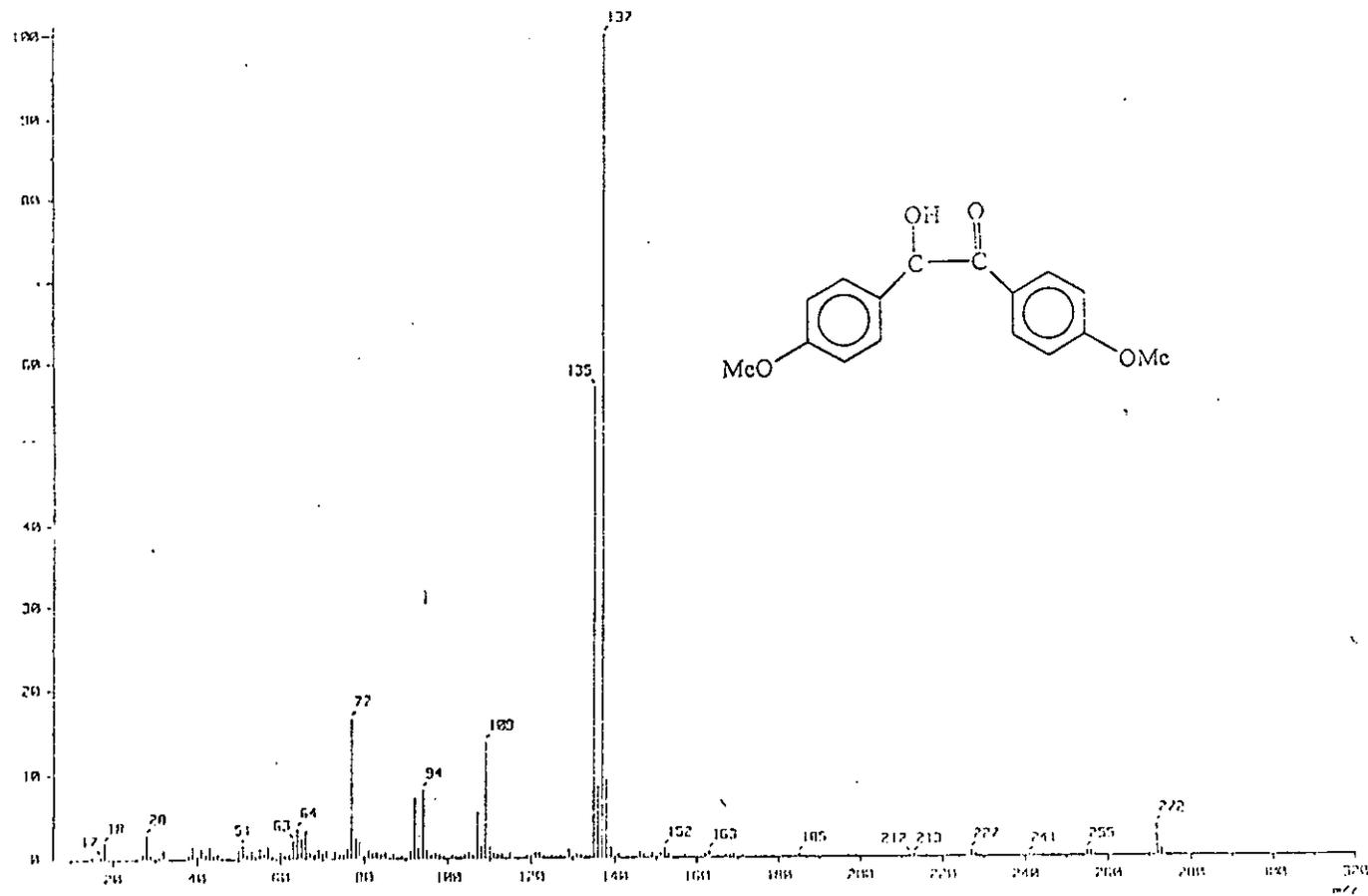
41. Laptworth, J., *J. Chem Soc.*, (1903), **83**, 995
42. Stetter, H., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, (1976), **15**, 639
43. Castells, J., Dunach, E., *Chem. Lett.*, (1984), 1859
44. a)Stork, G.; Jacobson R. M. And Levitz, R., *Tetrahedron Lett.*, (1979), 771
b)Krepiski, L.; Heilmann, M.; *Synth. Commun.*, (1986), **16**, 377
c)Kar, S.; Kar, A.; *J. Org. Chem.*, (1977), **42**, 390
d)Shudo, K.; Ohwada, T., *J. Am. Chem. Soc.*, (1988), 1862
e)Olah, G. A.; *J. Org. Chem.*, (1991), **56**, 2531
45. Cornelis, A.; Lazlo, P., *Janssen Chimica Acta Special Ed.*, 1992, 21
46. Mc Murry, J., Fleming, M., *J. Am. Chem. Soc.*, (1974), -4078
47. Mc Murry, J., *Acc. Chem. Res.*, (1963), **16**, 405
48. a)Mc Murry, J., Krepiski, L., *J. Org. Chem.*, (1976), **41**, 3929
b)Mc Murry, J., Scott, W., *Acc. Chem. Res.*, (1988), **2**, 47
49. Kemp, J.D.; U. S. Pat. 3. 852. 371 (1974)
50. Kemp, J.D.; U. S. Pat. 3. 979. 476 (1976)
51. Olah, G. A., Malhora, R., Narang. S.C., Olah, J. A., *Synthesis*, (1978), 672
52. Kaspi, J., Montgomery, D. D., Olah, G. A., *J. Org. Chem.*, (1978), **43**, 3147

Apéndice

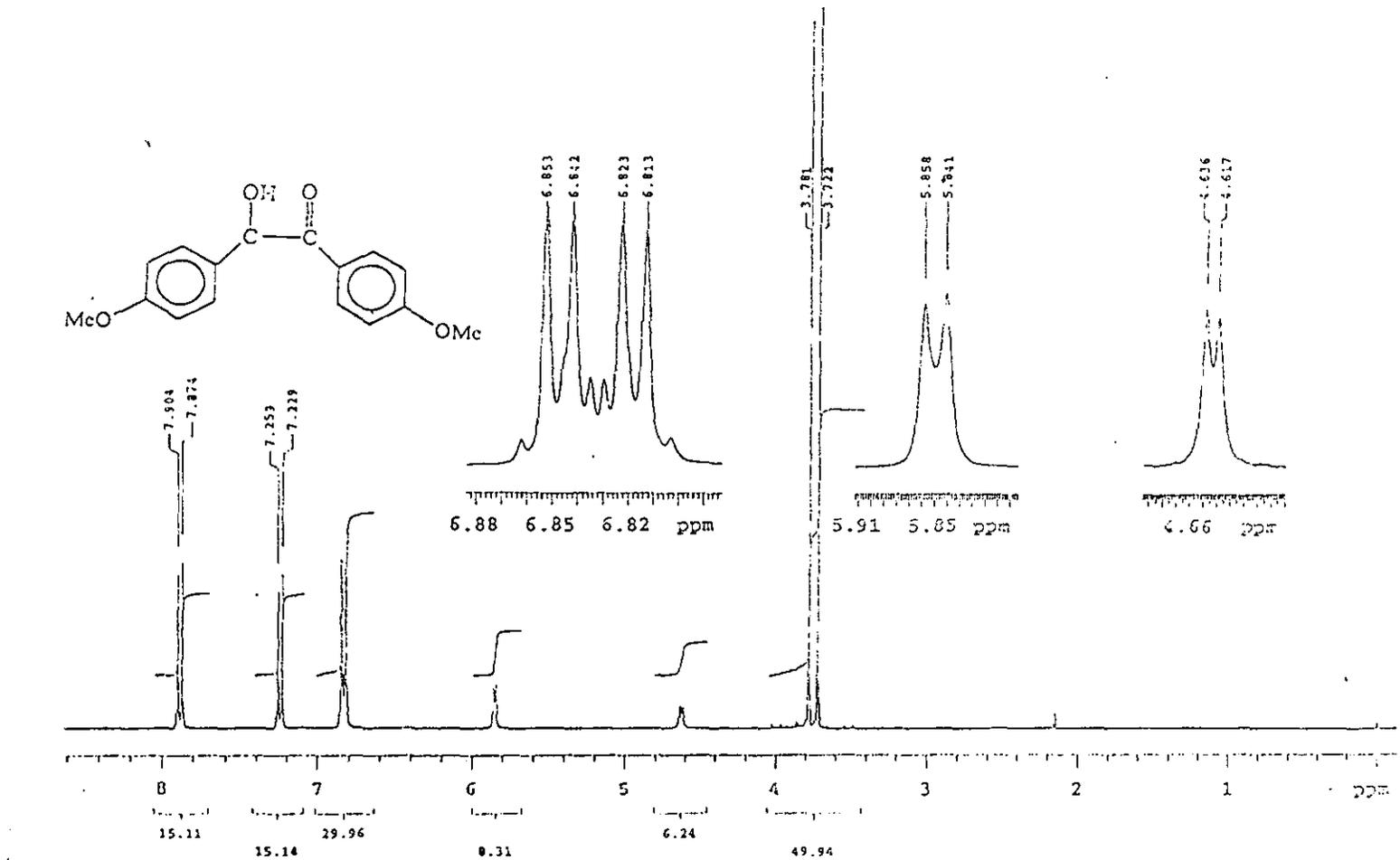
Espectros de materias primas y productos



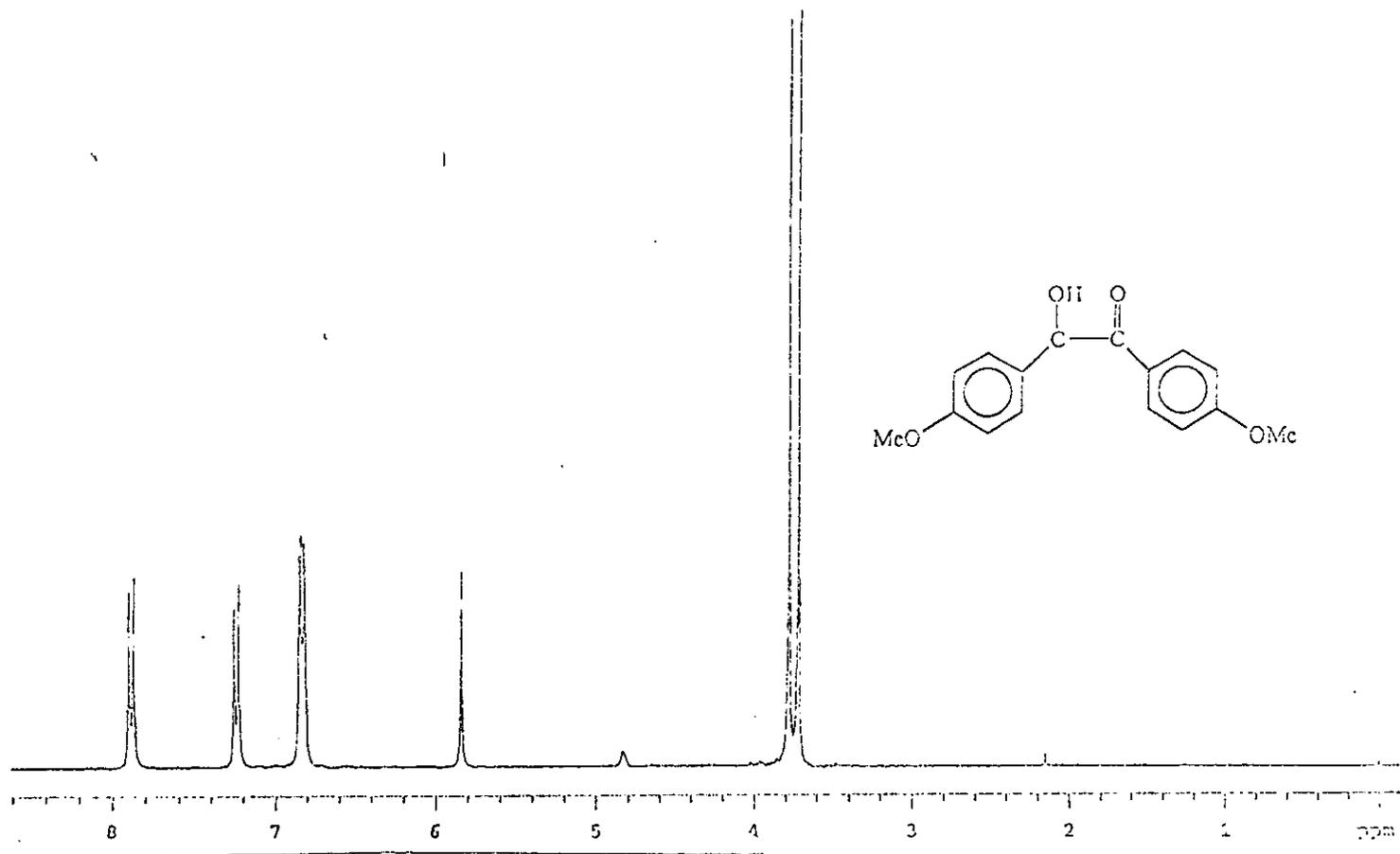
Espectro 1.- (IR) 4,4'-Dimetoxibenzoína (anisoina)



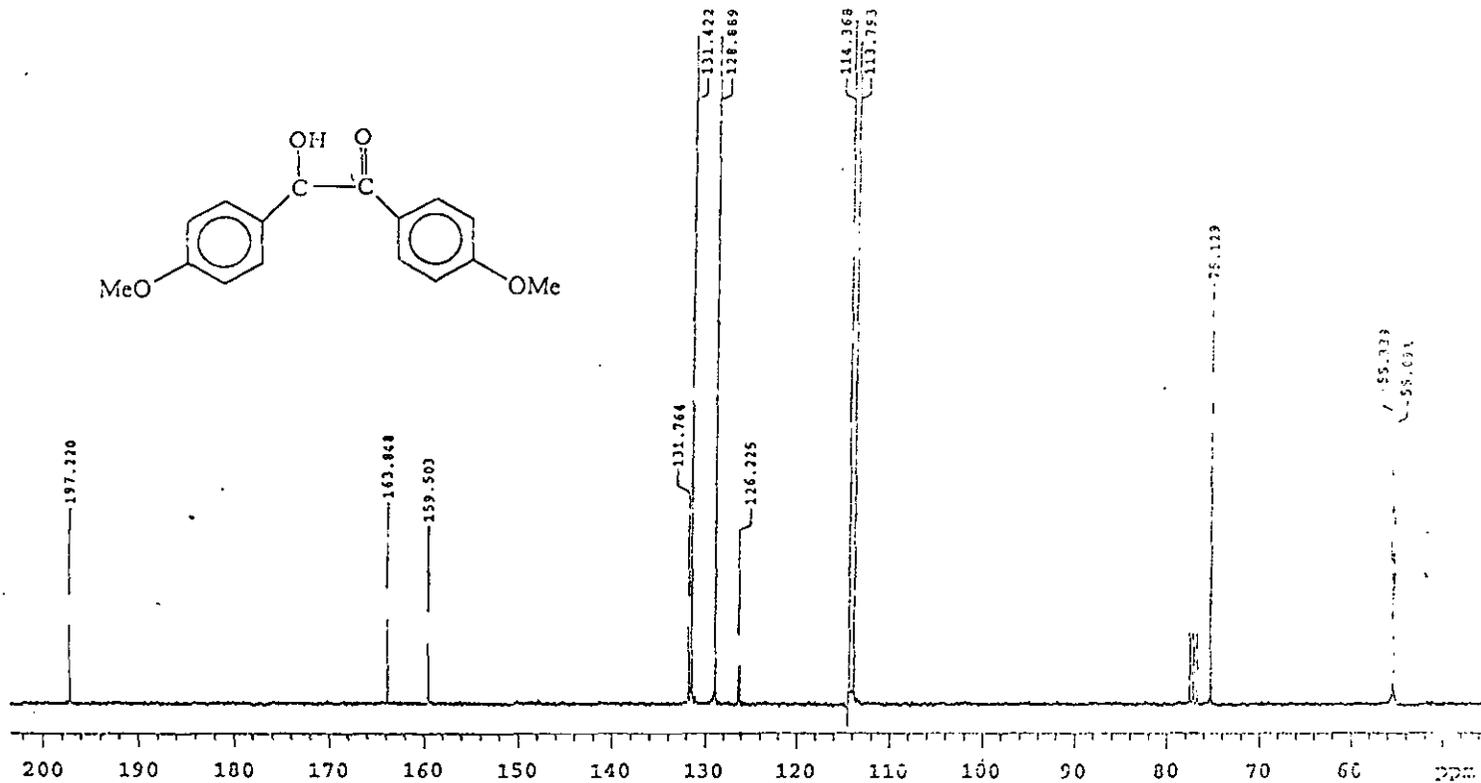
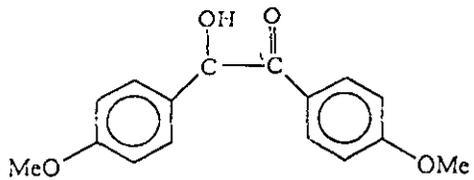
Espectro 2.- (EM) 4,4'-Dimetoxibenzoína (anisoina)



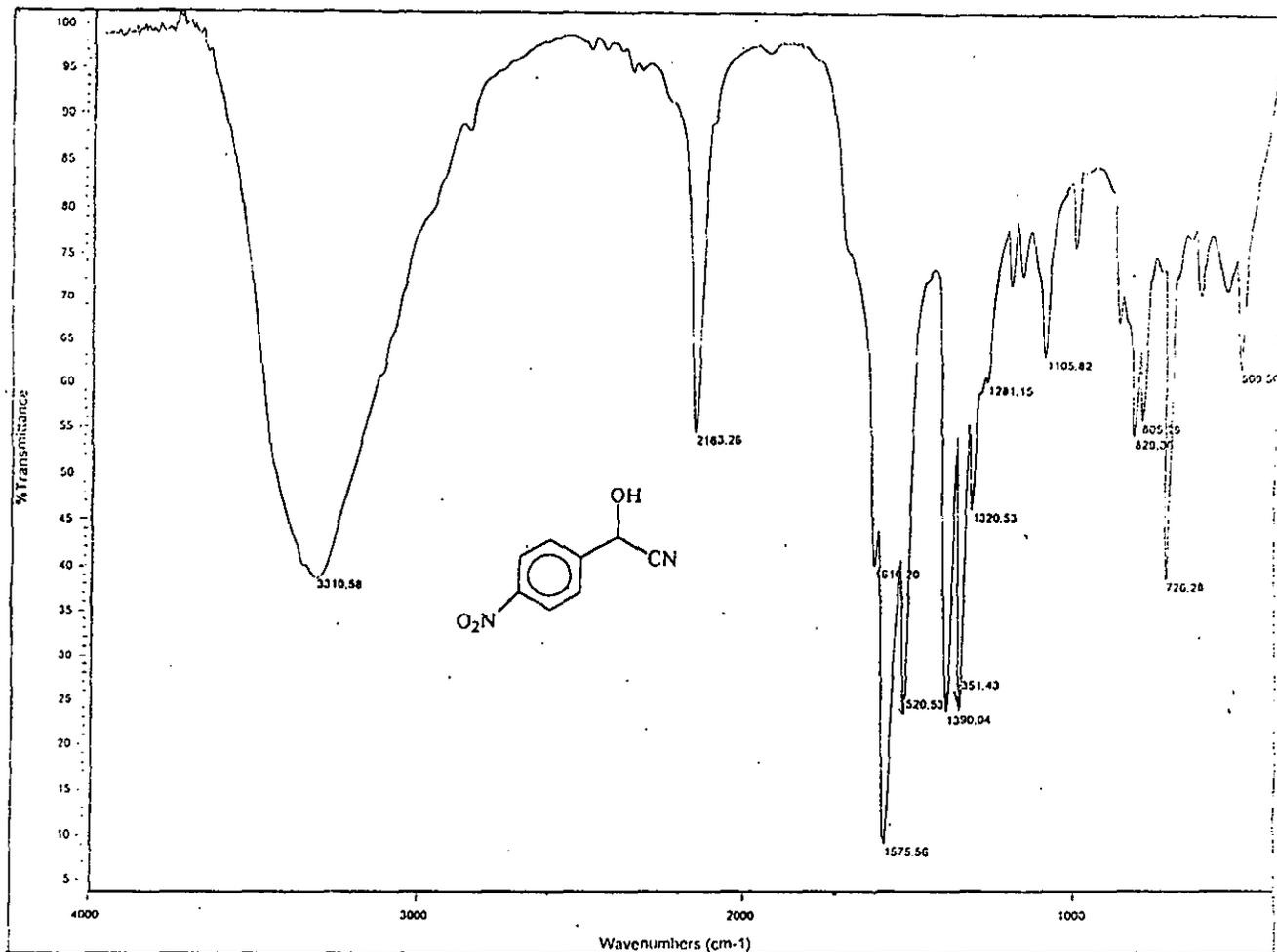
Espetro 3.- (RMN ¹H) 4,4'-Dimetoxibenzoína (anisoína)



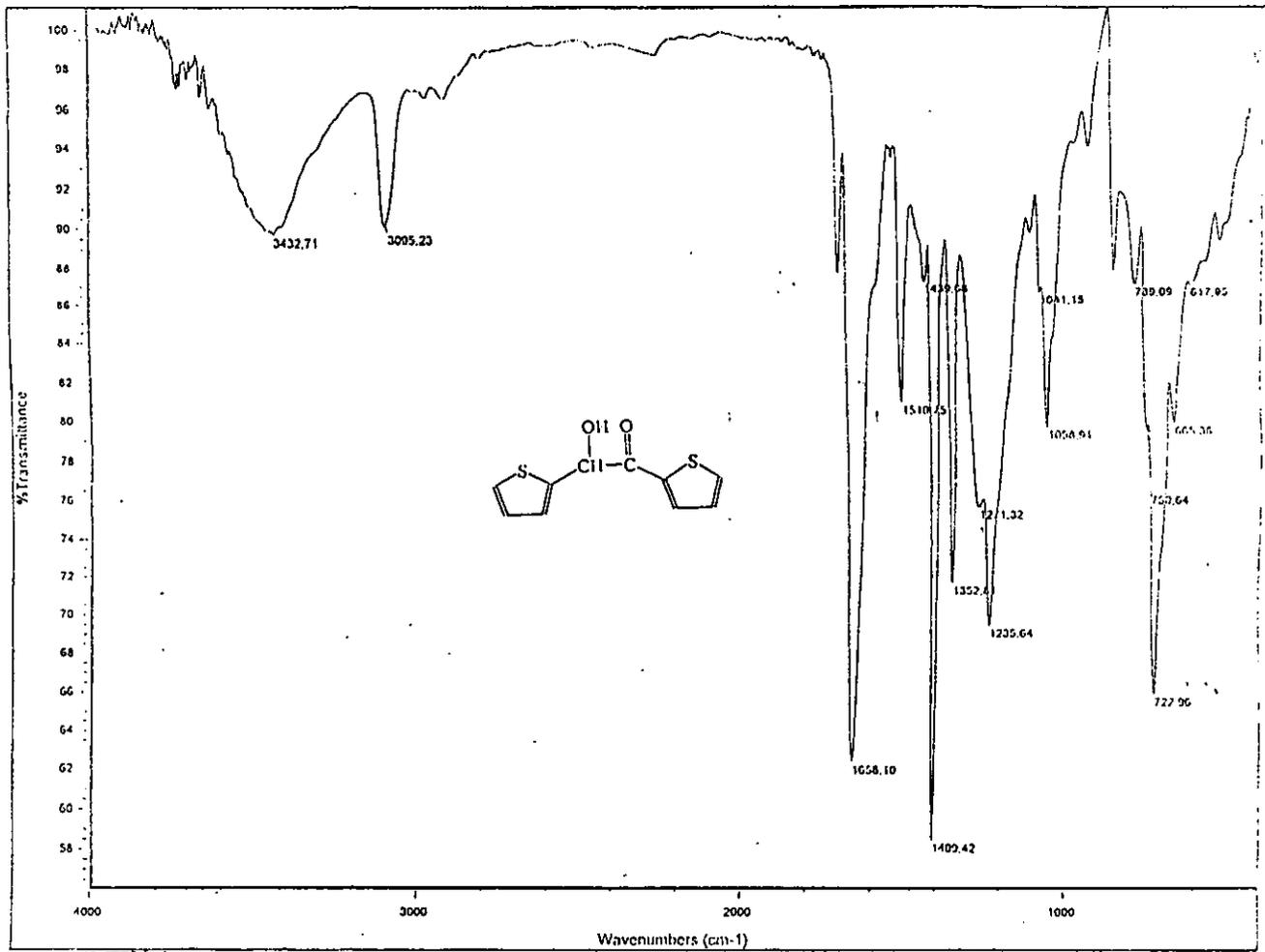
Espectro 3 a.- (RMN ^1H , intercambio con agua deuterada) 4,4'-Dimetoxibenzoína (anisóina)



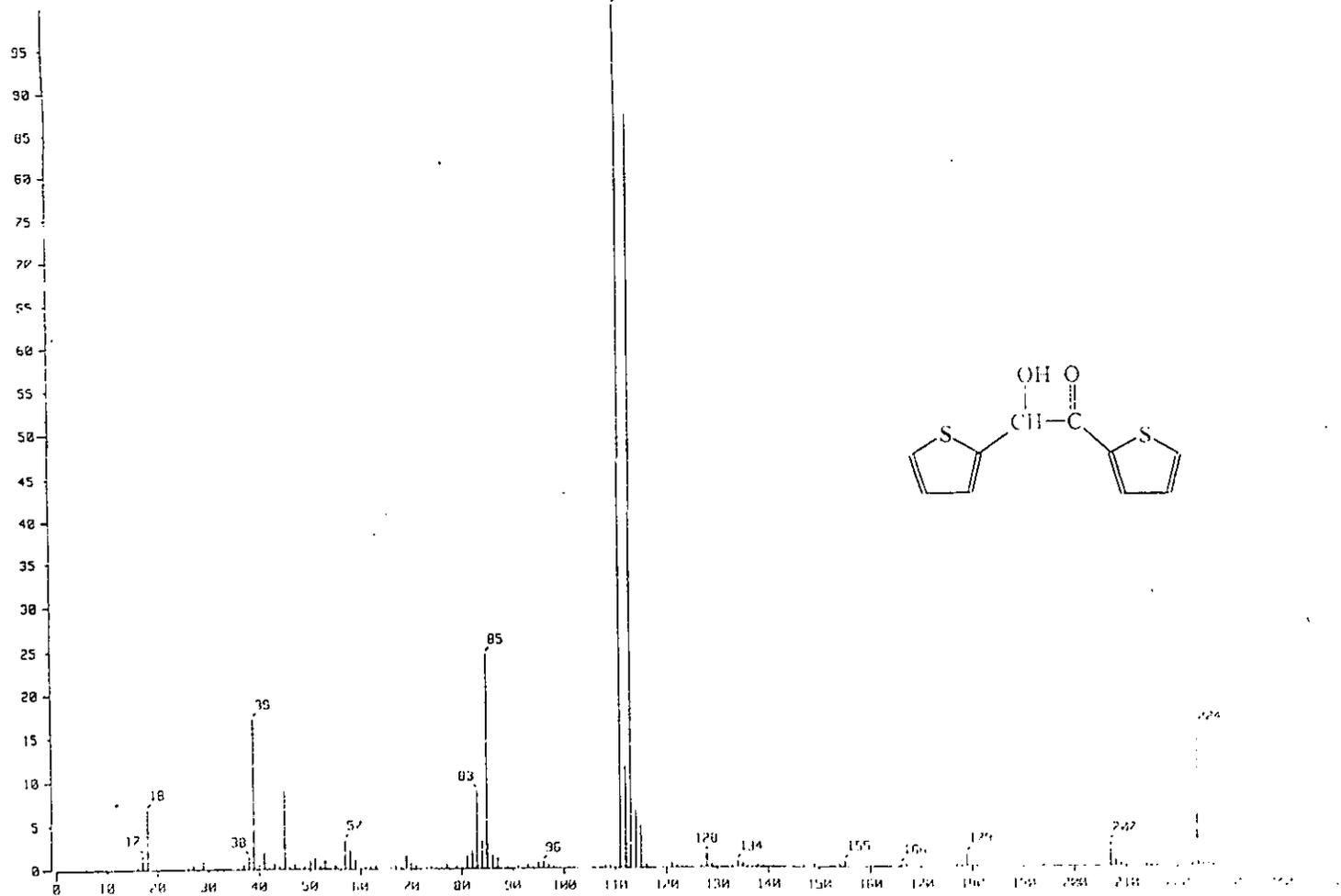
Espectro 4.- (RMN ^{13}C) 4,4'-Dimetoxibenzoína (anisoina)



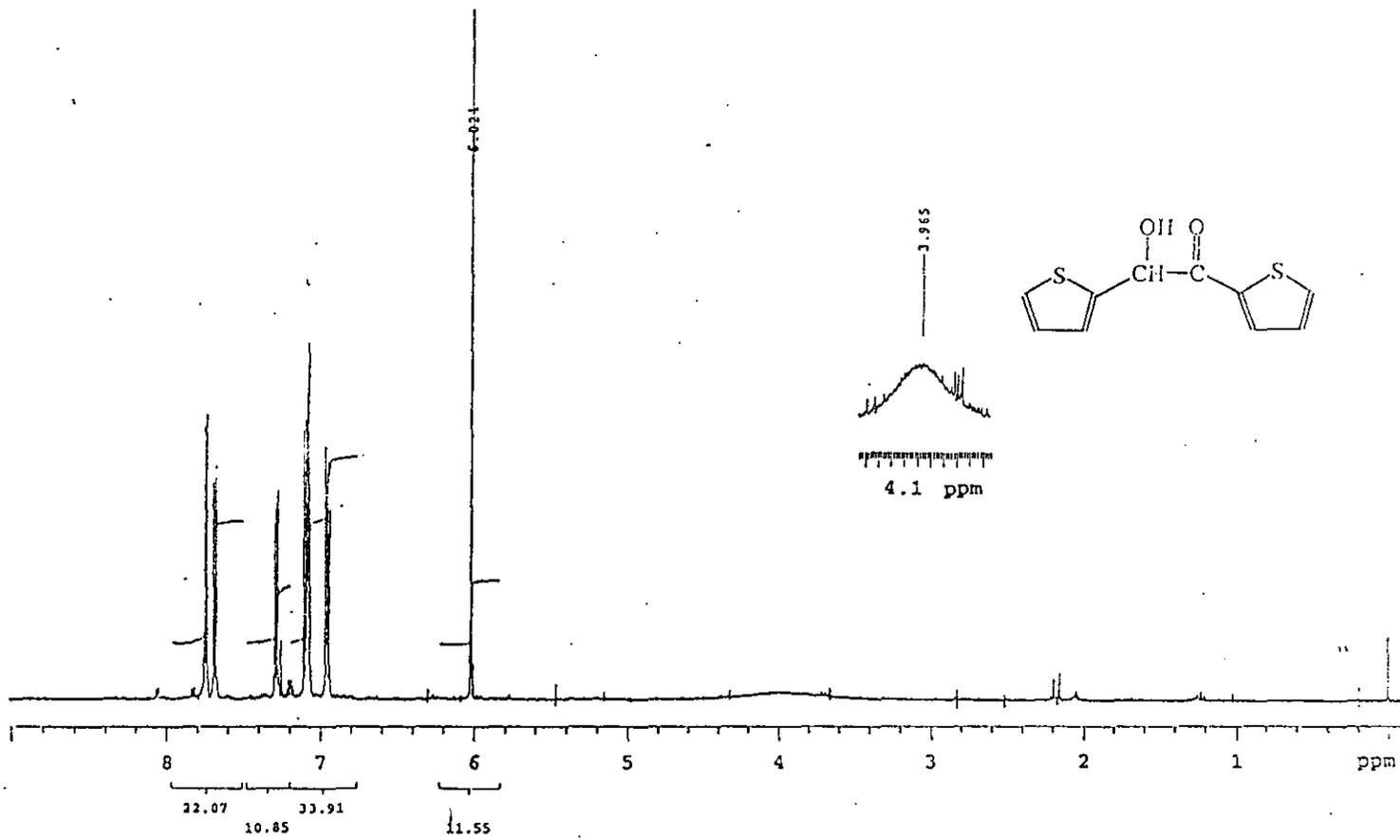
Espectro 5.- (IR) 2-Hidroxi-2-(4-nitrofenil)-acetonitrilo



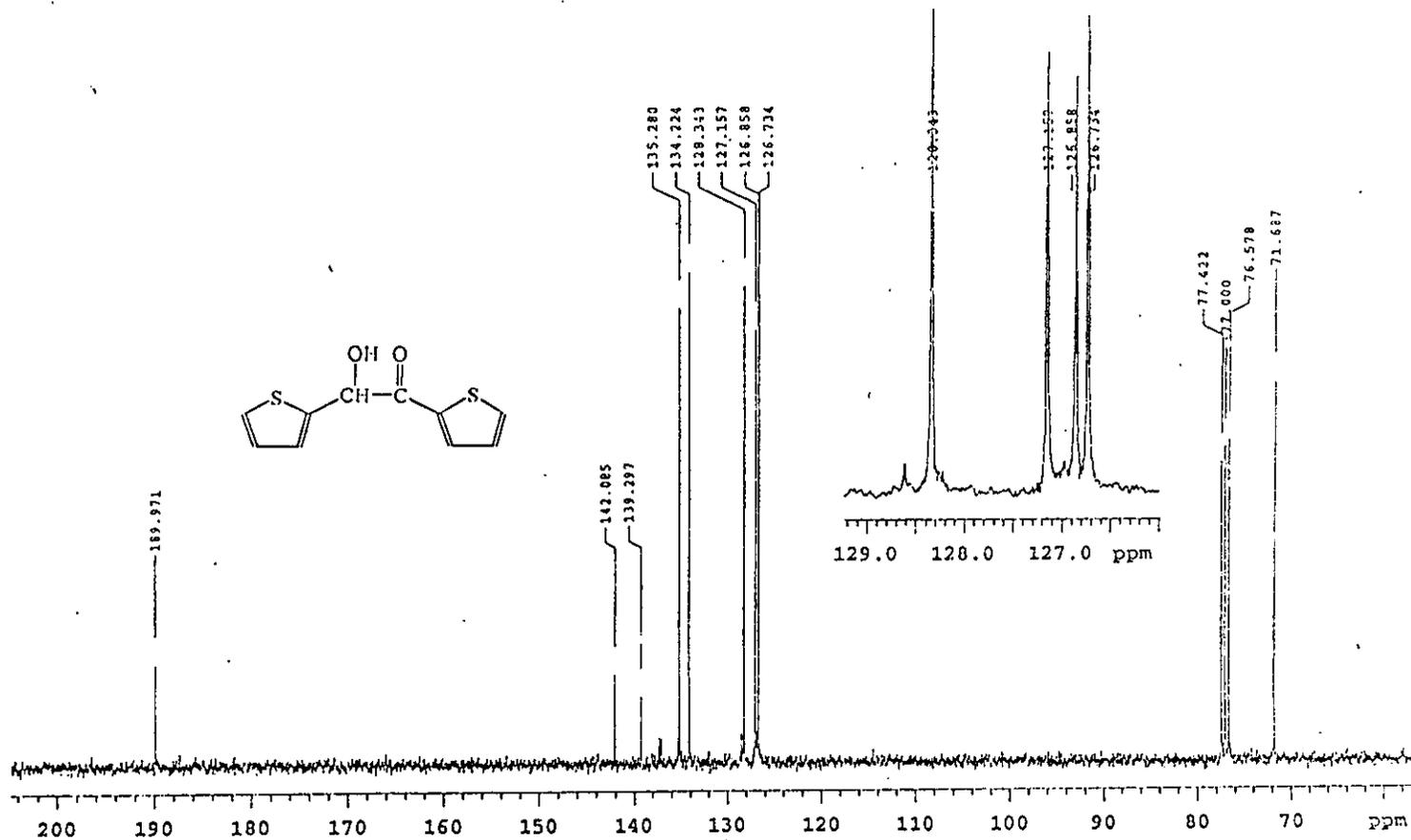
Espectro 6.- (IR) 1,2-di-(2-tiofenil)-2-hidroxi-etanona (tiofina)



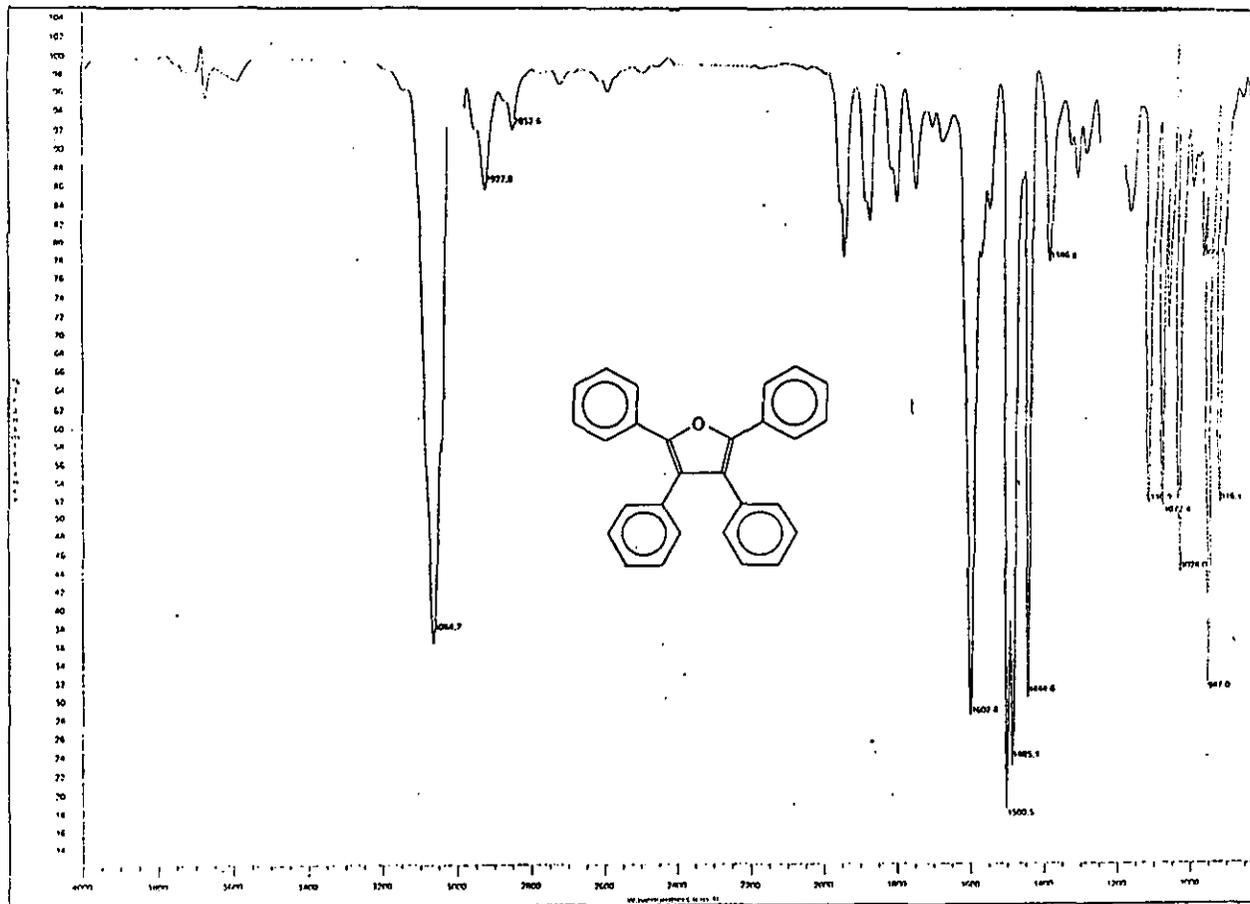
Espectro 7.- (EM) 1,2-di-(2-tiofenil)-2-hidroxiacetona (tiofeina)



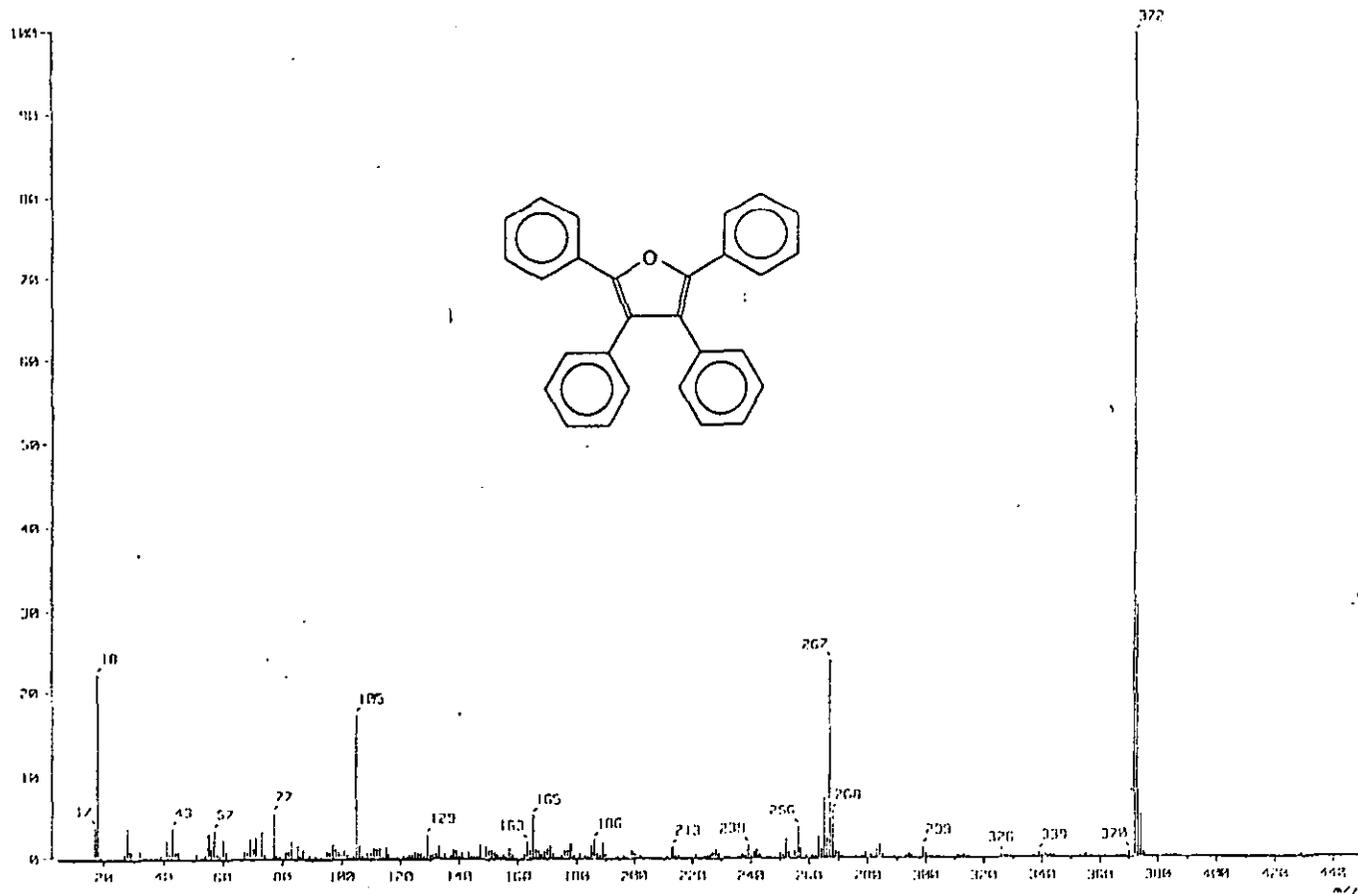
Espectro 8.- (RMN ^1H) 1,2-di-(2-tiofenil)-2-hidroxi-etanona (tiofcina)



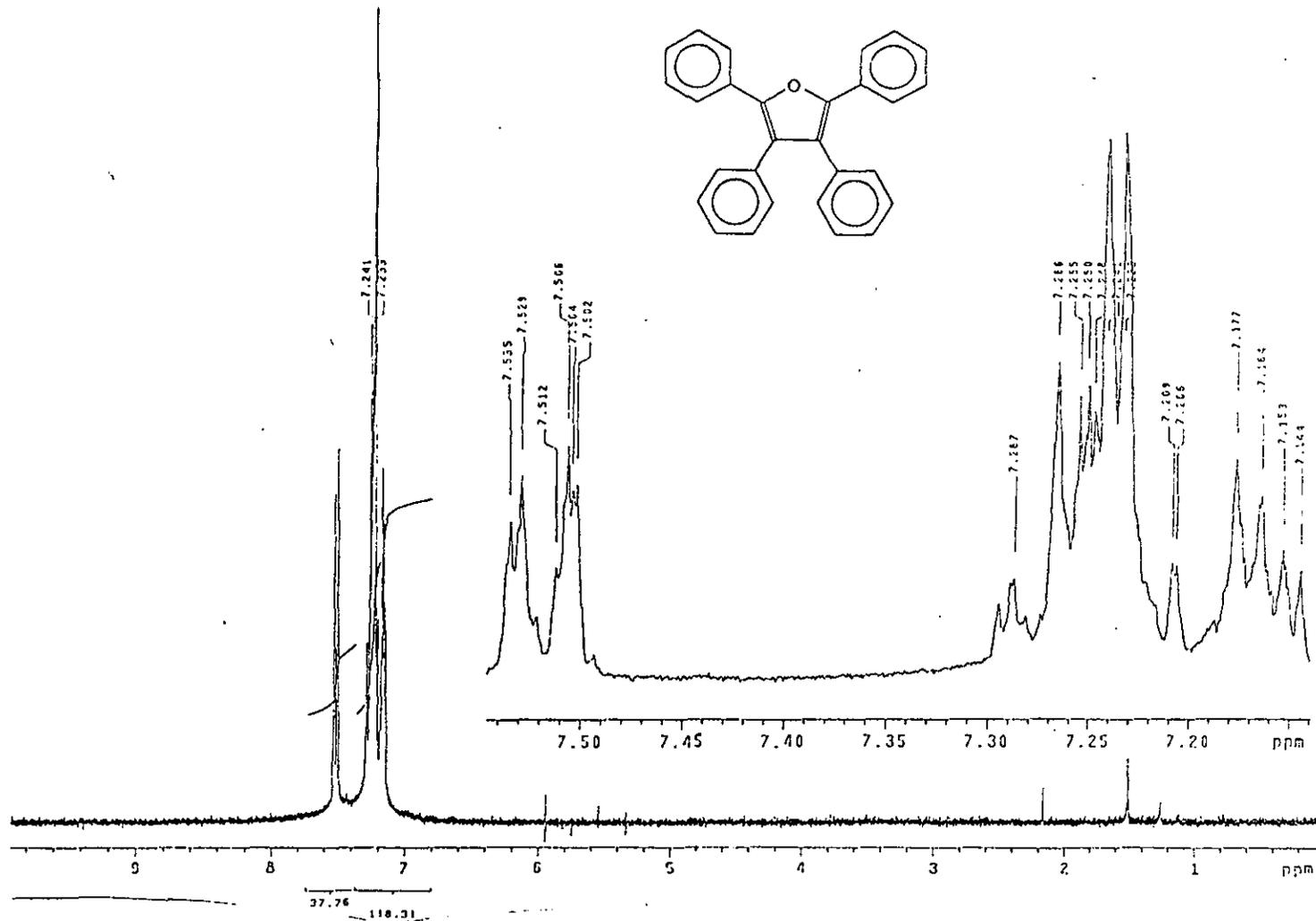
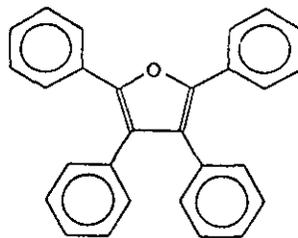
Espectro 9.- (RMN ^{13}C) 1,2-di-(2-tiofenil)-2-hidroxiocetona (tiofcina)



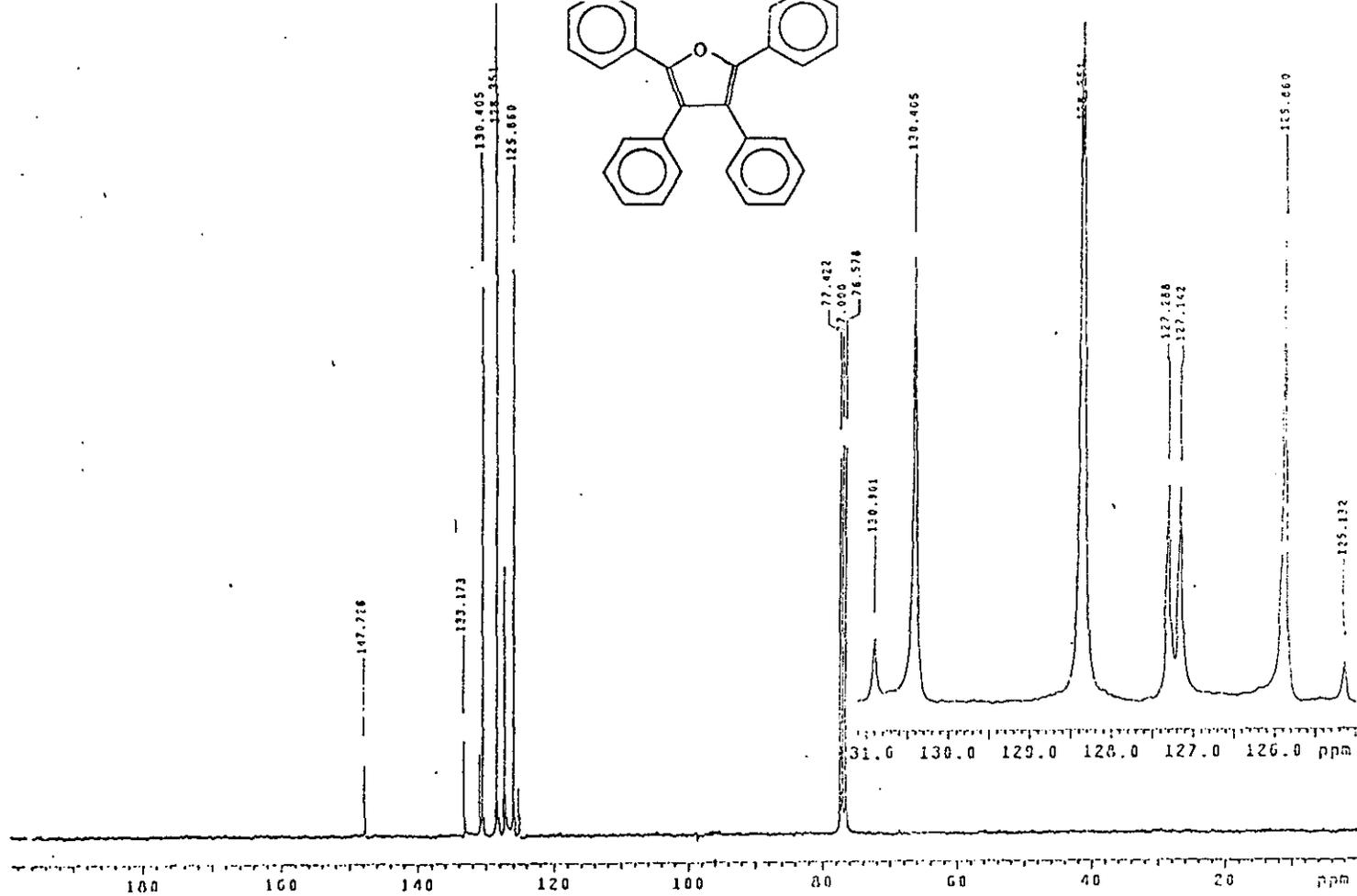
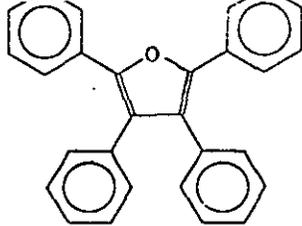
Espectro 10.- (IR) Tetrafenilfurano



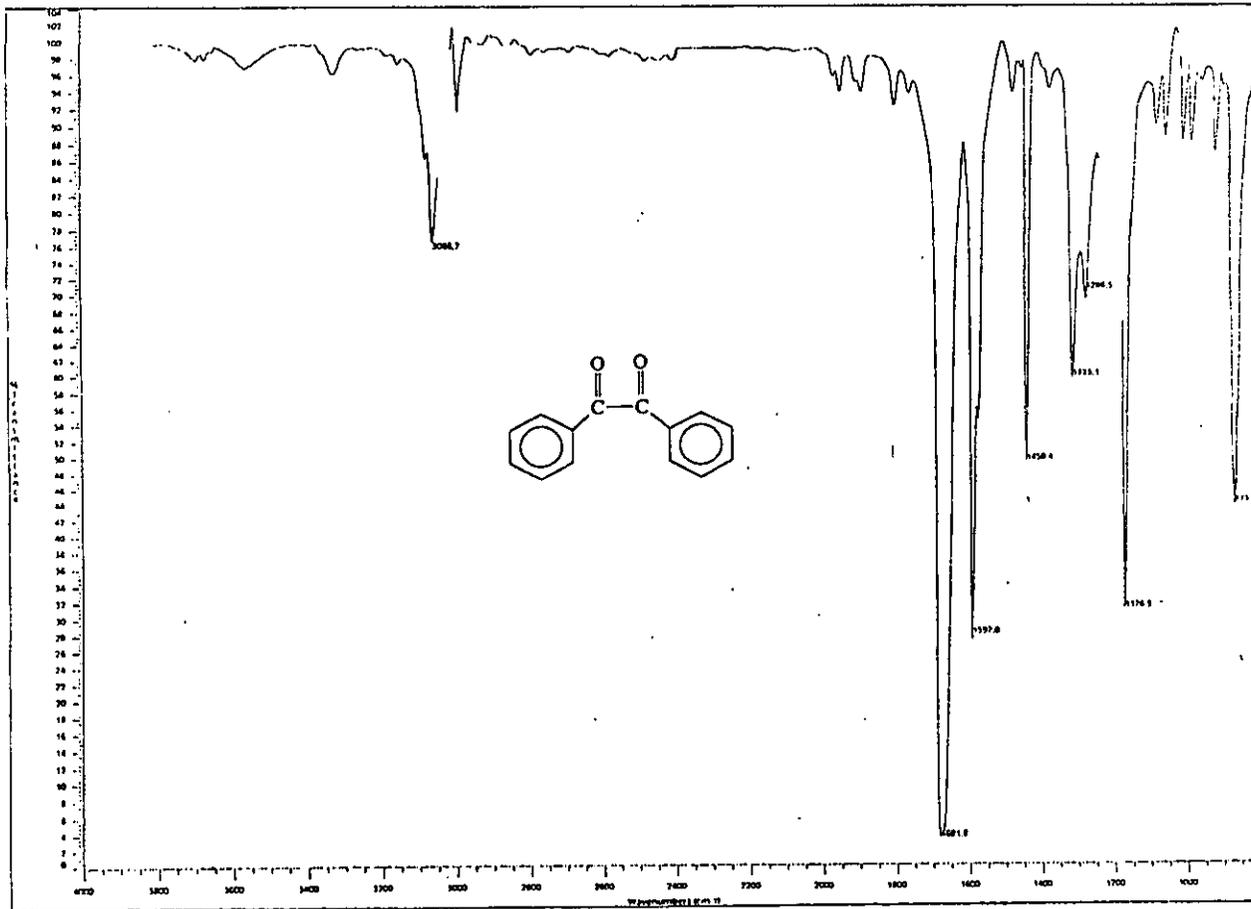
Espectro 11.- (EM) Tetrafenilfurano



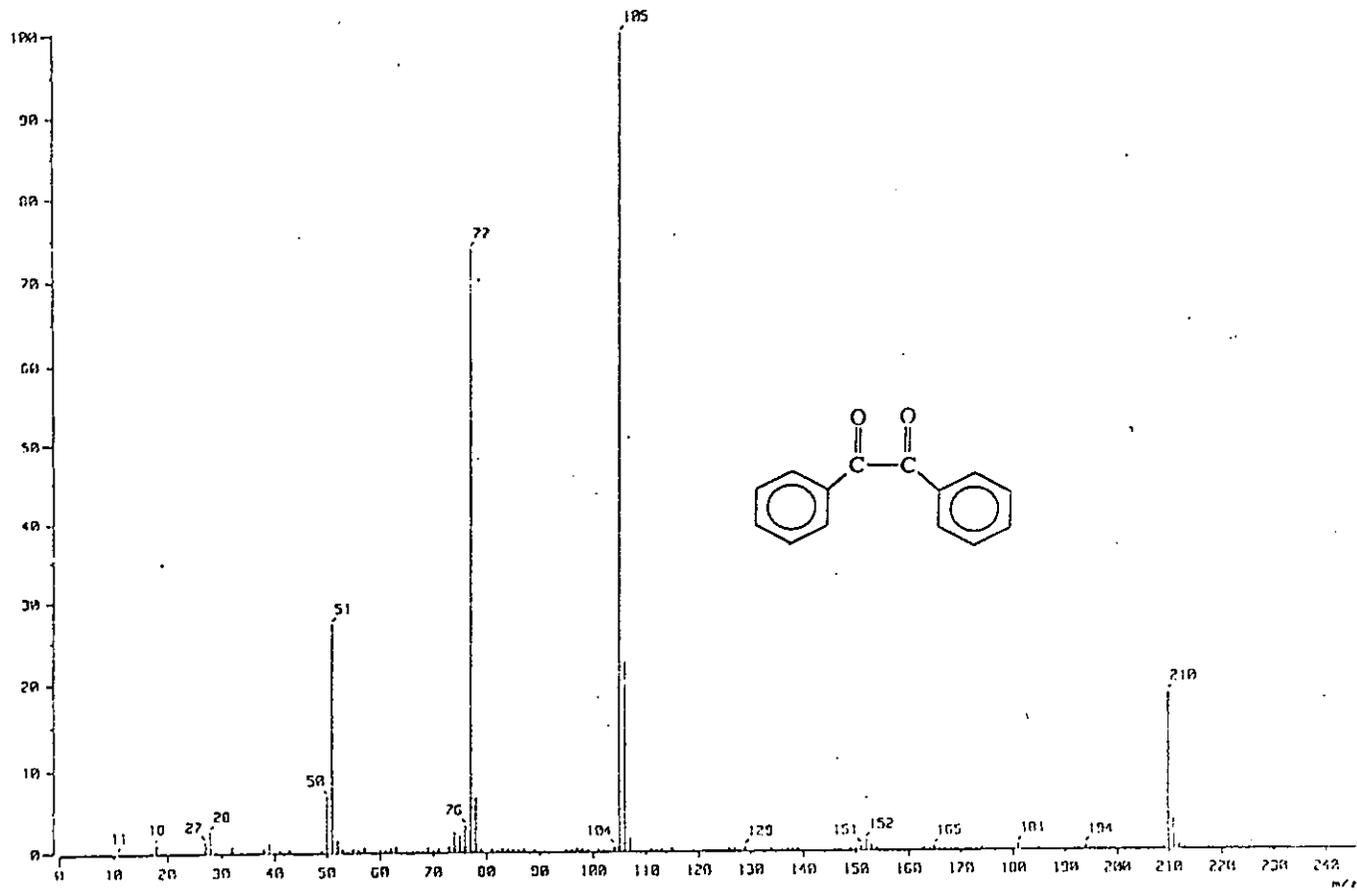
Espectro 12.- (RMN ^1H) Tetrafenilfurano



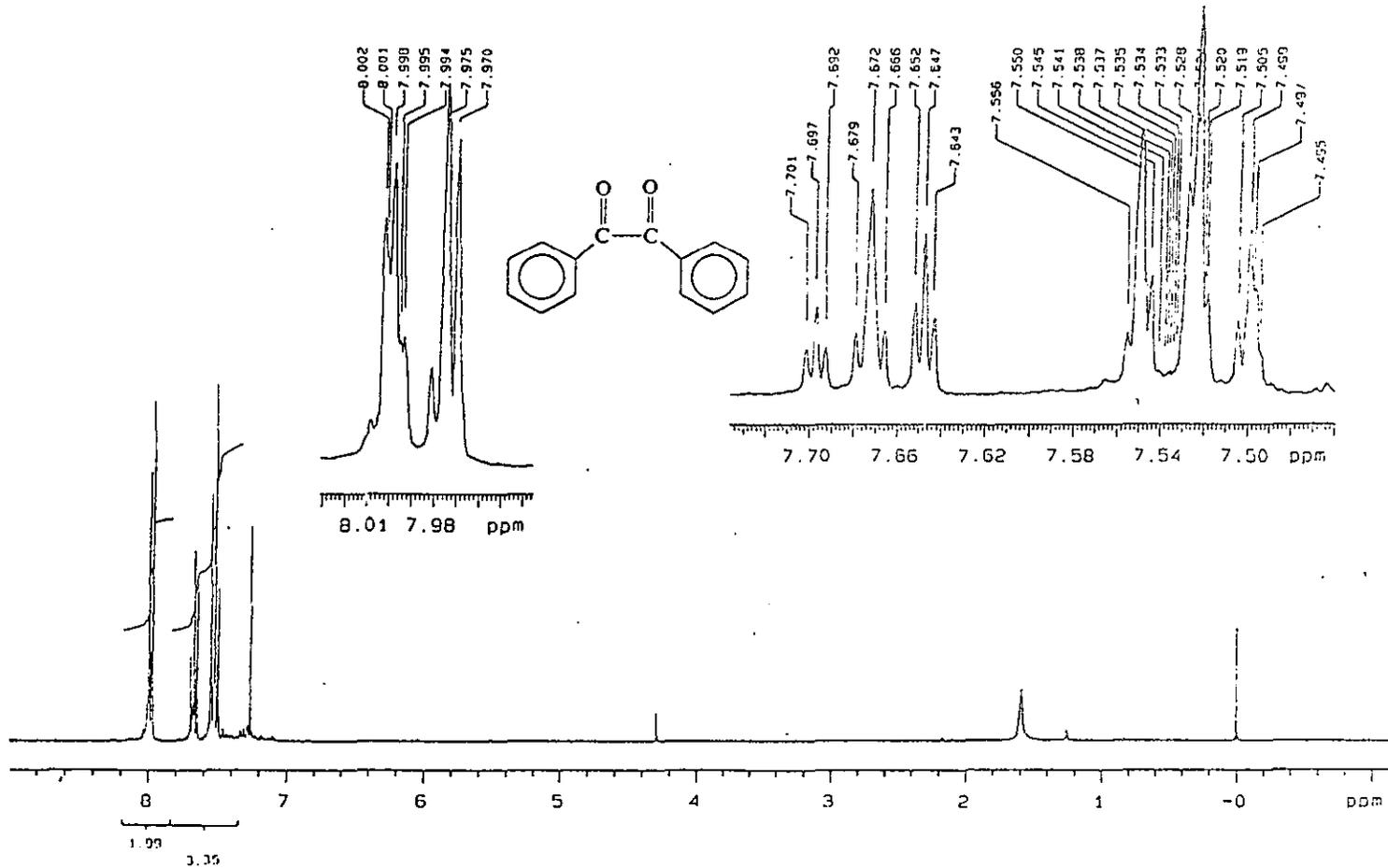
Espectro 13.- (RMN ^{13}C) Tetrafenilfurano



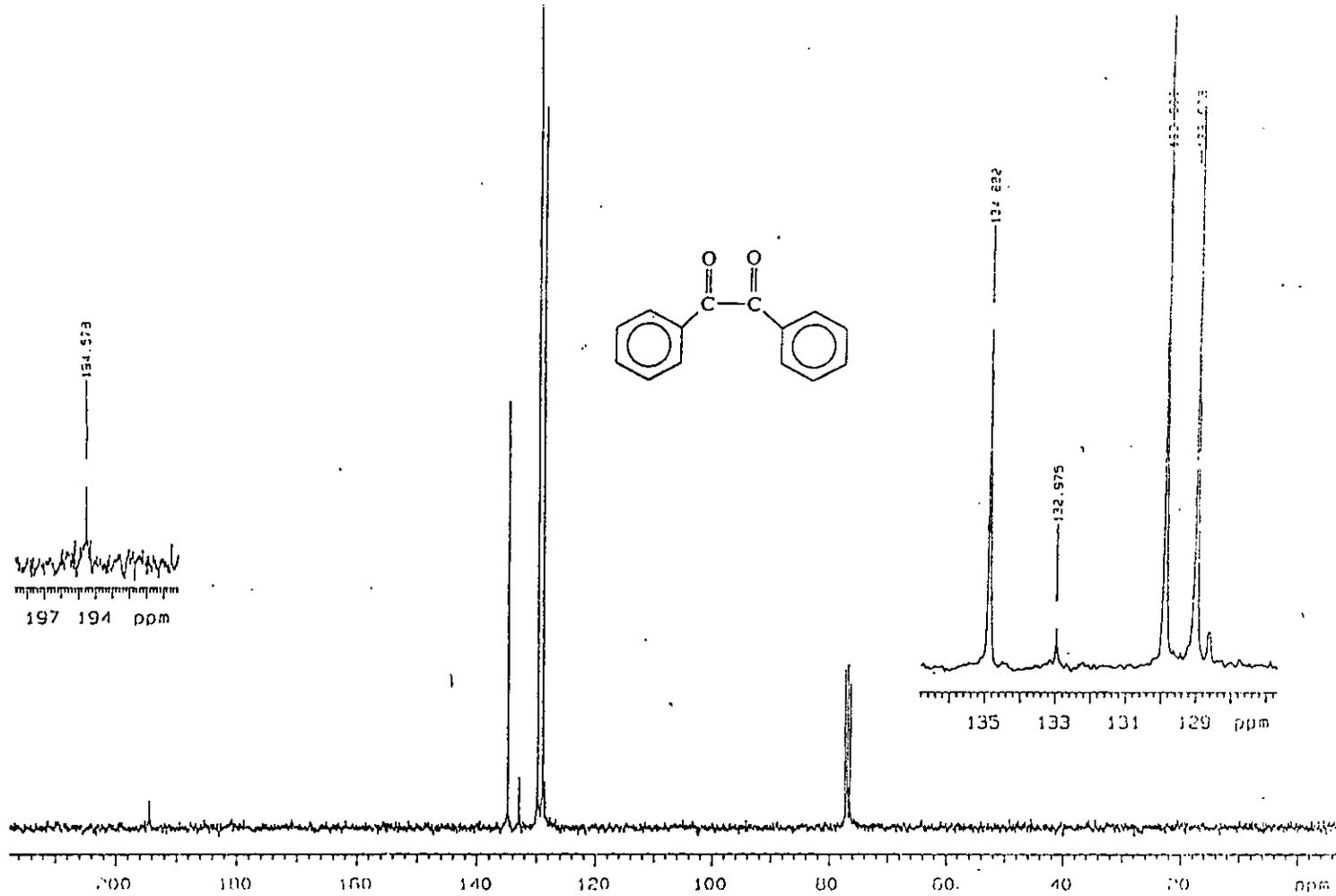
Espectro 14.- (IR) Bencilo



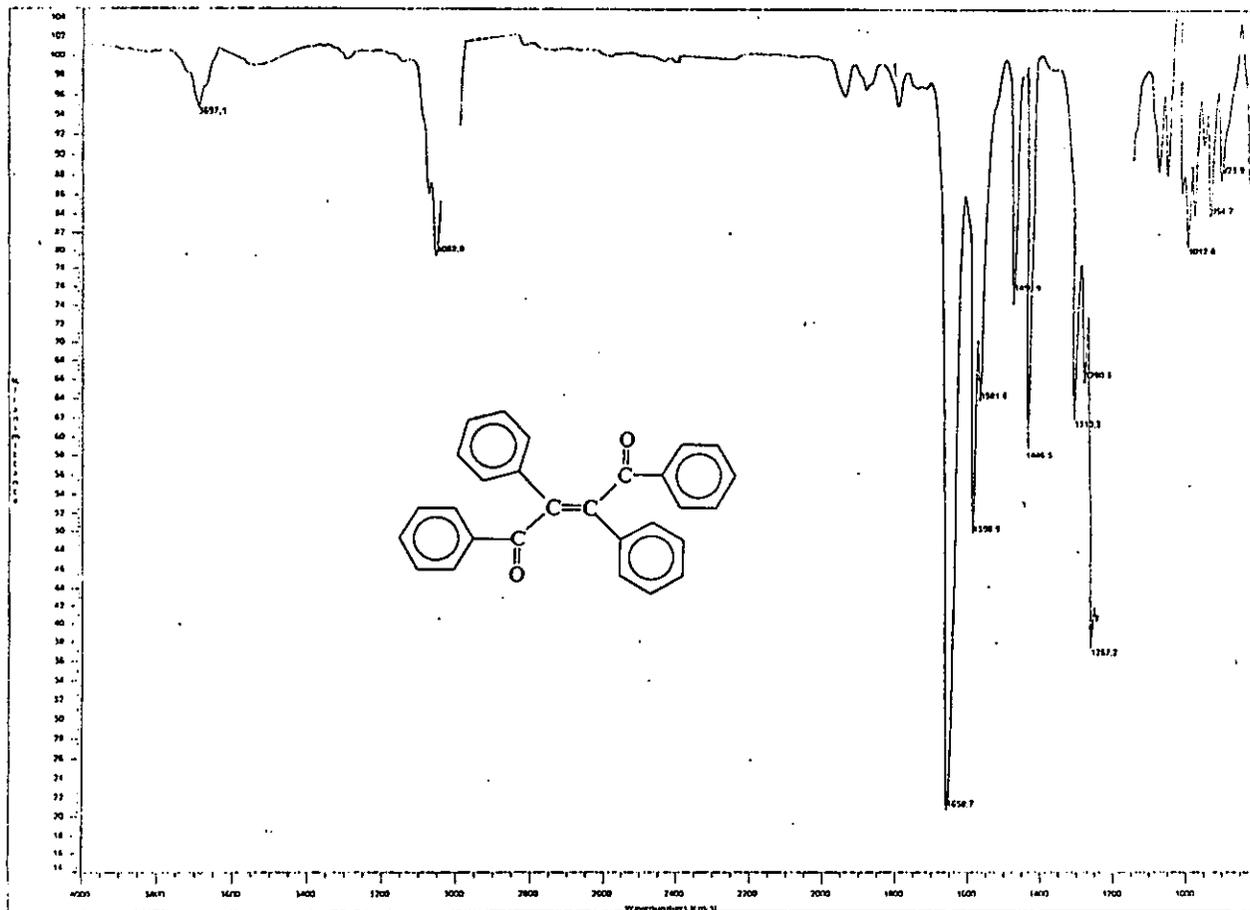
Espectro 15.- (EM) Bencilo



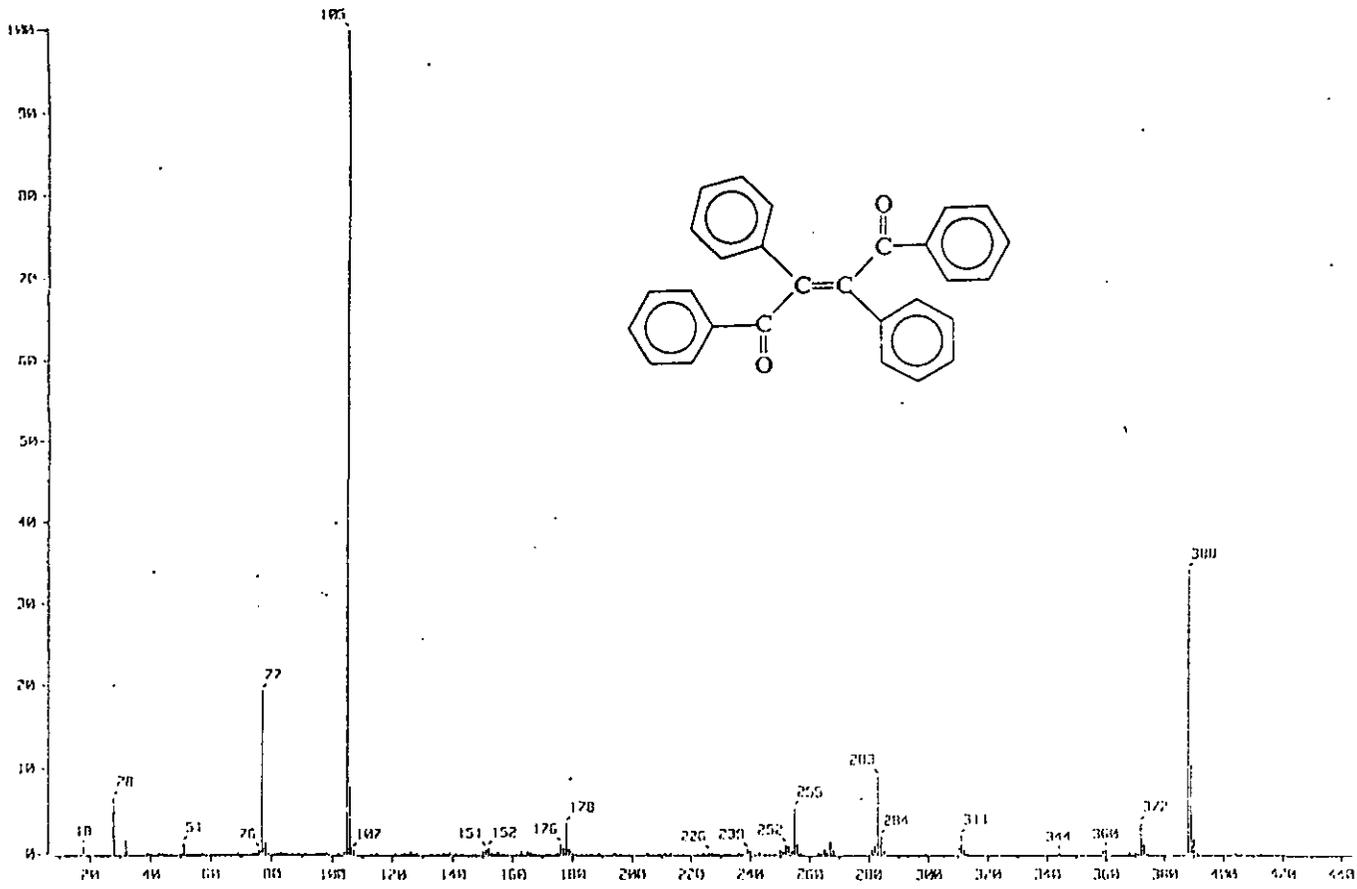
Espectro 16.- (RMN ¹H) Bencilo



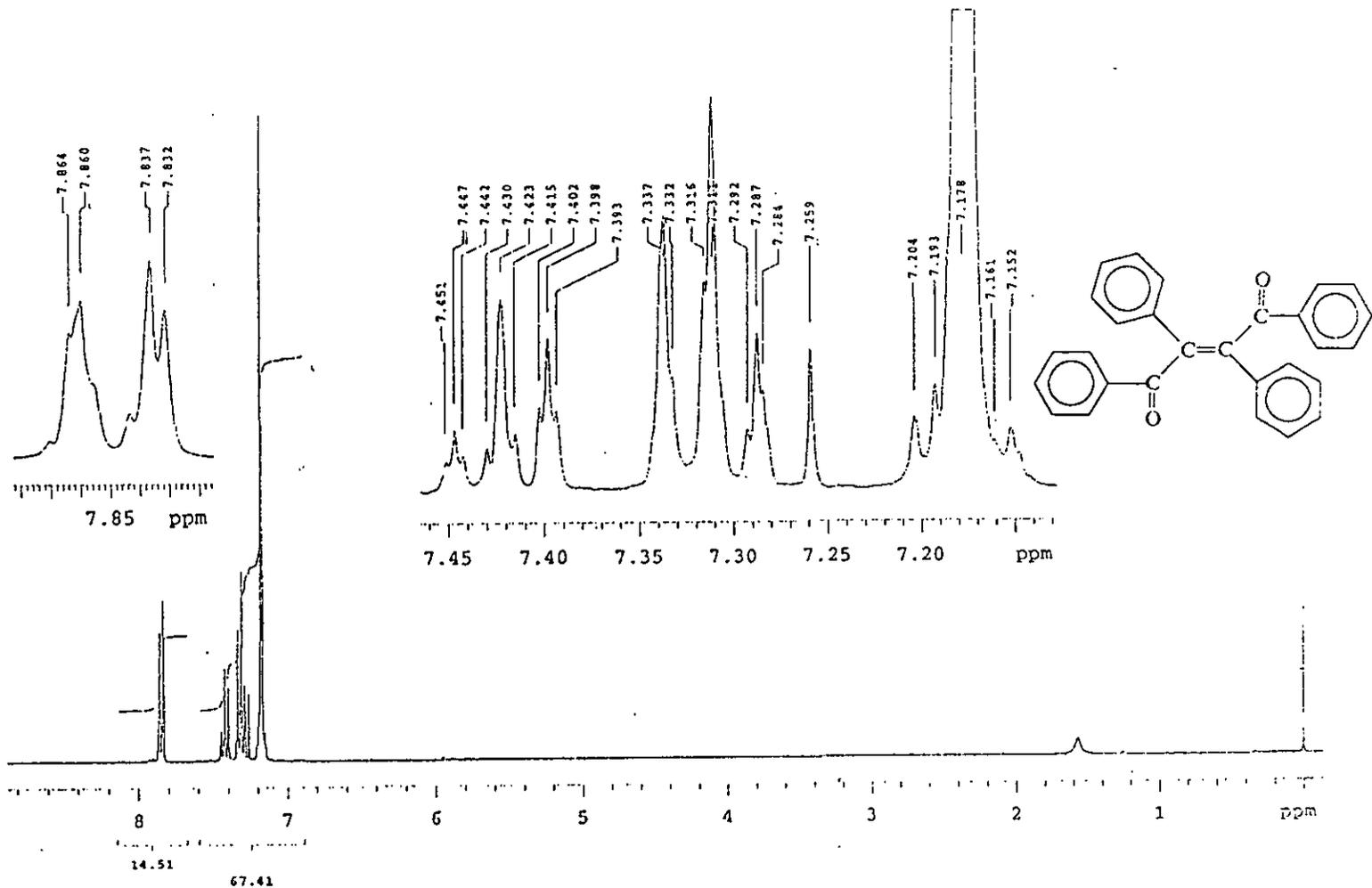
Espectro 17.- (RMN ^{13}C) Bencilo



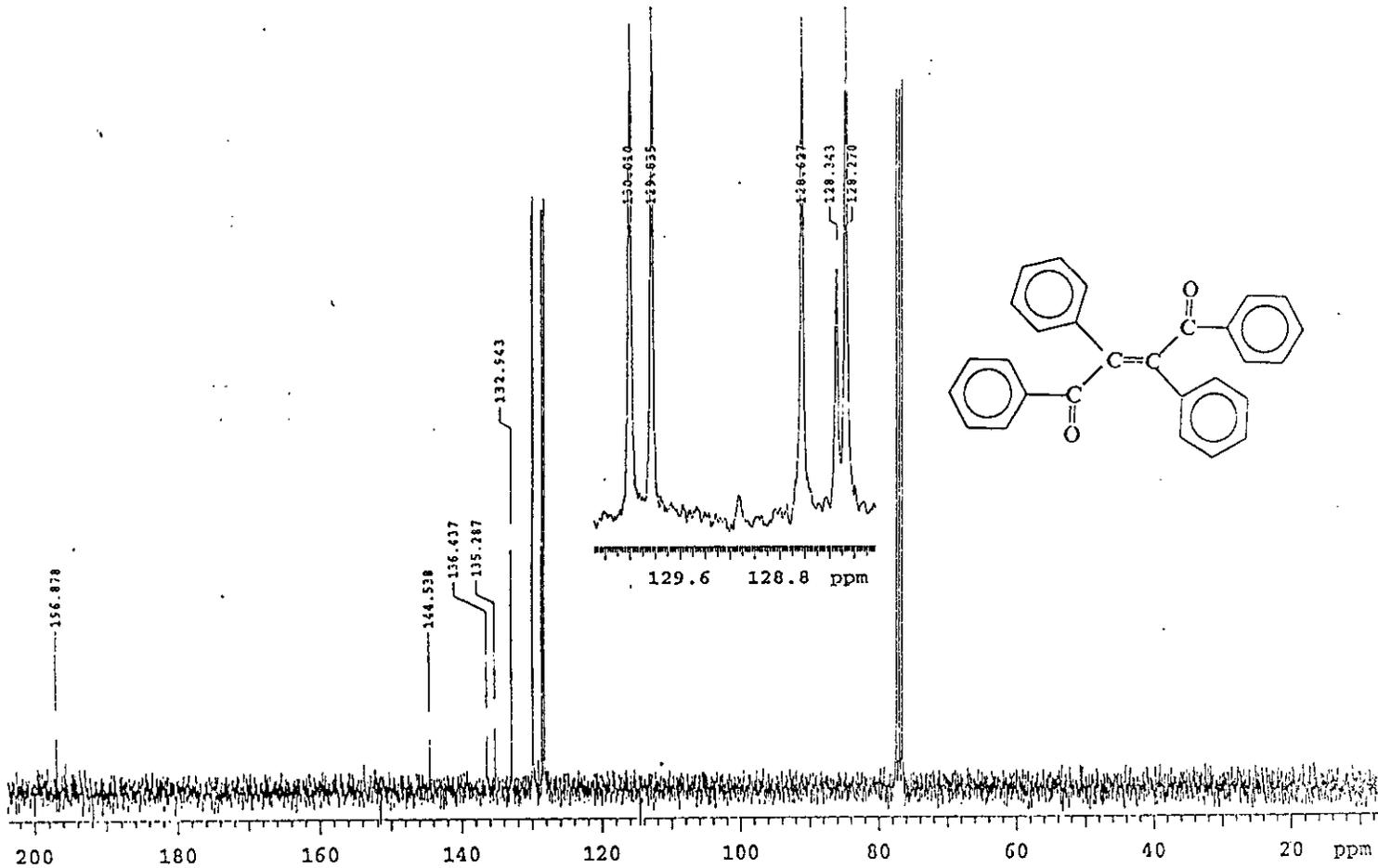
Espectro 18.- (IR) 1,2,3,4-Tetrafenil-2-buten-1,4-diona



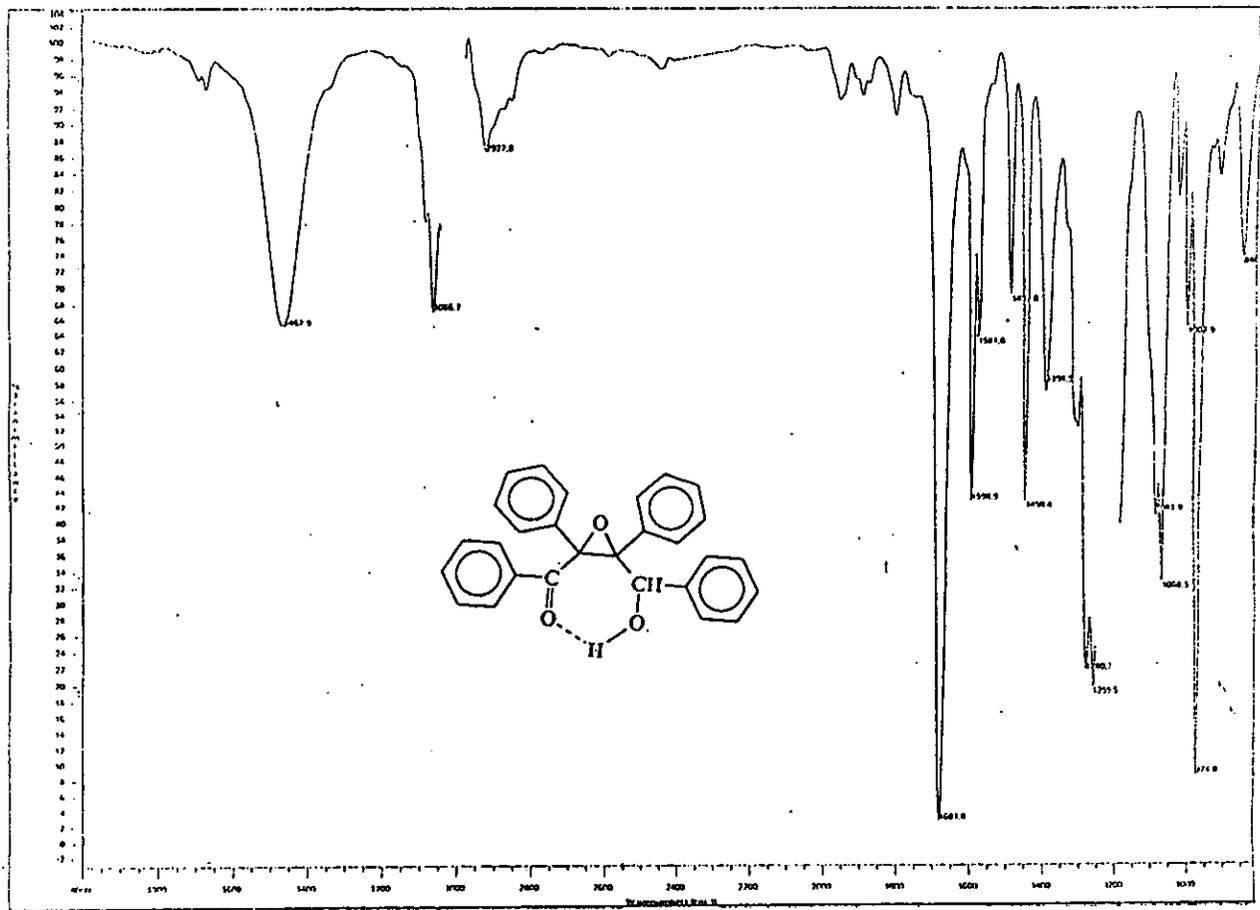
Espectro 19.- (EM) 1,2,3,4-Tetrafenil-2-buten-1,4-diona



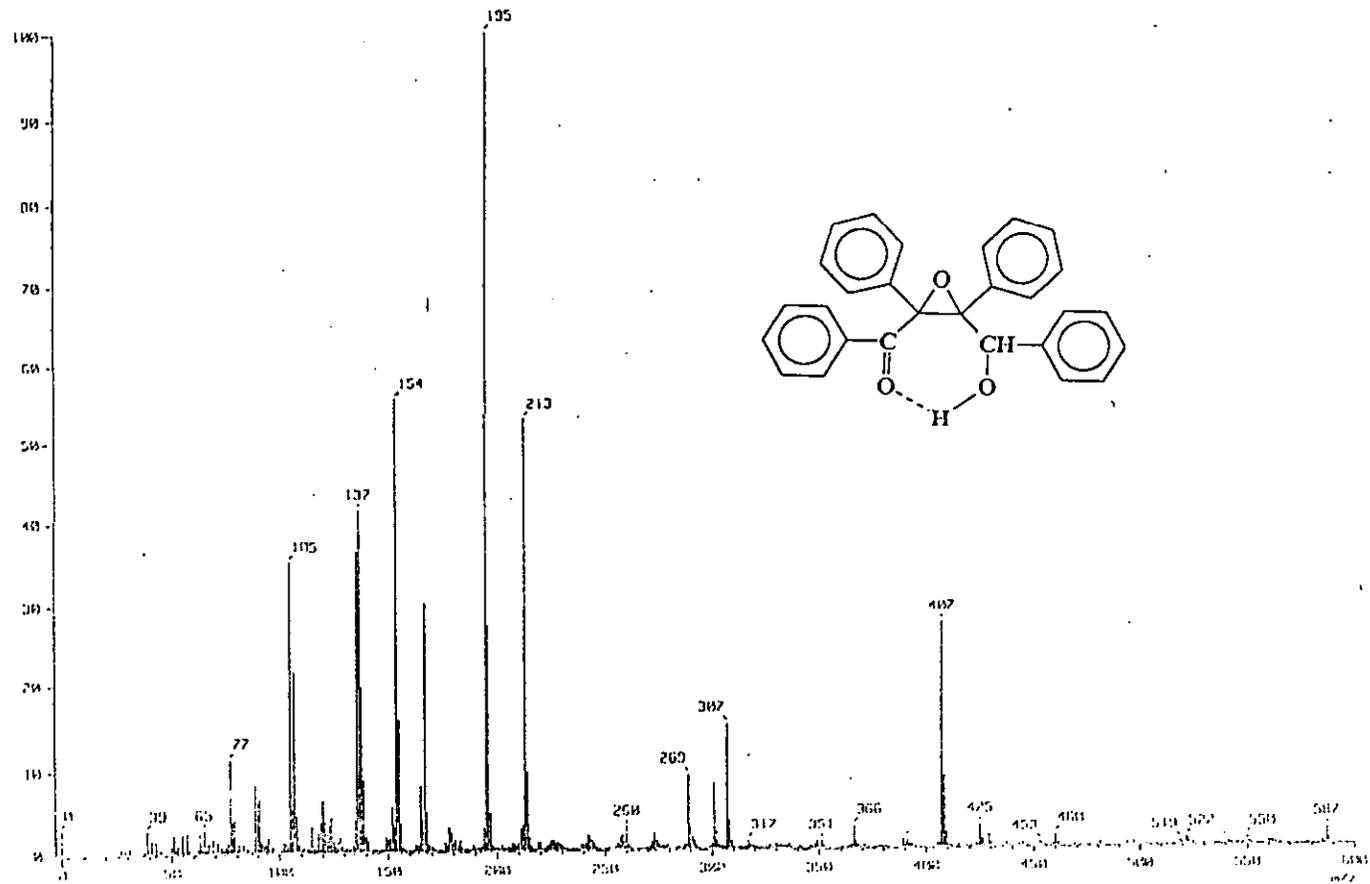
Espectro 20.- (RMN ¹H) 1,2,3,4-Tetrafenil-2-buten-1,4-diona



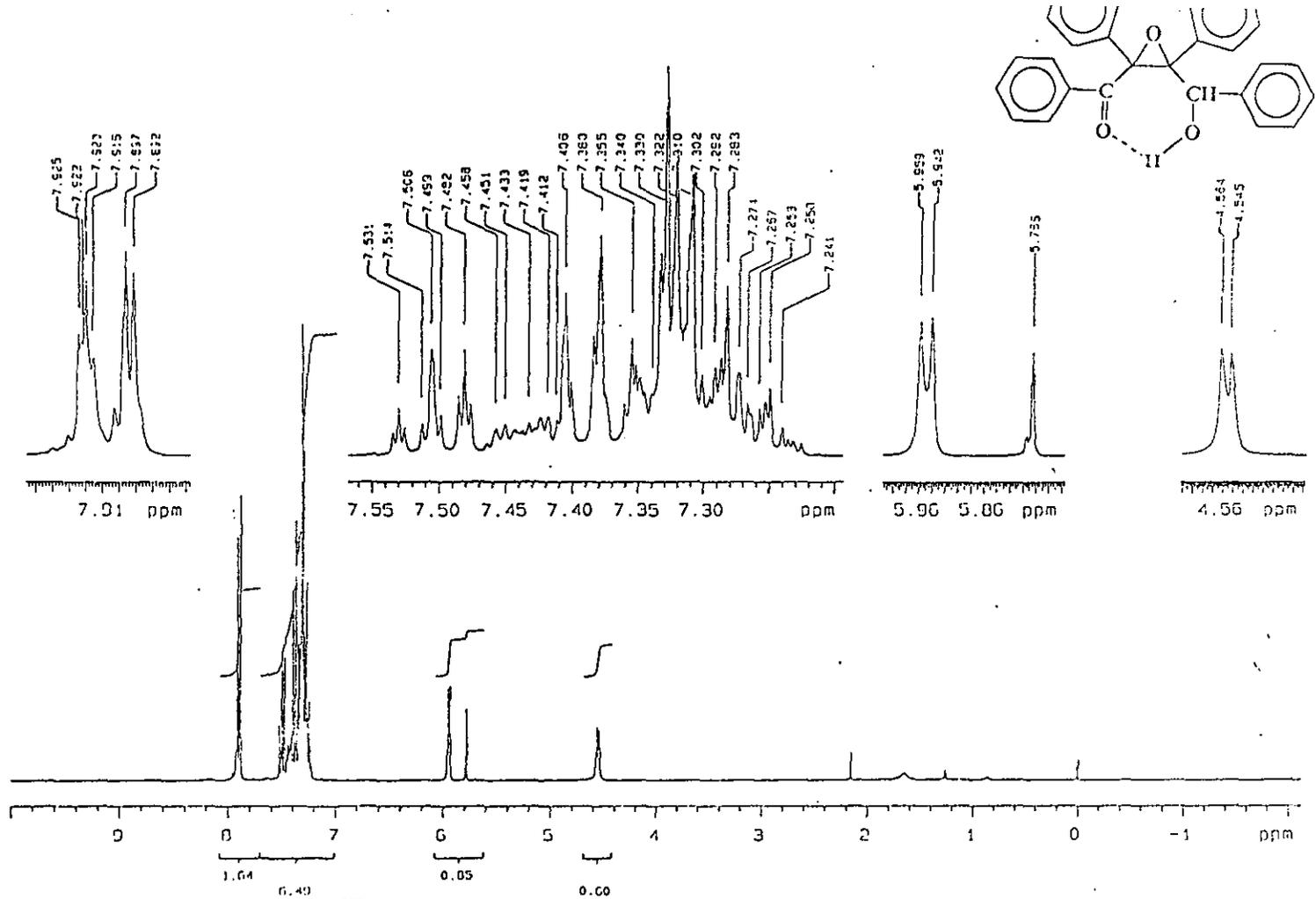
Espectro 21.- (RMN ^{13}C) 1,2,3,4-Tetrafenil-2-buten-1,4-diona



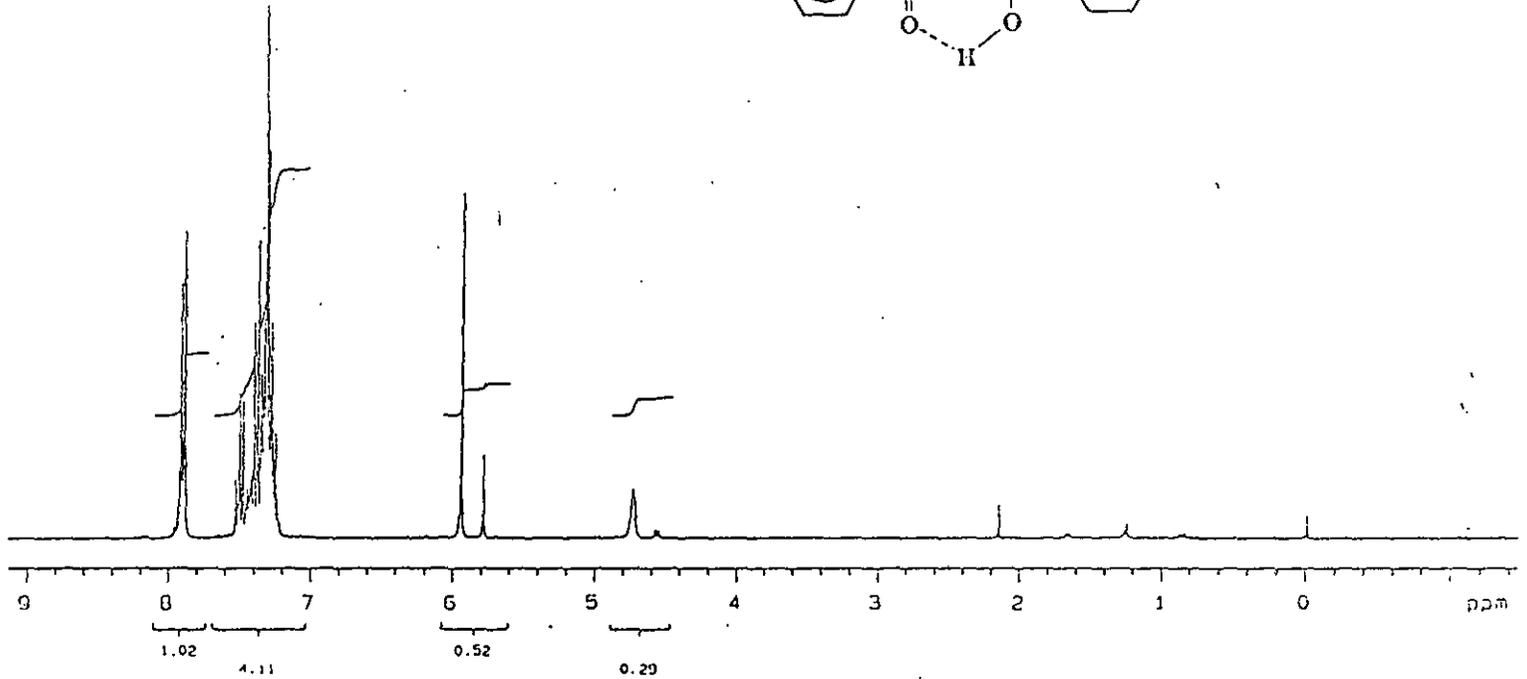
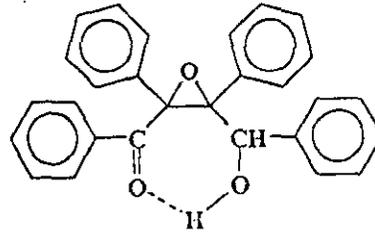
Espectro 22.- (IR) 2,3-Epoxi-1,2,3,4-tetrafenil-4-hidroxi-1-butanona



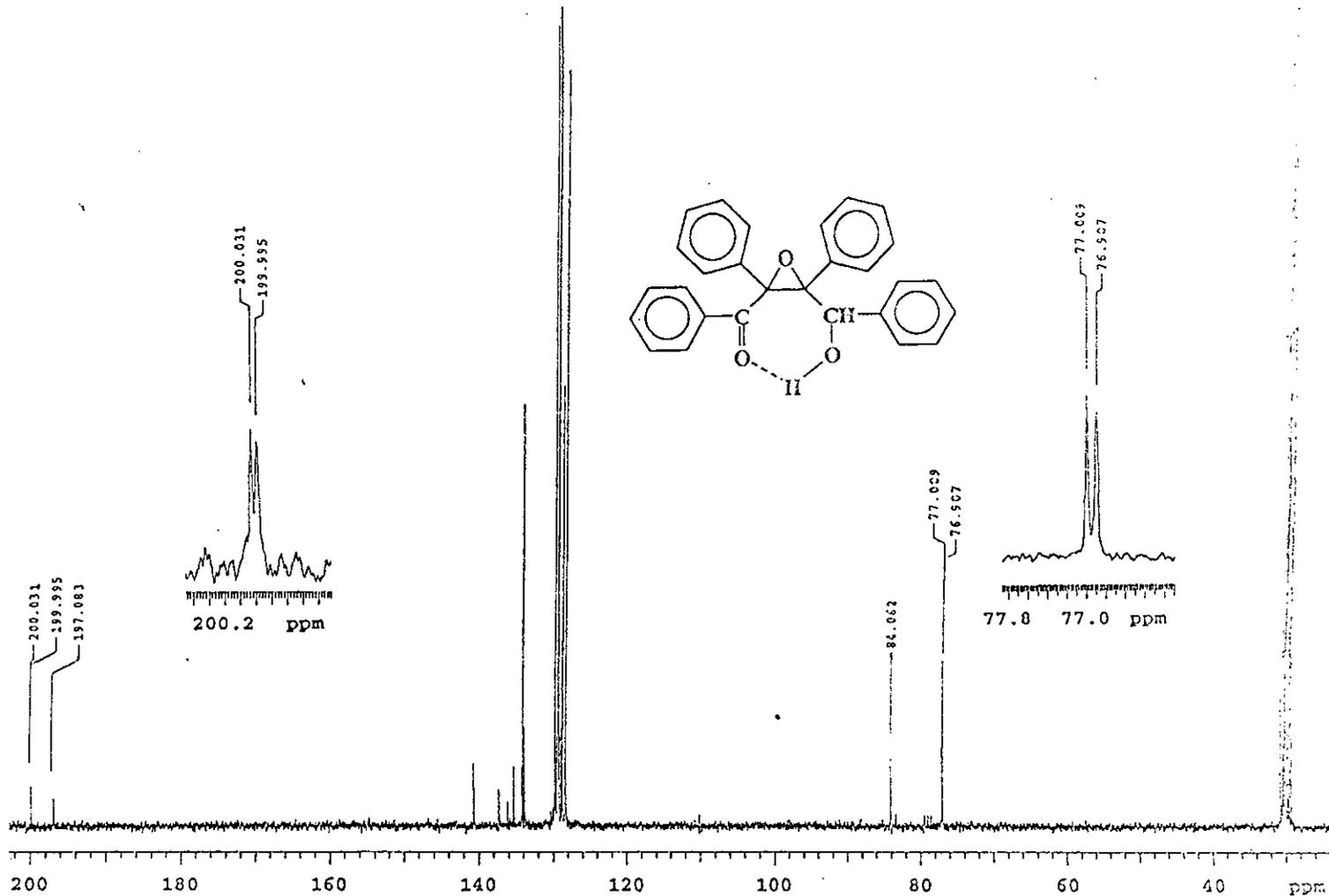
Espectro 23.- (EM) 2,3-Epoxi-1,2,3,4-tetrafenil-4-hidroxi-1-butanona



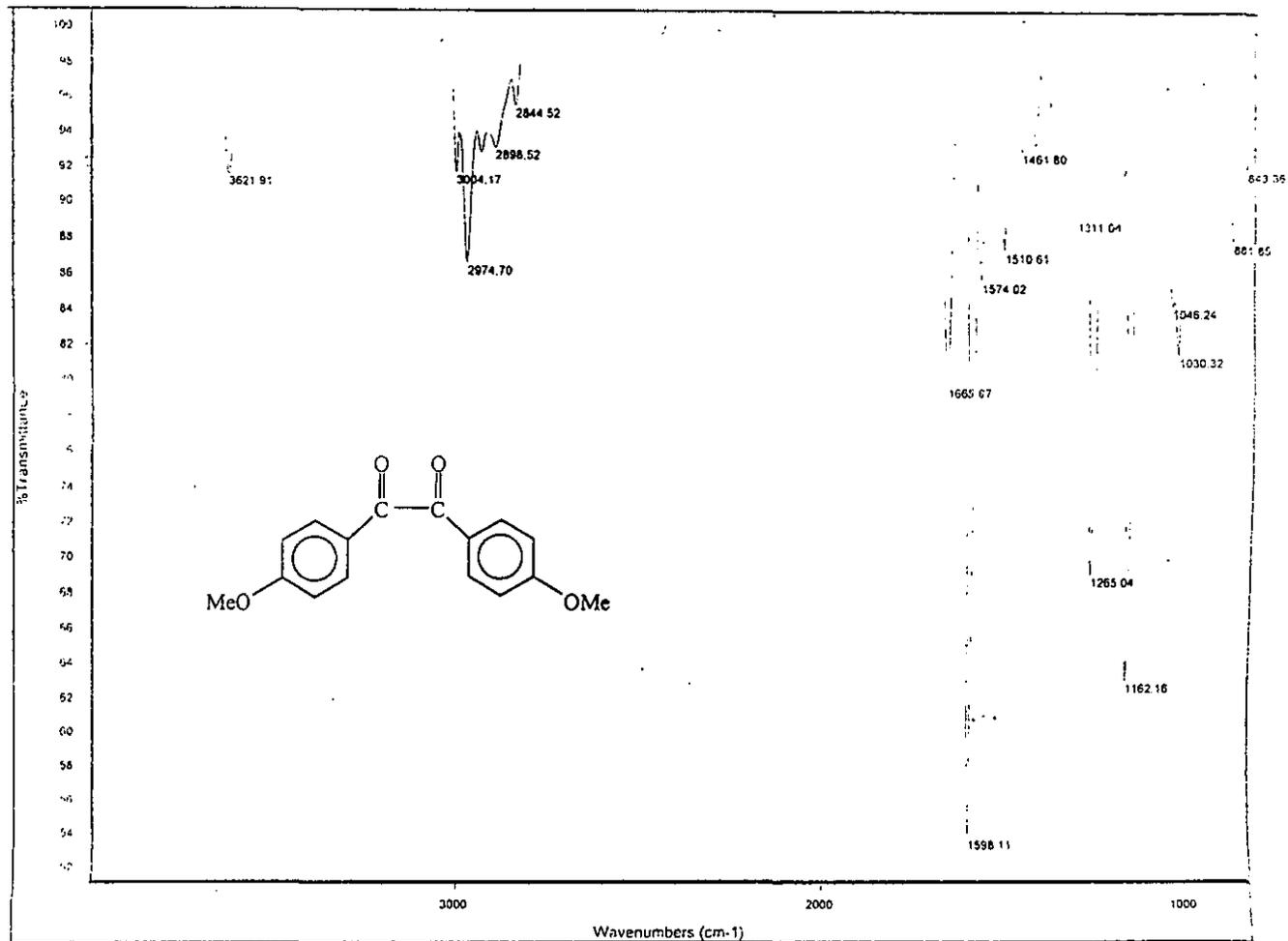
Espectro 24.- (RMN ¹H) 2,3-Epoxi-1,2,3,4-tetrafenil-4-hidroxi-1-butanona



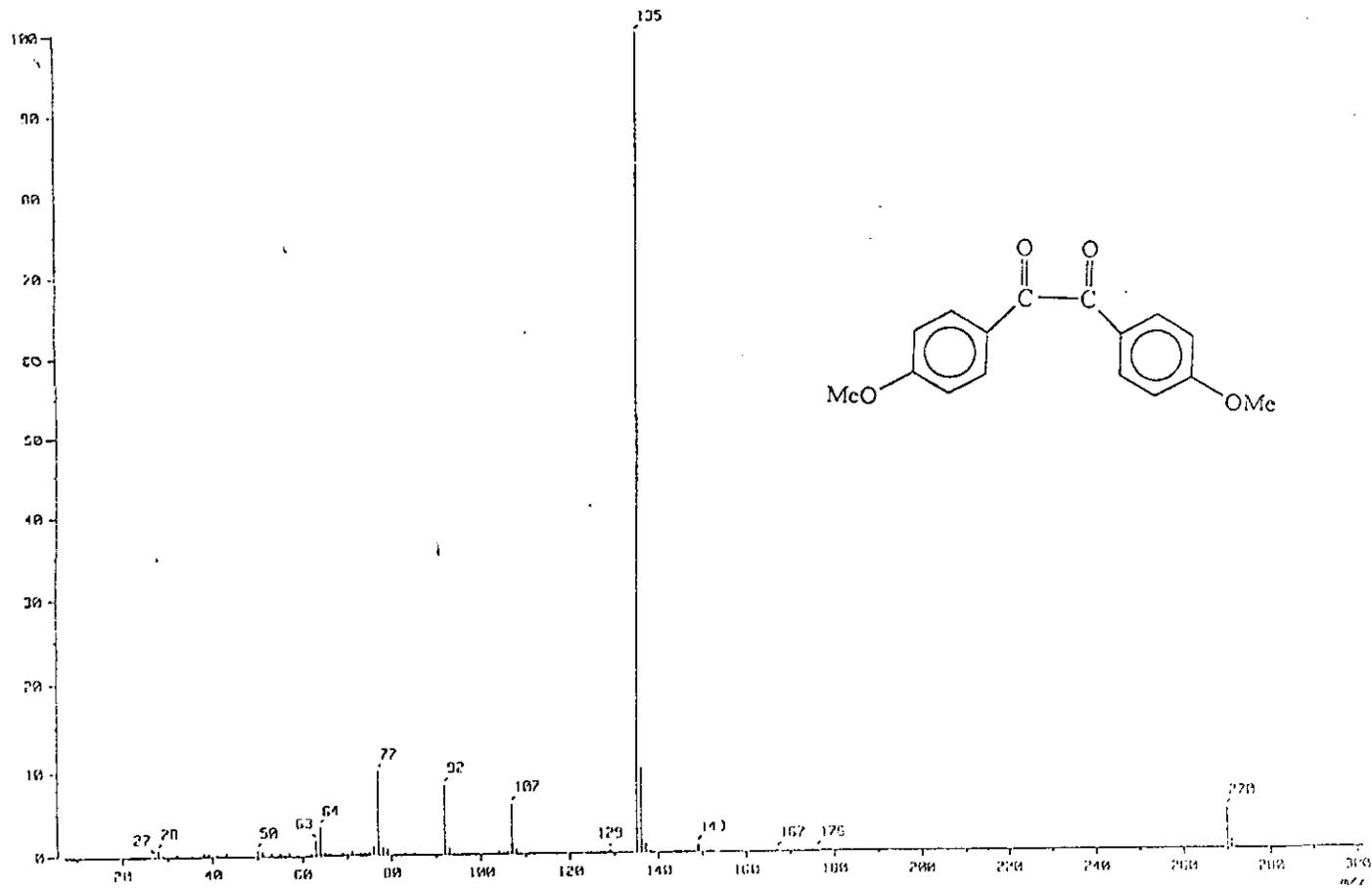
Espectro 24 a.- (RMN ^1H , intercambio con agua deuterada) 2,3-Epoxi-1,2,3,4-tetrafenil-4-hidroxi-1-butanona



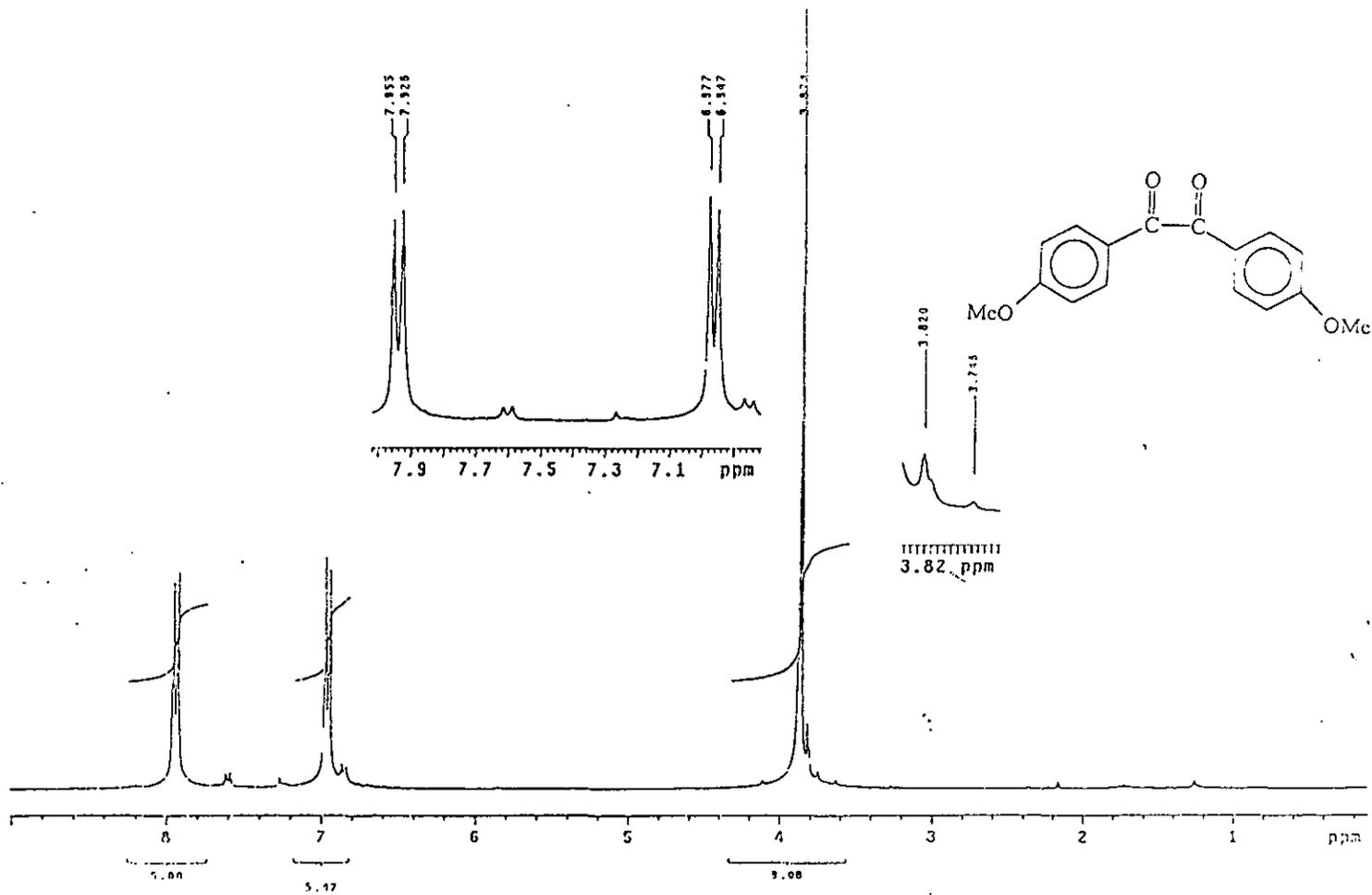
Espectro 25.- (RMN ^{13}C) 2,3-Epoxi-1,2,3,4-tetrafenil-4-hidroxi-1-butanona



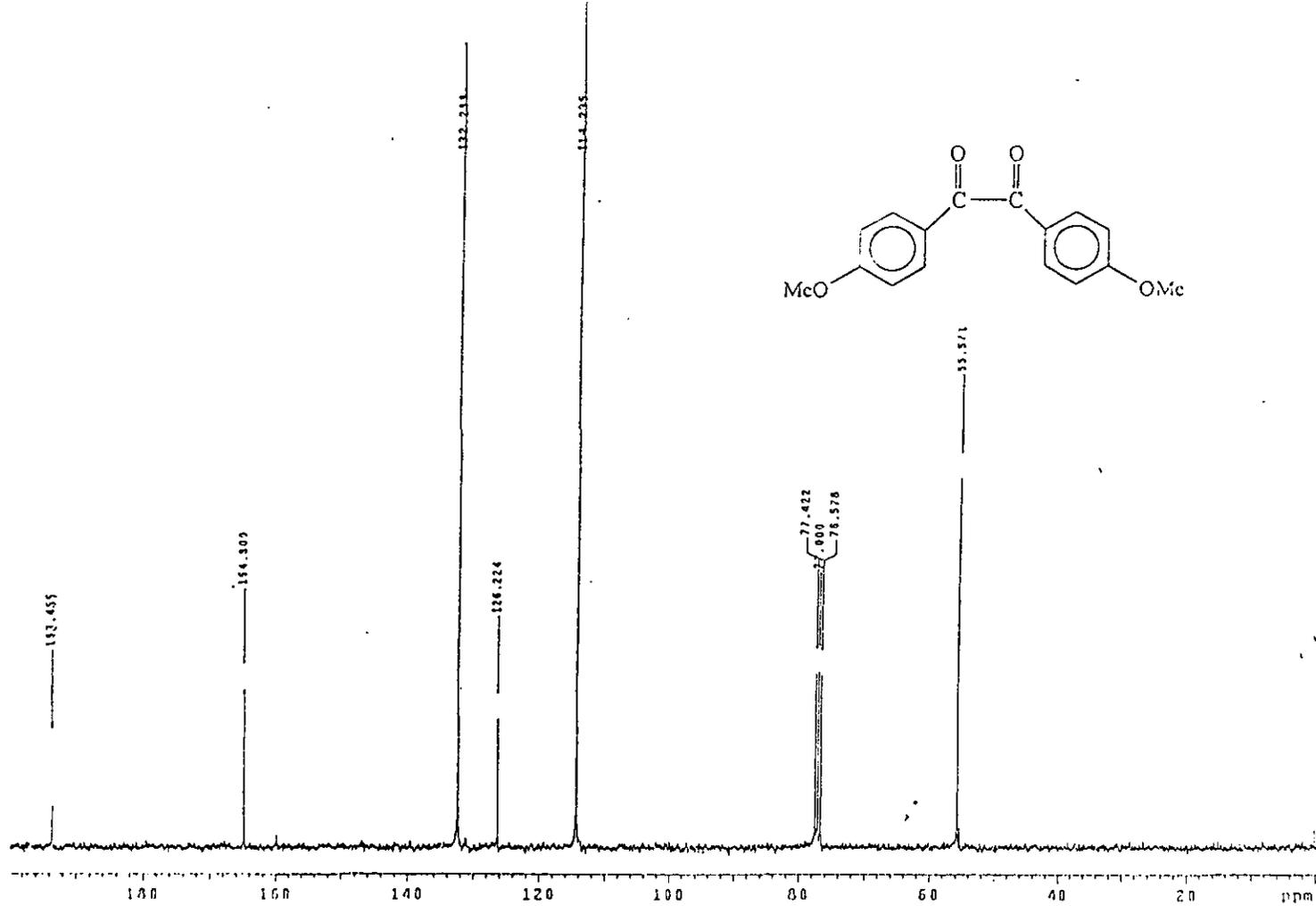
Espectro 26.- (IR) 4,4'-Dimetroxibencilo (anisilo)



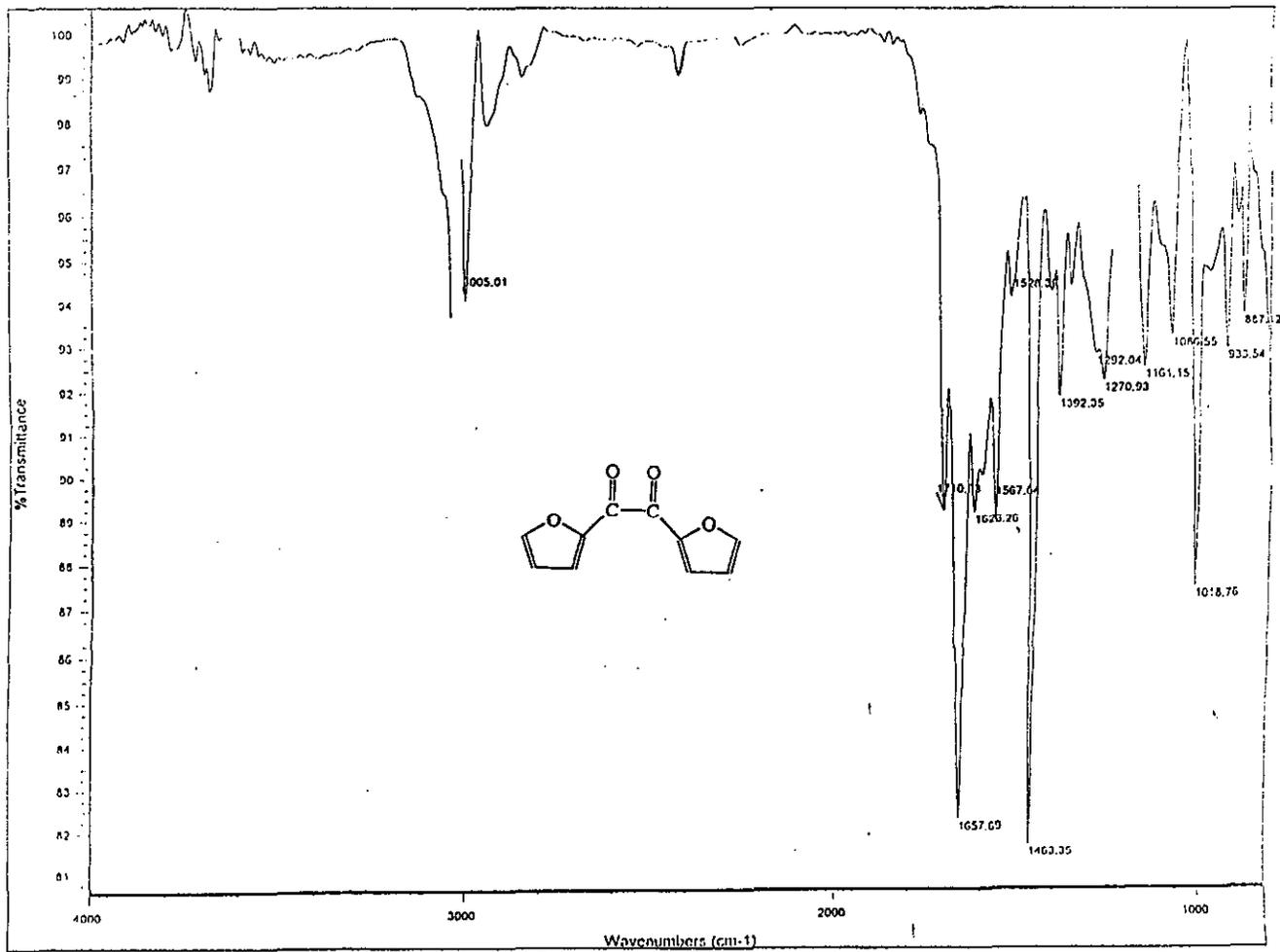
Espectro 27.- (EM) 4,4'-Dimetoxibencilo (anisilo)



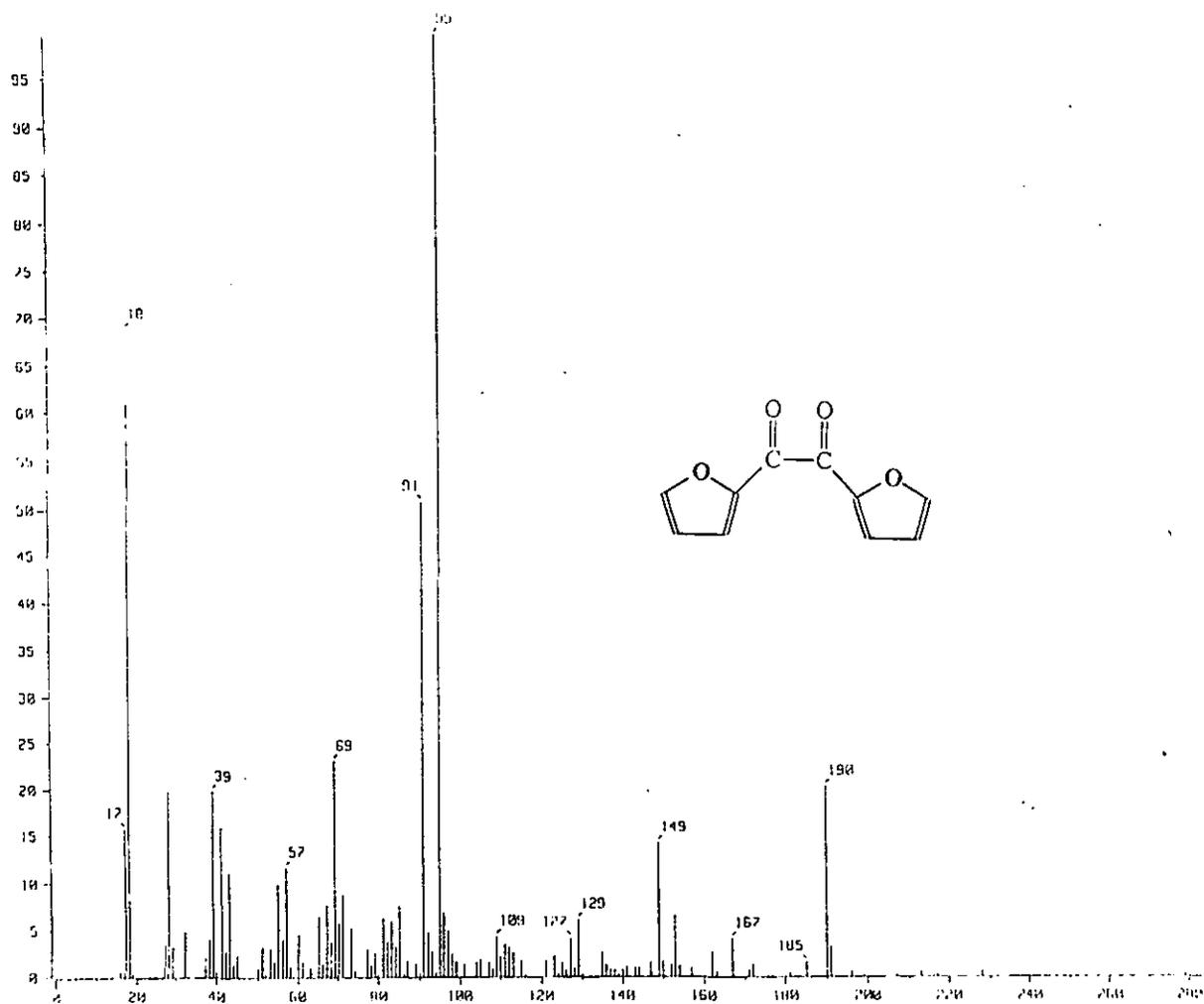
Espectro 28.- (RMN ^1H) 4,4'-Dimetroxiocencilo (anisifo)



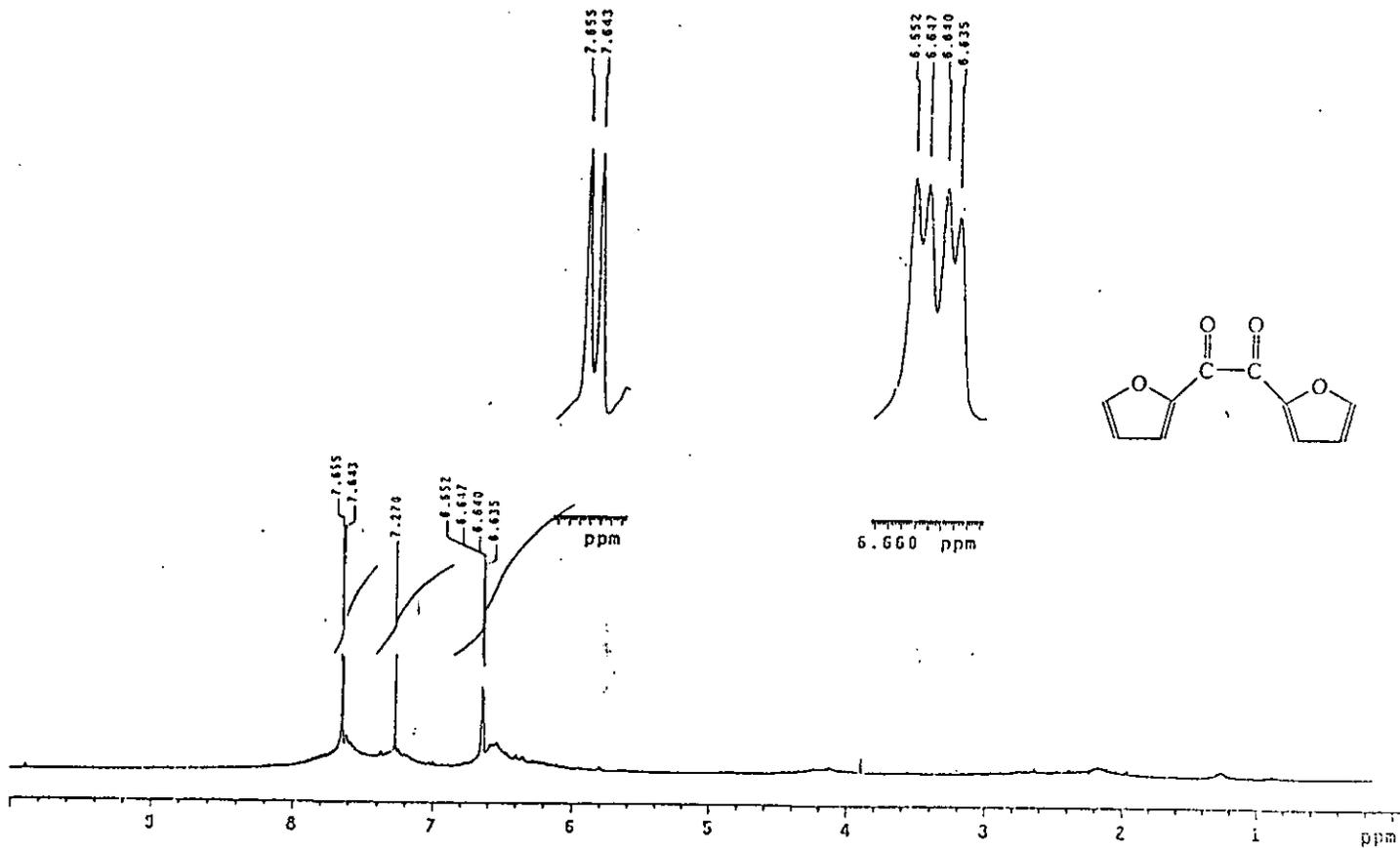
Espectro 29.- (RMN ^{13}C) 4,4'-Dimetroxibenceno (anisilo)



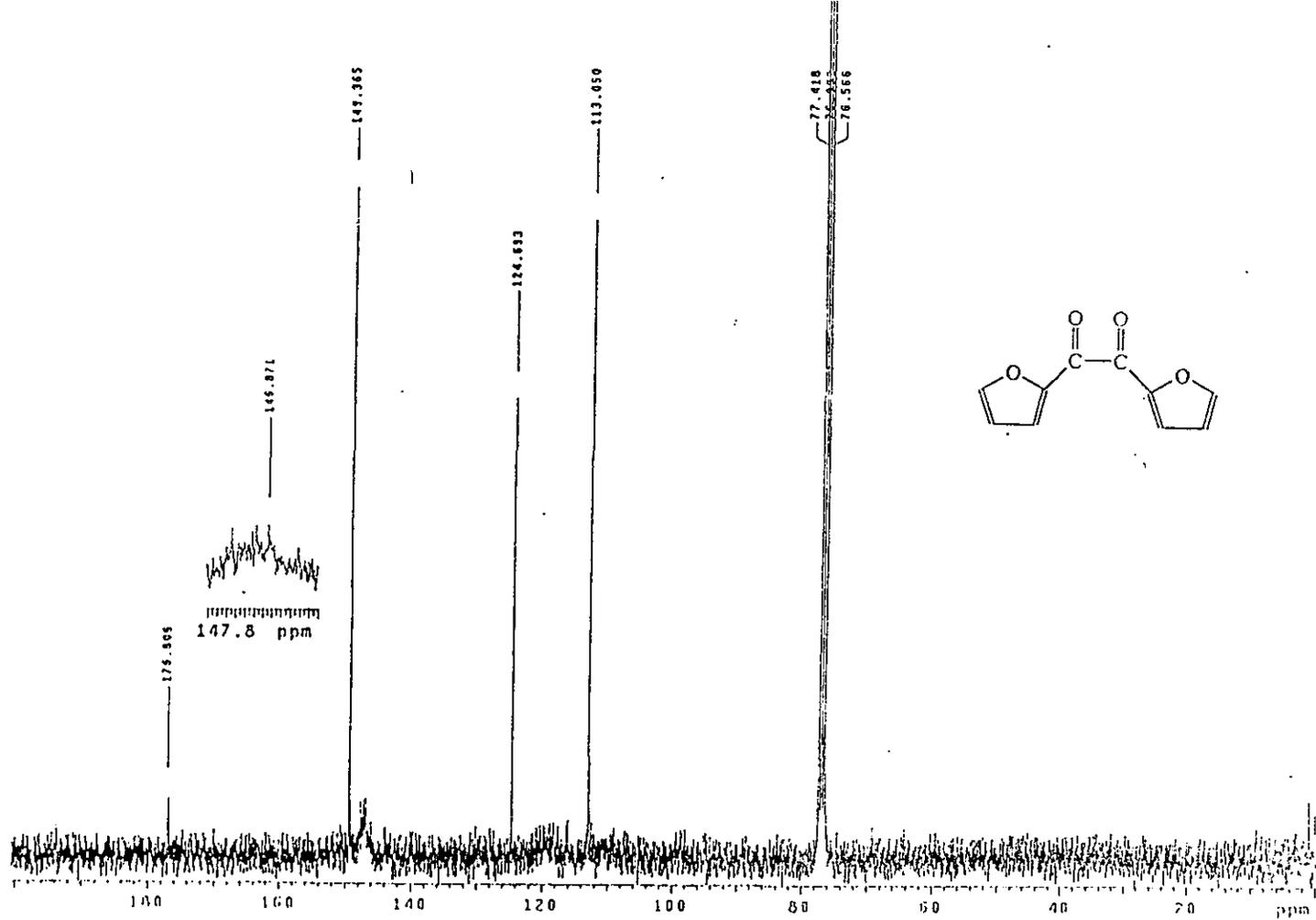
Espectro 30.- (IR) Di-(2-furanyl)-etanodiona (furilo)



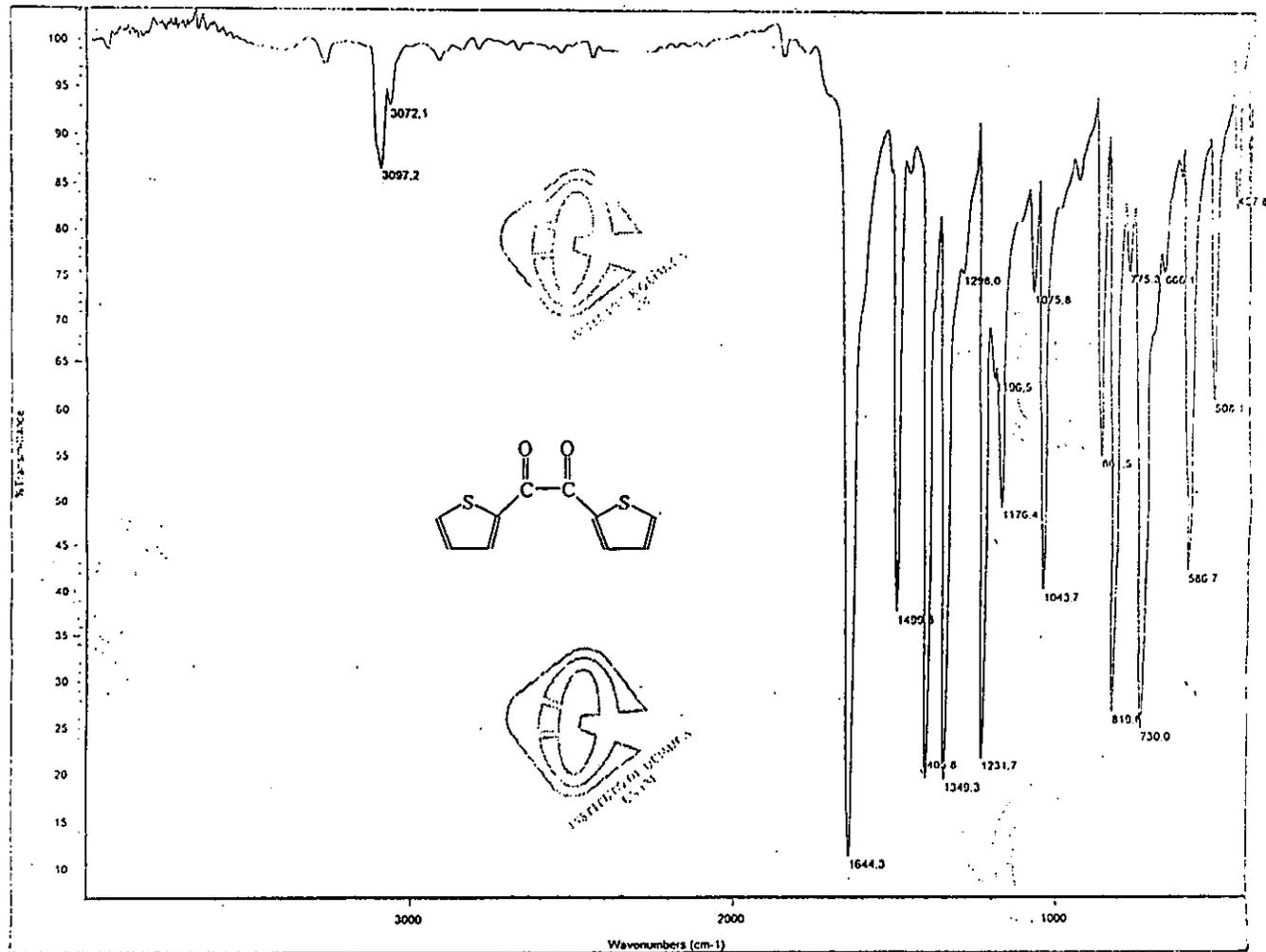
Espectro 31.- (EM) Di-(2-furanyl)-etanodiona (furolo)



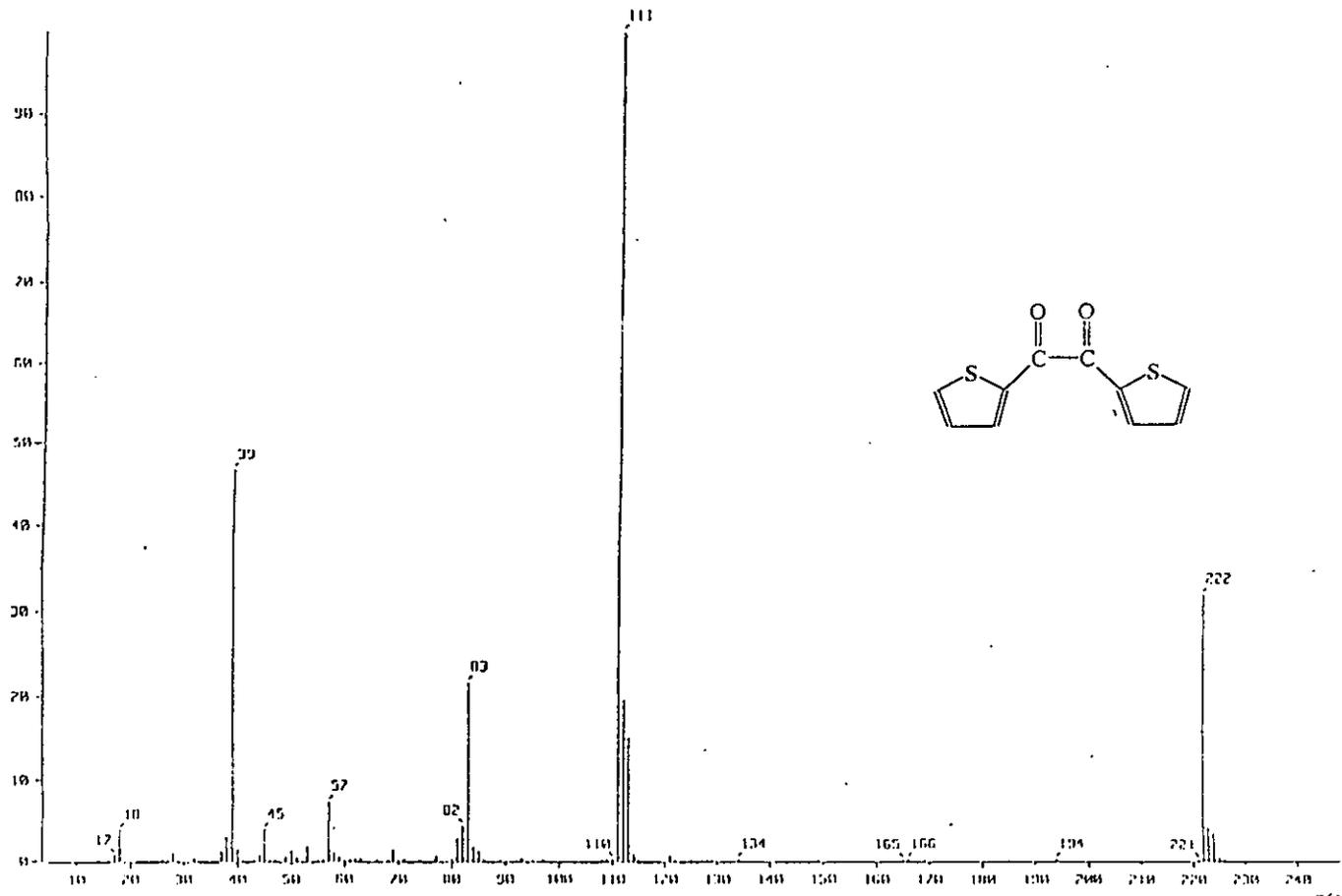
Espectro 32.- (RMN ^1H) Di-(2-furanil)-etanodiona (furolo)



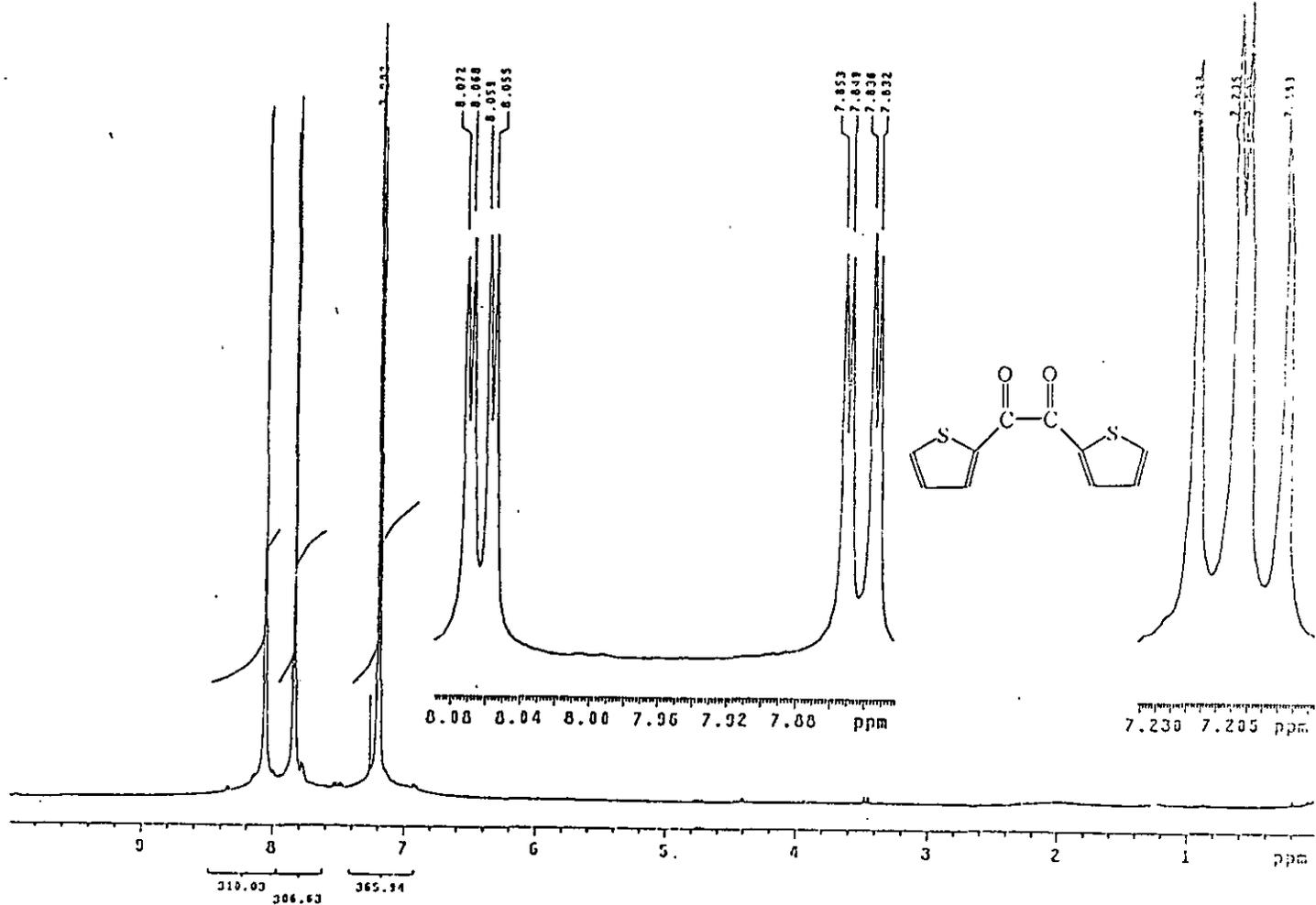
Espectro 33.- (RMN ^{13}C) Di-(2-furani)-etanodiona (furiolo)



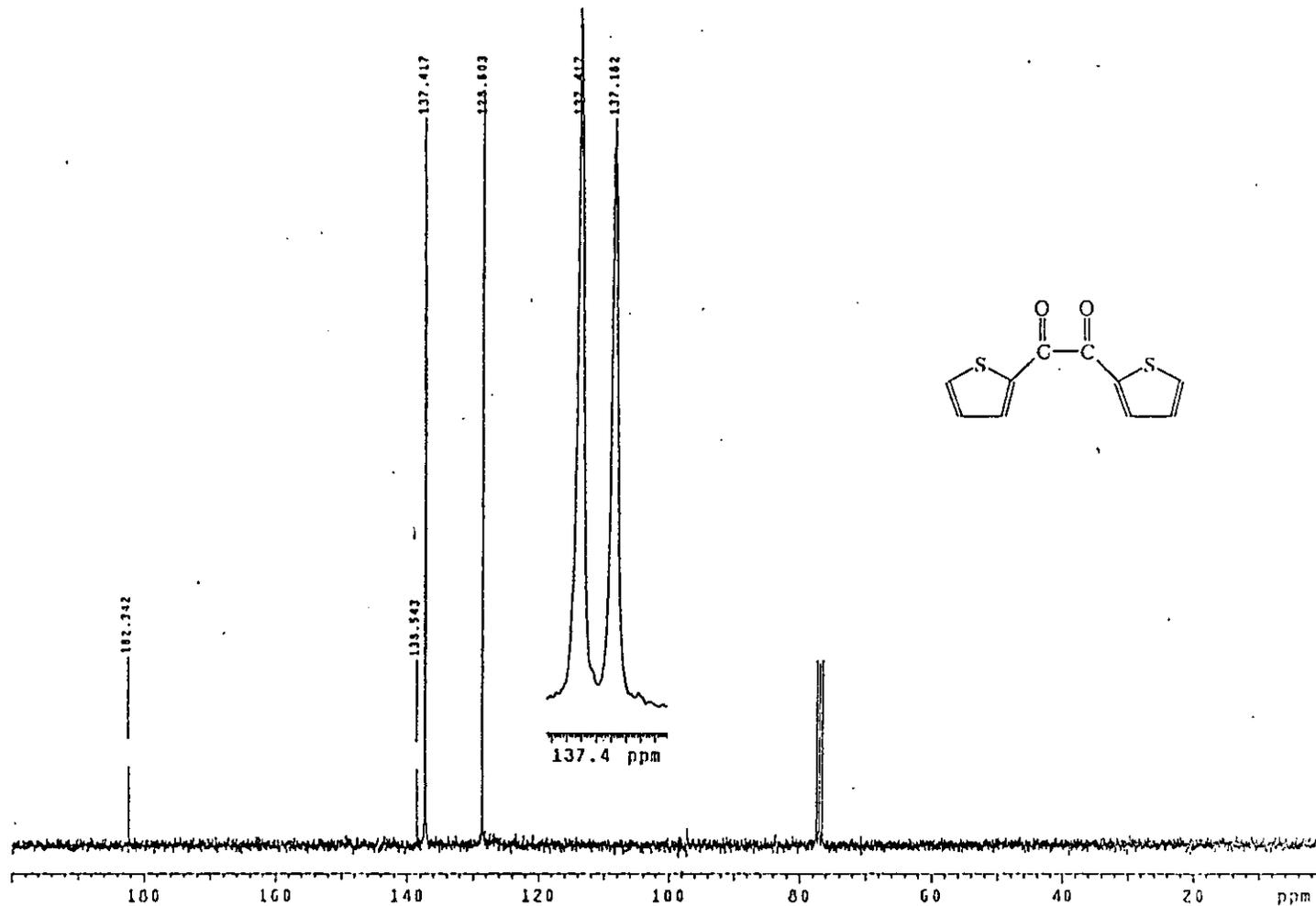
Espectro 34.- (IR) Di-(2-tiofenil)-etanodiona



Espectro 35.- (EM) Di-(2-tiofenil)-etanodiona



Espectro 36.- (RMN ¹H) Di-(2-tiofenil)-etanodiona



Espectro 37.- (RMN ^{13}C) Di-(2-tiofenil)-etanodiona