



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

CATÁLISIS HETEROGÉNEA:
"HALOGENACIÓN DE SISTEMAS AROMÁTICOS
CATALIZADA POR BENTONITA COMO ÁCIDO
DE LEWIS"

INFORME DE SERVICIO SOCIAL
T I T U L A C I Ó N
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
Q U Í M I C A
P R E S E N T A
MARIBEL SANTOS ORTIZ

ASESORES: DR. ENRIQUE ANGELES ANGUIANO
DR. ROBERTO MARTINEZ

TEJIS CON CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MEX.
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉJICO

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

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



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

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

Informe de Servicio Social Titulación: "Catálisis Heterogénea",
"Halogenación de sistemas aromáticos catalizada por bentonita
como ácido de Lewis".

que presenta la pasante: Maribel Santos Ortiz
con número de cuenta: 9009963-2 para obtener el TITULO de:
Química

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

ATENTAMENTE,
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 26 de Marzo de 2001

PRESIDENTE Dr. Enrique Angeles Anguiano
VOCAL Q. Ana Ma. Velazquez Sánchez
SECRETARIO Q. Victoria Hernández Palacios
PRIMER SUPLENTE Dra. Olivia Garcia Mellado
SEGUNDO SUPLENTE Q. Georgina Franco Martinez

Dedicatoria

Este trabajo esta dedicado a dos de las personas más maravillosas que Dios ha puesto en este mundo: mis padres, Alfonso Santos e Isabel Ortiz, porque gracias a su esfuerzo y dedicación diarias hemos alcanzado el objetivo que un día nos propusimos. Gracias por ser unos de los pilares que sostienen mi vida, por ayudarme a ser mejor cada día, porque más que mis padres han sido mis amigos y consejeros. Gracias por amarme sin pedir nada a cambio. Los amo.

Agradecimientos

A Dios.

"Porque por El existen todas las cosas y por su voluntad existen y fueron creadas". Tú eres lo más importante en mi vida y sin Tí, nada de esto hubiese sido posible. Gracias por estar siempre conmigo y por darle razón a mi vida, porque se que en cualquier momento puedo llamarte y Tú me responderás . Gracias.

A mis hermanos:

Lucia, Oliva, Alfonso, Guadalupe, Marcos y Martina. Por ser parte de mi vida, por compartir conmigo buenos y malos momentos, porque sé que siempre puedo contar con ustedes. Por ayudarme en la realización de éste trabajo. Gracias.

A mis amigos:

Bety, Dayanara y Edith. Por hacer que cada día en esta escuela tuviese sus ratos buenos, por ayudarme y también por corregirme. Gracias.

A los que sin haber compartido el mismo salón de clases han estado conmigo y son mis amigos: Adriana, Lolita, Vicky, Fabis y Felipe. Gracias por darle un me,or sentido a mi vida. Los quiero mucho.

"No son muchos, pero no los hay mejores".

A la UNAM:

Por permitirme ser parte de ella y por el impulso que le dio a mi carrera. Gracias.

Al Dr. Enrique Angeles:

Por permitirme colaborar en su equipo de trabajo, por sus consejos y por todas las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo.

A Nacho:

Por su amistad y su ayuda. Eres una gran persona. Gracias por el tiempo que ocupaste en enseñarme las cosas que no sabía, porque más de una vez tuviste que hacer más grande tu agenda de ocupaciones para incluirme a mí. En verdad, eso no se paga con nada. Gracias.

A las profesoras Vicky y Anita:

Por su ayuda y sus consejos, por el tiempo que me permitieron compartir con ellas no sólo el trabajo sino muchas otras cosas. Por enseñarme y aconsejarme a tiempo. Gracias.

A todos los miembros del jurado:

Por las observaciones realizadas para el mejoramiento de éste trabajo y por la tolerancia en tiempo para llegar al final del mismo.

Agradezco de manera especial a la Iglesia Tierra prometida por el apoyo económico brindado durante mi carrera y por ser un segundo hogar. Gracias.

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN	1
II. OBJETIVO	3
III. GENERALIDADES	4
III.1 HALOGENACIÓN	6
III.2 ÁCIDOS DE LEWIS	20
III.3 CATALIZADORES	22
IV. IMPORTANCIA	24
V. DESARROLLO EXPERIMENTAL	26
VI. RESULTADOS Y ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO	34
VII. DISCUSIÓN	51
VIII. CONCLUSIONES	58
IX. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59
X. ANEXOS	61

INTRODUCCIÓN

I- INTRODUCCIÓN.

El empleo de catalizadores en la industria química ha aumentado considerablemente en los últimos años, debido a la gran eficiencia de éstos para acelerar las reacciones o hacerlas más específicas. En forma general, se pueden definir dos tipos de catálisis, la homogénea y la heterogénea. La catálisis homogénea es aquélla en donde el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos, mientras que en la heterogénea el catalizador y los reactivos se encuentran en diferentes fases, siendo ésta preferida al momento de recuperar el catalizador.

Los tipos de catalizadores, así como las reacciones en las que participan son muy variados y van desde una adición o sustitución, hasta la apertura de anillos, o la obtención de polímeros que son de gran importancia en la industria química.

La adición de halógenos sobre compuestos aromáticos también involucra el uso de catalizadores al momento de llevar a cabo la reacción y aunque los compuestos orgánicos halogenados son raramente encontrados en la naturaleza, ellos tienen una gran variedad de aplicaciones tanto comerciales como en la síntesis de otros compuestos, de ahí la importancia de estudiar los métodos de halogenación.

Los métodos más usuales para llevar a cabo la halogenación de sistemas aromáticos son aquéllos en los que se utilizan ácidos de Lewis como catalizadores, siendo éstos eficientes, pero de un costo elevado, por lo que una de las principales preocupaciones de los químicos orgánicos, es la de llevar a cabo las mismas reacciones pero disminuyendo los costos.

En el presente trabajo, la reacción de halogenación se llevará a cabo en siete sistemas aromáticos, tres no sustituidos (naftaleno, antraceno, fenantreno) y cuatro sustituidos (α -naftol, β -naftilamina, N-naftilacetamida y acetato de α -naftilo).

OBJETIVO

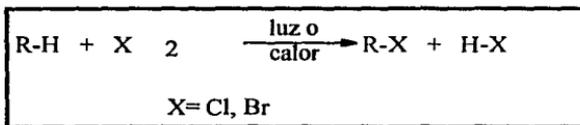
II- OBJETIVO.

El objetivo de éste trabajo es utilizar arcilla bentonítica como sustituto de los catalizadores tipo ácido de Lewis para halogenar sistemas aromáticos como naftaleno, antraceno, fenantreno α -naftol, β -naftilamina, N-naftilacetamida y acetato de α - naftilo. Se pretende que la reacción sea más rápida, así como facilitar la purificación de los productos y disminuir el costo de la reacción.

GENERALIDADES

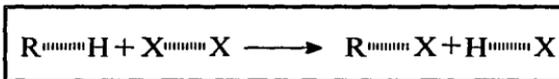
III.-GENERALIDADES

Las reacciones de halogenación en su sentido más amplio se definen como aquéllas en donde un hidrógeno de una molécula se sustituye por un halógeno mediante una reacción química, utilizando luz, calor, o algún catalizador (Ecuación 1).



Ecuación 1. Reacción general de halogenación.

Estas reacciones involucran por el lado de los reactivos la ruptura de un enlace halógeno-halógeno y uno carbono-hidrógeno; mientras que en el lado de los productos se forman un enlace carbono-halógeno y uno hidrógeno-halógeno (Mecanismo 1).



Mecanismo 1. Ruptura y formación de enlaces en la halogenación.

Para favorecer la reacción, es necesario el uso de los catalizadores tipo ácidos de Lewis, ya que ellos se encargan de facilitar la ruptura del enlace halógeno-halógeno y de esta manera crear el electrófilo, el cual reaccionará con el nucleófilo. Además dichos ácidos permiten la halogenación de anillos con sustituyentes altamente desactivantes.

La halogenación se da tanto en los compuestos saturados como en los insaturados, pero sus condiciones de reacción son diferentes debido a que, los compuestos aromáticos, por ejemplo, son excepcionalmente estables y, como consecuencia, relativamente resistentes a los cambios químicos. Por eso, cuando estos compuestos participan en una reacción química ellos tienden a retener su carácter aromático. Los compuestos aromáticos participan más en reacciones de sustitución que de adición, encontrándose las reacciones de halogenación aromática como ejemplo de la sustitución electrofílica aromática (SEA).

Dentro de la familia de los halógenos, el flúor reacciona exotérmicamente y se requieren condiciones muy controladas y cuidadosas para llevar a cabo reacciones de sustitución, mientras que el yodo sólo puede efectuar sustituciones en aromáticos activados. Por esto los halógenos preferidos para llevar a cabo sustituciones en anillos aromáticos son el cloro y el bromo.

III.1 HALOGENACIÓN.

La mayoría de las reacciones de halogenación en sistemas aromáticos se encuentran dentro de los siguientes métodos¹:

- 1) Reacciones de núcleos aromáticos ricos en electrones (activados) con un halógeno molecular.
- 2) Las reacciones de núcleos poco activados con un halógeno molecular en presencia de un catalizador, que por lo general es un ácido de Lewis.
- 3) Reacciones de núcleos aromáticos con un ion halonio, y
- 4) La halogenación de compuestos aromáticos por un ion haluro de metal.

Una de las primeras bromaciones de aromáticos fueron realizados por Orndorff y Moyer en 1897². Ellos llevaron a cabo la bromación del naftaleno, obteniendo el derivado tetrabromado, pero con un rendimiento de apenas el 3%. Esta misma reacción se llevó a cabo cincuenta años después³, variando un poco las condiciones de reacción, con lo cual se logró aumentar el rendimiento hasta un 30%.

¹ T. Sugiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1982, 55, 1504.

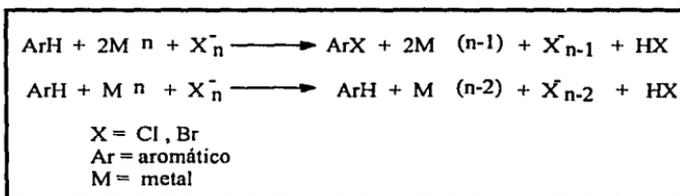
² Orndorff and Moyer, *J. Chem. Am.*, 1897, 19, 262.

³ J. Sampey, J. Cox. A. King, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, 71, 3697.

Cuando se involucran iones haluros en reacciones de halogenación, se pueden llevar a cabo la halogenación de hidrocarburos aromáticos y se han obtenido evidencias de que dichas reacciones se realizan por medio de un mecanismo polar, en donde el ion haluro actúa como nucleófilo⁴.

Dentro de los haluros más comúnmente utilizados están los de cobre (II), hierro (III), titanio, (IV), estaño (IV), antimonio (V) vanadio (V), y el fósforo (V)¹.

La característica principal de la reacción de halogenación con éstos haluros de metal, es que los iones metálicos se reducen a su menor estado de oxidación durante la reacción de acuerdo con alguna de las siguientes ecuaciones (ecuación 2).



Ecuación 2. Halogenación de haluros con iones metálicos

El mecanismo propuesto, plantea la participación de un catión aromático formado por la transferencia de un electrón desde el hidrocarburo aromático hacia el haluro de metal (II), obteniéndose buena selectividad y fácil purificación de los productos.

⁴ J. Ware, E. Borchert, *J. Org. Chem.*, 1961, **26**, 2263.

Los haluros de cobre (II) se han utilizado para halogenar compuestos aromáticos bajo condiciones heterogéneas utilizando disolventes no polares, obteniéndose buenos rendimientos sólo con aquellos componentes de bajo potencial de ionización (P. I.)⁵. Se ha observado, por ejemplo, que cuando se utiliza cloruro de cobre (II), el antraceno (P. I. = 1.26) se halogena selectivamente, sin embargo, cuando se utilizan reactivos como el naftaleno (P.I. = 1.72) y fenantreno (P.I. = 1.67), no existe ninguna reacción⁶.

Sin embargo, bajo las mismas condiciones, pero utilizando alúmina soportada se han halogenado hidrocarburos aromáticos de alto potencial de ionización obteniéndose buenos rendimientos de los correspondientes productos mono y dihalogenados⁷. (Figura 2)

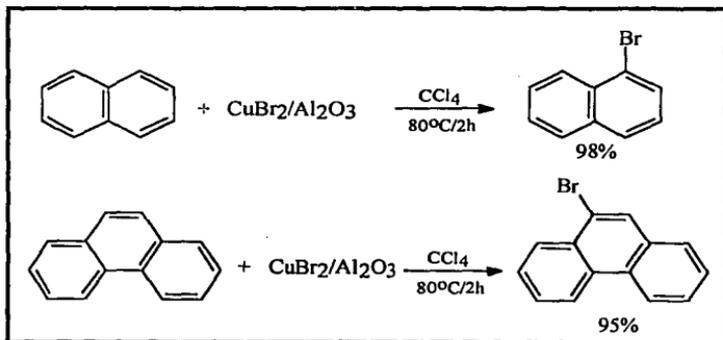


Figura. 2. Halogenación de compuestos de alto potencial de ionización utilizando alúmina activada.

⁵ M. Kodomari, H. Satoh, S. Yoshitomi, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 2093.

⁶ Y. Tanimoto, K. Kushioka, T. Kitagawa, K. Murayama, *Bull. Chem. Soc. of Japan*, 1979, **52**, 3586.

⁷ M. Hasebe, C. Lazare, P. de Mayo, A.C. Weedon, *Tetrahedron letters*, 1981, **22**, 5149.

Esto se debe principalmente a que en la alúmina activada existen dos diferentes tipos de sitios activos, uno con propiedades de aceptor de electrones y otro de donador de electrones, lo que facilita la generación del catión aromático, el cual ha sido detectado en alúmina, por medio de Resonancia de Spin Electrónico (ESR).

Así también, se ha observado que cuando se utilizan cantidades catalíticas de cloruro de cobre para llevar a cabo este tipo de reacciones, el curso de la misma cambia drásticamente dando excelentes rendimientos de los anillos halogenados, por lo que se ha propuesto a éste como un receptor de radicales catiónicos aromáticos altamente eficiente⁸.

Investigaciones del efecto de otros cloruros metálicos sobre el antraceno, han demostrado que cuando se utiliza pentacloruro de antimonio como catalizador, a 5°C causa una reacción extensiva⁹. El cloruro de aluminio, por su parte, aunque cataliza la reacción, puede sufrir una reacción vigorosa con antraceno en presencia de nitrobenzono¹⁰, mientras que con cloruro férrico¹¹ la reacción es extremadamente vigorosa y sólo trabajando a 5°C fue posible obtener trazas de productos clorados. El pentacloruro de fósforo reaccionó muy lentamente a temperatura ambiente pero se obtuvieron buenos rendimientos de los productos clorados, mientras que con cloruro de estaño a elevadas temperaturas se obtuvo un producto de alquitrán intratable.

⁸ A. Ledwith, P. Russell, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1975, 14, 1503.

⁹ J. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. IX, 1929, 489.

¹⁰ A. Zinke, F. Funke, N. Lorber, *Ber*, 1927, 60, 577

¹¹ P. Kovacic, N. Brace, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, 76, 5491

Con cloruro de mercurio no hubo reacción a 100° y 150°C, y sólo a 210°C se formó alquitrán⁴.

Con respecto a los haluros de talio (III) como catalizadores, se han establecido que la alquilación, acilación¹², cloración¹³ y bromación¹⁴ de compuestos aromáticos proceden normalmente, pero con bajos rendimientos, debido principalmente a la inestabilidad térmica de estos compuestos.

Por el contrario, el acetato de talio (III) es fácilmente accesible, estable; sólido cristalino, el cual puede ser almacenado indefinidamente sin descomposición, características que hacen de este reactivo uno de los preferidos respecto a los haluros de talio (III), al momento de llevar a cabo reacciones de halogenación (Figura 3).

¹² L. Y. Kashtanov, *J. Gen. Chem.*, USSR, 1932, 2, 255

¹³ V. Thomas, *C. R. Acad. Sci.*, 1907, 144, 32.

¹⁴ L. Bruner, *Bull. Acad. Sci. Cracow*, 1901, 22.

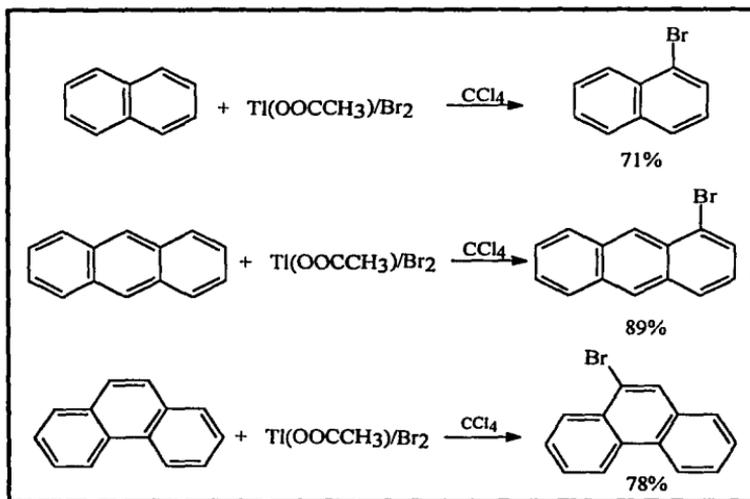


Figura 3. Halogenación de hidrocarburos aromáticos utilizando acetato de talio.

Por eso, éste ha sido utilizado como un reactivo efectivo y altamente selectivo para la bromación electrofílica aromática utilizando bromo molecular y tetracloruro de carbono como disolvente¹⁵.

Por otra parte, algunos ácidos de Lewis en presencia de pequeñas cantidades de dióxido de nitrógeno bajo condiciones aerobias, han permitido halogenar compuestos aromáticos, mostrando ventajas con respecto a los métodos convencionales en cuanto a selectividad intermolecular, rendimiento de los productos y condiciones de reacción¹ (Figura. 4).

¹⁵ A. Mc Killop, D. Bromley, *J. Org. Chem.*, 1972, 37, 88.

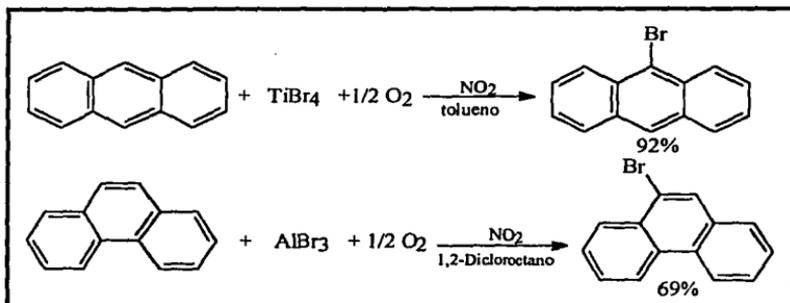


Figura 4. Halogenación en presencia de ácidos de Lewis y bióxido de nitrógeno.

También la alúmina activada y la luz ultravioleta se han utilizado para halogenar compuestos aromáticos de alto potencial de oxidación⁷, aunque los rendimientos no han sido buenos para todos los casos (Figura 5).

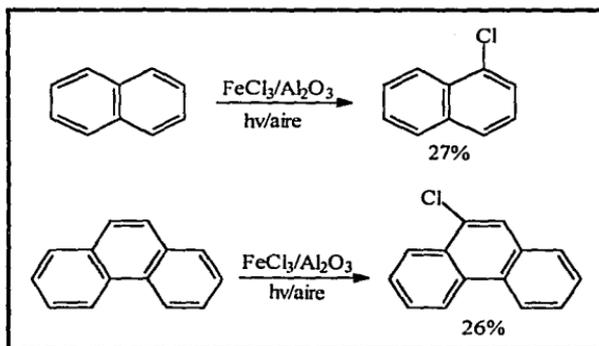


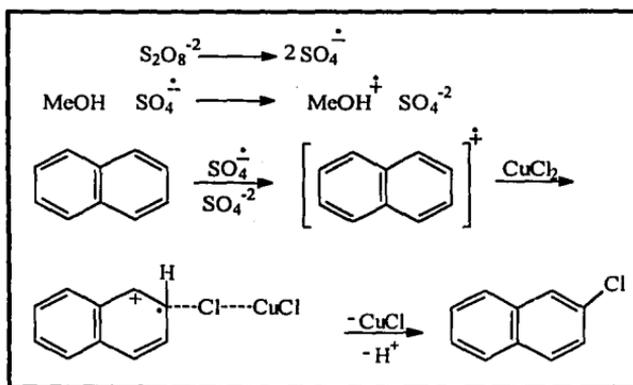
Figura 5. Halogenación de moléculas aromáticas con $h\nu$ y alúmina.

¹ T. Sugiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1982, 55, 1504.

⁷ M. Hasebe, C. Lazare, P. de Mayo, A.C. Weedon, *Tetrahedron letters*, 1981, 22, 5149.

La cloración de moléculas aromáticas se ha podido llevar a cabo mediante la formación del correspondiente catión, producido por la oxidación del peroxodisulfato, notando que cuando se utiliza como disolvente una mezcla de acetonitrilo-agua, el ion peroxodisulfato es un reactivo conveniente para la generación de cationes a partir de moléculas aromáticas⁸.

En cuanto al cloruro de cobre (II), éste se considera como un atrapador altamente eficiente de los radicales catiónicos y, se ha utilizado en presencia de un exceso de ion cloruro e ion peroxodisulfato ($S_2O_8^{2-}$) llevándose a cabo exitosamente la cloración nuclear de los compuestos aromáticos (Mecanismo de reacción 2).



Mecanismo de reacción 2. Halogenación de compuestos aromáticos
Utilizando cloruro de cobre (II).

⁸ A. Ledwith, P. Russell, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1975, 14, 1503.

Para moléculas aromáticas que tienen sustituyentes metilo, el radical catiónico inicialmente formado, en ausencia de cloruro de cobre (II), participa en una competencia entre la halogenación nuclear y la halogenación en el lado de la cadena¹⁶.

El naftaleno y antraceno han sido bromados con buenos rendimientos utilizando bromo molecular y dioxano como disolvente¹⁷, (Figura 7), pero se ha observado que cuando las condiciones no son completamente anhidras, además de la bromación del aromático, también el dioxano es bromado.

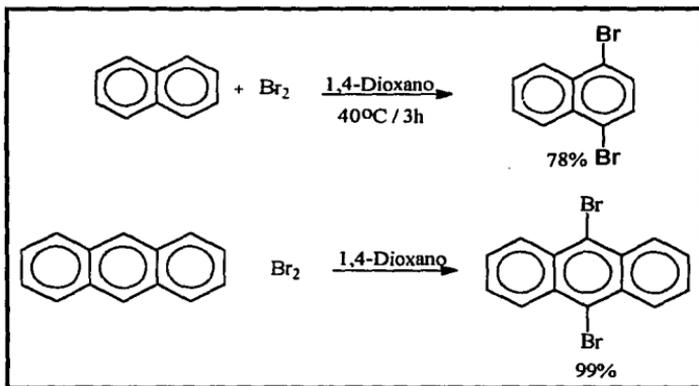


Figura 7. Reacción de halogenación aromática cuando se utiliza Bromo molecular y dioxano como disolvente.

¹⁶ A Ledwith, P. Russell, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1974, 23, 959.

¹⁷ Ch. Price, C. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, 61, 3360.

Sin embargo, cuando se hace reaccionar dibromuro de dioxano con naftaleno, se obtiene un mejor rendimiento del producto bromado¹⁸.

Varias sustituciones anódicas de compuestos aromáticos se han llevado a cabo por medio de un mecanismo común, en donde el catión aromático generado electroquímicamente reacciona con un nucleófilo¹⁹.

Un ejemplo es la bromación de naftaleno y antraceno en presencia de acetonitrilo seco y bromuro de tetraetilamonio. Esta reacción se ha llevado a cabo, mostrando que la bromación anódica puede ocurrir por medio de una reacción de transferencia de carga de estos compuestos aromáticos²⁰. Además, la formación de 9-bromoantraceno y 9,10-dibromoantraceno sugieren que para la bromación anódica, los productos formados se originan a partir de un proceso electródico, el cual involucra al compuesto aromático; y no por la reacción de bromo generado electroquímicamente con la molécula orgánica.

Por otra parte, se han utilizado una gran variedad de compuestos de cromo (IV) como reactivos altamente eficientes para la oxidación de alcoholes a compuestos carbonilos.

¹⁸ R. W. Bayer, E. J. O'Reilly, Jr., *J. Org. Chem.*, 1958, 23, 311.

¹⁹ S. Nilsson, *Discuss. Faraday Soc.*, 1968, 45, 242.

²⁰ J. Millington, *J. Chem. Soc. B*, 1969, 8, 982.

Recientemente²¹, el bromocromato de piridina (PBC) ha sido introducido como un nuevo reactivo para llevar a cabo este tipo de reacciones y se ha observado que aparte de ser un excelente reactivo oxidante, es eficiente en la bromación de compuestos aromáticos, obteniéndose buenos rendimientos cuando se utiliza ácido acético o cloroformo como disolventes. (Figura 8)

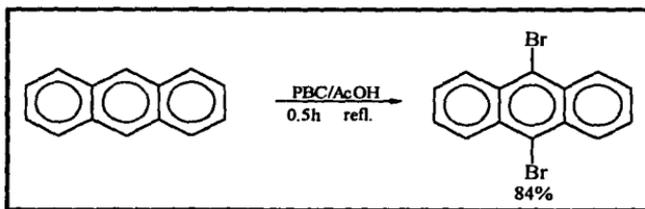


Figura 8. Halogenación del antraceno utilizando PBC.

Aunque la bromación de moléculas aromáticas con bromo molecular se ha llevado a cabo usualmente en presencia de un catalizador de iodo o limaduras de hierro²², se han obtenido buenos rendimientos cuando se utilizan polihaluros cuaternarios de amonio tales como el tribromuro de benciltrimetilamonio (BTMABr₃) para la bromación o dicloroiodato de benciltrimetilamonio (BTMAICl₂) para la iodación²³.

²¹ N. Narayanan, T. Balasubramanian, *Indian J. Chem.*, 1986, **25B**, 228.

²² N. Narayanan, T. Balasubramanian, *Indian J. Chem.*, 1986, **25B**, 228.

²³ W. A. Wisansky, S. Ansbacher, *Org. synth.*, 1965, **3**, 304.

Dentro del mecanismo de reacción propuesto, se presume la existencia de complejos formados a partir de los polihaluros y $ZnCl_2$ como especies activas, describiendo el mecanismo de reacción de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



Ecuacion 3. Reacción de halogenación utilizando polihaluros y Cloruro de zinc.

Refiriéndonos a este tipo de reacciones, se encontró que el $ZnCl_2$ es el catalizador tipo ácido de Lewis más eficiente comparado con el $AlCl_3$, $FeCl_3$ y $ZnBr_2$ (figura 9).

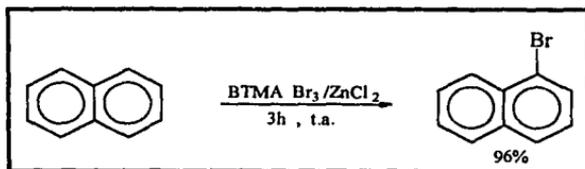


Figura 9. Bromación de naftaleno en presencia de BTMABr_3 y cloruro de zinc.

Uno de los reactivos más recientemente utilizados para la bromación de compuestos aromáticos es el bromuro de bromodimetilsulfonio generado *in situ* a partir de dimetilsulfóxido y ácido bromhídrico acuoso²⁴.

²⁴ G. Majetich, R. Hicks, S. Reister, *J. Org. Chem.*, 1997, 62, 4321.

Los resultados indican que éste es un reactivo más suave para la bromación electrofílica aromática que las soluciones de bromo.

Su gran selectividad hace de éste el reactivo adecuado para la bromación selectiva de arenos ricos en electrones. Además, la generación *in situ* del bromuro de bromodimetilsulfonio usando ácido bromhídrico y dimetilsulfóxido elimina la necesidad de tener que tratar con el bromo, el cual es tóxico y corrosivo (figura 10).

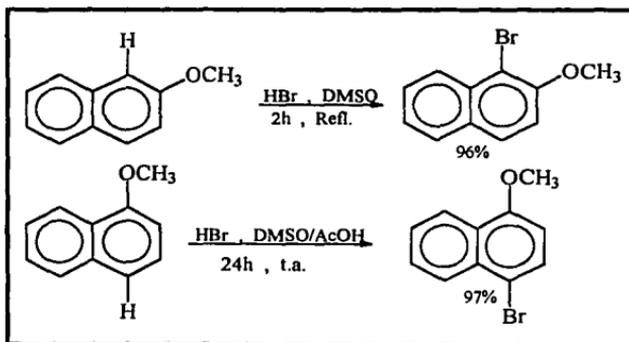


Figura 10. Bromación de arenos en presencia de ácido bromhídrico Y dimetilsulfóxido.

El complejo cloruro de cobre (II)-DMSO se ha propuesto también como reactivo para la halogenación de compuestos aromáticos obteniéndose los productos monoclorados, siendo éste el único complejo que logró la halogenación de los aromáticos contrario a lo que sucede cuando se utiliza cloruro de cobre (II) con agua, acetona, DMF, DMSO_2 o CHCl_3 ²⁵. Sin embargo, aun con éste complejo los rendimientos fueron bajos (Figura 12).

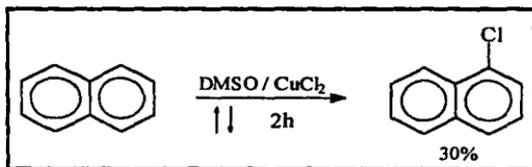


Figura 12. Halogenación de naftaleno utilizando
El complejo CuCl_2 -DMSO

²⁵ A. Sahasrabhuddle, B. Ghiya, *Indian Journal of Chemistry*, 1990, 29B, 61.

III.2- ÁCIDOS DE LEWIS.

En su teoría ácido-base, Lewis propone que los ácidos son aquellas sustancias capaces de aceptar pares de electrones, mientras que las bases son aquellas que pueden donar pares de electrones en una reacción química²⁶.

La teoría de Lewis, en comparación con la de Brønsted, propone que un ácido no es únicamente aquella sustancia capaz de donar protones, sino que muchas otras sustancias pueden ser consideradas como tales cuando donan sus electrones. El cloruro de aluminio y el trifluoruro de boro por ejemplo, reaccionan con amonio de la misma manera que lo hace un protón, por lo cual se les considera igualmente como ácidos (Figura 13).

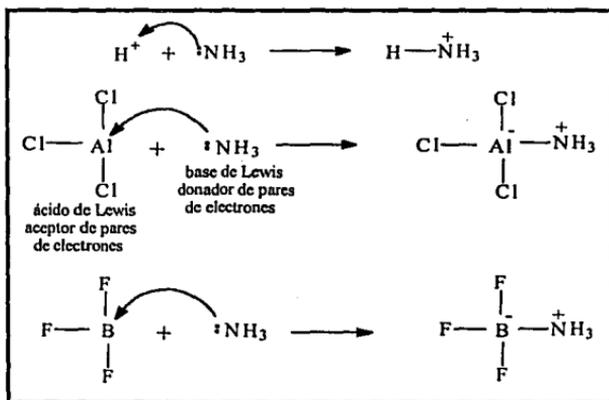


Figura 13. Ácidos y bases según la teoría de Lewis.

²⁶ R. T. Morrison and R. N. Boyd, *Organic Chemistry*, 4^a. Allin and Bacon, USA, 1983

Así mismo, existen ácidos y bases duros y blandos. Los ácidos blandos se caracterizan porque sus átomos aceptores son grandes, tienen poca carga positiva y sus pares de electrones no están distribuidos en su capa de valencia. Son altamente polares y poco electronegativos. Mientras que los duros son átomos pequeños que tienen una gran carga positiva y no contienen pares separados en su capa de valencia. Son poco polares y altamente electronegativos.

ÁCIDOS	
DUROS	BLANDOS
H_2O , OH , F , AcO , SO_4 , Cl	I , CN C_6H_6 , H

Tabla 1. Ejemplos de ácidos duros y blandos.

Con respecto a las bases blandas, éstos átomos donadores son de poca electronegatividad, altamente polares y fácilmente oxidados. Sus electrones de valencia están dispersos. Las bases duras son de alta electronegatividad, poco polares y difícilmente oxidados. Sus electrones de valencia están juntos.

BASES	
DURAS	BLANDAS
H^+ , Li^+ , Na^+ K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} AlCl_3 , Fe^{3+}	Cu^+ , Ag^+ , Pd^{++} Hg^{++} , Br_2

Tabla 2. Ejemplos de bases blandas y duras.

III.3-CATALIZADORES.

La mayoría de los catalizadores heterogéneos comerciales están constituidos por componentes catalíticos activados soportados o mezclados con óxidos refractarios y carbono, aunque a veces algunos contienen metales. Las moléculas de los catalizadores varían en tamaño y estructura química, ya que para diferentes reacciones deberán emplearse diferentes catalizadores. A este respecto, el catalizador óptimo será específico para cada reacción y condiciones de operación.

Con pocas excepciones, todos ellos tienen estructuras porosas a través de las cuales las moléculas de reactivos y productos deben pasar en orden hasta alcanzar la mayoría de los sitios activos. La optimización en la preparación de catalizadores involucra la maximización de los sitios activos accesibles en una gran superficie del área superficial, pero con estructuras porosas suficientemente grandes para minimizar las resistencias difusionales²⁷.

La bentonita está compuesta principalmente por montmorillonita $[Al_1Si_4(OH)_2]$, la estructura de este hidroxialuminosilicato presenta efectos de superficie que le confiere a la bentonita importantes características en la preparación de nuevos reactivos.

²⁷ J. M. Thomas, "Solid Acid Catalyst", Scientific American, Abril 1992, 112.

En el área de síntesis orgánica se ha encontrado una nueva aplicación por tener características de reactivo en fase heterogénea, en donde los parámetros de reacción son suaves, dando productos bastante estables y de fácil recuperación.

La presencia de estructuras laminares donde la cohesión es asegurada por la presencia de cationes interlaminares, los cuales producen materiales microporosos con una gran área superficial y versátiles propiedades ácido-base, hacen de esta arcilla del tipo de la montmorillonita un catalizador de superficie altamente eficiente para la apertura de algunos epóxidos²⁸.

La bentonita entre otras cosas ha sido utilizada en la producción de o- y p-metilfenilmetanos²⁹, en la bromación y cloración de benceno³⁰, en la regeneración de compuestos carbonilo³¹, etc.

²⁸ A. Cabrera, N. Rosas, C. Salmón, *Gazetta Chimica Italiana*, 1991, **121**, 127.

²⁹ M. Salmón, E. Angeles, R. Miranda, *J. Chem Soc. Chem. Commun.*, 1990, 1188.

³⁰ E. Angeles, A. Ramírez, Y. Martínez, E. Moreno, *J. Chem. Educ.*, 1994, **71**, 533.

³¹ C. Alvarez, A.C. Cano, V. Rivera y C. Márquez, *Synthetic Communications*, 1987, 279.

IV - IMPORTANCIA.

Los halogenuros aromáticos tienen una gran diversidad de usos. Ellos pueden servir como precursores para numerosos grupos funcionales como fenoles, éteres y tioéteres aromáticos; aminas, aril hidrazinas, nitrilos, aldehídos, fluoruros aromáticos, así como hidrocarburos aromáticos; muchos de los cuales pueden obtenerse vía reactivo de Grignard.

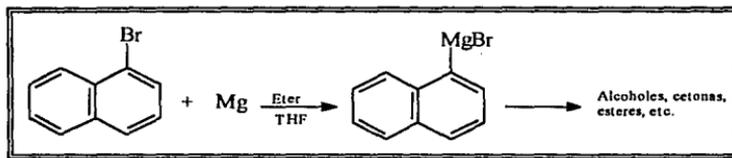


Fig. 14 Obtención de diversos compuestos a partir de aromáticos halogenados vía reactivo de Grignard.

Con excepción de la glandula tiroides y algunos compuestos naturales marinos, los compuestos halogenados son raramente encontrados en los mamíferos. Existen, sin embargo, varios fármacos con características útiles debido en parte a los sustituyentes halógenos con los que cuenta.

Una buena comprensión de los efectos de la halogenación ha sido útil en la importante área del diseño de medicamentos debido a que para que un fármaco pueda considerarse "mejor", es necesario que esté diseñado de tal manera que se enriquezca su sitio de acción.

En muchos casos los fármacos impiden la penetración de una o más membranas entre el sitio de acción y la localización del receptor. Debido a que la membrana celular es un lípido de doble capa con un interior no polar, ésta se resiste a la penetración de moléculas que no sean fácilmente solubles en lípidos³².

A medida que la molécula sea más liposoluble, se difundirá más fácilmente a través de la membrana. Tal liposolubilidad puede, a veces, incrementarse añadiendo a la molécula sustituyentes halogenados.

La molécula de cortisol es una hormona corticosteroide creada por la corteza adrenal. Su función biológica es la de ayudar a regular el metabolismo de carbohidratos y proteínas así como el balance de sal, además inhibe la inflamación. Las modificaciones a la estructura de ésta molécula produce cambios en las acciones biológicas de los fármacos resultantes. Ellos pueden aumentar su absorción, disminuir su rompimiento, así como afectar su potencialidad. Por ejemplo, la sustitución de un hidrógeno por un flúor aumenta considerablemente dicha actividad biológica³³.

Otros tipos de alteraciones en la estructura molecular pueden resultar en fármacos que tengan acciones muy específicas sobre sitios de reacción igualmente específicos.

³² P. S. Bailey Jr, C. A. Bailey, *Organic Chemistry. A Brief Survey of concepts and applications*, 5a., Prentice Hall, New Jersey, 1995.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

V-DESARROLLO EXPERIMENTAL.

DATOS GENERALES.

Los puntos de fusión fueron registrados en un aparato Melt-Temp II y están dados en °C y no están corregidos. Los espectros de infrarrojo se realizaron en un espectrofotómetro Nicolet FT-55X referidas a pastillas de bromuro de potasio (KBr). Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (RMN ^1H) y Resonancia Magnética Nuclear de Carbono-13 (RMN ^{13}C) se obtuvieron a 200 Hz y 75 Hz respectivamente en los equipos Varian Gemini 200 y Varian VXR-300S, el desplazamiento químico (δ) está expresado en partes por millón (ppm) y están referidos al tetrametilsilano (TMS). La espectrometría de masas (EM) se obtuvo del espectrómetro de masas Jeol-5X-100 empleándose la técnica de ionización química e impacto electrónico.

La pureza de los productos así como el curso de las reacciones se siguieron por medio de cromatoplasmas de sílica gel (DC-Alufohlen Kieselgel 60) utilizando como eluyente diferentes proporciones del sistema hexano/acetato de etilo y como reveladores, vapores de yodo y luz ultravioleta.

BROMACIÓN.

METODOLOGÍA GENERAL.

Para sintetizar los compuestos aromáticos halogenados, se hacen reaccionar una serie de hidrocarburos aromáticos con bromo molecular en una relación molar 1:1.5, en benceno anhidro como disolvente empleando la bentonita como catalizador. Se incluye una trampa con hidróxido de sodio en el montaje de la reacción con el fin de que los vapores de ácido bromhídrico desprendidos durante la reacción puedan neutralizarse (figura 14).

La mezcla se calienta a 40°C con agitación magnética, monitoreando la reacción cada 15 minutos mediante cromatografía en capa fina. Los métodos de purificación fueron diferentes para cada compuesto, desde una simple filtración o recristalización hasta el uso de métodos cromatográficos.

La figura 15 muestra el mecanismo de reacción para la reacción de halogenación.

BROMACIÓN. MECANISMO DE REACCIÓN.

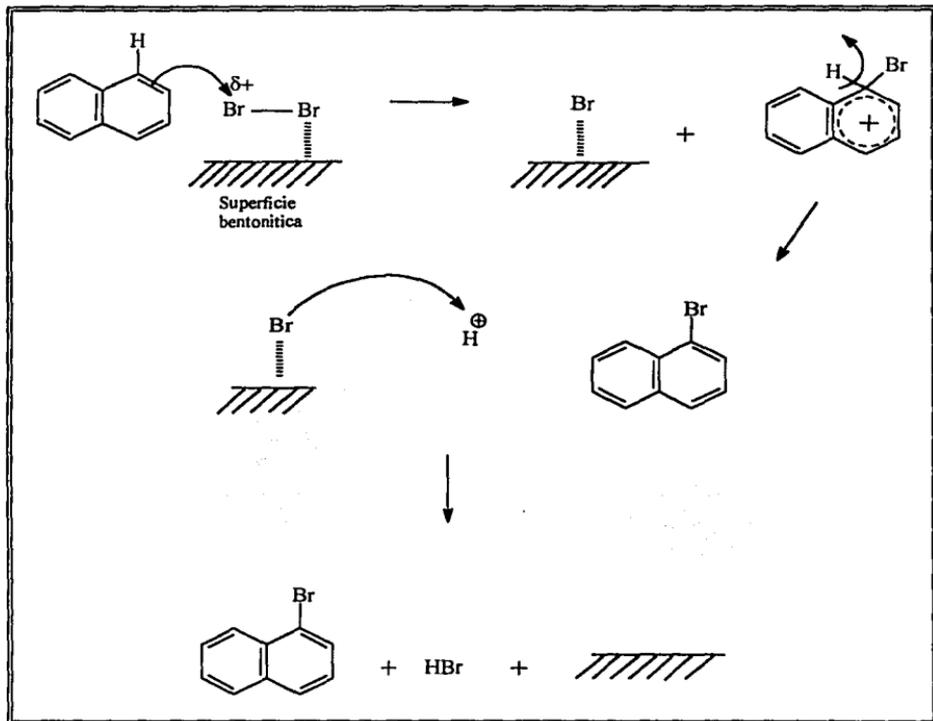


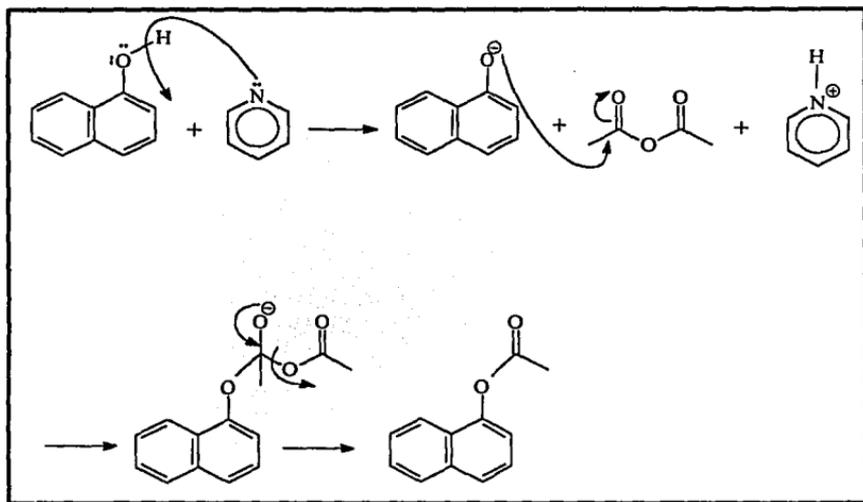
Figura 15. Mecanismo de reacción de la bromación del naftaleno utilizando bromo molecular, y bentonita en benceno.

FORMACIÓN DE β -(N-NAFTIL)ACETAMIDA Y
ACETATO DE α -NAFTILO.

El sitio de halogenación de la molécula es un aspecto importante en síntesis orgánica, por lo cual se consideraron además de los compuestos aromáticos no sustituidos, dos compuestos con sustituyentes electronegativos y la acetilación de los mismos con el fin de conocer los diferentes sitios de halogenación y la manera en que dichos sustituyentes afectan el sitio de halogenación.

En un matraz bola se colocan 5 g del reactivo a acetilar, 10 ml de anhídrido acético y 5 gotas de piridina. La mezcla se somete a reflujo con agitación magnética hasta que la reacción haya terminado (aproximadamente 1 h).

El producto se purifica por medio de una extracción líquido-líquido: se diluye la mezcla de reacción en acetato de etilo eliminando la piridina con una solución de acetato de cobre al 10% y el ácido acético con una solución diluida de bicarbonato de sodio (figura 16).

ACETILACIÓN. MECANISMO DE REACCIÓN.Figura 16. Mecanismo de reacción de la acetilación del α -naftol.

1. Obtención del 1,5-dibromonaftaleno.

Para 1 g (7.8 mmol) de naftaleno, se adicionan 0.6 ml (11.72 mmol), de bromo molecular, 0.2 g de bentonita activada en benceno anhidro como disolvente. Una hora después se observó que la reacción había terminado. La mezcla se filtra sobre celita y se lavó con hexano. Para purificarla se recrystalizó en un sistema 80:20 hexano-AcOEt.

2. Obtención del 9,10-dibromoantraceno.

Para 0.5 g (2.8 mmol) de antraceno, se adicionan 0.3 ml (4.2 mmol) de bromo molecular, 0.1 g de bentonita activada en benceno anhidro como disolvente. Se obtuvo un producto en mayor proporción el cual se precipitó con acetona, se lavó con carbón activado y se recrystalizó en una mezcla 70:20:10 hexano:AcOEt:acetona.

3. Obtención del 9,10-dibromofenantreno.

El fenantreno se purificó primeramente mediante sublimación a presión reducida obteniendo el reactivo puro. 0.8 g (4.49 mmol) de fenantreno puro se hicieron reaccionar con 0.4 ml (8.0 mmol) de bromo molecular, 0.2 g de bentonita en benceno anhidro como disolvente.

Al término de la reacción se obtuvo un producto mayoritario, el cual se purificó por medio de una columna cromatográfica, utilizando sílica gel como fase estacionaria y hexano como eluyente.

TECIS CON
FALLA DE ORIGEN

4. Obtención del 2,4-dibromo- α -naftol.

Se colocan 0.5 g (3.47 mmol) de α -naftol, 0.3 ml (5.20 mmol) de bromo molecular, 0.1 g de bentonita en benceno anhidro como disolvente. Se obtuvo un producto el cual se purificó por medio de una recrystalización con hexano.

La bromación del α -naftol también se efectuó bajo las mismas condiciones de reacción, pero excluyendo la bentonita de la reacción. Después de una hora se observa que existe una serie de productos, así como una cantidad importante de materia prima. Se continúa la reacción por espacio de otra hora y se observan resultados similares dando por terminada la reacción.

5. Bromación de la β -naftilamina.

Para 3 g (19.9 mmol) de β -naftilamina, se utilizan 1.5 ml (29.86 mmol) de bromo molecular, 0.3 g de bentonita activada en benceno anhidro como disolvente. Una vez que la reacción ha terminado, la mezcla de reacción se filtra sobre celita y se lava con AcOEt. Se intenta purificar el producto mayoritario por medio de una cromatografía en columna, pero no es posible, debido a que dicho producto se descompone al utilizar este método de purificación.

6. Obtención del acetato de α -naftilo.

Para 5 g (3.47 mmol) de α -naftol, se colocan 5 ml de anhídrido acético y 5 gotas de piridina. La mezcla se coloca a reflujo con agitación magnética por 30 minutos. Por medio de una cromatografía en capa fina, se observa que la reacción ha terminado. El producto se purifica por medio de una extracción líquido-líquido (Ver método general, página 25).

7. Obtención del 4,7-dibromoacetato de α -naftilo.

12 g (64.5 mmol) del producto obtenido anteriormente se colocan en un matraz bola adicionándole 6 ml (96.77.mmol) de bromo molecular, 1.2 g de bentonita en benceno anhidro como disolvente.

Al término de la reacción, la mezcla de reacción se filtra sobre celita y se lava con hexano concentrándose a presión reducida y obteniéndose un precipitado. Este se disuelve en hexano y se filtra nuevamente sobre celita. Se concentra nuevamente a presión reducida y el sólido obtenido se recristaliza por par de disolventes 80:20 hexano:AcOEt.

8. Obtención de la β -(N-naftil)acetamida.

10 g de β -naftilamina, 15 ml de anhídrido acético y 5 gotas de piridina se colocaron en un matraz bola a reflujo con agitación magnética durante una hora. El producto obtenido se purifica por medio de una extracción líquido-líquido (ver método general página 25).

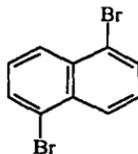
9. Obtención de la 1-bromo- β -(N-naftil)acetamida.

A 1 g (6.37 mmol) de β -N-(naftil)acetamida se adicionan 0.4 ml de bromo molecular y 0.2 g de bentonita en benceno anhidro. El producto obtenido se purifica por medio de una recristalización por par de disolventes, 80:20 hexano:AcOEt.

RESULTADOS

VI. RESULTADOS Y ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO.

COMPUESTO 1 (1,5-DIBROMONAFTALENO): sólido blanco, p.f. 127-129°C (lit.³³ 128-129°C). Rendimiento: 50%.

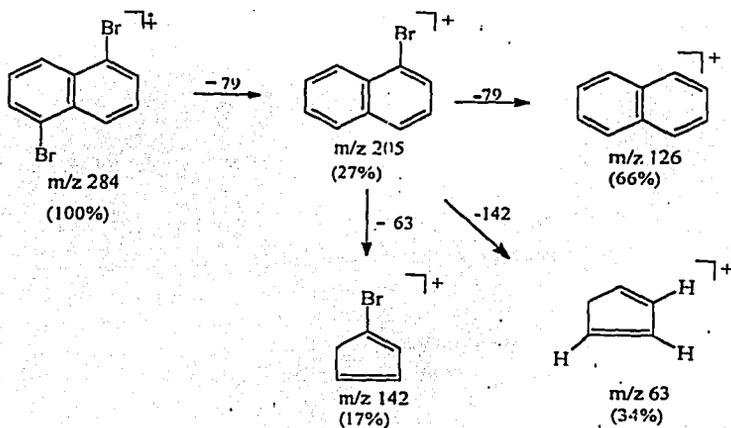


1,5-Dibromonaftaleno

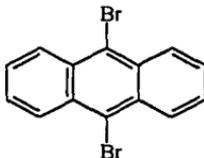
E.M.: El ion molecular así como el pico base se encuentran en m/z 284 con una contribución isotópica de $M+2$ y $M+4$, (espectro No. 1) correspondiente a la presencia de dos átomos de bromo. Los picos más importantes porcentualmente hablando, se encuentran en m/z 205 y m/z 126 respectivamente.

³³ A. Dastan, M. Nawaz, Ulku, P. B. Sheuli, M. Balci, *J. Org. Chem.*, **62(12)**, 4018

MECANISMO DE FRAGMENTACIÓN DEL 1,5-DIBROMONAFTALENO.



COMPUESTO 2 (9,10-DIBROMOANTRACENO): agujas amarillas, p.f. 216-218°C, (lit. 218-220°C)^{34 35 36}. Rendimiento: 45%.



9,10-Dibromoantraceno

E.M.: El ion molecular así como el pico base se encuentran en m/z 334 con las correspondientes contribuciones isotópicas de $M+2$ y $M+4$ características de dos átomos de bromo (espectro No. 2). Los picos correspondientes a las pérdidas $[M-79]^+$ y $[M-158]^+$ corroboran la presencia del compuesto dibromado. Sólo se observa otro fragmento importante en m/z 150 que corresponde a la pérdida de un $CH=CH$ común a los aromáticos.

RMN 1H : Se observan dos señales dobles que integran para un número igual de átomos de hidrógeno en la parte del espectro que corresponde a los hidrógenos aromáticos (espectro No. 2b).

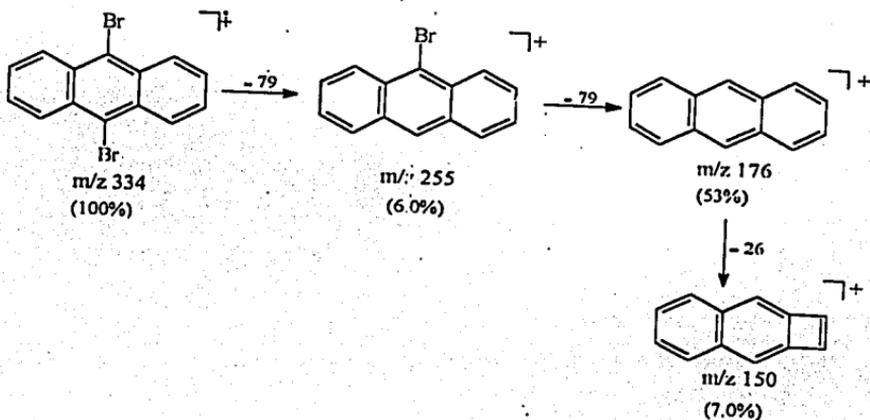
RMN 1H	
INTERVALO (ppm)	SEÑAL
7.78 - 7.84	d, d (4H)
8.53 - 8.60	d, d (4H)

³⁴ *J. Am. Chem. Soc. Perkin Trans I*, 1989, 1381.

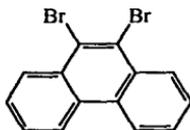
³⁵ *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, 61, 3360

³⁶ *J. Org. Chem.*, 1961, 26, 2263

MECANISMO DE FRAGMENTACIÓN DEL 9,10-DIBROMOANTRACENO.



COMPUESTO 3 (9, 10-DIBROMOFENANTRENO): Sólido café amarillento, p.f. 85-88°C, rendimiento 30%.



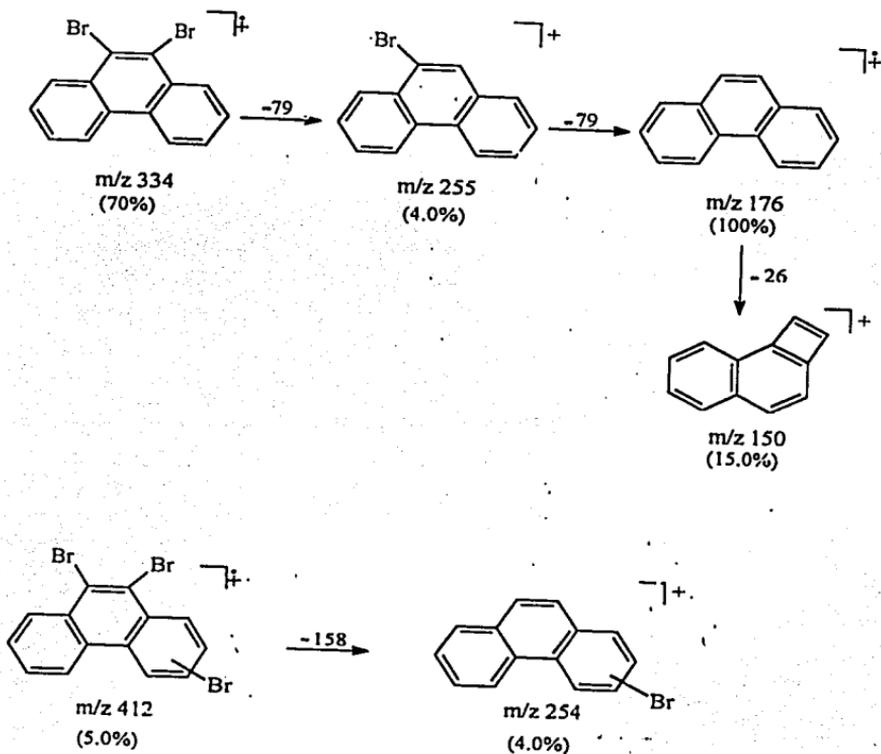
9,10-Dibromofenantreno

E.M.: la espectrometría de masas muestra la presencia de un compuesto dibromado en m/z 334 con sus correspondientes contribuciones isotópicas de $M+2$ y $M+4$. El pico que indica la pérdida de los dos átomos de bromo en m/z 176 corresponde al pico base. Sólo se observa otro fragmento importante en m/z 150 que corresponde a la pérdida de un $\text{CH}=\text{CH}$ común a los aromáticos (espectro No. 3a). Se observa un compuesto aromático tribromado en m/z 412 con un porcentaje del 5%.

RMN ^1H : tenemos tres señales múltiples que integran para 1:1:2 hidrógenos respectivamente, pero como en nuestro caso se supone tenemos 8 hidrógenos, las cantidades anteriores se multiplican por dos obteniendo los ocho hidrógenos en una relación 2:2:4 (espectro 3b).

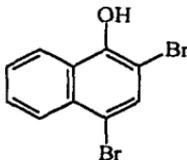
RMN ^1H	
INTERVALO (ppm)	SEÑAL
9.3-8.7	m (1H)
8.4-8.1	m (1H)
8.05-7.6	m (2H)

MECANISMO DE FRAGMENTACIÓN DEL 9,10-DIBROMOFENANTRENO.



COMPUESTO 4 (2,4-DIBROMO α -NAFTOL): agujas café claro, p.f. 119-121°C.

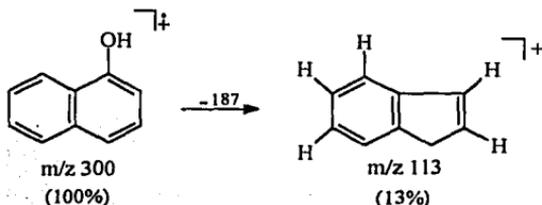
Rendimiento: 43%.



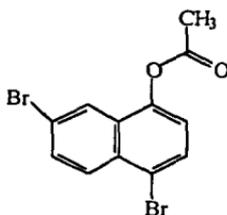
2,4-Dibromo- α -naftol

E.M.: El ion molecular que corresponde al pico base en $m/z=300$ con una contribución isotópica de $M+4$ nos revela la presencia del compuesto dibromado (espectro No. 4a). El único fragmento importante se muestra en m/z 113 que corresponde a dos anillos fusionados, uno de seis carbonos y otro de cinco con la pérdida correspondiente de los dos átomos de bromo y el grupo alcohol.

MECANISMO DE FRAGMENTACIÓN.



COMPUESTO 5 (4,7-DIBROMOACETATO DE α -NAFTILO): agujas color violeta grisáceo, p.f. 95-98. Rendimiento: 65%.



4,7-Dibromoacetato de- α -naftilo

E.M.: El ion molecular correspondiente al compuesto dibromado se observa en m/z 342 con sus correspondientes contribuciones isotópicas $M+2$ y $M+4$. La presencia del compuesto acetilado puede corroborarse con la presencia del pico de m/z 43 que corresponde al fragmento $[-COCH_3]^+$, y que cuenta con una abundancia relativa de 77 %. (espectro No. 5a)

El pico base en m/z 300 corresponde al producto dibromado del α -naftol. Los picos en m/z 221 y m/z 142 nos señalan la pérdida de uno y dos átomos de bromo respectivamente.

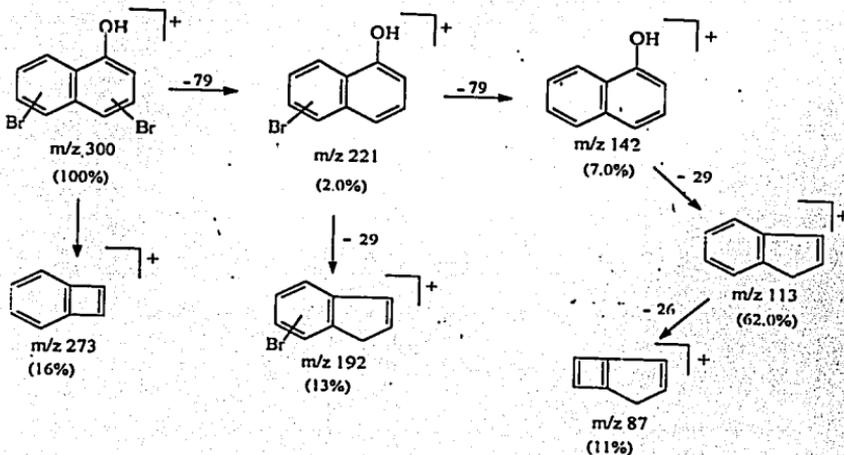
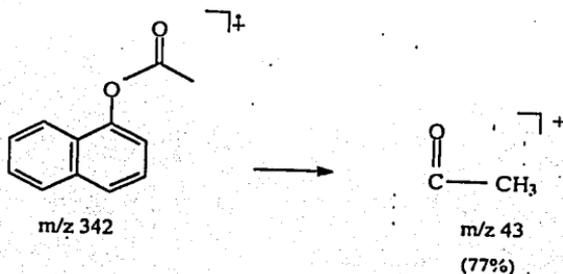
RMN 1H : En los espectros de resonancia magnética de protón se observan en la zona de los aromáticos 3 señales múltiples que integran para 5 hidrógenos, lo cual confirma la presencia del compuesto dibromado. La señal simple en 2.55 ppm que integra para 3 hidrogenos corresponde al grupo acetilo (espectro No. 5b).

RMN ¹ H	
INTERVALO (ppm)	SEÑAL
8.19-8.13	m (2H)
8.04-7.97	m (1H)
7.83-7.67	m (2H)
2.55	s (3H)

RMN ¹³C : La fórmula molecular del compuesto dibromoacetilado es $C_{12}H_8O_2Br_2$, y debido a que no es simétrico, se esperan observar doce señales desacopladas en el espectro de resonancia de carbono trece.

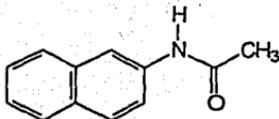
Se muestra una señal simple en 167.94 ppm que corresponde al carbono del grupo carbonilo. En el intervalo de 144.1-112.7 ppm correspondiente a los aromáticos, se observan 10 señales que corresponden a los carbonos de los anillos aromáticos. La señal restante en 20.397 ppm fue asignada al metilo. (espectro No. 5c)

MECANISMO DE FRAGMENTACIÓN 4,7-DIBROMOACETATO DE α -NAFTILO



COMPUESTO 6 (BROMACIÓN DE LA β -NAFTILAMINA): De esta reacción se obtuvo una mezcla de compuestos, los cuales no pudieron ser separados de manera cuantificable para su subsecuente identificación.

COMPUESTO 7 β - (N-NAFTIL)ACETAMIDA: hojuelas blancas brillantes , p.f.
rendimiento 95%.

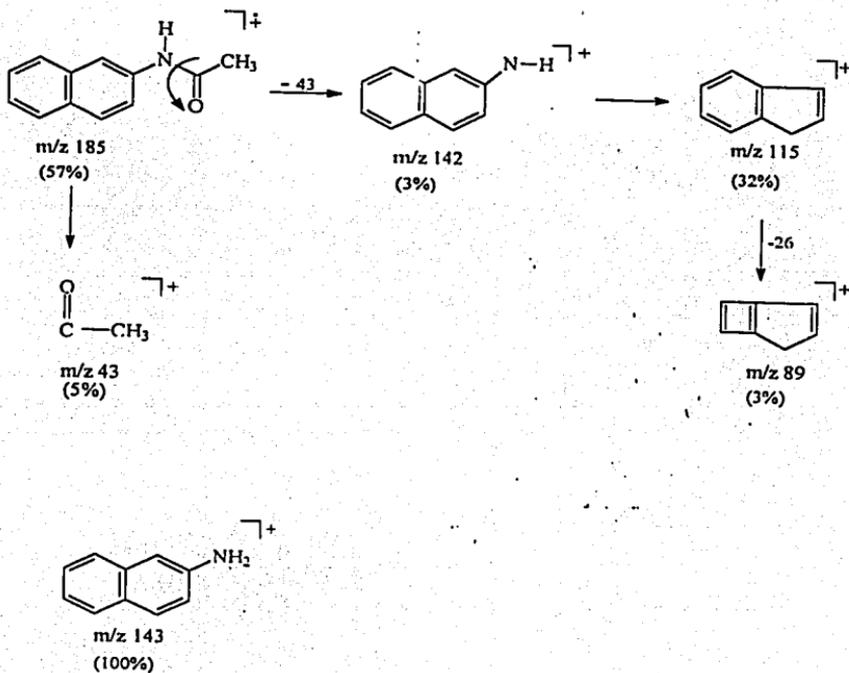


β -(N-naftil)acetamida

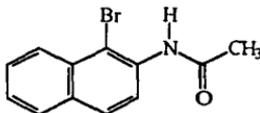
IR (pastilla KBr) 3438 cm^{-1} (amina secundaria), 3030 cm^{-1} (carbono sp^2), 1689 cm^{-1} (C=O). (espectro No. 7a).

E. M: El ion molecular se encuentra en m/z 185 y el pico base en m/z 143. Los fragmentos importantes porcentualmente hablando generados a partir de ésta molécula se encuentran en m/z 115 , y m/z 43 (espectro No. 7b).

MECANISMO DE FRAGMENTACIÓN.
 β -(N-NAFTIL)ACETAMIDA



COMPUESTO 8 1-BROMO β - (N-NAFTIL)ACETAMIDA: sólido blanco. Punto de fusión de 130-132°C. Rendimiento 65%.



1-Bromo- β -(N-naftil)acetamida

IR: (pastilla KBr) 3411 cm^{-1} (amina secundaria). 3030 cm^{-1} (carbono sp^2), 1697 cm^{-1} (C=O). (espectro No. 8a)

E.M.: El ion molecular se observa en m/z 263 con su correspondiente contribución isotópica de $M+2$ refiriéndose al compuesto monobromado. La pérdida del único átomo de bromo nos da el pico base en m/z 184. La pérdida del grupo acetilo se observa cuando aparece el pico m/z 43 que corresponde al peso molecular del fragmento $[\text{COCH}_3]^+$.

Se observa un compuesto dibromado en m/z 341 en un porcentaje muy bajo (espectro No. 8b).

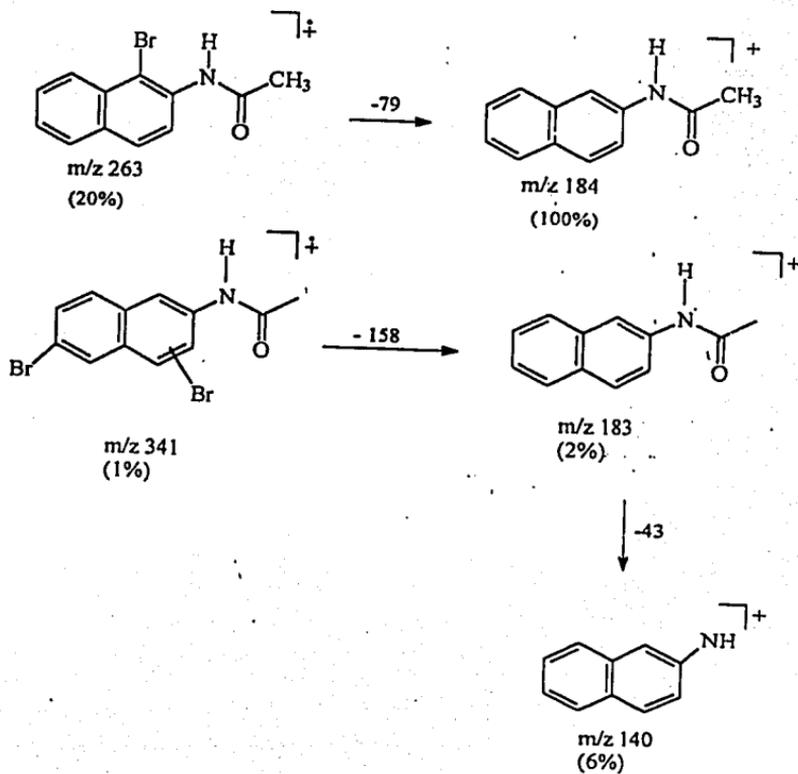
RMN ^1H : la señal simple que aparece en 2.24 ppm y que integra para 3 hidrógenos fue asignada al (CH_3). En el intervalo de los aromáticos, 8.2-7.5 ppm, se observan señales que integran para 6 hidrógenos. Una señal simple en 9.77 ppm que integra para un hidrógeno fue asignada al protón unido al nitrógeno, ya que además se intercambia con agua deuterada. (espectro No. 12)

RMN ¹ H	
INTERVALO (ppm)	SEÑAL
9.77	s (1H) desaparece con agua deuterada
8.2-8.1	d (1H)
8.0-7.88	m (2H)
7.75-7.51	m (3H)
2.24	s (3H)

C-RMN: Una señal simple en 23.24 fue asignada al CH₃, en el intervalo 136-124 aparecen nueve señales y una más se puede observar en 116.16 cayendo todas éstas dentro del rango de los aromáticos. La señal simple en 168.7 es característica del carbono del grupo carbonilo, (espectro No. 13).

RMN ¹³ C		
CH ₃	C AROMÁTICOS	C=O
23.24 s	125-136 (9 señales) 116.2 (1 señal)	168.7 s

MECANISMO DE FRAGMENTACIÓN
1-BROMO β-(N-NAFTIL)ACETAMIDA



DISCUSIÓN

VII. DISCUSIÓN.

De acuerdo al mecanismo de reacción propuesto, el paso determinante de la reacción es el ataque del sistema aromático sobre el átomo de bromo parcialmente positivo, que cuenta con ésta parcial debido a su interacción con la bentonita. Después de éste ataque, la molécula aromática tiene entonces carga positiva, y se estabiliza posteriormente con la pérdida de un átomo de hidrógeno que a su vez reacciona con el átomo de bromo restante formándose ácido bromhídrico el cual pudo ser apreciado durante el curso de la reacción en forma de vapor siendo neutralizado mediante una trampa de hidróxido de sodio.

Los compuestos aromáticos no sustituidos (naftaleno, antraceno y fenantreno) muestran un comportamiento similar en cuanto al número de átomos de hidrógeno que intercambian obteniéndose de todos los anteriores los derivados dibromados como producto principal y un pequeño porcentaje (menos del 7%) del producto tribromado.

En cuanto a los anillos sustituidos, éstos muestran un comportamiento que va de acuerdo al sustituyente presente. Por ejemplo el grupo amino dona densidad electrónica a la molécula, haciéndola bastante reactiva dando una serie de compuestos que no pudieron ser separados exitosamente. Sin embargo, cuando dicha molécula es acetilada la reactividad disminuye a tal grado que se puede obtener el compuesto monobromado como producto principal.

Para el caso del naftol, el grupo alcohol igualmente dona densidad electrónica de una manera más moderada lo que nos permite obtener de éste el compuesto dibromado, al igual que en el compuesto acetilado.

A pesar de que, para el caso del 1,5-dibromonaftaleno éste ya ha sido reportado y podemos justificar por p.f. y características físicas que el compuesto obtenido es el anteriormente mencionado, la espectrometría de masas es una técnica que juega un papel muy importante en la elucidación de compuestos. En primer lugar, el pico de m/z 284 corresponde al ion molecular y define el peso molecular del compuesto analizado, en este caso el ion molecular corresponde igualmente al pico base que es el pico más alto en el espectro y que define el fragmento más estable en la molécula. Las contribuciones isotópicas $M+2$ y $M+4$ representan la presencia de dos átomos de bromo, ya que los halógenos en esta técnica muestran picos especiales dependiendo del tipo de halógeno y el número de los mismos. El pico que se encuentra en m/z 205 indica que la molécula ha perdido 79 unidades que corresponden a la pérdida de un átomo de bromo, corroborando lo anterior con el hecho de que este pico cuenta con una contribución isotópica de $M+2$ que representa la presencia de un solo átomo de bromo. Para m/z 126 se han perdido dos átomos de bromo $[M-158]^+$.

Para el caso del antraceno, en la espectrometría de masas el ion molecular en m/z 334 es el pico base (se denomina pico base al pico más alto en el espectro y al cual se le asigna arbitrariamente una densidad del 100%).

Con el método anterior sabemos que nuestra molécula tiene dos átomos de bromo; para saber el sitio de halogenación exacta se realizó una comparación entre los espectros obtenidos experimentalmente y los de varios isómeros dibromados obtenidos teóricamente a través del programa ACD/Labs. Debido a que las dos señales que presenta el espectro experimental son iguales, e integran para un número igual de hidrógenos, se espera una molécula simétrica. Por medio de éste programa el isómero 9,10-dibromado presenta dos señales simétricas en los intervalos 7.67-7.0 y 8.62-8.56 ppm las cuales corresponden casi exactamente a las obtenidas experimentalmente (7.84-7.78 y 8.60-8.53 ppm).

Al realizar un acercamiento de las señales obtenidas teóricamente se observa que estas son casi idénticas a las experimentales, lo que no sucede con los isómeros 2,3- y 3,7-, los cuales también fueron estudiados por medio de éste programa (ver espectros anexos).

En base a lo anterior y a la comparación de los puntos de fusión teórico y experimental, concluimos que el compuesto obtenido es el 9,10-dibromoantraceno.

De acuerdo a la espectrometría de masas, el compuesto 3 es un dibromado del fenantreno. El espectro de RMN ^1H nos muestra 3 señales múltiples en el intervalo 8.55-7.50 similares a las que se muestran en el espectro teórico obtenido mediante el programa ACD/Labs.

Con respecto al compuesto 4 se compararon los puntos de fusión experimental y teórico, determinando que se trata del isómero 2,4-dibromado y que éste es el compuesto que generalmente se obtiene cuando se halogena el compuesto α -naftol debido a la densidad electrónica del grupo alcohol.

Cuando el α -naftol es acetilado y bromado posteriormente, se obtiene el compuesto 5 que por espectrometría de masas sabemos que es un compuesto dibromado y por resonancia magnética podemos saber que los posibles sitios donde podría ser halogenado son el 2, 4, 5, y 7. Cada una de estas posibilidades fueron simuladas en el programa ACD/Labs obteniendo los siguientes resultados.

Los isómeros 2,7-, 2,5- y 2,4- dibromados no corresponden con las señales obtenidas en los espectro experimentales (ver espectros anexos), por lo cual fueron descartados como posibles compuestos obtenidos.

Al realizar la comparación entre el espectro experimental y el teórico 4,7-dibromado (ver espectros anexos), observamos que la señal simple que aparece en 8.16 ppm en el espectro experimental (RMN ^1H), teóricamente se encuentra en 8.37 y que corresponde al hidrógeno del carbono número 8 de la molécula.

La señal que aparece en 8.40-8.35 en el espectro teórico y que pertenece a los hidrógenos de los carbonos 5 y 8 corresponde a la que se muestra experimentalmente en 8.20-8.12 y que integra para dos hidrógenos.

La siguiente señal integra para un hidrógeno que corresponde al hidrógenos del carbono 3, seguida por una señal que integra para dos hidrógenos y que corresponde a los hidrógenos de los carbonos 2 y 6. Por lo anterior podemos concluir que el compuesto obtenido es el 4,7-dibromoacetato de α -naftilo.

La espectroscopía para el compuesto 7 se llevó a cabo con el propósito de confirmar la obtención de los compuestos acetilados. Por espectroscopía de IR observamos que se encuentran presentes una amina secundaria (3438cm^{-1}), un grupo carbonilo (1689 cm^{-1}) y un carbono sp^2 (3030 cm^{-1}) que corresponden a la estructura del compuesto acetilado.

Para el compuesto 8 aunque en la espectrometría de masas el ion molecular corresponde al isómero dibromado, en m/z 263 aparece el pico que corresponde compuesto monobromado con su correspondiente contribución isotópica $M+2$ y una abundancia relativa mucho mayor que para el primero. El pico base corresponde a la pérdida del único átomo de bromo del compuesto monobromado.

La espectroscopía de RMN ^1H nos indica la presencia del compuesto monobromado debido a que las señales en la zona de los aromáticos integran para seis átomos de hidrógeno. Mediante resonancia sabemos que las posiciones probables de ser atacadas son la 1, 3, 6, y 8.

Cada una de estas posibles se simuló en el programa ACD/Labs excluyendo los isómeros 6 y 8 debido a que en ambos casos la señal para el grupo amino aparece teóricamente a manos de 9 ppm y experimentalmente se encuentra en 9.77 ppm.

Para el isómero 3 existe una sola señal que corresponde al espectro experimental y de las restantes, ninguna coincide.

El isómero 1-bromo-b-(N-Naftil)acetamida es el que se acopla mejor a lo obtenido experimentalmente y a continuación presentamos una tabla con los valores obtenidos experimentalmente y los teóricos incluyendo en los últimos a que tipo de carbono pertenece.

RMN ¹ H			
experimental		Teórico	
9.55 ppm	s (1H)	9.77	s (NH)
8.15 ppm	d (1H)	8.40	d (C ₃ -H)
8.0-7.9 ppm	m (2H)	8.30	m (C ₄ -H, C ₈ -H)
7.75-7.50 ppm	m (3H)	7.7-7.25	m (C ₅ -H, C ₆ -H, C ₇ -H)

De la misma manera, se encontró que en RMN ¹³C el isómero 1 corresponde más exactamente al obtenido experimentalmente.

RMN 13C		
# C	Valor experimental	Valor teórico
11	168.704	168.76
4	135.167	136.11
2	131.818	131.36
10	131.679	130.65
5	128.25	130.81
7	127.96	130.45
9	127.76	130.46
8	126.38	126.08
6	126.21	121.38
3	125.54	114.49
1	116.16	111.04
12	23.24	21.3

De acuerdo a la teoría general de Mills y Nixon, los derivados del naftaleno con grupos electrodonadores en la posición 2, son sustituidos principalmente en la posición 1 y posteriormente en la posición 6. En nuestro caso siendo el grupo amino un sustituyente electrodonador y encontrarse en la posición 2 fue bromado en la posición 1 confirmando lo dicho anteriormente.

En la siguiente tabla se hace referencia a los puntos de fusión y los rendimientos obtenidos en cada compuesto.

COMPUESTO	p.f. (°C)	RENDIMIENTO (%)
1	127-129	50
2	216-218	45
3	85-89	30
4	119-121	45
5	95-98	65
6		60
7	*	
8	131-132	65

* No se llevó a cabo la reacción

De acuerdo a los rendimientos obtenidos, observamos que aquellos que tienen un mayor porcentaje son los compuestos que fueron acetilados previamente, en comparación con sus análogos no acetilados.

En comparación con las referencias mencionadas en capítulos anteriores, los rendimientos obtenidos por medio de este método pueden considerarse como satisfactorios debido a que dichos valores oscilan entre los obtenidos por métodos ya reportados dando un crédito mayor al método aquí presentado debido a que es un método sencillo y barato.

Gracias a que la bentonita cuenta con sitios (átomos) que actúan como ácidos de Lewis, uno de los átomos de bromo al interactuar con ella forma una parcia positiva, lo que facilita el ataque del anillo aromático sobre dicho átomo.

TRIS CON
FALLA DE ORIGEN

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES.

* Se obtuvieron una serie de compuestos aromáticos halogenados haciendo reaccionar diferentes hidrocarburos aromáticos con bromo molecular en presencia de bentonita.

* La obtención de compuestos halogenados para diversos sistemas aromáticos, comprueban la eficiencia de la bentonita como catalizador en éste tipo de reacciones.

* Aunque los rendimientos no fueron excelentes, la bentonita tiene varias ventajas sobre los ácidos de Lewis, que son los catalizadores más comúnmente empleados:

- Posee buena estabilidad.
- Fácil manejo.
- Bajo costo.
- Condiciones de reacción suaves.
- Disminución del tiempo de reacción.

* Los compuestos aromáticos halogenados tienen una gran diversidad de usos, y el hecho de poder obtenerlos de una manera más "fácil", representa un adelanto en el área de síntesis orgánica.

* El bajo costo de éste método representa un mejoramiento para la economía del país.

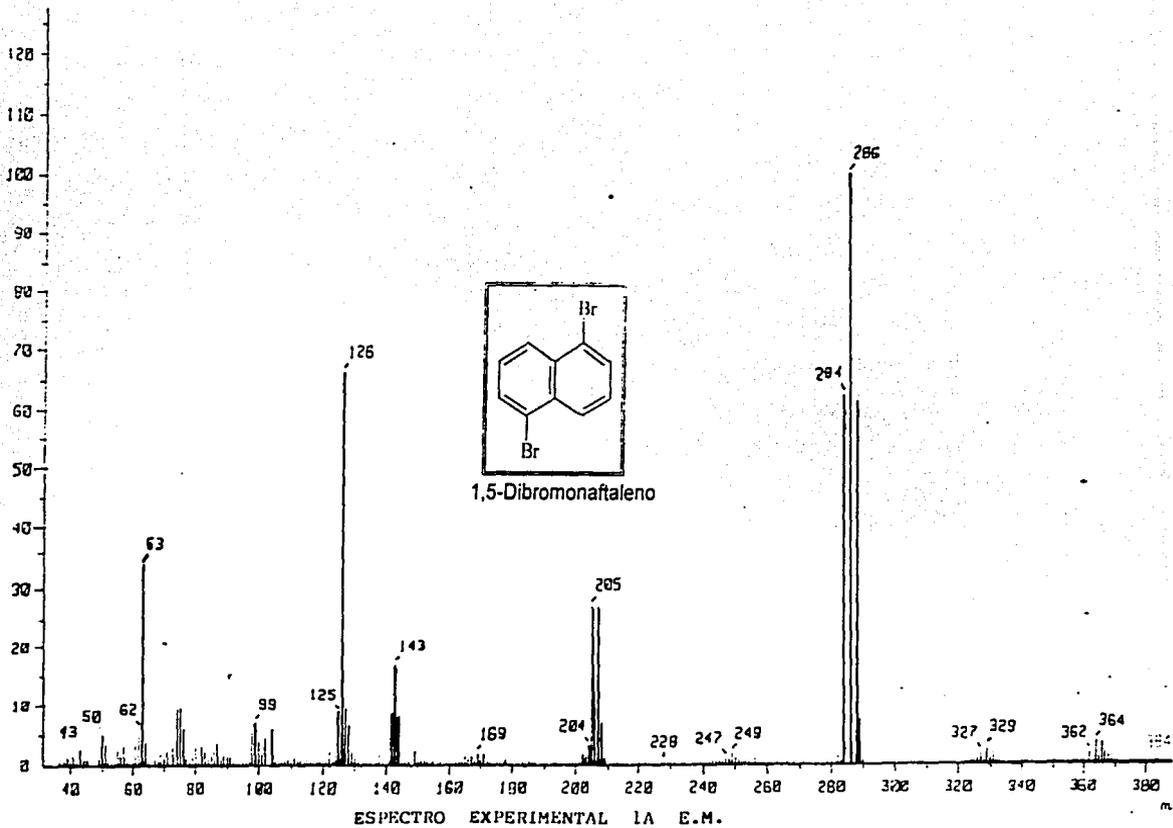
ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

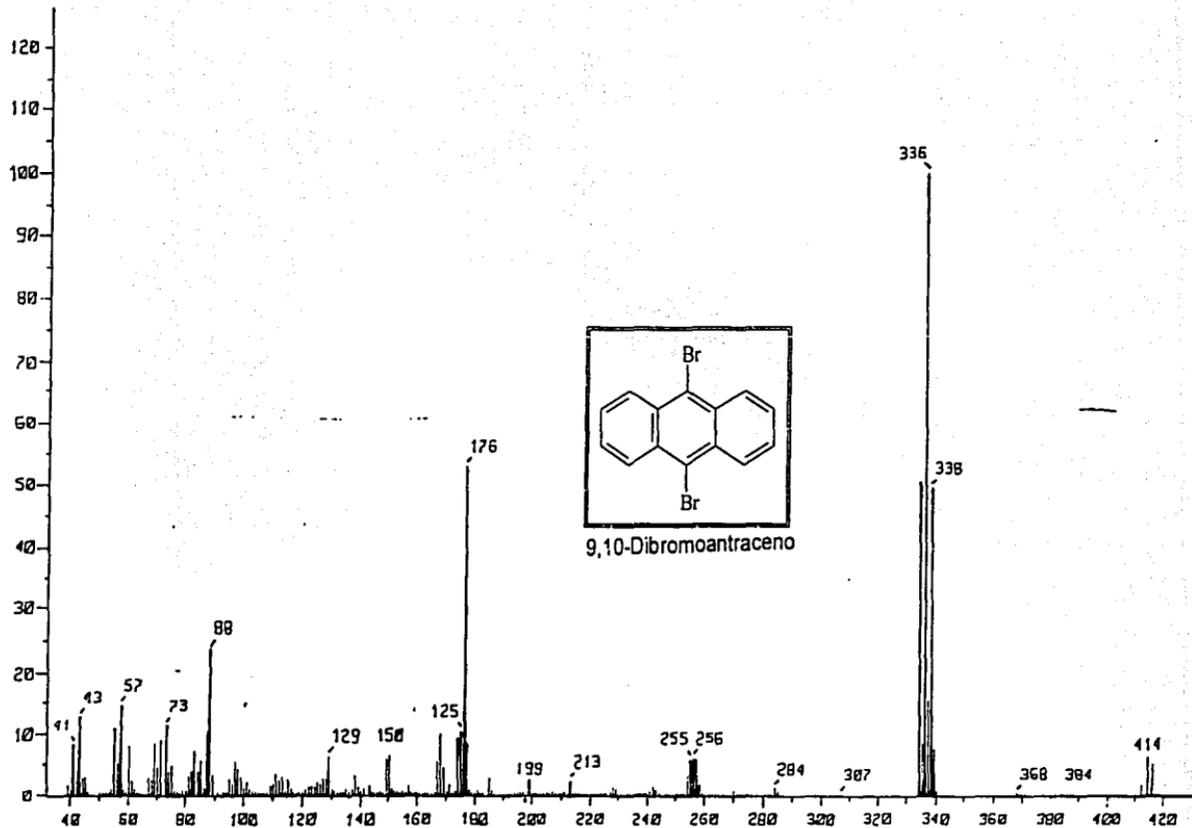
IX-REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. T. Sugiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1982, **55**, 1504.
2. Orndorff and Moyer, *J. Chem. Am.*, 1897, **19**, 262.
3. J. Sampey, J. Cox, A. King, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 3697.
4. J. Ware, E. Borchert, *J. Org. Chem.*, 1961, **26**, 2263.
5. M. Kodomari, H. Satoh, S. Yoshitomi, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 2093.
6. Y. Tanimoto, K. Kushioka, T. Kitagawa, K. Murayama, *Bull. Chem. Soc. of Japan*, 1979, **52**, 3586.
7. M. Hasebe, C. Lazare, P. de Mayo, A.C. Weedon, *Tetrahedron letters*, 1981, **22**, 5149.
8. A. Ledwith, P. Russell, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1975, **14**, 1503.
9. J. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. IX, 1929, 489.
10. A. Zinke, F. Funke, N. Lorber, *Ber*, 1927, **60**, 577
11. P. Kovacic, N. Brace, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 5491
- . (J. Ware, E. Borchert, *J. Org. Chem.*, 1961, **26**, 2263.
12. L. Y. Kashtanov, *J. Gen. Chem.*, USSR, 1932, **2**, 255
13. V. Thomas, *C. R. Acad. Sci.*, 1907, **144**, 32.
14. L. Bruner, *Bull. Acad. Sci. Cracow*, 1901, 22.
15. A. Mc Killop, D. Bromley, *J. Org. Chem.*, 1972, **37**, 88.
16. A. Ledwith, P. Russell, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1974, **23**, 959.

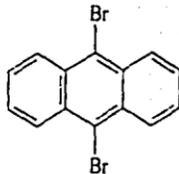
17. Ch. Price, C. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3360.
18. R. W. Bayer, E. J. O'Reilly, Jr., *J. Org. Chem.*, 1958, **23**, 311.
19. R. Neuman, Y. Assael, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, **19**, 1285.
20. S. Nilsson, *Discuss. Faraday Soc.*, 1968, **45**, 242.
21. J. Millington, *J. Chem. Soc. B*, 1969, **8**, 982.
22. N. Narayanan, T. Balasubramanian, *Indian J. Chem.*, 1986, **25B**, 228.
23. W. A. Wisansky, S. Ansbacher, *Org. synth.*, 1965, **3**, 304.
24. S. Kajigaeshi, T. Kakinami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1989, **62**, 439.
25. G. Majetich, R. Hicks, S. Reister, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 4321.
26. A. Sahasrabhuddle, B. Ghiya, *Indian Journal of Chemistry*, 1990, **29B**, 61.
27. T. Morrison and N. Boyd, *Organic Chemistry*, 4th. Allin and Bacon, USA, 1983
28. J. M. Thomas, "Solid Acid Catalyst", *Scientific American*, April 1992, 112.
29. A. Cabrera, N. Rosas, C. Salmón, *Gazetta Chimica Italiana*, 1991, **121**, 127.
30. M. Salmón, E. Angeles, R. Miranda, *J. chem Soc. Chem. Comun.*, 1990, 1188.
31. E. Angeles, A. Ramírez, I. Martínez, E. Moreno, *J. chem. Educ.*, 1994, **71 (6)**, 533.
32. C. Alvarez, C. Cano, V. Rivera y C. Márquez, *Synthetic Communications*, 1987, 279
33. P. S Bailey Jr, C. A. Bailey, *Organic Chemistry. A Brief Survey of concepts and applications*, 5th, Prentice Hall, New Jersey, 1995.
34. A. Dastan, M. Nawaz, Ulku, P. B. Sheuli, M. Balci, *J. Org. Chem.*, **62(12)**, 4018

ANEXOS

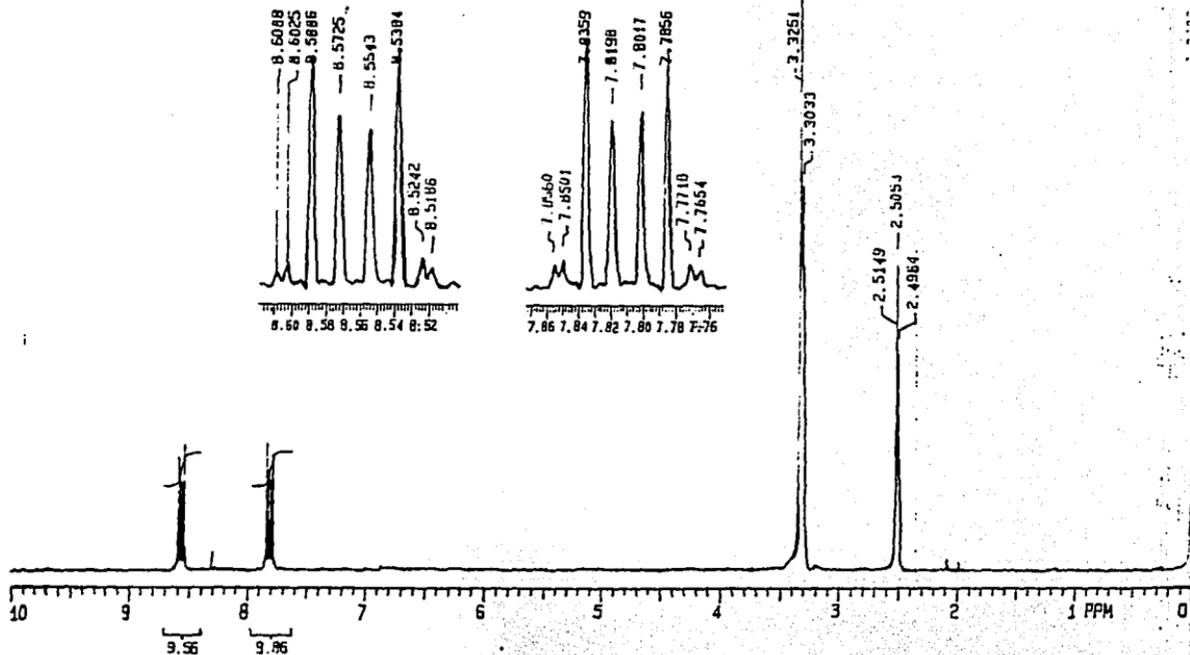




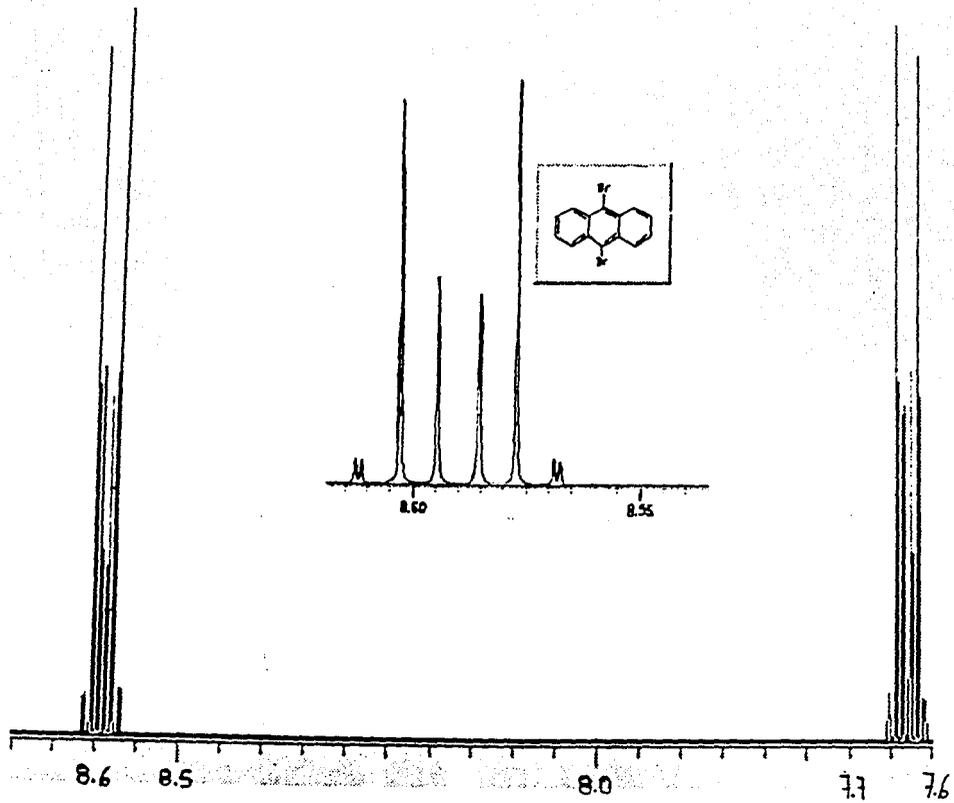
ESPECTRO EXPERIMENTAL 2A E.M.



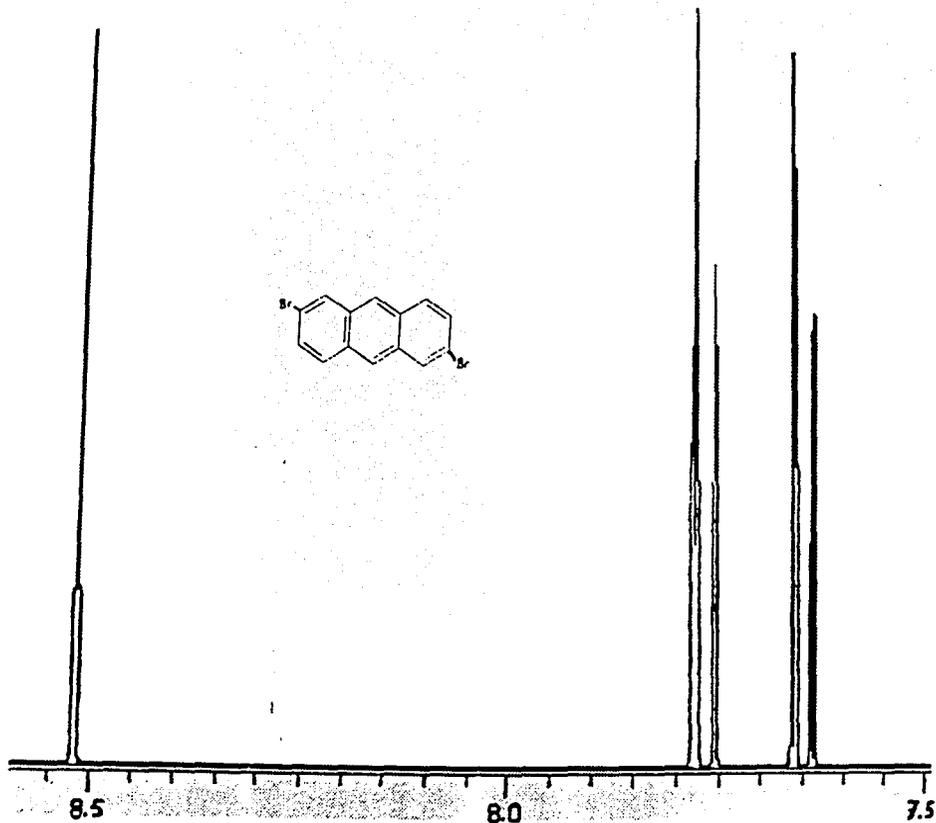
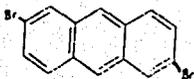
9,10-Dibromoanthraceno



ESPECTRO EXPERIMENTAL 2B RMN 1H

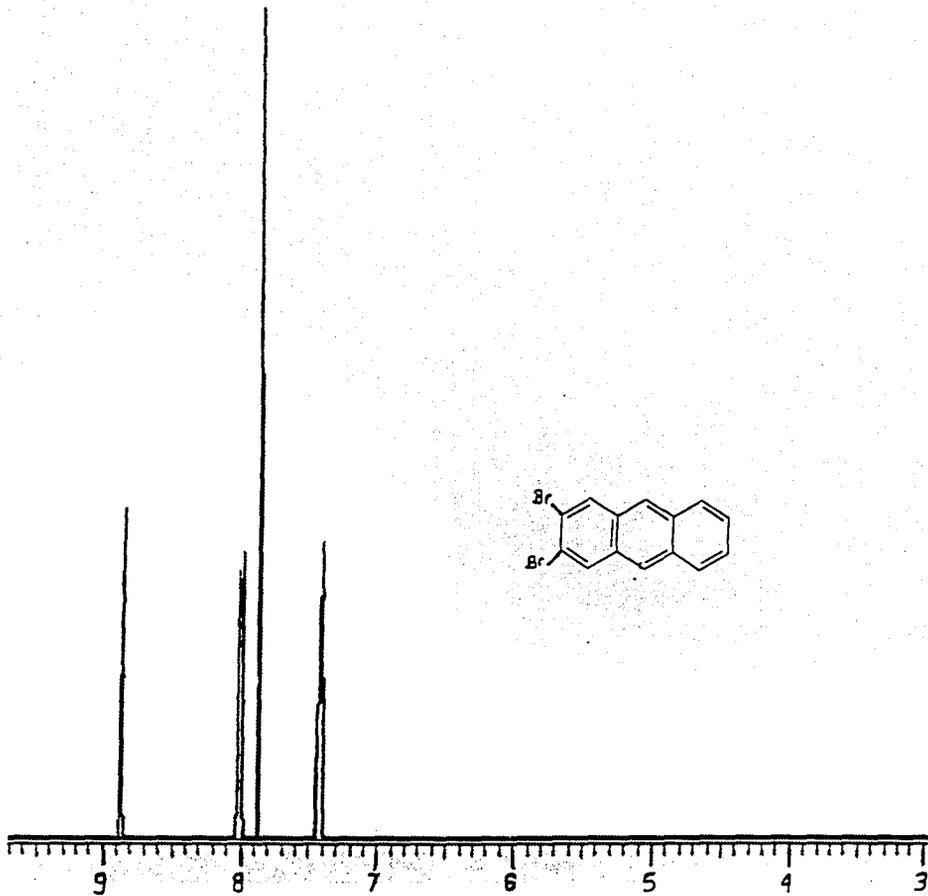


ESPECTRO TEÓRICO 9,10-DIBROMANTRACENO. RMN ^1H

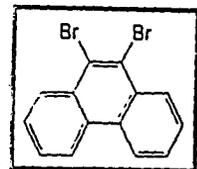
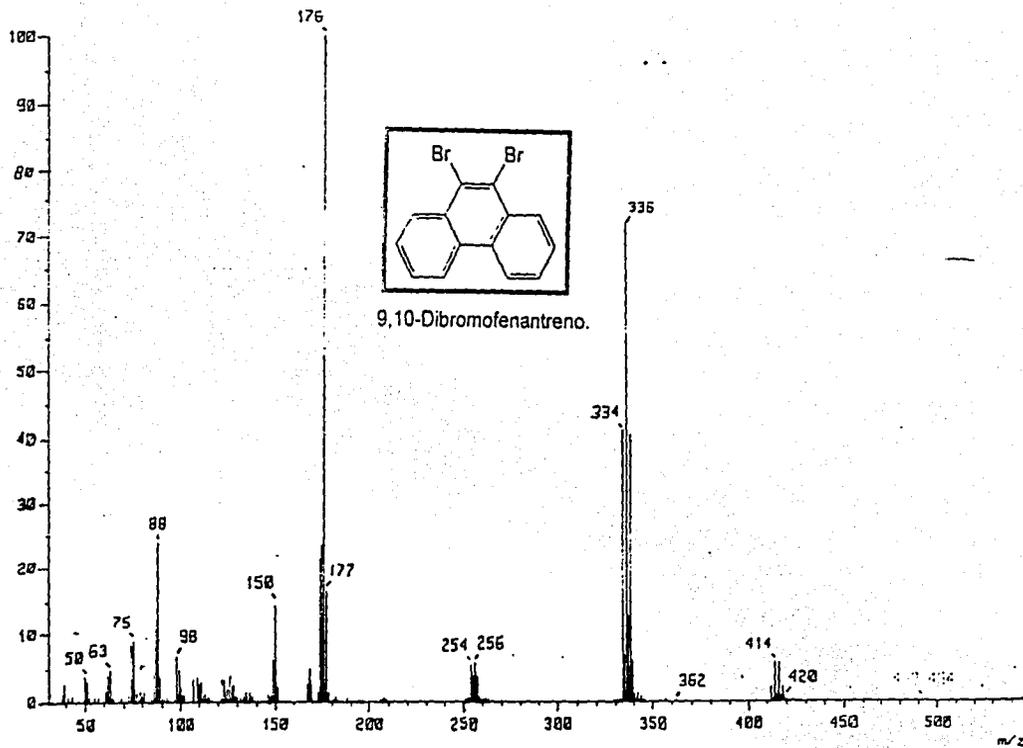


ESPECTRO TEÓRICO 3,7-DIBROMOANTRACENO RMN ¹H

67



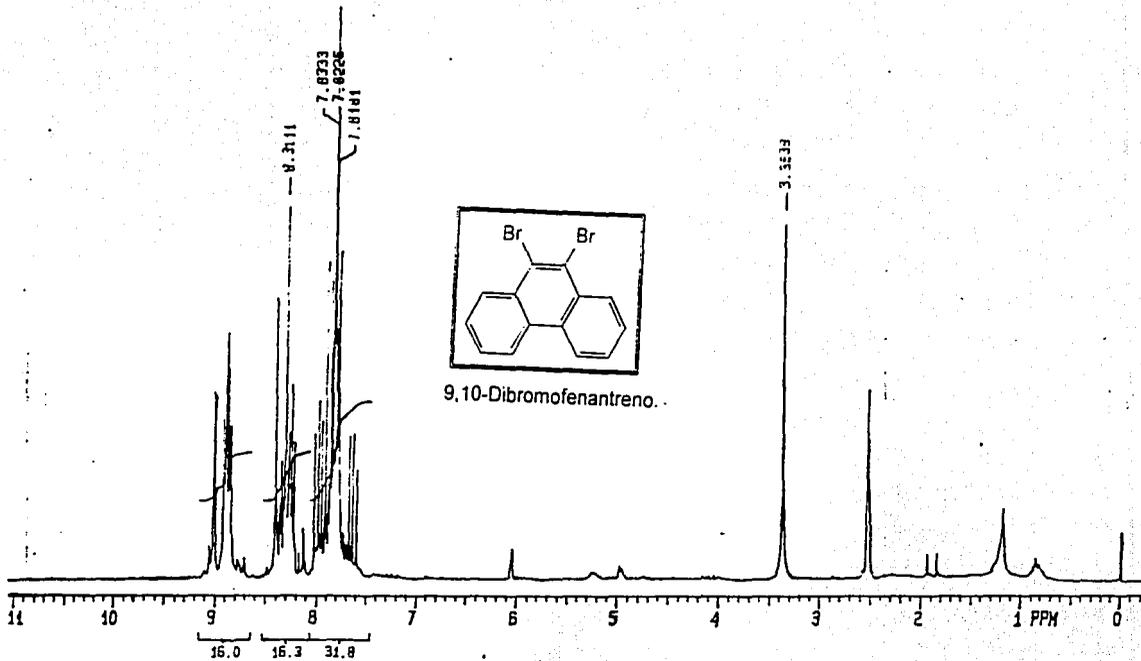
ESPECTRO FÍSICO 2,3-DIBROMODANTRACENO RMN ¹H



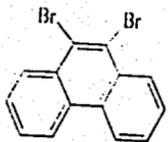
9,10-Dibromofenantreno.

ESPECTRO EXPERIMENTAL 3A E.M.

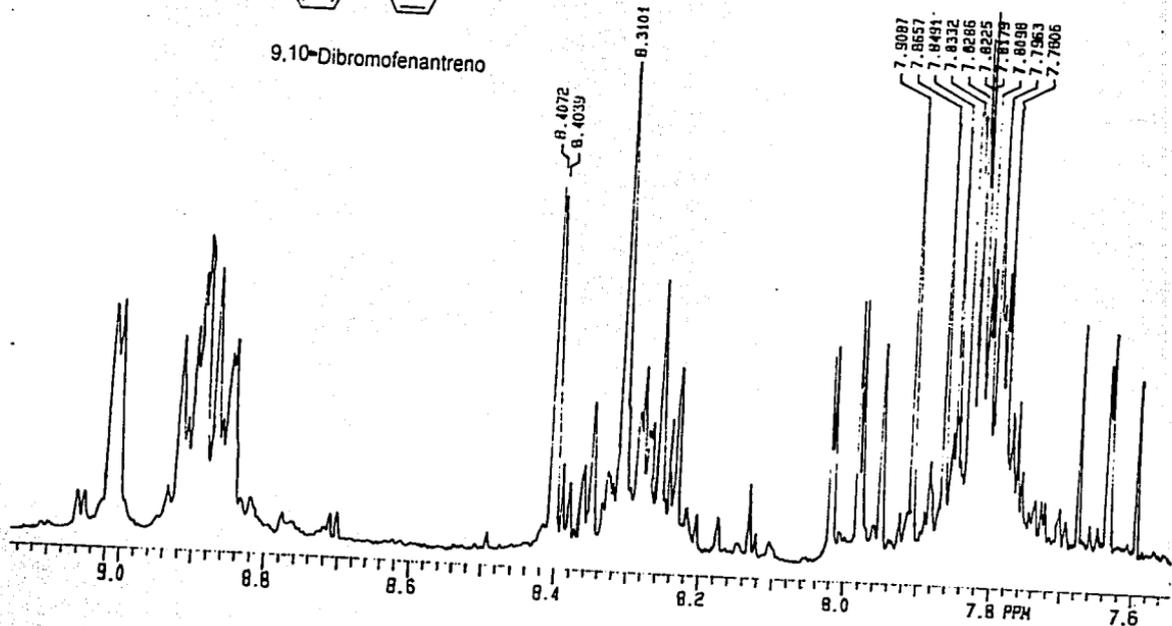
69



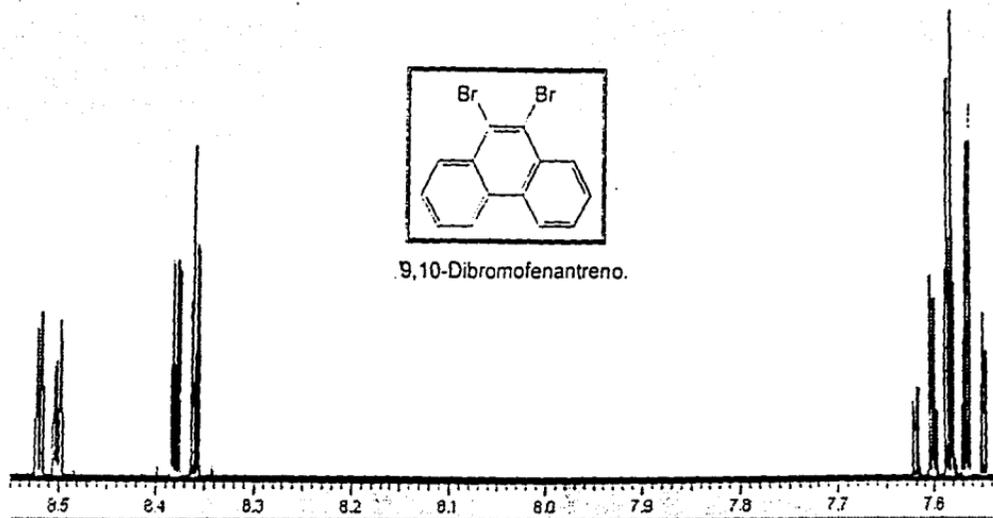
ESPECTRO EXPERIMENTAL 3B RMN 1H



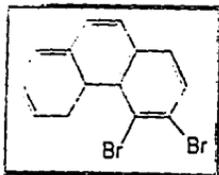
9,10-Dibromofenantreno



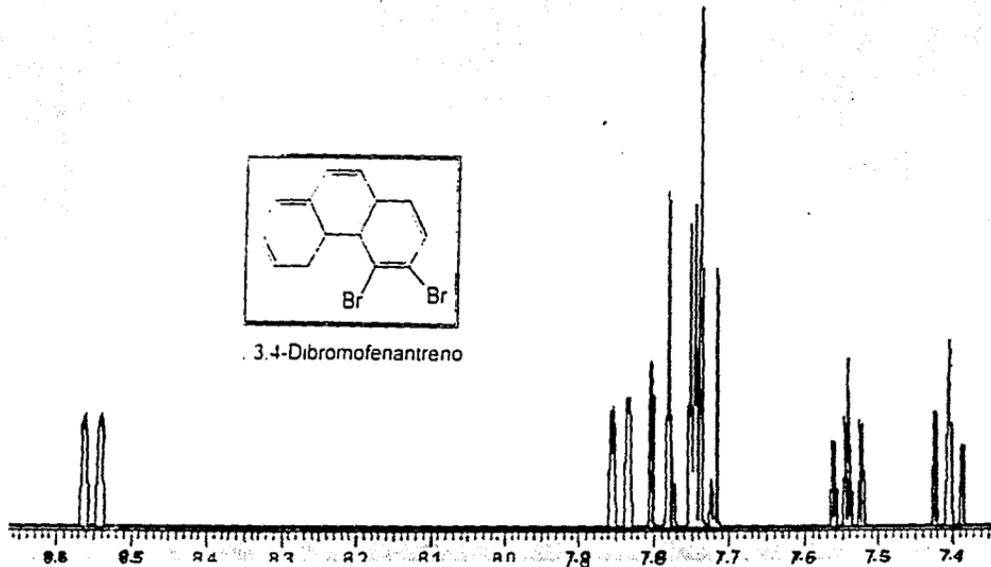
ESPECTRO EXPERIMENTAL 3B RMN 1H



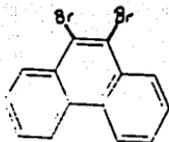
ESPECTRO TEÓRICO 9,10-DIBROMOFENANTRENO. RMN ¹H



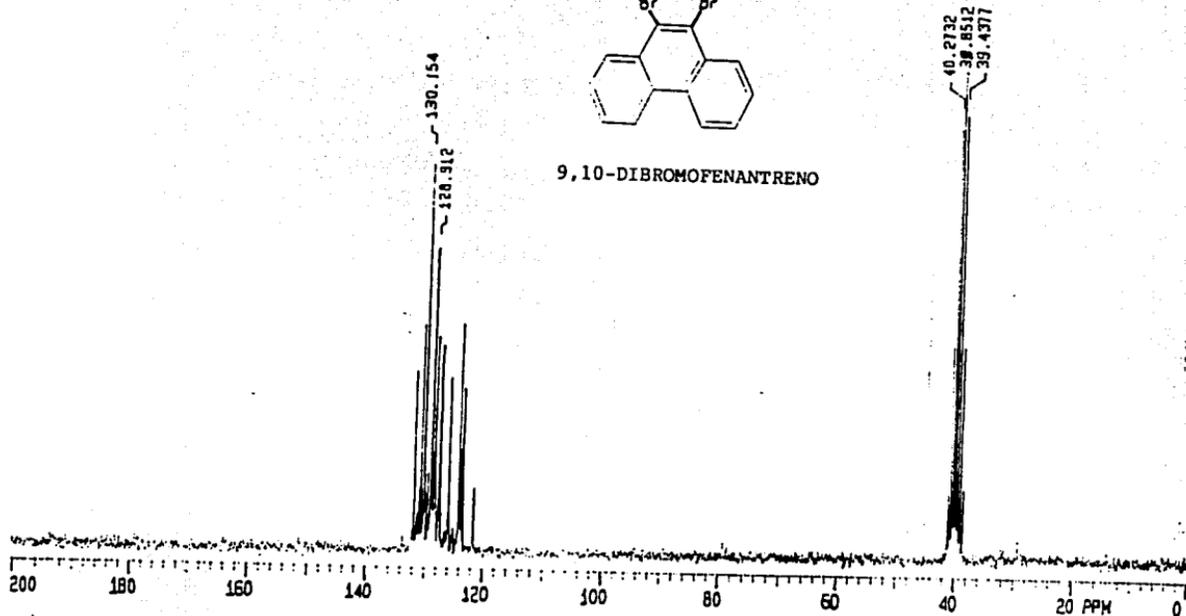
3,4-Dibromofenantreno



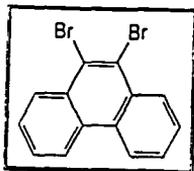
ESPECTRO TEÓRICO 3,4- DIBROMOFENANTRENO RMN 1H



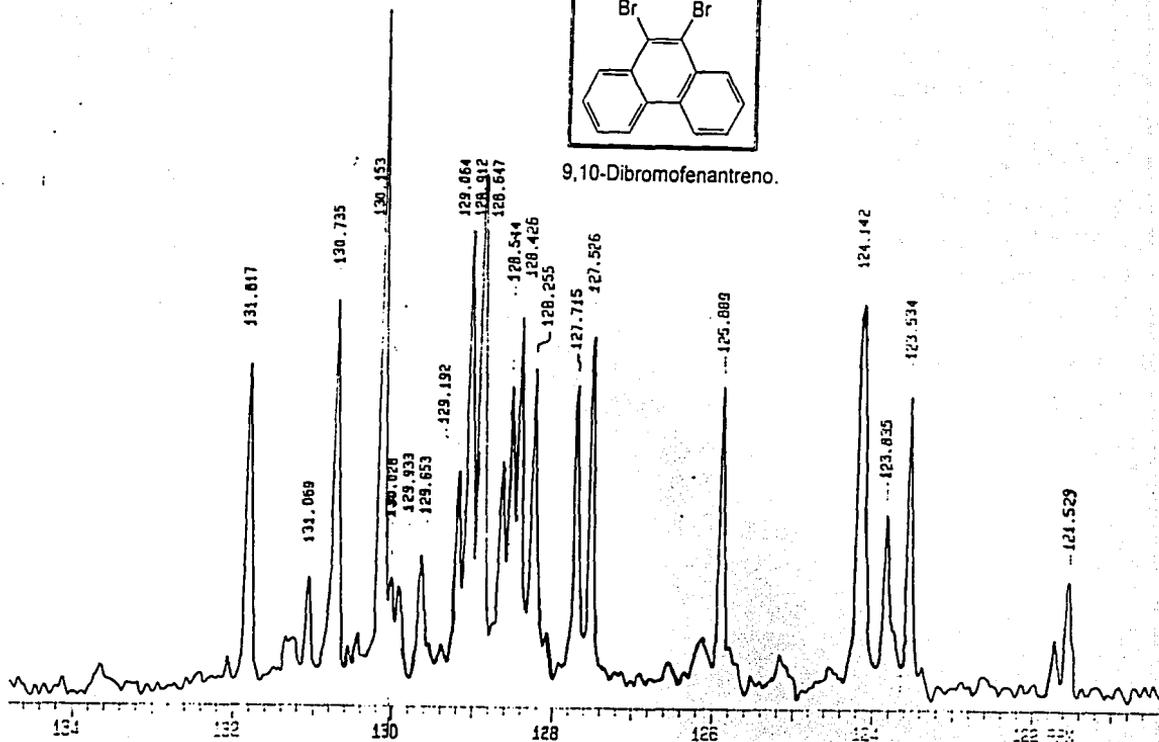
9,10-DIBROMOFENANTRENO



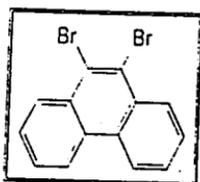
ESPECTRO EXPERIMENTAL 3C RMN 13C



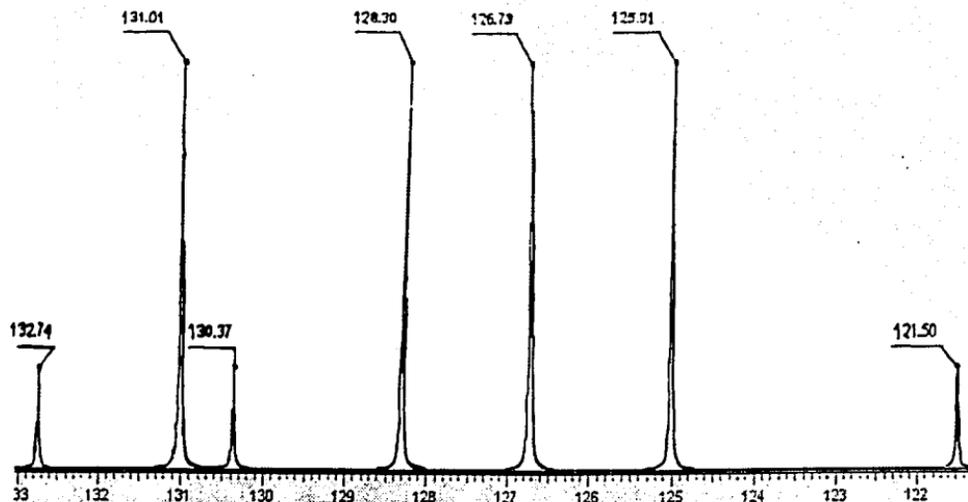
9,10-Dibromofluoreno.



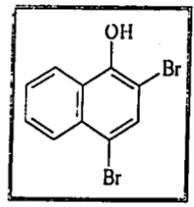
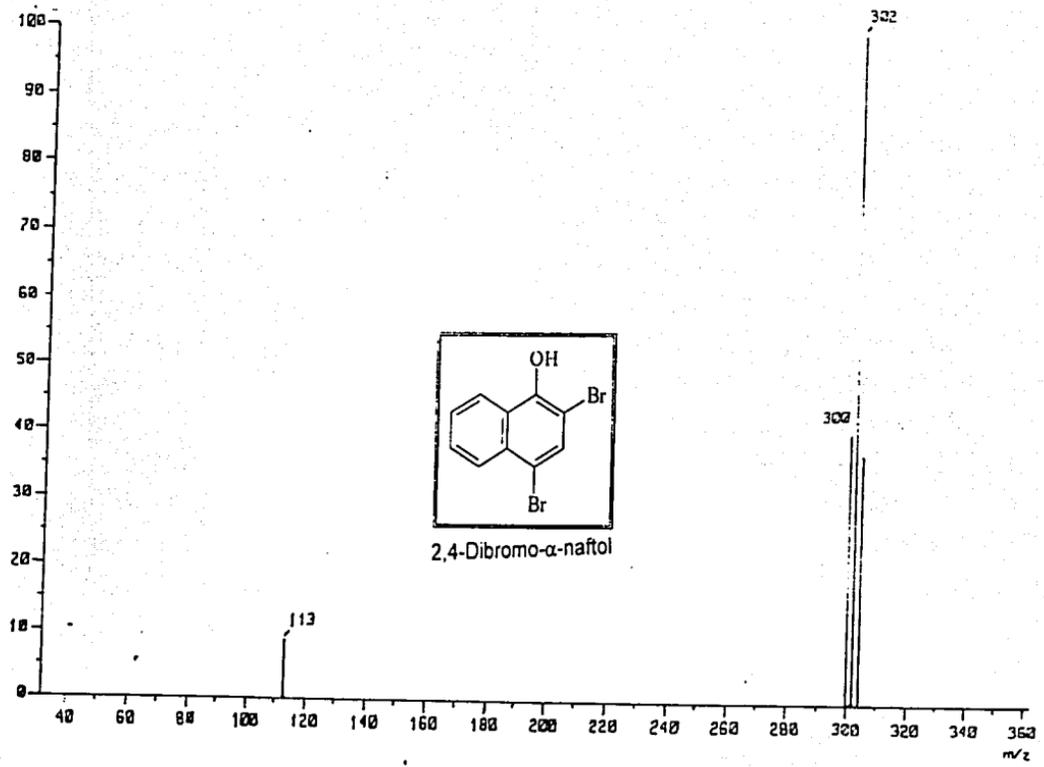
ESPECTRO EXPERIMENTAL 3C RMN 13C



9,10-Dibromofenantreno.

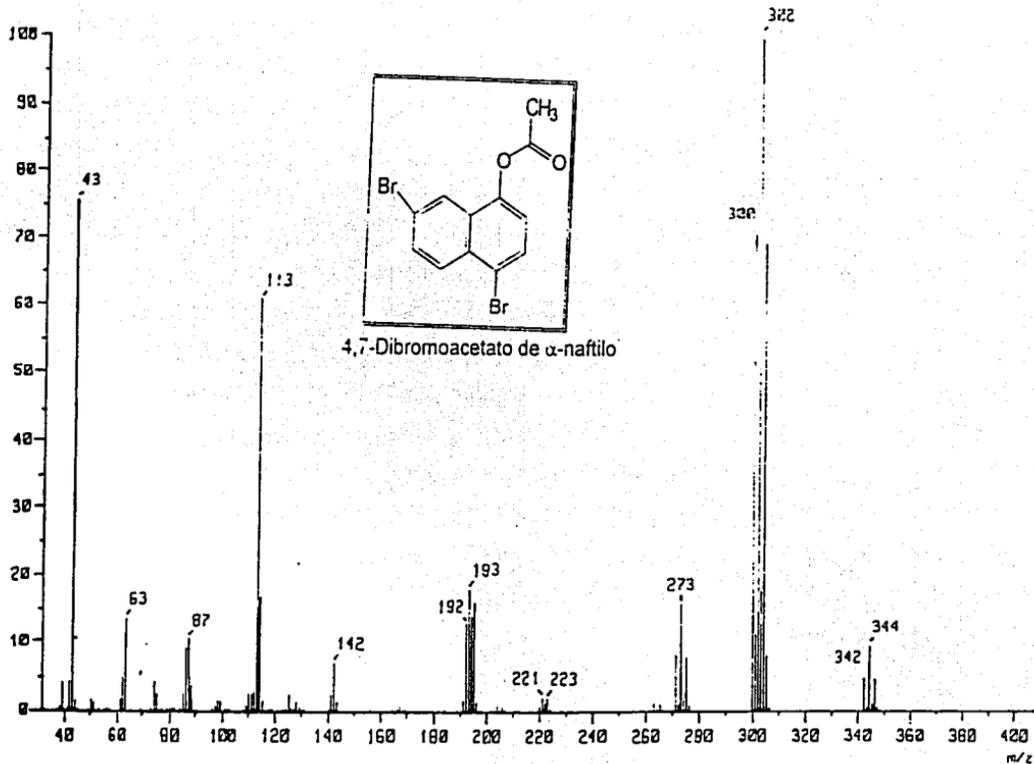


ESPECTRO TEÓRICO 9,10-DIBROMOFENANTRENO



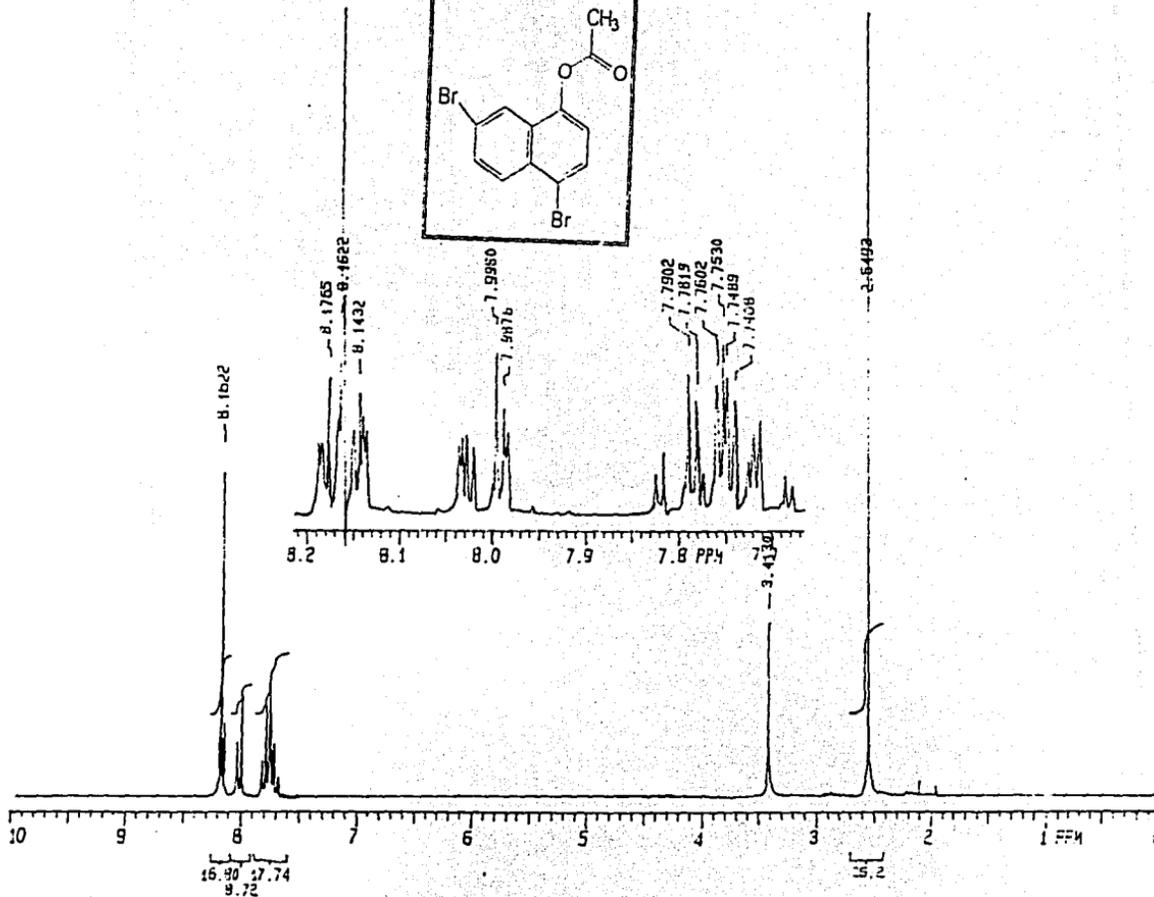
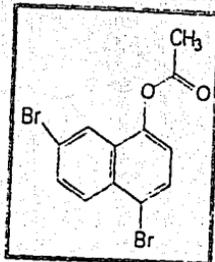
2,4-Dibromo- α -naftol

ESPECTRO EXPERIMENTAL 4A E.M.



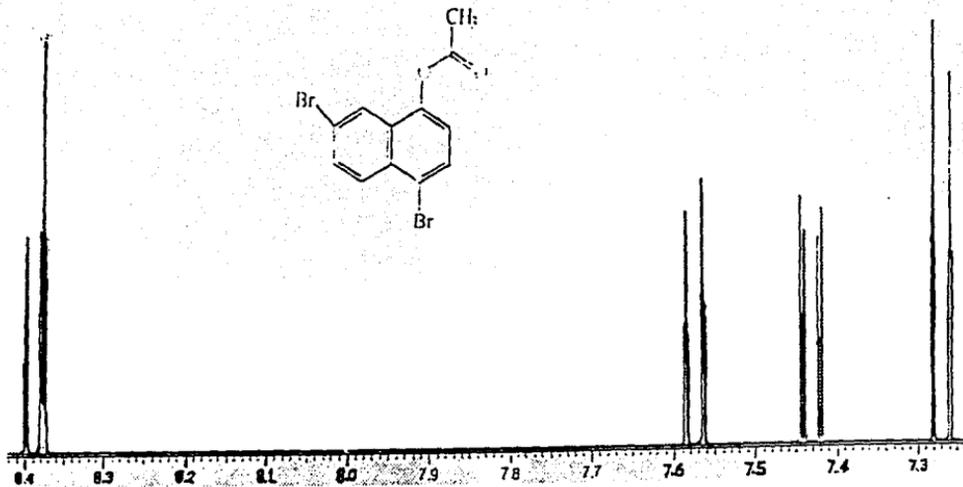
ESPECTRO EXPERIMENTAL 5A E.M.

4.7-Dibromoacetato de α -naftilo

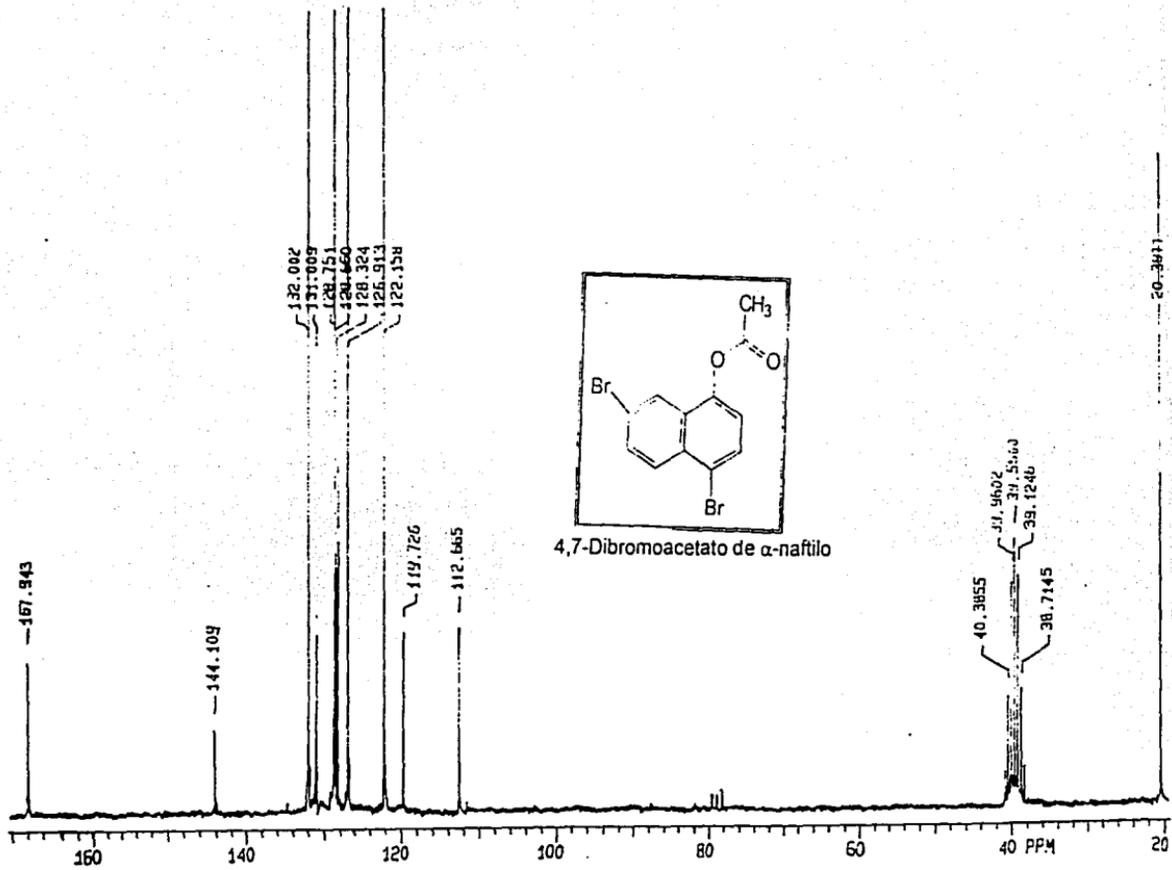


ESPECTRO EXPERIMENTAL 5B NMN 1H

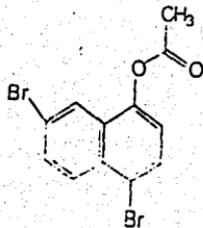
79



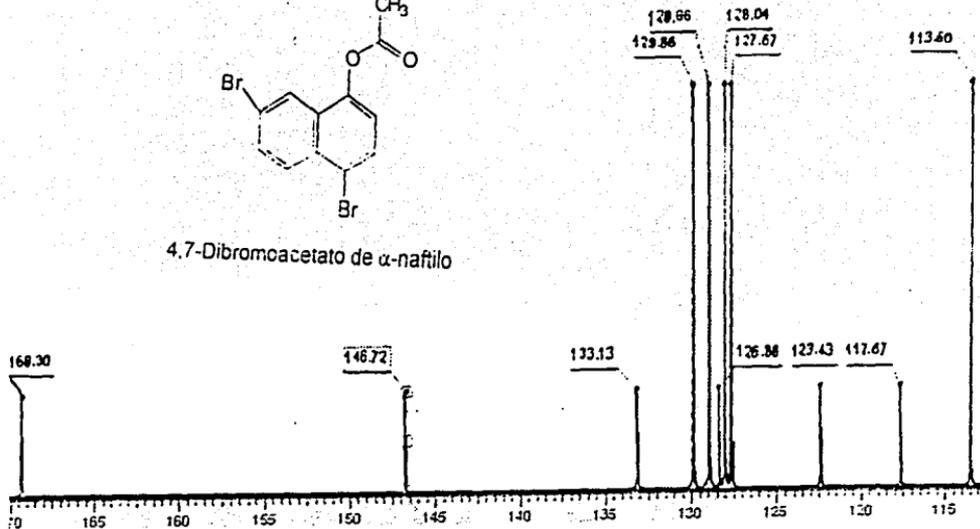
ESPECTRO TEÓRICO 4,7-DIBROMOACETATO DE α -NAFTILO. RMN ^1H



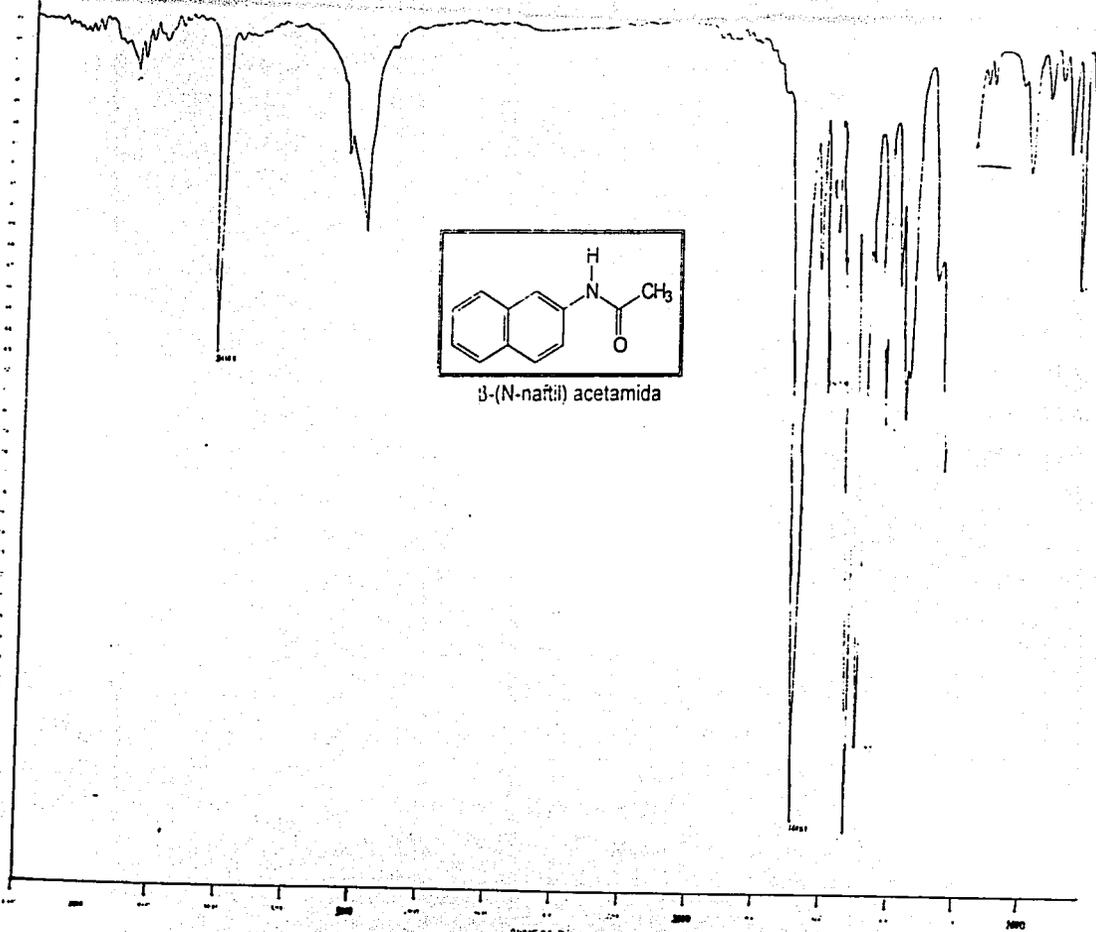
ESPECTRO EXPERIMENTAL 5C RMN 13C

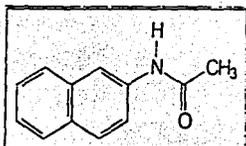
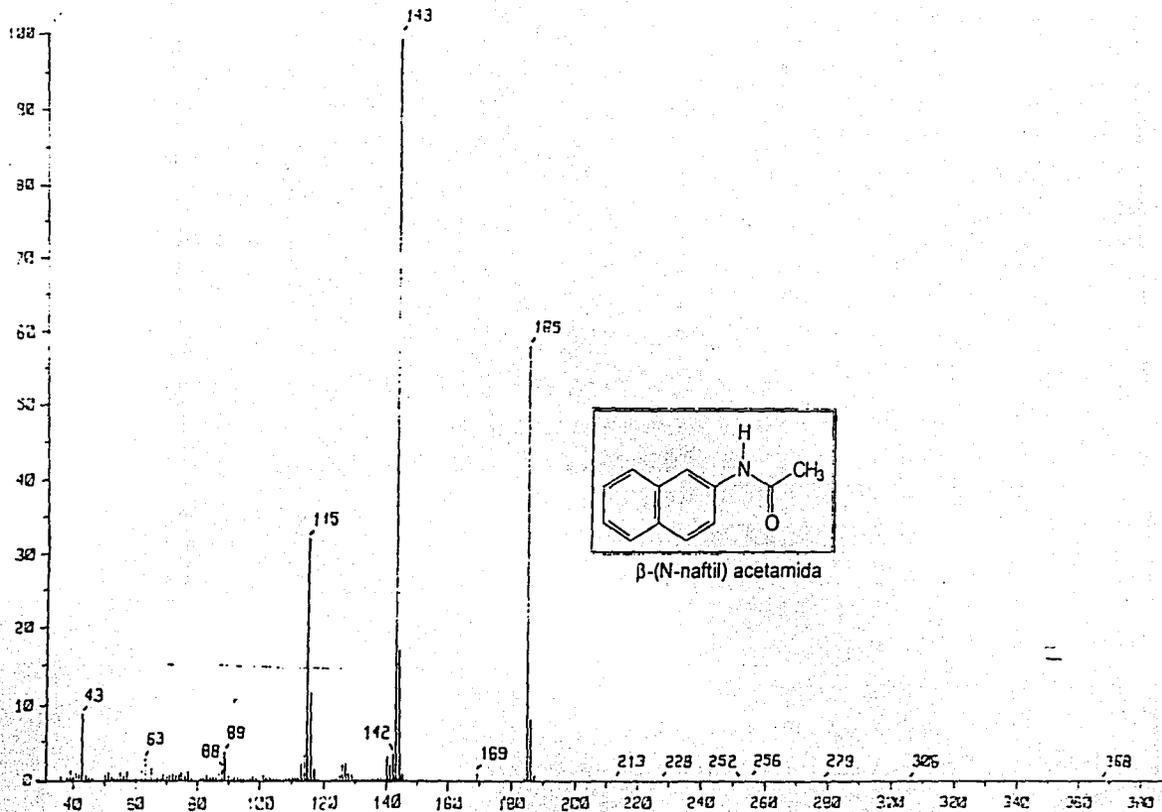


4,7-Dibromacetato de α -naftilo



ESPECTRO TEÓRICO RMN ^{13}C

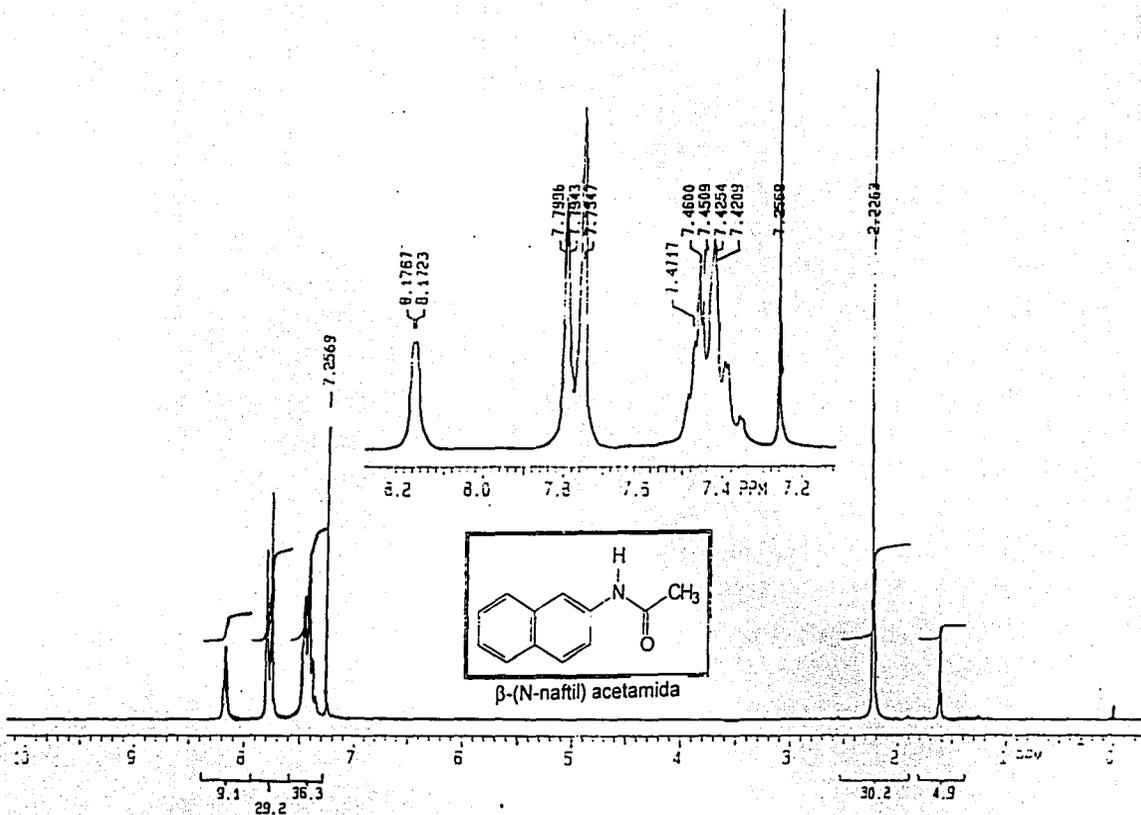




β -(N-naftil) acetamida

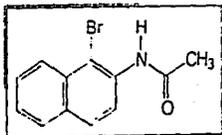
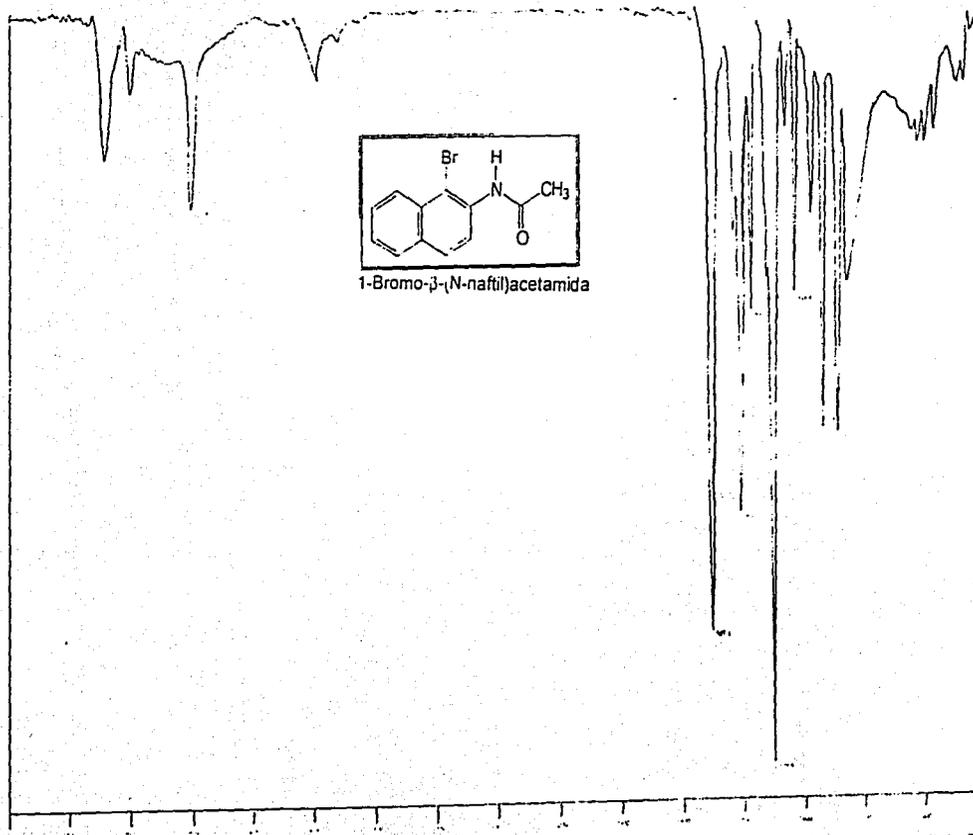
ESPECTRO EXPERIMENTAL 7B E.M.

99



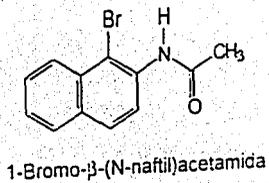
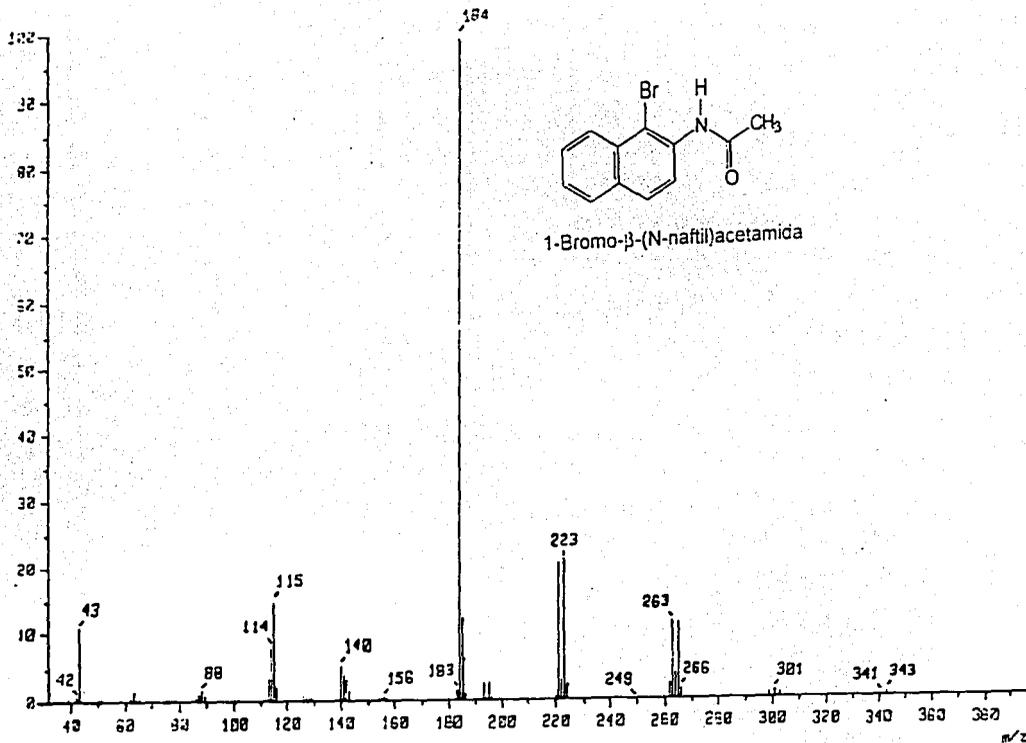
ESPECTRO EXPERIMENTAL 70° RMN 1H

85



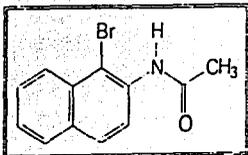
1-Bromo- β -(N-naftil)acetamida

ESPECTRO EXPERIMENTAL GA IR

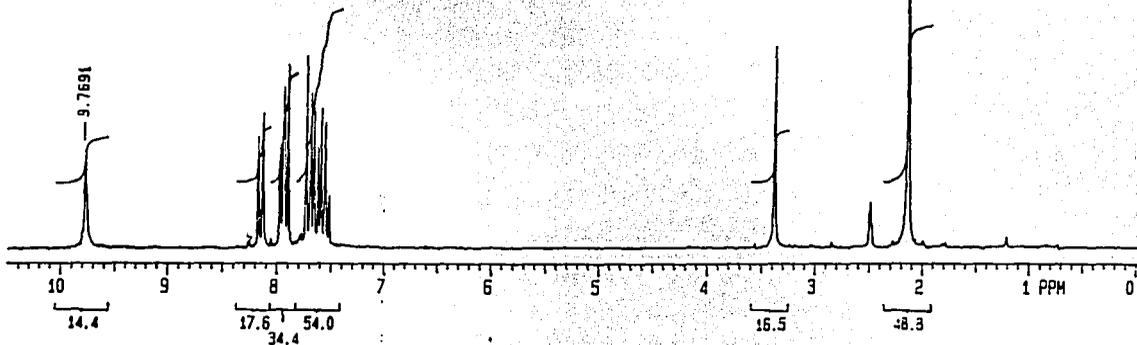
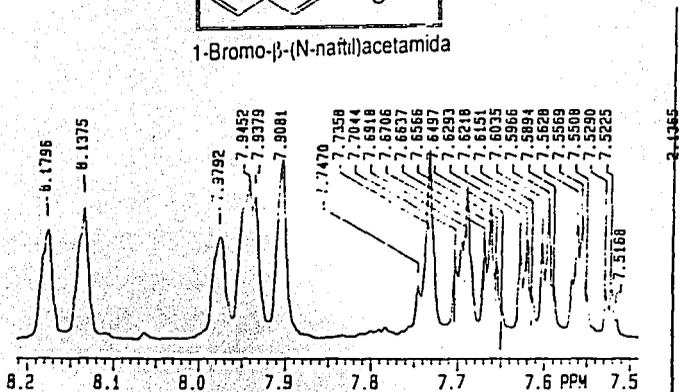


ESPECTRO EXPERIMENTAL 88 E.M.

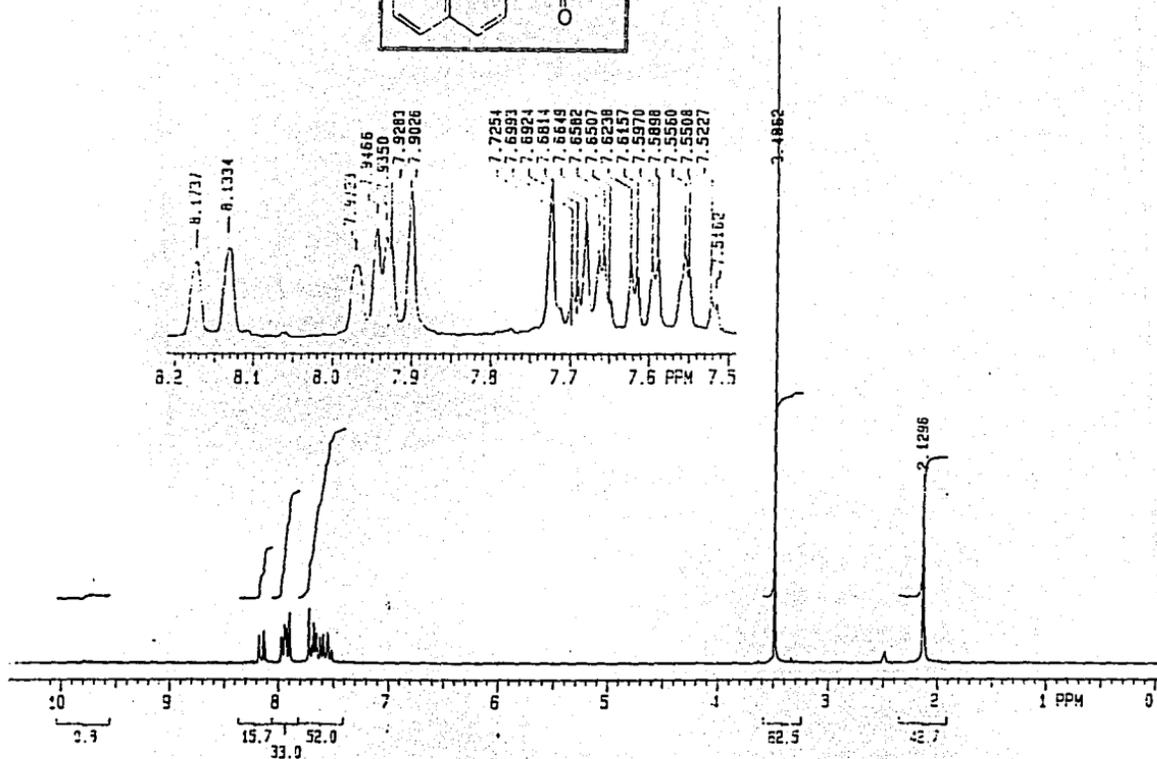
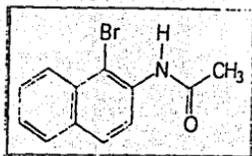
07



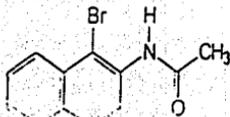
1-Bromo-β-(N-naphthyl)acetamida



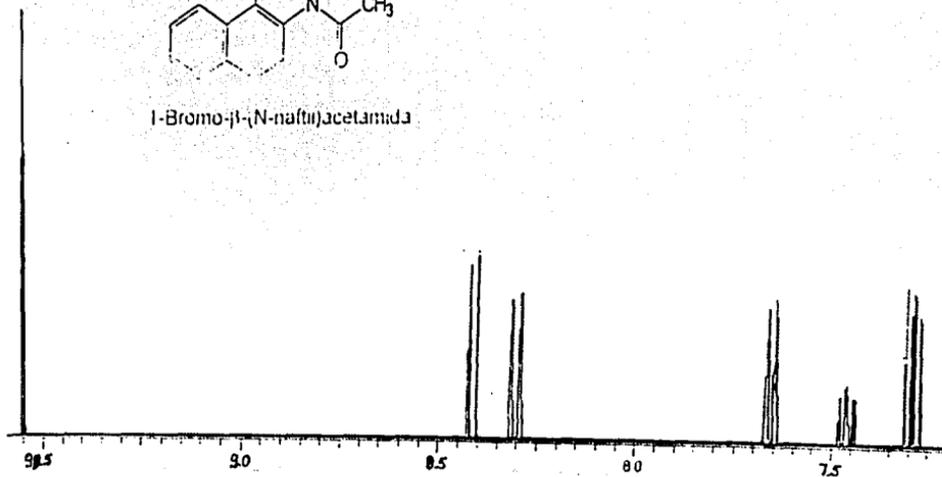
ESPECTRO EXPERIMENTAL 3C RMN III



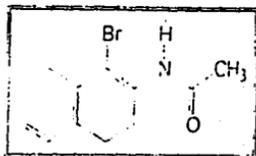
ESPECTRO EXPERIMENTAL 3C RMN 1H + D O



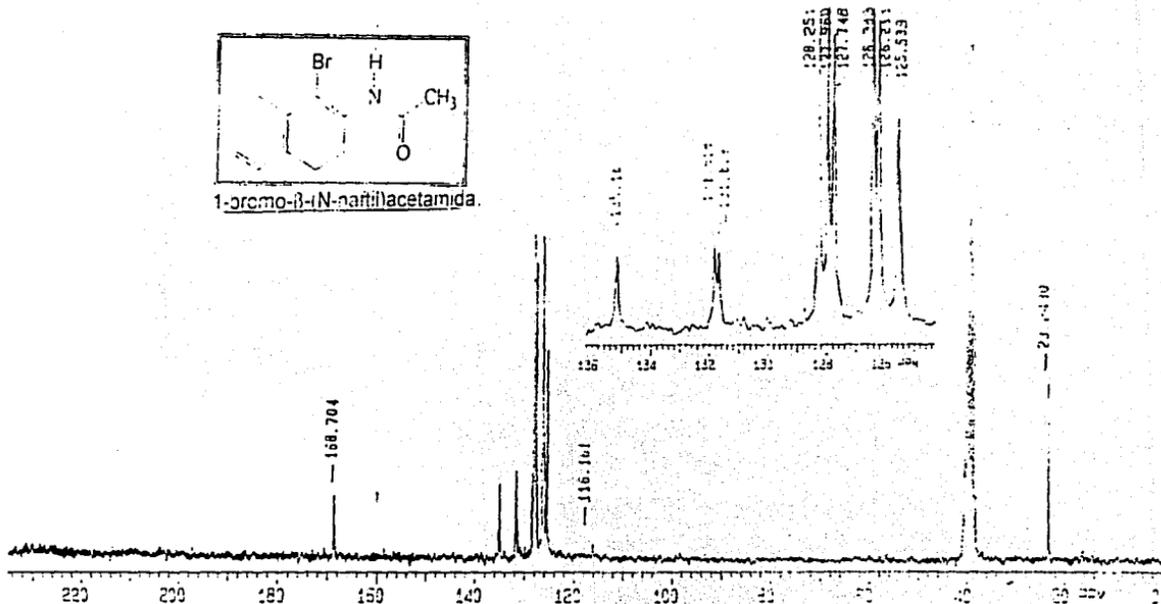
1-Bromo- β -(N-naftil)acetamida



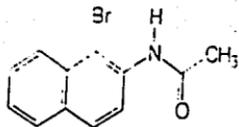
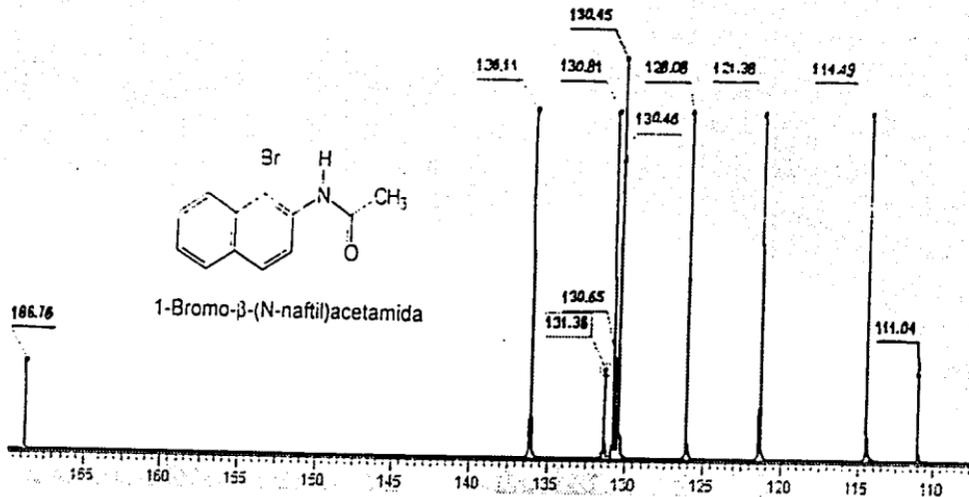
ESPECTRO TEÓRICO 1-BROMO- β -(N-NAFTIL)ACETAMIDA. RMN ^1H



1-bromo-3-(N-naphthyl)acetamida.



ESPECTRO EXPERIMENTAL. 8D RMN 13C



1-Bromo-β-(N-naftil)acetamida

ESPECTRO TEÓRICO 1-BROMO-β-(N-NAFTIL)ACETAMIDA. RMN ¹³C

of