

UNAM
POSGRADO

00570
22

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**TRANSFORMACIÓN DE α -HIDROXICETONAS USANDO UNA ARCILLA SUPERÁCIDA
SULFÓNICA**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

MARÍA DEL ROSARIO OLGUÍN GONZÁLEZ



Ciencias
Químicas

TUTOR Dr. MANUEL SALMÓN SALAZAR

2003

TESIS CON
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

A



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

PAGINACION

DISCONTINUA

MIEMBROS DEL JURADO

Presidente	M. en C. José Manuel Méndez Stivalet
Vocal	Dr. Miguel Pérez Luna
Secretario	Dr. Roberto Salcedo Pintos
Primer Suplente	Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe
Segundo Suplente	Dr. René Miranda Ruvalcaba

El presente trabajo se desarrolló en el laboratorio 1-6 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Manuel de Jesús Salmón Salazar.

TESIS CON
FALLA EN ORIGEN

B

AGRADECIMIENTOS

A Dios...

A la vida...

A mis padres **Mario Olguín** y **Mina González** por su apoyo...

A mis hermanas **Alma** y **Ale** por su compañía...

A mi asesor **Dr. Manuel Salmón** por permitirme ser parte de su equipo de trabajo durante este tiempo.

A los miembros del jurado por sus valiosas sugerencias durante la revisión del presente trabajo y por el tiempo dedicado al mismo

A la M. en C. **Virginia Gómez** por su ayuda con el EPR.

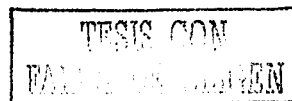
Al **Dr. Bernardo Frontana** por su apoyo con la electroquímica.

Al **Dr. Roberto Salcedo** por su contribución con el modelaje molecular.

A mis amigos del laboratorio 1-6 y del CCH por su confianza y apoyo.

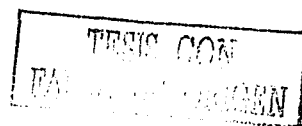
DEDICATORIA

Dedico este trabajo a todas aquellas personas que me han ayudado y apoyado a lograr esta meta.

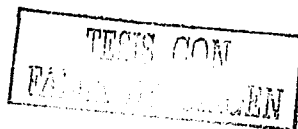


INDICE

Resumen	I
Glosario	II
1. Introducción	1
2. Objetivos	2
2.1. Objetivo General	2
2.2. Objetivos Particulares	2
3. Antecedentes	3
3.1. Benzoínas	3
3.1.1. Oxidación de benzoínas	4
3.2. Síntesis de compuestos 1,2-dicarbonílicos	6
3.3. Arcillas	8
3.3.1. Arcillas modificadas	11
3.3.2. Arcilla superácida sulfónica	11
4. Parte experimental	14
4.1. Material	14
4.2. Equipos	14
4.3. Procedimiento general para la síntesis de benzoínas	15
4.4. Transformación de α -hidroxicetonas usando la arcilla superácida sulfónica	16
4.5. Estudios de resonancia paramagnética electrónica	18
4.6. Análisis electroquímico	19
4.6.1. Voltamperometría cíclica	19

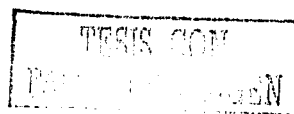


4.7. Efecto de los metales de transición sobre la oxidación de benzoínas	20
5. Resultados y discusión	22
5.1. Síntesis de benzoínas	22
5.2. Reacciones de α -hidroxicetonas	23
5.3. Estudio de resonancia paramagnética electrónica	26
5.4. Análisis electroquímico	32
5.4.1. Voltamperometría cíclica	32
5.5. Modelaje molecular	42
5.6. Efecto de los metales de transición sobre la oxidación de benzoínas	47
6. Conclusiones	48
7. Referencias	50
8. Apéndice	53



RESUMEN

En el presente trabajo, se describe la actividad catalítica de una arcilla modificada así como su poder oxidante sobre benzoínas, para obtener 1,2-dicetonas aromáticas con rendimientos que van del 20 al 100%. La caracterización ó identificación de los productos obtenidos se realizó mediante diferentes técnicas espectroscópicas como: espectrofotometría de absorción infrarroja (IR), espectrometría de masas (EM) y resonancia magnética nuclear (RMN- ^1H y ^{13}C). El mecanismo de reacción se evaluó mediante técnicas como: resonancia paramagnética electrónica (EPR, por sus siglas en ingles), voltamperometría cíclica (VC) y modelaje molecular.



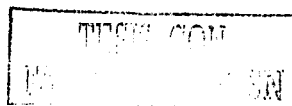
GLOSARIO

A	Constante de acoplamiento en resonancia paramagnética
Al ₂ O ₃	Alúmina
a.r.	Abundancia relativa
ArCOCl	Cloruro de aroilo
ArCH(OH)COAr	Benzoínas
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
δ	Desplazamiento químico (en ppm)
DMSO	Dimetilsulfóxido
EM	Espectrometría de masas
EP	Composición química local en los bordes
Epa	Potencial del pico anódico
Epc	Potencial del pico catódico
EPR	Resonancia paramagnética electrónica*
eV	Electronvolts
FAB	Bombardeo con átomos rápidos
FP	Composición química en las caras
g	Desplazamiento en resonancia paramagnética
GC-MS	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
Ho	Función de acidez de Hamett
HOMO	Orbital molecular ocupado de más alta energía*
TfOH	Acido trifluorometansulfónico
I	Corriente eléctrica
IE	Impacto electrónico
IR	Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento en resonancia magnética
ln	Logaritmo natural
LUMO	Orbital molecular desocupado de más baja energía*
m/z	Relación masa a carga
mA	miliAmper

*Por sus siglas en ingles

MHz	Megahertz
mT	miliTesla
mV	miliVolts
NBS	N-bromosuccinimida
Ni-Co	Aleación níquel-cobalto
PI	Composición química puntual
pKb	Constante de basicidad de una sustancia básica
ppm	Partes por millón
RMN ^1H y ^{13}C	Resonancia magnética nuclear de hidrógeno y carbono trece
SASC	Arcilla superácida sulfónica*
SOMO	Orbital molecular ocupado por un electrón*
TEMPO	Radical 2,2,6,6-Tetrametil-1-piperidiniloxilo
TMS	Tetrametilsilano
TMSI	Yodotrimetilsilano
VC	Voltamperometría cíclica
I	4,4'-Dimetoxibenzoina
II	1,2-di-(2-tienil)-2-hidroxietanona
III	Tetrafenilfurano
IV	Bencilo
V	1,2,3,4-Tetrafenil-2-buten-1,4-diona
VI	2,3-Epoxi-4-hidroxi-1,2,3,4-tetrafenil-1-butanona
VII	4,4'-Dimetoxibencilo
VIII	2,2'-Difuriletanodiona
IX	2,2'-Ditieniletanodiona
X	2-(4'-metilfenil)-1,2-di-(4'-metoxifenil)etanona

*Por sus siglas en ingles



1. - INTRODUCCIÓN

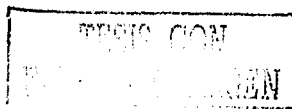
Desde el punto de vista tecnológico, el empleo de catalizadores en la industria de la transformación ha tenido como propósito fundamental realizar la conversión de los reactivos con un máximo de rendimiento y abatir los costos de producción.

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 mostrado su eficiencia en la catálisis heterogénea para generar un gran número de reacciones orgánicas bajo nuevas condiciones.

Este tipo de catálisis tiene considerables avances sobre la catálisis homogénea ácida convencional, ya que ha encontrado y mostrado versatilidad en las propiedades Lewis-Bronsted, debido a su acidez de Lewis (principalmente asociada con los sitios externos) y su acidez de Bronsted (principalmente asociada con la región interlaminar) las montmorillonitas han sido empleadas esencialmente como ácidos sólidos en una gran variedad de metodologías; así mismo los productos pueden ser obtenidos después de eliminar el catalizador por filtración o centrifugación.

Con relación a lo antes mencionado, en el presente trabajo se realizó la condensación de una serie de α -hidroxicetonas de fórmula general ArCH(OH)COAr , llamadas comúnmente benzoinas. Su comportamiento se estudió con una arcilla modificada, empleada para evaluar la actividad catalítica y el efecto oxidante de esta última. De esta manera se obtuvieron varias 1,2-dicetonas simétricas, (además de productos de dimerización) ya sean aromáticas o heterocíclicas con rendimientos que van del 20 al 100%, de producto oxidado, dependiendo de la naturaleza del sustituyente.

Y complementariamente, se evaluó el mecanismo mediante el cual la arcilla superácida actúa como agente oxidante de las benzoinas.



2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo General

Evaluar la actividad catalítica de una arcilla superácida sulfónica en una serie de α -hidroxicetonas, y determinar el mecanismo de acción por el cual ocurre la transformación.

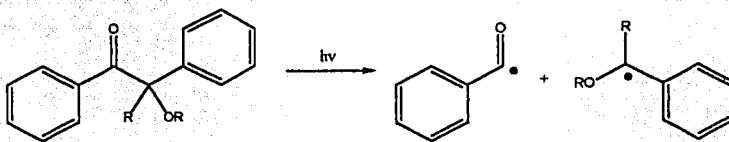
2.2. Objetivos Particulares

- ◆ Sintetizar una serie de benzoínas.
- ◆ Probar la actividad catalítica de la arcilla modificada, con ácido trifluorometansulfónico, para la formación de uniones C-C.
- ◆ Evaluar la selectividad del catalizador superácido, empleando α -hidroxicetonas como sustrato.
- ◆ Separar, purificar, identificar y determinar las propiedades físicas y químicas de los productos obtenidos.
- ◆ Establecer el mecanismo por el cual las α -hidroxicetonas son transformadas.

3. ANTECEDENTES

3.1. BENZOINAS

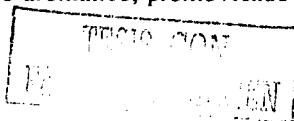
Las benzoínas son compuestos normalmente encontrados en productos naturales,¹ éstas absorben la luz solar de manera semejante a las clorofilas de las plantas. Sus derivados (cómo los éteres de benzoínas) tienden a formar radicales α -alcoxibencil primarios y benzoilo (Esquema 1), que son utilizados como fotoiniciadores poliméricos,² además de ser empleados como anticorrosivos en acero³ y como evaluadores de la actividad biológica de péptidos.⁴



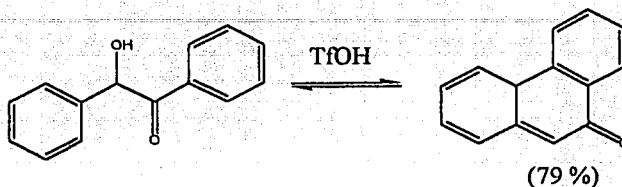
Esquema 1

Esta clase de compuestos reacciona rápidamente, como ejemplo de ello es la reacción con yodotrimetilsilano (TMSI) para la obtención de mezclas de desoxibenzoínas y tetraarilfuranos.⁵ Dentro de los métodos de obtención de tetrafenilfurano se encuentra aquel que involucra la reacción de benzoína con ácido sulfúrico concentrado,⁶ con la posterior remoción azeotrópica del agua, con rendimientos que van del 30 al 35%. También se ha informado de diversas modificaciones para la catálisis ácida de benzoína, en esta se emplea ácido *p*-toluensulfónico en xileno a ebullición dando los siguientes productos: tetrafenil-1,4-dioxadieno (5%), *cis*-dibenzoilestilbeno (1%), tetrafenil-lactona (6%), bencilo (45%), desoxibenzoína (4%) y tetrafenilfurano (25%).⁷

A su vez, Shudo y Ohwada⁸ 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 un intermediario carbocatiónico α , β -carbonílico, el cual es estabilizado por la deslocalización de carga en el anillo aromático, promoviendo la ciclización



de anillos aromáticos. Asimismo, el ácido trifluorometansulfónico, cataliza las reacciones de α -hidroxicetonas fenil-sustituidas del tipo PhCH(OH)COPh , para dar la correspondiente cetona cíclica con rendimientos buenos (79 %) (Esquema 2).



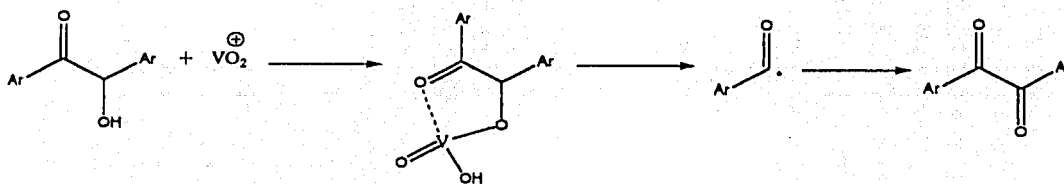
Esquema 2

3.1.1 OXIDACIÓN DE BENZOÍNAS

La oxidación de benzoínas a bencilos ha sido realizada, por una gran variedad de métodos, ya sea por catálisis homogénea en la que se emplean reactivos tales como ácido nítrico,⁹ solución de Fehling,⁹ nitrato de talio (III),¹⁰ nitrato de amonio-acetato de cobre,¹¹ o catálisis heterogénea que emplea mezclas complejas como reactivos soportados, tal es el caso del clorocromato de amonio¹² (usado de esta manera ya que es un reactivo altamente tóxico) o el MnO_2 activo, en alúmina, y el ion permanganato soportado en polivinilamina.¹³ En un trabajo reportado por Varma¹⁴ se emplea el sulfato de cobre (II) soportado en alúmina en el cual, como fuente de energía, es usada la irradiación con microondas obteniendo rendimientos que van del 81 al 96%, la utilidad del método se refleja en los rendimientos y los tiempos de reacción.

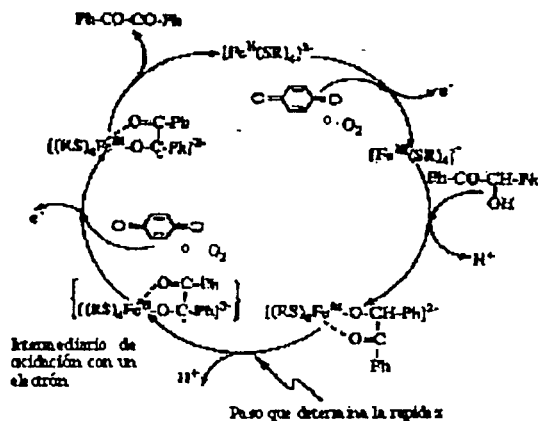
Dentro de la gran gama de mezclas empleadas como agentes oxidantes se encuentran el nitrato de bismuto (III) pentahidratado en presencia de acetato de cobre (II)¹⁵ en el que se obtienen rendimientos del 58-99%, complejos de vanadio y molibdeno soportados en poliestireno o γ -alúmina producen rendimientos moderados y la obtención de subproductos como ácido benzoico y benzoato de metilo.¹⁶

Como puede observarse los metales de transición usados como catalizadores han demostrado ser reactivos convenientes para la oxidación de alcoholes. Particularmente los heteropoliácidos de vanadio en condiciones suaves propuestos por El Ali *et. al.* promueven la oxidación y la ruptura oxidativa de benzoínas a bencilos o aldehídos y ésteres carboxílicos,¹⁷ (Esquema 3) un mismo mecanismo se propone para mezclas de metales como Ni-Co usando metanol y etanol como disolventes.¹⁸ Las benzoínas son además fácilmente oxidadas bajo condiciones homogéneas y heterogéneas en presencia de un aldehído o aldooxal con cantidades catalíticas de complejos de Co(II) o Fe(III) y oxígeno.¹⁹



Esquema 3

Otros métodos catalíticos emplean aire, ácido perclórico o *p*-benzoquinona como agente oxidante y complejos de Ni,²⁰ Tl,²¹ Yb,²² Fe²³ o Mo²⁴ como catalizador. Los mecanismos que han sido propuestos por varios grupos de trabajo con diferentes sistemas catalíticos revelan que el proceso puede ser extremadamente complejo, por ejemplo el esquema 4 muestra el mecanismo propuesto por W. Y. Sun²³ al emplearse Fe.



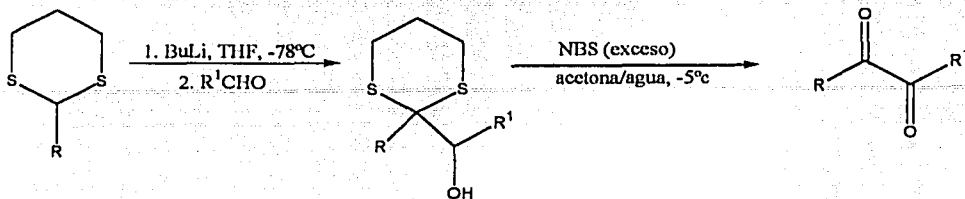
Esquema 4

3.2. SINTESIS DE COMPUESTOS 1,2-DICARBONÍLICOS

La condensación directa entre dos grupos carbonilo, es una transformación importante debido a que tiene muchas aplicaciones en la obtención de productos naturales.²⁵ Muchos de los métodos existentes para la síntesis de sistemas α -cetocarbolílicos son de uso limitado debido a las condiciones particularmente empleadas en las reacciones, como es el caso de reactivos convencionales para oxidar cetonas hasta α -dicetonas, por ejemplo: dióxido de selenio,²⁶ alquilnitrilos en medio ácido o básico²⁷ que frecuentemente conducen a reacciones de oxidación alternas debido a las condiciones utilizadas.

Métodos más directos tales como la α -halogenación o α -oxigenación pueden ser aplicados a sistemas cetónicos más simples,²⁸ otros métodos como la reacción de alquinos con el ion permanganato²⁹ o con yodo en DMSO³⁰ presentan buenos rendimientos si la reacción es realizada en condiciones cuidadosamente controladas. Mediante un informe de Page y colaboradores,³¹ se dió a conocer un nuevo procedimiento para la síntesis de α -dicetonas simétricas y asimétricas producida en dos pasos, la reacción de aldehídos con aniones derivados

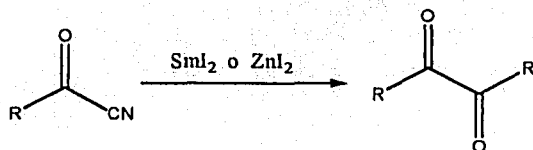
de ditianos 2-sustituídos, seguido del tratamiento del alcohol resultante con NBS en acetona acuosa (Esquema 5).



Esquema 5

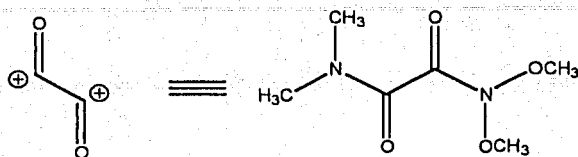
Se han propuesto además, métodos en un solo paso que involucran el acoplamiento de ceto-cianuros usando SmI_2 (Esquema 6) y/o yoduros de metales de transición, tales como Ni o Zn, como catalizador.³²

La reacción de cloruros de aroilo (ArCOCl) con diestranilos³³ produce también dicetonas, dependiendo de la naturaleza del catalizador (generalmente compuestos de Pd) y de las condiciones de reacción, los rendimientos que se obtienen son moderados y la desventaja de este método es la generación de complejos de paladio. Una modificación de ésta, es el uso de CO (8 atm), 4-R-yodobenceno y Et_6Sn_2 para un 70% de 4,4'-R-bencilo



Esquema 6

A su vez, Nahm y Weinreb³⁴ publicaron el uso de N-metoxi-N-metil amidas (Esquema 7) como carbonilos equivalentes que reaccionan rápidamente con reactivos de Grignard y organolitio para formar dicetonas con rendimientos moderados en el caso de cetonas aromáticas.



Esquema 7

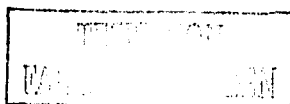
Dentro de las alternativas energéticas se encuentra el uso del ultrasonido, que fue utilizado por Karaman y Fry³⁵ para promover la conversión de ácidos aromáticos a 1,2-dicetonas empleando compuestos organolitados, obteniendo rendimientos que van del 61-85%.

Muchos de estos métodos tienen algunas desventajas con relación a su aplicación general, selectividad, número de pasos, conveniencia operacional o rendimientos, costos. Por lo que se sigue teniendo interés considerable en encontrar métodos más selectivos y directos.

3.3. ARCILLAS

Las arcillas son materiales naturales que tienen la composición química de un aluminosilicato mezclado con una cantidad definida de arena, cuarzo y otros minerales,³⁶ caracterizadas por una estructura de multicapas o laminar, estos materiales poseen una actividad catalítica intrínseca ampliamente explorada en química orgánica preparativa.⁵³

El interés que despiertan estos materiales laminares, se debe principalmente a sus propiedades fisico-químicas, las cuales son únicas entre los minerales naturales. Al ponerse en contacto con otras especies químicas o al someterlas a condiciones termodinámicas específicas, se modifican ciertas características de ellas, 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. Sus



diversas aplicaciones provienen de este conjunto de propiedades que convierten a las arcillas en un material muy versátil.

En especial las arcillas como las bentonitas se definen actualmente como un aluminosilicato que contiene cuando menos el 50 % de material montmorillonítico en su composición, encontrándose otros compuestos análogos en menor proporción. La región interlamina se asocia con la acidez de Brönsted 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,³⁷ formación de acetales³⁸ y ditioacetales,³⁹ condensación aldólica,⁴⁰ alquilación de compuestos aromáticos tipo Friedel-Crafts,⁴¹ nitración⁴² y halogenación de aromáticos.⁴³

Frecuentemente en las montmorillonitas, de manera natural, algunos átomos de aluminio (Figura 1) son sustituidos por cationes de bajo estado de oxidación, por ejemplo Mg^{2+} provocando la formación de cargas negativas distribuidas sobre los átomos de oxígeno unidos a silicio. Esto genera una superficie electrodonadora que atrae cationes hidratados hacia el espacio interlamina.⁴⁴ Esos cationes son parcialmente responsables del carácter ácido tipo Bronsted-Lowry y Lewis⁴⁵

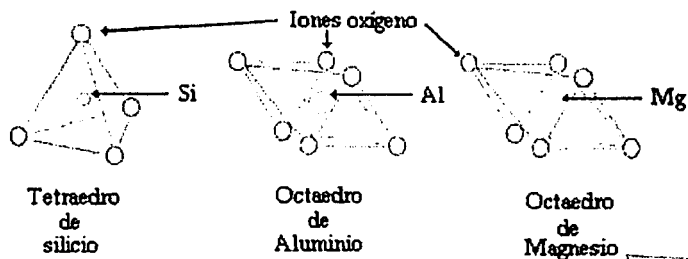


Figura 1. Unidades estructurales de las arcillas

Las arcillas contienen además, metales de transición tales como Fe^{3+} o Mn^{2+} los cuales tienen pares de electrones sin aparear que le confieren un carácter paramagnético proporcionando espectros de resonancia paramagnética electrónica (EPR, por sus siglas en inglés) con estructuras finas o hiperfinas.⁴⁶ Espectros de EPR en banda-X (9.8 GHz) (Figura 2) revelan señales anchas

en $g = 4$ asignadas a especies de Fe^{3+} localizado en sitios ortorrómbicos⁴⁷ y $g = 2$ asignadas a especies de Fe^{3+} hidratado u óxidos tales como Fe_2O_3 o FeOOH .⁴⁸ Además se ha reportado que en una montmorillonita (Wyoming) se presenta un multiplete (6) con una estructura hiperfina bien definida asignada a la señal de Mn^{2+} hidratado localizado en sitios de intercambio⁴⁹ o en el espacio interlaminar.⁵⁰

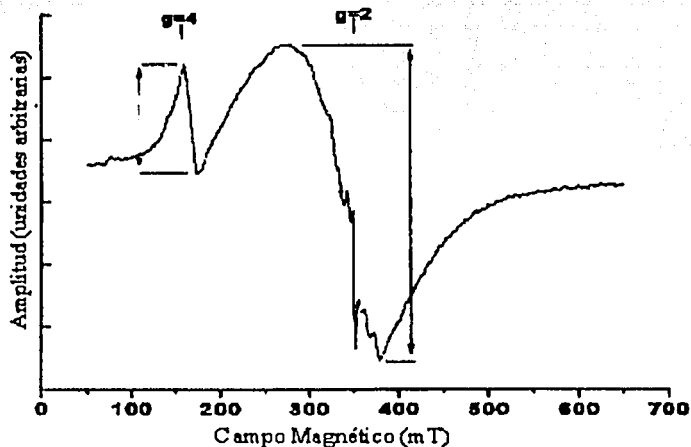


Figura 2. Espectro de EPR de una arcilla

Existen además, tres factores que modifican las señales o generan nuevos centros paramagnéticos en las arcillas, como es el caso de un proceso térmico, que puede involucrar reacciones químicas tales como oxidorreducciones o deshidratación y pueden desplazar en EPR, las señales de Fe^{3+} y otros metales así como modificar su forma, un segundo factor es una pirolisis, como consecuencia de temperaturas muy elevadas produce rupturas homolíticas en los enlaces C-C conduciendo a un radical carbono cuya evolución dependerá de la temperatura y la presión de oxígeno a la cual sea sometido, finalmente un tercer factor que genera centros paramagnéticos puede ser observado en materiales que fueron sometidos a radioactividad natural o radiación cósmica. Dentro de esta última categoría se encuentran los centros paramagnéticos E' (asociados con silicio) y los centros "peroxi" (asociados con aluminio).⁵¹

3.3.1. ARCILLAS MODIFICADAS

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 sulfúrico, etc., se realiza con el objeto de incrementar la fuerza ácida de estos materiales, incrementando el número de sitios activos.⁵² Dicha modificación ha mostrado eficiencia en la catálisis heterogénea con base en las propiedades Lewis-Brönsted⁵³⁻⁵⁶ para generar un gran número de reacciones orgánicas nuevas bajo condiciones suaves, obteniendo mayor selectividad y alto rendimiento en algunas reacciones específicas.

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 técnicas se ha logrado soportar una gran variedad de catalizadores como: BF_3 en 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 sistemas⁵⁷⁻⁶⁰

3.3.2. ARCILLA SUPERÁCIDA SULFÓNICA

En un trabajo publicado por M. Salmón *et. al.*, se realizó la preparación y evaluación de la primera arcilla superácida sulfónica (SASC) y cuya caracterización se realizó utilizando difracción de rayos X, para las estructuras, la técnica de indicadores de Hammett para la acidez y otros métodos analíticos y espectroscópicos.⁵² La arcilla presenta una acidez de Hammett de $\text{H}_0 < -12.75$, su composición se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. 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	---	---	---	---
PI 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	---	---
ET ⁴	16.64	64.75	12.0	6.6	---	---	---	---

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

Como se observa en la tabla, la arcilla natural presenta Fe, Mg, Ca y K en proporciones relativamente bajas, Fe (8.50%), Mg (3.4%), Ca (0.73%) y K (0.14%), el análisis no 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 Mg, Ca y K 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. El estudio de espectroscopia de dispersión de energía muestra un alto contenido de Fe (III) en la arcilla natural, el tratamiento ácido de la montmorillonita natural genera cambios en su estructura química (nótese el incremento en la cantidad de Fe), rompiendo el orden de las laminas de la arcilla.⁵³

La actividad catalítica de la arcilla superácida, se evaluó mediante una serie de reacciones con óxido de propileno y diferentes alcoholes, determinándose el porcentaje de conversión a productos mediante GC-MS cuyos datos se resumen en la Tabla 2. La arcilla fue empleada por lo menos 3 veces consecutivas recobrándose su nivel total de actividad después de secarse durante 24 horas a 110 °C, con vacío.

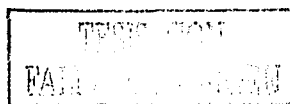


Tabla 2. Reacciones efectuadas para evaluar la actividad catalítica de SASC.

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.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Materiales

Los disolventes utilizados fueron: benceno y tolueno anhidros (reflujo en presencia de Na^0 por un tiempo de acuerdo a lo indicado por la benzofenona), acetona anhidra, hexano, acetato de etilo y acetonitrilo (grado reactivo) para los experimentos electroanalíticos.

El curso de las reacciones se determinó por ccf, empleando cromatofolios de gel de sílice Merck 60 F-25 con indicador de fluorescencia. Como agente revelador se empleó una disolución de sulfato cérico al 1% en ácido sulfúrico 2N.

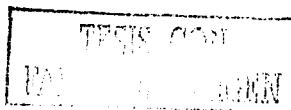
4.2. Equipos

Los puntos de fusión fueron determinados en un aparato Fisher-Johns y son mostrados sin corregir. Los espectros de infrarrojo se determinaron en un Espectrofotómetro Nicolet Magna-750, en disolución de CHCl_3 .

Los espectros de masas, se realizaron en un espectrómetro Jeol JMS AX 505 HA para impacto electrónico (IE) a 70 eV y en un Jeol JMS-SX 102 A para el caso de bombardeo con átomos rápidos (FAB).

Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C se realizaron 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 de la siguiente manera: (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).

Los espectros de EPR se realizaron en un espectrómetro Jeol JES-TE 300 por el modo de onda continua y banda X, con una cavidad cilíndrica en modo TE_{011} . La calibración externa del campo magnético se realizó con un gaussmetro de precisión Jeol ES-FC5 y las mediciones a temperatura variable se realizaron utilizando el sistema de enfriamiento de N_2 líquido y un



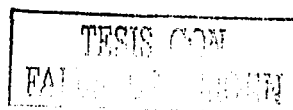
sistema de compresión de aire modelo Jeol-DVT. Los espectros se procesaron utilizando el programa ES-PRIT 382 CW: V 1.9 PX: V 4.3

Los voltamperogramas se determinaron en un Potenciostato/Galvanostato Modelo 273A marca EG&G Princeton Applied Research, las mediciones a temperatura variable se realizaron usando un recirculador de temperatura constante marca Cole Parmer conectado a una celda de 5 ml. Como electrodo de trabajo se utilizó platino de 2 mm de diámetro, un contraelectrodo de platino. El electrolito soporte, fue tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (Bu_4NBF_4), se utilizó en concentración 0.5 M en una disolución de tolueno:acetonitrilo (3:1). Todos los valores de potencial son referidos a un electrodo no acuoso Ag/Ag^+ 0.01M.

4.3 Procedimiento general para la síntesis de benzoínas

En un matraz de bola equipado con un refrigerante fueron adicionados metanol (25 ml), agua (20 ml), el aldehído aromático correspondiente (0.19 mol) y NaCN (2 g). La mezcla fue puesta a reflujo y el avance de reacción fue monitoreado mediante ccf. Transcurridas cuatro horas se da por terminada la reacción, la mezcla se enfría, filtra al vacío y finalmente se lava el producto con agua fría. Éste, se purifica cristalizando con metanol. Se realizan varias extracciones con hexano para recuperar la materia prima sin reaccionar, para lo cual la fase acuosa se neutraliza con NaClO 6%.

4,4'-Dimetoxibenzoína (anisoína, I): Se obtuvieron de la reacción 0.4013 g 40% (MeOH), cristales amarillos, p. f. 108°C (lit $110\text{-}112^\circ\text{C}^{62}$). IR (CHCl_3) ν cm^{-1} : (Espectro 1) 3619.78 (OH libre); 3457.78 (OH asociado); 2971.8 y 2840.67 (CH alifáticos); 1669.27 (carbonilo de cetona). EM IE m/z (a. r.): (Espectro 2) $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$, M^{++} 272 (5%), 137 (100%), 135(60%), 109 (15%), 77 (17%). RMN ^1H (CDCl_3) δ ppm, J Hz: (Espectro 3) 3.72 (s, 3H, MeO), 3.78 (s, 3H, MeO), 4.62, 5 (d, 1H, intercambiable con D_2O (Espectro 4), OH), 5.849, 5 (d, 1H), 7.9-7.22 (m, 4H, AA'BB'), 6.85-6.81 (m, 4H, AA'BB'). RMN ^{13}C (CDCl_3) δ ppm: (Espectro 5) 197.22 (1C), 163.84-113.79 (12CH, aromáticos), 75.12 (1CH, C_7), 55.33 (1 OCH₃, C_1), 55.09 (1 OCH₃, C_{12}).



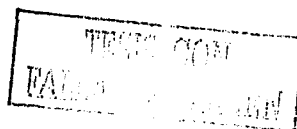
1,2-di-(2-tienil)-2-hidroxietanona (II): Se obtuvieron 4.24 g 12% (MeOH), cristales amarillos, p.f. 100°C (lit. 108-109°C⁶³). IR (CHCl₃) ν cm⁻¹: (Espectro 6) 3432.71 (OH); 3095.23 (heterociclo); 1658.10 (carbonilo de cetona). EM IE m/z (a. r.): (Espectro 7) C₁₀H₈O₂S₂, M⁺ 224 (16%), 113 (85%), 111 (100%), 85 (25%), 39 (18%). RMN ¹H (CDCl₃) δ ppm, J Hz: (Espectro 8) 3.96 (1H, OH); 6.02 (1 H, CH); 6.8-8.0 (m, 6 H, aromáticos). RMN ¹³C (CDCl₃) δ ppm: (Espectro 9) 189.97 (1 C, C₆); 142.08-126.73 (8 C, aromáticos); 71.68 (1C, C₅).

4.4. Transformación de α -hidroxicetonas usando la arcilla superácida sulfónica.

En un matraz de bola equipado con un refrigerante fueron adicionados la α -hidroxicetona (0.0094 mol), arcilla superácida sulfónica (250 mg) y benceno (o tolueno) anhidro (20 ml). Cuando se utiliza atmósfera de nitrógeno, se burbujea ésta previamente durante 1 hora en la mezcla de reacción antes del calentamiento y la reacción se lleva a cabo en atmósfera de N₂. La mezcla de reacción se monitorea con ccf. Cuando se consume la materia prima, la reacción se enfría a temperatura ambiente y el catalizador se filtra recuperando en promedio 235 mg. El disolvente se elimina del crudo evaporando a presión reducida. Los productos se separan por cromatografía en columna usando mezclas de hexano:acetato de etilo (100:0 a 0:100 v/v).

Tetrafenilfurano (III): Se obtuvieron 0.2402 g 12% (hexano), en forma de cristales blancos, p. f. 175°C (lit. 173-175°C⁶⁴) IR (CHCl₃) ν cm⁻¹: (Espectro 10) 3064.8 (aromáticos); 1602.8 (heterociclo). EM IE m/z (a. r.): (Espectro 11) C₂₈H₂₀O 372, M⁺ 372 (100%), 267 (28%), 105 (18%). RMN ¹H (CDCl₃) δ ppm, J Hz: (Espectro 12) 7.14-7.54 (m, 20 H, AA'BB'C). RMN ¹³C (CDCl₃) δ ppm: (Espectro 13) 142.72 (2 C *ipso*, C₁); 133.17 (2 C *ipso*, C₂); 130.9 (2 C *ipso*, C₇); 130.4 (4 CH, C₃); 128.35 (4 CH, C₄); 127.28 (4CH, C₉); 127.14 (4 CH, C₃); 125.86 (4CH, C₈); 125.13 (2 C *ipso*, C₆).

Bencilo (IV): 1.2741 g 63.6% (hexano), se obtuvo de la reacción como agujas amarillas, p. f. 90°C (lit. 94-95°C⁶⁵) IR (CHCl₃) ν cm⁻¹: (Espectro 14) 3066.7 (aromáticos); 1681.8 (carbonilo de cetona). EM IE m/z (a. r.): (Espectro 15) C₁₄H₁₀O₂, M⁺ 210 (20%), 105 (100%), 77 (75%), 51 (28%). RMN ¹H (CDCl₃) δ ppm, J Hz: (Espectro 16) 7.49-8.00 (m, 10H, AA'BB'C).



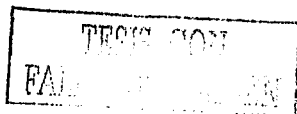
RMN ^{13}C (CDCl_3) δ ppm: (Espectro 17) 194.57 (2 C, C_5); 132.97 (2 C *ipso*, C_1); 134.88 (2 CH, C_4); 129.9 (4 CH, C_2); 129.0 (4 CH, C_3).

1,2,3,4-Tetrafenil-2-buten-1,4-diona (V): 0.0443 g 2.21% (hexano), cristales blancos, p. f. 212°C (lit. 211-213°C⁶⁶). IR (CHCl_3) ν cm^{-1} : (Espectro 18) 3062.8 (aromáticos); 1658.7 (carbonilo de cetona). EM IE m/z (a. r.): (Espectro 19) $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_2$, M^{++} 388 (38%), 105 (100%), 77 (20%). RMN ^1H (CDCl_3) δ ppm, J Hz: (Espectro 20) 7.28-7.86 (m, 10 H, AA'BB'C); 7.29-7.15 (m, 10 H, AA'BB'C). RMN ^{13}C (CDCl_3) δ ppm: (Espectro 21) 196.87 (2 C, C_5 y C_5'); 144.53 (2 C *vinilicos*); 136.43 (2 C *ipso*, C_4 y C_4'); 135.28 (2 C *ipso*, C_7 y C_7'); 132.94 (2 CH, C_1 y C_1'); 130.01 (4 CH, C_3 y C_3'); 129.83 (4 CH, C_2 y C_2'); 128.62 (4 CH, C_9 y C_9'); 128.34 (2 CH, C_{10} y C_{10}'); 128.27 (4 CH, C_8 y C_8').

2,3-Epoxi-4-hidroxi-1,2,3,4-tetrafenil-1-butanona (VI): 0.1803g 9% (hexano), agujas blancas, p. f. 118°C, IR (CHCl_3) ν cm^{-1} : (Espectro 22) 3467.9 (OH); 3066.7 (aromáticos); 1681.8 (carbonilo de cetona). EM FAB⁺ m/z (a. r.): (Espectro 23) $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_3$, 407 [$\text{M}^+ - 1$] 406 (30%), 301 (10%), 213 (55%), 195 (100%), 105 (35%). RMN ^1H (CDCl_3) δ ppm, J Hz: (Espectro 24) 7.92-7.24 (m, 20H, AA'BB'C); 5.959-5.942, 5.1 (d, 1H, CH); 4.564-4.545, 5.7 (d, 1H, OH). RMN ^{13}C (CD_3COCD_3) δ ppm: (Espectro 25) 197.08 (1C, C_1); 128.37-140.76 (24CH, aromáticos); 84.06 (1C, C_2); 77.00 (1CH, C_4); 76.90 (1C, C_3).

4,4'-Dimetoxibencilo (anisilo, VII): 0.423 21% (hexano), cristales amarillos, p. f. 130°C (lit 132-134°C⁶⁷) IR (CHCl_3) ν cm^{-1} : (Espectro 26) 3004.17 (aromáticos); 2974.70 (CH alifáticos); 1665.67 (carbonilo de cetona). EM IE m/z (a. r.): (Espectro 27) $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$, M^{++} 270 (8%), 135 (100%), 92 (10%), 77 (12%). RMN ^1H (CDCl_3) δ ppm, J Hz: (Espectro 28) 7.95-6.94 (m, 8 H, AA'BB'); 3.87 (6 H, OCH_3). RMN ^{13}C (CDCl_3) δ ppm: (Espectro 29) 193.45 (2 C, C_6); 164.8 (2 C *ipso*, C_2); 132.29 (4 CH, C_4); 126.22 (2C, C_5); 114.23 (4 CH, C_3); 55.57 (2 CH_3 , C_1).

2,2'-Difuriletanodiona (Furilo, VIII): 0.2487 g 99.5% (hexano) cristales rojos, p. f. 162°C (163-165°C⁶⁵), IR (CHCl_3) ν cm^{-1} : (Espectro 30) 3005.01 (C-H heterociclo); 1657.69 (carbonilo de cetona); 933.54 (C-O-C, anillo). EM IE m/z (a. r.): (Espectro 31) $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4$, M^{++} 190 (22%), 95 (100%), 91 (52%), 69 (25%). RMN ^1H (CDCl_3) δ ppm, J Hz: (Espectro 32)



7.65-7.64, 3.6 (d, 2H, Hc), 7.27, (2H, Ha), 6.635-6.640, 3.6 (d, 2H, Hb). RMN ^{13}C (CDCl_3) δ ppm: (Espectro 33) 176.8 (2 C, carbonilo de cetona); 149.36 (2 C ipso, C_2); 146.87 (2CH, C_5); 124.69 (2 CH, C_3); 113.05 (2 CH, C_3).

2,2'-Diteniletanodiona (Tienoilo, IX): p.f. 85°C (lit. $82-84^\circ\text{C}^{68}$), cristales café, IR (CHCl_3) ν cm^{-1} : (Espectro 34) 3097.2-3072.1 (aromáticos); 1644.3 (carbonilo de cetona); 586.7 (C-S). EM IE m/z (a. r.): (Espectro 35) $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{S}_2$, M^+ 222 (35%), 111 (100%), 83 (25%), 39 (48%). RMN ^1H (CDCl_3) δ ppm, J Hz: (Espectro 36) 8.07-8.05, 1.2, 3.9 (dd, 2H, Ha), 7.85-7.83, 1.2, 5.1 (dd, 2H, Hc), 7.21-7.18, 3.9, 4.8 (dd, 2H, Hb). RMN ^{13}C (CDCl_3) δ ppm: (Espectro 37) 182.34 (2 C, C_5); 138.54 (2 C, C_4); 137.41 (2 CH, C_1); 137.18 (2 CH, C_3); 128.60 (2 CH, C_2).

4.5 Estudios de Resonancia Paramagnética Electrónica

Resonancia paramagnética en estado sólido:

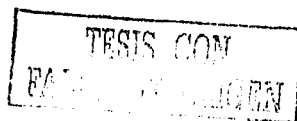
En un tubo de cuarzo se colocan 20 mg de las siguientes muestras: a) arcilla (Espectro 38) se observa una señal intensa en $g = 4.3655$ y en la región de campo central (Espectro 39) se observa una señal múltiple (6) con $g = 2.0066$ y $A = 9.82$ mT, b) anisoína (Espectro 40) no presenta señales para este tipo de resonancia y c) furoína (Espectro 41) que presente una señal en $g = 2.0035$. Se procede a trazar el blanco correspondiente.

Resonancia paramagnética en solución:

En un tubo de cuarzo se colocaron 20 mg de arcilla en 0.6 ml de tolueno anhidro, la solución se burbujea con N_2 y se toma la primera lectura de EPR, posteriormente se procede a calentar hasta 90°C y se toman lecturas cada 15 minutos (Espectro 42), observándose dos señales con un valor de $A = 9.82$ mT.

Resonancia paramagnética en la reacción de oxidación:

En un tubo de cuarzo se colocaron 0.05 g de anisoína (o furoína) con 0.6 ml de tolueno, la solución se burbujea con N_2 , se toma la primera lectura de EPR, se procede a calentar hasta 90°C tomándose lecturas cada 15 minutos, para la anisoína se presenta una señal isotrópica con



$g = 2.003$ (Espectro 43) y para la furoína se presenta una señal isotrópica con $g = 2.0035$ (Espectro 44).

4.6. Análisis Electroquímico

4.6.1 Voltamperometría cíclica

Con el fin de simular las condiciones de oxidación, se llevó a cabo el estudio electroquímico empleando una mezcla de disolventes tolueno:acetonitrilo 3:1 ya que el electrolito soporte no se disuelve lo suficiente en tolueno ni benceno, por lo tanto no presenta suficiente conductividad. El dominio de electroactividad que presenta este medio es de -1.6 a 2.5 V (Figura 3)

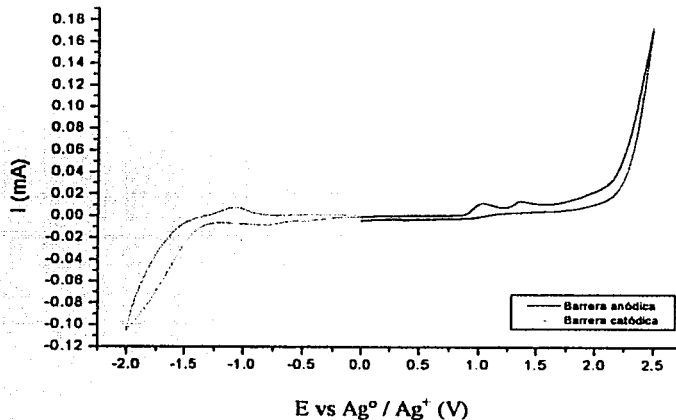


Figura 3. Dominio de electroactividad

Para la arcilla, anisoína, anisilo y $HClO_4$ 0.5M se realizaron por separado barridos de potencial en todo el intervalo de dominio del medio electrolítico a diferentes temperaturas.

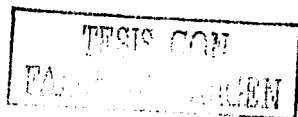
Adicionalmente se realizaron estudios de anisoína en presencia de la arcilla superácida sulfónica en el medio electrolítico a temperatura constante y de anisilo en presencia de diferentes cantidades de HClO_4 a temperatura ambiente y variando la temperatura.

4.7. Efecto de los metales de transición sobre la oxidación de benzoínas

Se secaron a vacío 20 g de arcilla superácida y en un matraz erlenmeyer se colocaron 10 g de ésta y se le adicionaron 25 ml de acetona anhidra, la mezcla se agitó durante 24 horas después de las cuales se procedió a filtrar, la arcilla recuperada se puso a secar a vacío en una estufa a 80°C durante 48 horas. El extracto de acetona fue concentrado en un rotavapor.

Se realizaron los experimentos de EPR de tres muestras las cuales fueron: a) arcilla superácida (Espectro 45), b) arcilla lavada con acetona (Espectro 46) y c) extracto de acetona (Espectro 47). La primera muestra presenta señales en $g = 4$ y $g = 2$ (campo central) previamente observadas, la segunda muestra ya no presenta la señal múltiple (6) en $g = 2$, la tercera muestra presenta una señal múltiple de tipo axial.

De manera simultanea se realizaron tres reacciones de anisoína en tolueno; así en un matraz de bola equipado con un refrigerante fueron adicionados la anisoína (0.0094 mol), arcilla superácida sulfónica (250 mg) y el tolueno anhidro (20 ml), en la segunda reacción se coloca la arcilla lavada con acetona y en la tercera se coloca el extracto de acetona obtenido de la arcilla superácida, se burbujea previamente durante 1 hora la mezcla de reacción antes del calentamiento y la reacción se lleva a cabo en atmósfera de N_2 . La mezcla de reacción se monitorea con ccf. Cuando se consume la materia prima, la reacción se enfría a temperatura ambiente y el catalizador se filtra recuperando en promedio 235 mg. El disolvente se elimina del crudo evaporando a presión reducida. Los productos se separan por cromatografía en columna usando mezclas de hexano:acetato de etilo (100:0 a 0:100 v/v). De la segunda reacción se obtiene un producto que no había sido aislado previamente.



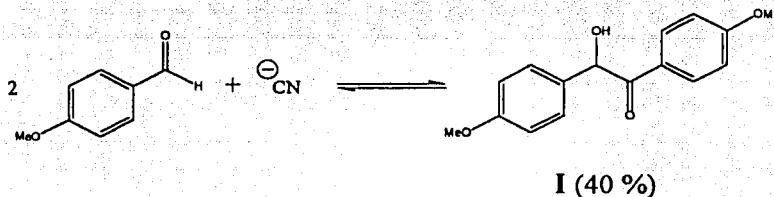
2-(4'-metilfenil)-1,2-di(4'-metoxifenil)etanona (X): aceite amarillo, IR (CHCl₃) v cm⁻¹:

(Espectro 48) 3003 (aromáticos); 2933.2 (alifáticos); 1675.9 (carbonilo de cetona). EM IE m/z (a. r.): (Espectro 49) C₂₃H₁₂O₃, M⁺ 346 (5%), 211 (100%), 135 (68%). RMN ¹H (CDCl₃) δ ppm, J Hz: (Espectro 50) 7.99-7.94 (m, 4H, AA'BB'), 7.19-7.06 (m, 12H, aromáticos), 6.84-6.80 (m, 2H, aromáticos). RMN ¹³C (CDCl₃) δ ppm: (Espectro 51) 196.96 (C), 163.16 (C), 158.38 (C), 136.34 (C), 131.59 (C), 131.07 (CH), 129.95 (CH), 129.19 (CH), 128.73 (CH), 113.88 (CH), 113.57 (CH), 57.42 (CH), 55.18 (CH₃), 54.97 (CH₃), 30.65 (CH₃), 20.84 (CH₃).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

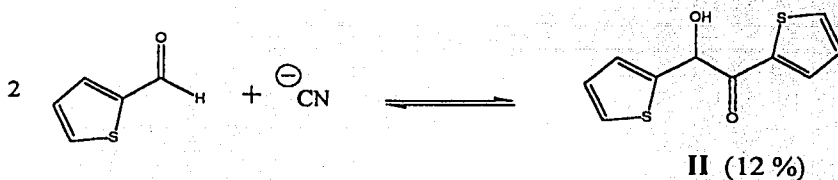
5.1. Síntesis de benzoínas

Se sintetizó la 4,4'-dimetoxibenzoína (**I**) a partir del 4-metoxibenzaldehído en presencia de cianuro de sodio (NaCN) o cianuro de potasio (KCN) según la técnica de Lapworth¹ obteniendo cristales amarillos de pf 108°C, con un rendimiento del 40%, los datos espectroscópicos confirman que es el producto esperado (Esquema 8).



Esquema 8

Siguiendo el mismo procedimiento se sintetizó la benzoína del tiofeno llamada 1,2-di-(2-tienil)-2-hidroxi-etanona (**II**) a partir del 2-tiofencarboxaldehído y KCN en presencia de ácido acético glacial (Esquema 9), obteniéndose en forma de cristales amarillos, con un p.f. 100°C, y un rendimiento del 12% después de purificar; al respecto, los datos espectroscópicos confirman que es el producto esperado.



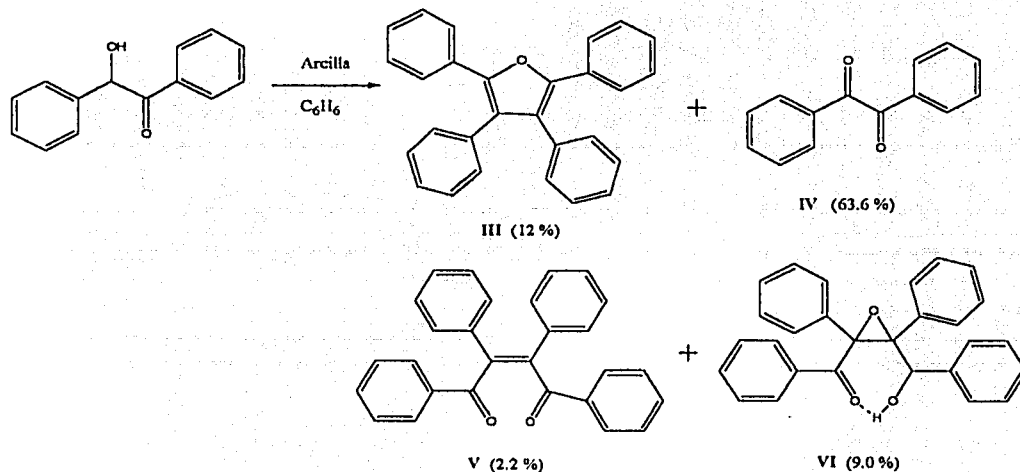
Esquema 9

¹ Lapwoth, J.; *J. Chem. Soc.*, (1903), 83, 995

5.2. Reacciones de α -hidroxicetonas

Al reaccionar la benzoína en presencia de la arcilla superácida (Esquema 10) se generaron cuatro productos, los cuales se describen a continuación expresando su rendimiento después de purificar: a) Tetrafenilfurano (III) con un rendimiento del 12 %, en forma de cristales blancos de p.f. 175°C; b) bencilo (IV) con un rendimiento de 63.6 % en forma de agujas amarillas de p.f. 90°C; c) 1,2,3,4,-tetrafenil-2-buten-1,4-diona (V) en forma de cristales blancos de p.f. 212°C con un rendimiento del 2.2 % y d) 2,3-epoxi-1,2,3,4-tetrafenil-4-hidroxi-1-butanona (VI) con un rendimiento de 9.0 % en forma de agujas blancas de p.f. 118°C. Algunos de estos productos como el tetrafenilfurano y el bencilo ya habían sido identificados.⁷

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



Esquema 10

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. En estas condiciones, la reacción de benzoína en atmósfera de N₂, en presencia de la arcilla superácida generó la formación de tres de los productos: III, IV y V

previamente aislados con una variación en los correspondientes rendimientos de reacción, mostrada en la **Tabla 3**.

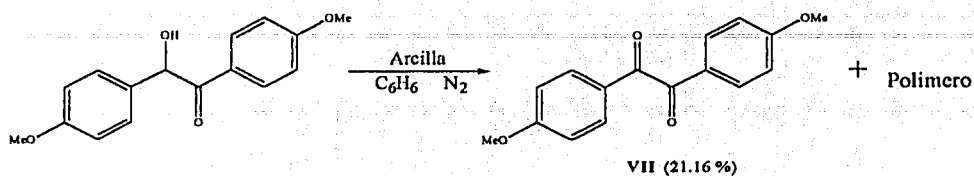
Tabla 3. Influencia de la atmósfera de reacción en la formación de productos.

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

Como puede observarse en la **Tabla 3**, la 2,3-epoxi-1,2,3,4-tetrafenil-4-hidroxi-1-butanona (**VI**) 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. Como una primera prueba para ver si el proceso involucra radicales libres, se adicionó hidroquinona al medio de reacción en presencia de oxígeno. El bencilo (**IV**) no fue detectado y los productos **III**, **V** y **VI** fueron identificados por cromatografía en capa fina.

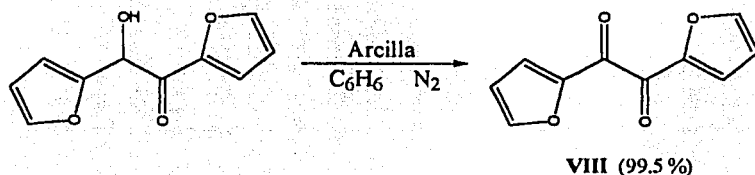
Posteriormente se realizó la reacción de la 4,4'-dimetoxibenzoína (**I**), comúnmente llamada anisoína, bajo las mismas condiciones (benceno, arcilla superácida N₂) (Esquema 11), generó la formación de tres productos: a) 4,4'-dimetoxibencilo (**VII**) con un rendimiento del 21.16 % en forma de agujas amarillas de p. f. 130°C, b) un polímero de bajo peso molecular que se aisló como un aceite color amarillo y c) un sólido color anaranjado que presentan características de un polímero, las estructuras de éstos dos últimos no se han determinado sin embargo, se propone que la formación de éstos, es promovida por la posible generación de un radical libre como intermediario de reacción, cuya elevada estabilidad causada por la presencia de un grupo electrodonador (metoxilo) en posición *para* del anillo aromático, promueve acoplamientos radical-radical y el polímero es formado de esta manera.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



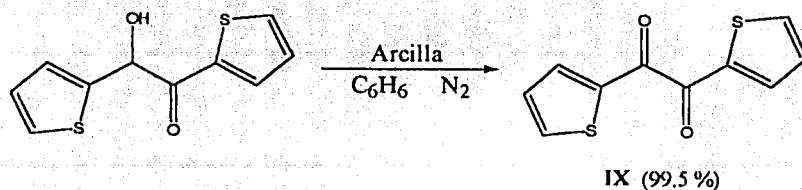
Esquema 11

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 (Esquema 12), en ésta reacción se promueve la formación de un solo producto, la 2,2'-difuriletanodiona (**VIII**) que se aisló en forma de cristales color rojo oscuro con un p.f. 162°C con rendimiento de 99.5%.



Esquema 12

Se hizo reaccionar la 1,2-di-(2-tienil)-2-hidroxi-etanona (**II**) con la arcilla superácida sulfónica (Esquema 13) que forma como único producto el de oxidación, la 2,2'-ditieniletanodiona (**IX**), como un polvo café oscuro con un p. f. 210°C



Esquema 13

Para la transformación de las α -hidroxicetonas se observa, con base en los tiempos de reacción (Tabla 4), que la presencia del tiofeno disminuye el tiempo de reacción a 5 horas, en comparación con el *p*-metoxifenilo que tarda 6 horas, con el furano que tarda 20 horas y con el fenilo que tarda 24 horas. El grupo metoxilo (en posición 4) con respecto al fenilo, confiere al sistema, por efecto inductivo, 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. Con relación a los heterociclos la disminución en el tiempo de reacción de furano a tiofeno se atribuye al carácter aromático del segundo.

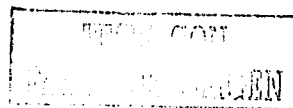
Tabla 4. Efecto del sustituyente en el tiempo de reacción.

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

En cada reacción catalizada con la arcilla superácida se observa la formación de 1,2-dicetonas aromáticas (con o sin productos de condensación aldólica), ésta se lleva a cabo en atmósfera de N₂ y tolueno a 90°C, obteniendo rendimientos dependiendo de los grupos aromáticos o heterocíclicos presentes en las α -hidroxicetonas. Debido a que las condiciones de reacción no son oxidantes se realizaron estudios complementarios para determinar el mecanismo de reacción

5.3. Estudios de Resonancia Paramagnética Electrónica

El espectro de EPR de la arcilla (Espectro 38) revela la presencia de una señal intensa en $g = 4.3655$, asignada a especies de Fe³⁺ de alto spin⁴⁷ y en la región de campo central (Espectro 39) se observa una señal múltiple (6) de baja intensidad asignado a la presencia de Mn²⁺, $I_{Mn} = 5/2$ con $g = 2.0066$ y $A = 9.82$ mT, ésta señal se asignó a la transición central [$+1/2m \longleftrightarrow 1/2m$]. El espectro EPR de la anisoina (Espectro 40) no presenta señales.



El espectro de la furoína (Espectro 41) presenta una señal en $g = 2.0035$ probablemente debida a una impureza ya que el espectro de la muestra recristalizada presenta la misma señal pero menos intensa que la del reactivo analítico.

El análisis de la arcilla en presencia de tolueno a temperatura constante (90°C) (Espectro 42) revela la presencia de dos señales con un valor de $A = 9.82$ mT asignadas a las señales centrales de Mn^{2+} previamente observadas en el espectro de la muestra sólida de arcilla.

El estudio por EPR de la reacción de la anisoína y la furoína en presencia de la arcilla en tolueno a 90°C (Espectros 43 y 44 respectivamente), revela la aparición de una señal persistente isotrópica con $S = 1/2$, sin acoplamiento hiperfino, presenta características de radical libre, observándose que la señal incrementa su intensidad con el tiempo, tomando como estándar Tempo con $[\text{spin}] = 1.0 \text{ e}^{-6}$ (Tabla 5 y 6 respectivamente).

Dada la magnitud del valor g de 2.003 para la reacción de anisoína y un valor de $p\text{-}p = 0.5$, podemos deducir que el radical libre que se genera, es localizado sobre carbono y que es estabilizado por el sistema aromático, la presencia del metoxilo en posición *para* contribuye en gran medida a aumentar la estabilidad del radical generado. El valor g para el radical generado en la reacción de la furoína ($g = 2.0035$) con $p\text{-}p = 0.64$ es mayor que el obtenido en la anisoína, debido a la electronegatividad del oxígeno en el anillo de furano.

La medida de constantes de rapidez es de interés fundamental, primero para elucidar los principios generales de reactividad y segundo para determinar el mecanismo de reacción. Las constantes de rapidez son evaluadas mediante la observación de la velocidad a la cual la concentración de un reactivo o producto de reacción cambia con el tiempo, usando cualquier parámetro susceptible para medir la concentración.

Para los radicales libres en solución la propiedad más comúnmente empleada para medir constantes de rapidez es la absorbancia, aunque también se emplean la conductancia, el EPR y la polarografía ya que pueden proporcionar información cinética y detalles mecanísticos que no son accesibles vía óptica. Para estudiar una cinética de primer orden⁶⁹ se consideró emplear la siguiente ecuación:

$$\ln [\text{radical}] = \ln [\text{radical}]_0 - \lambda t$$

Para una cinética de segundo orden se empleó la siguiente ecuación:

$$1/[\text{radical}] = \lambda t + 1/[\text{radical}]_0$$

donde: $[\text{radical}]_0$ = concentración del radical al inicio de la reacción

$[\text{radical}]$ = concentración del radical

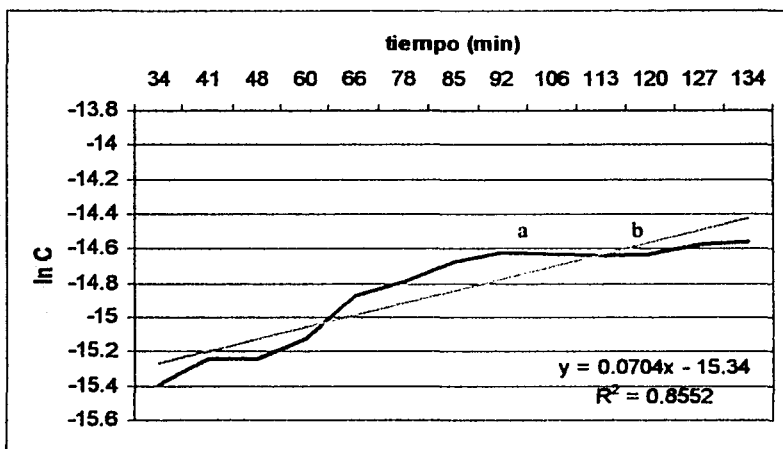
λ = constante de rapidez

t = Tiempo de reacción

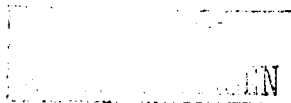
Los datos fueron obtenidos de los experimentos de EPR para la anisoína (Tabla 5) y la furoína (Tabla 6). De los experimentos se obtienen las dos primeras columnas de las tablas 5 y 6, de la segunda columna se obtuvo el \ln (logaritmo natural) (tercer columna de la tabla) y el inverso (cuarta columna de la tabla). La comparación con modelos cinéticos para las señales de EPR, muestran que la concentración del radical se ajusta mejor a una dependencia de primer orden respecto al tiempo ($\ln [\text{radical}] = \ln [\text{radical}]_0 - \lambda t$; $r^2 = 0.96$), para la reacción de anisoína (Gráficas 1 y 2) y para la reacción de furoína (Gráficas 3 y 4).

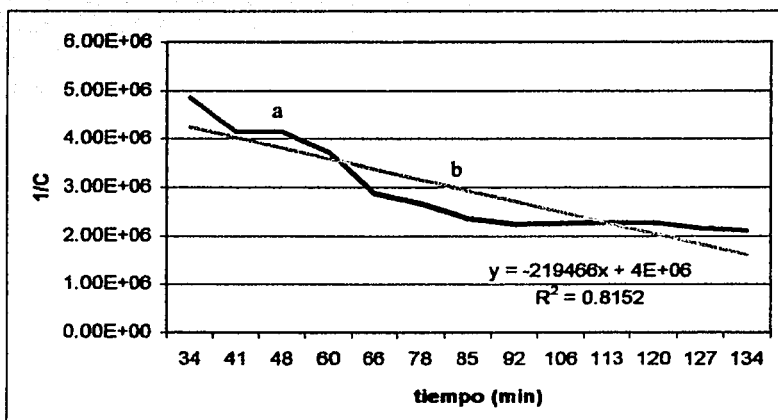
Tabla 5. Datos obtenidos del análisis de EPR de la reacción de anisoína

Tiempo (min)	[spin]	ln [spin]	1/[spin]
34	2.06E-07	-15.3953897	4.85E+06
41	2.41E-07	-15.2384689	4.15E+06
48	2.41E-07	-15.2384689	4.15E+06
60	2.69E-07	-15.1285545	3.72E+06
66	3.48E-07	-14.8710634	2.87E+06
78	3.75E-07	-14.7963398	2.67E+06
85	4.24E-07	-14.6735324	2.36E+06
92	4.46E-07	-14.6229469	2.24E+06
106	4.42E-07	-14.631956	2.26E+06
113	4.38E-07	-14.6410469	2.28E+06
120	4.41E-07	-14.634221	2.27E+06
127	4.64E-07	-14.5833813	2.16E+06
134	4.75E-07	-14.559951	2.11E+06
142	5.56E-07	-14.4024975	1.80E+06
149	6.72E-07	-14.2130075	1.49E+06
156	7.88E-07	-14.0537677	1.27E+06
163	9.15E-07	-13.9043418	1.09E+06
170	1.13E-06	-13.6932929	8.85E+05
177	1.18E-06	-13.6499961	8.47E+05
184	1.21E-06	-13.6240641	8.26E+05
192	1.25E-06	-13.592367	8.00E+05



Gráfica 1. Reacción de anisoína. Comparación con modelo cinético para primer orden a) experimental, b) modelo teórico



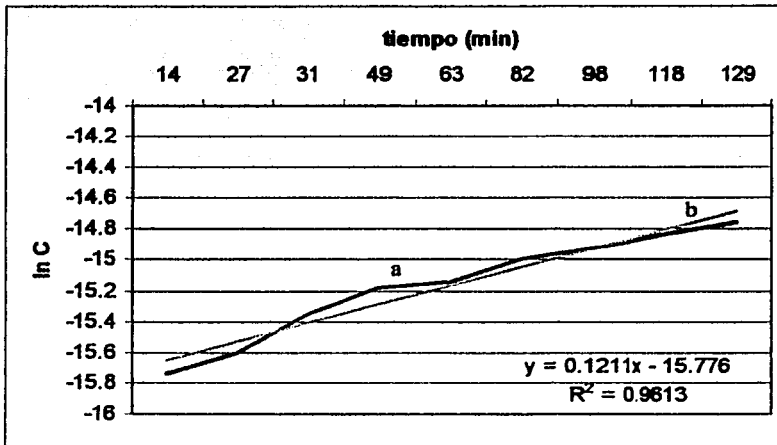


Gráfica 2. Reacción de anisoína. Comparación con modelo cinético para segundo orden a) experimental, b) modelo teórico

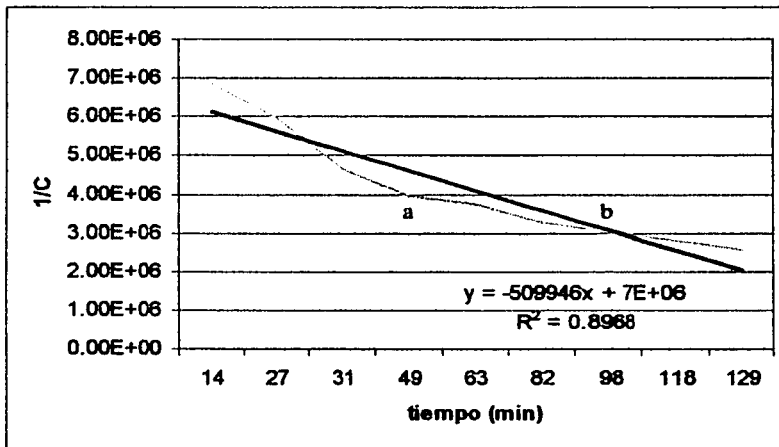
Tabla 6. Datos obtenidos del análisis de RPE de la reacción de furoína

Tiempo (min)	[spin]	ln [spin]	1/[spin]
14	1.46E-07	-15.7396592	6.85E+06
27	1.68E-07	-15.5993019	5.95E+06
31	2.15E-07	-15.3526278	4.65E+06
49	2.54E-07	-15.1859316	3.94E+06
63	2.66E-07	-15.1397695	3.76E+06
82	3.06E-07	-14.9996807	3.27E+06
98	3.31E-07	-14.9211475	3.02E+06
118	3.59E-07	-14.8399434	2.79E+06
129	3.91E-07	-14.7545583	2.56E+06
139	3.89E-07	-14.7598885	2.57E+06
145	4.10E-07	-14.7071087	2.44E+06
157	4.09E-07	-14.7095507	2.44E+06
172	4.21E-07	-14.680633	2.38E+06
188	4.30E-07	-14.6594806	2.33E+06
198	4.33E-07	-14.6525281	2.31E+06
221	4.57E-07	-14.5985824	2.19E+06
240	4.70E-07	-14.5705331	2.13E+06

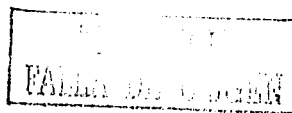




Gráfica 3. Reacción de furoína. Comparación con un modelo cinético de primer orden a) experimental, b) modelo teórico



Gráfica 4. Reacción de furoína. Comparación con un modelo cinético de segundo orden a) experimental, b) modelo teórico

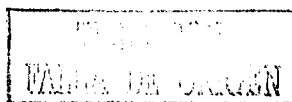


5.4. Análisis Electroquímico

5.4.1 Voltamperometría Cíclica

Estudio de la arcilla superácida sulfónica:

El estudio electroquímico de la arcilla superácida sulfónica mostró que a temperatura ambiente los protones que se encuentran adsorbidos en la superficie éstos se liberan lentamente provocando la aparición de dos ondas irreversibles de reducción (en -1.5V y -0.3V) de la misma intensidad (Figura 4a). Estas ondas se asignaron a la reducción del protón a hidruro, en dos etapas y genera hidrógeno (Esquema 14). Un aumento de la temperatura provoca que la reducción pase de dos etapas a una sola (en -0.95V) con un aumento de más del doble de corriente (Figura 4b). Esto se interpretó en términos del aumento de la concentración de protón presente. Este aumento en concentración de protón y de la velocidad de la reacción química provoca una transferencia bielectrónica ($2 e^-$) para generar el hidruro en un solo paso y liberar hidrogeno rápidamente. Es de notar que este pico bielectrónico observado a alta temperatura esta desplazado anódicamente aproximadamente $100\text{-}150\text{ mV}$, lo cual concuerda con una reacción química rápida después de la transferencia de electrones. Además se observa que la señal es menos ancha y más fina, lo que indica que los protones cercanos a la interfase son rápidamente reducidos y consumidos. Si se aumenta la cantidad de arcilla, el aumento en la concentración de protón en el medio, debida a su liberación de la arcilla, provocara que la barrera catódica pase de -1.6 V a aproximadamente -1 V a 75°C . El estudio electroquímico de la arcilla mostró que no afecta el dominio anódico y solo se observa una disminución de aproximadamente 200 mV de la barrera por efecto de la temperatura (Figura 5). Esto se atribuye a una oxidación facilitada por el aumento de la temperatura del medio.



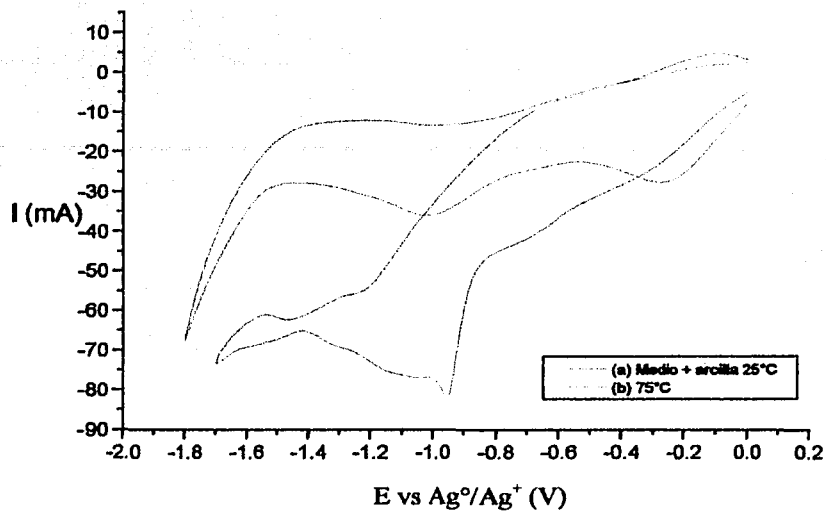
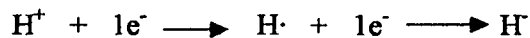
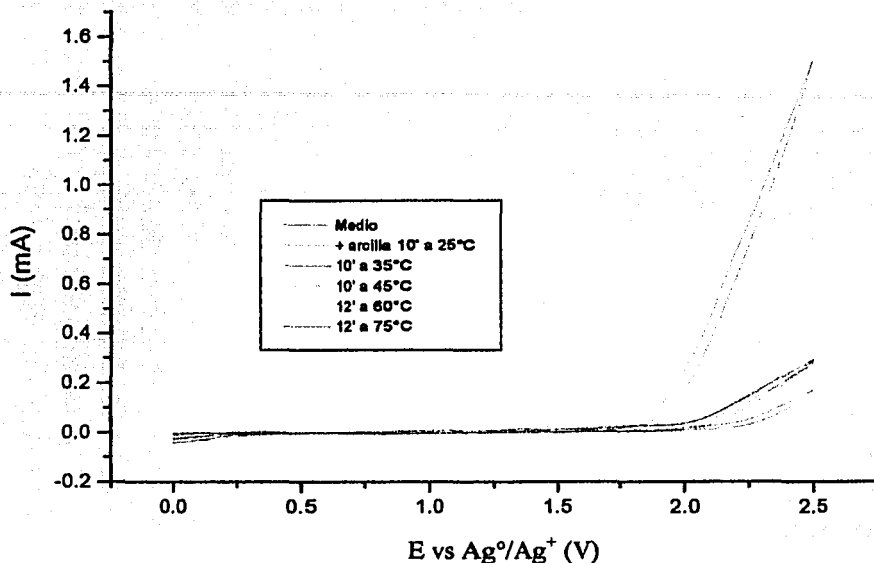


Figura 4. Efecto de la temperatura sobre el sistema Tolueno/Acetonitrilo/Arcilla (Parte catódica)



Esquema 14. Reducción de protón a hidruro en dos etapas



Estudio de la anisoína:

La anisoína en el medio de estudio no presenta una onda clara de reducción, sin embargo se observa un fuerte abatimiento de la barrera catódica al momento de adicionarla, lo que hace suponer que la anisoína se reduce a valores de potencial cercanos a los de la barrera (-1.7V) (Figura 6). La señal reversible que se observa a valores de potencial entre -1.2 V a -1.0 V se asigna a la impureza de anisilo, que se puede generar por la oxidación al aire de la anisoína comercial. Estudios electroquímicos del bencilo confirman esta proposición. Un aumento en la temperatura solo provoca un abatimiento mayor de la barrera catódica. El estudio de la oxidación de la anisoína muestra que el producto se oxida a valores de potencial superiores a 2.0 V y al igual que la barrera catódica, el aumento de la temperatura provoca una disminución del dominio anódico (Figura 7).

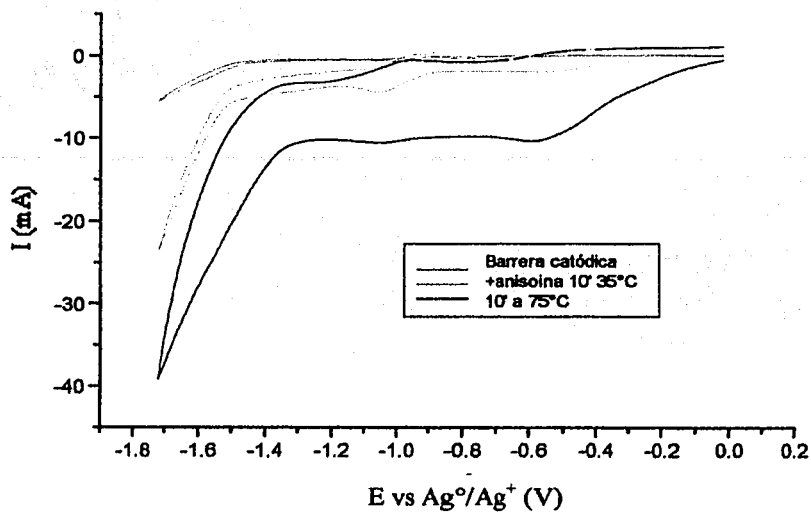


Figura 6. Efecto de la temperatura sobre una solución de anisoina (Parte catódica)

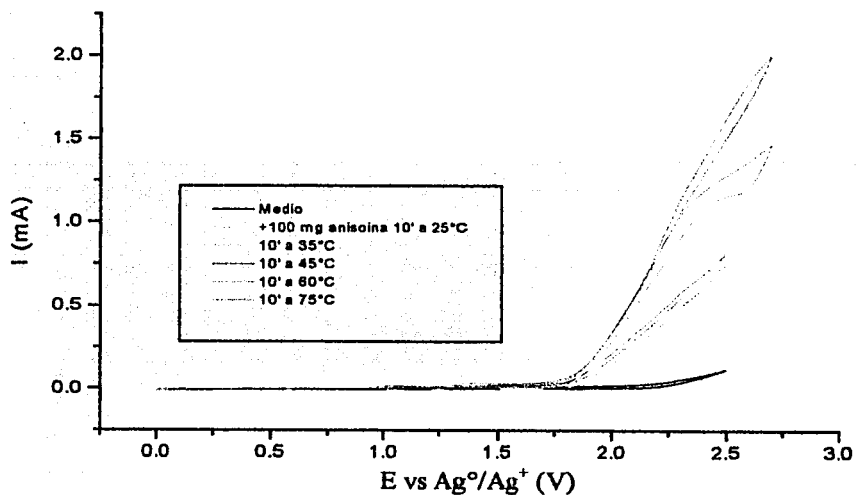


Figura 7. Efecto de la temperatura sobre una solución de anisoina (Parte anódica)



Estudio de la reacción de oxidación de la anisoína con arcilla superácida sulfónica:

El interés del estudio radica en la caracterización del radical que se genera durante el proceso de oxidación de la anisoína. Una especie radical debe de tener un potencial redox menor que la especie padre, esta es estable como se ha discutido en los estudios de EPR, se espera obtener una señal a valores de potencial menor que la anisoína. Cabe recordar del estudio anterior que la anisoína se oxida a valores de potencial superiores a 2.0 V en las condiciones de trabajo seleccionadas y que la arcilla no presentó señales de oxidación en esa zona de potencial. En la Figura 8 se observa claramente que a 75°C en las condiciones de oxidación se presenta una señal a $E_{pa} = 1.7 \text{ V}$ con las características previstas para el radical (Figura 8d). Esta señal forma parte de un sistema químicamente reversible pero debido al gran sobrepotencial observado entre los picos anódicos ($E_{pa} = 1.7 \text{ V}$) y catódicos ($E_{pc} = 0.19 \text{ V}$) del sistema, lento electroquímicamente (Figura 9). Este sistema se estabiliza y después de tres horas de monitoreo se observa únicamente un ligero aumento en la señal. Esta observación junto con la de EPR indica que el radical se forma y se consume, pero que la velocidad de consumo es ligeramente inferior a la de generación, en el barrido inverso de potencial se observa una señal que corresponde al producto generado por la oxidación del radical. Este debe ser la señal correspondiente al carbocatión que como se demostró en experimentos previos es lo suficientemente estable como para ser atrapado por el tolueno y generar el producto (X).

El tamaño de la señal es más pequeño que la correspondiente a la oxidación del radical, esto puede ser un efecto del consumo del catión para formar anisoína u otras especies.

Se propone entonces un mecanismo de oxidación directo del radical al anisilo via radical y probablemente carbocatión (Esquema 15). Para confirmar o descartar esta propuesta se estudio electroquímicamente el anisilo en medio ácido, con el objeto de intentar generar el carbocatión correspondiente y observar su señal de reducción.

TRABAJO CON
FALLA DE ORIGEN

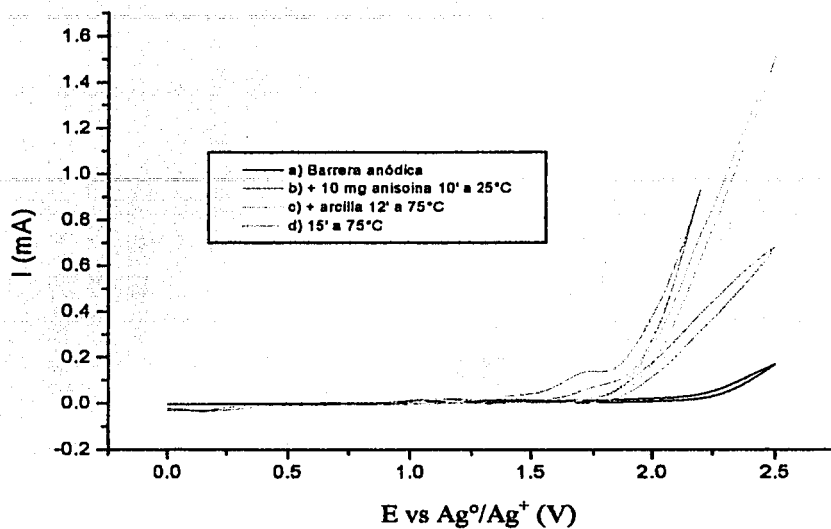


Figura 8. Reacción de oxidación de la anisole con la arcilla superácida sulfónica

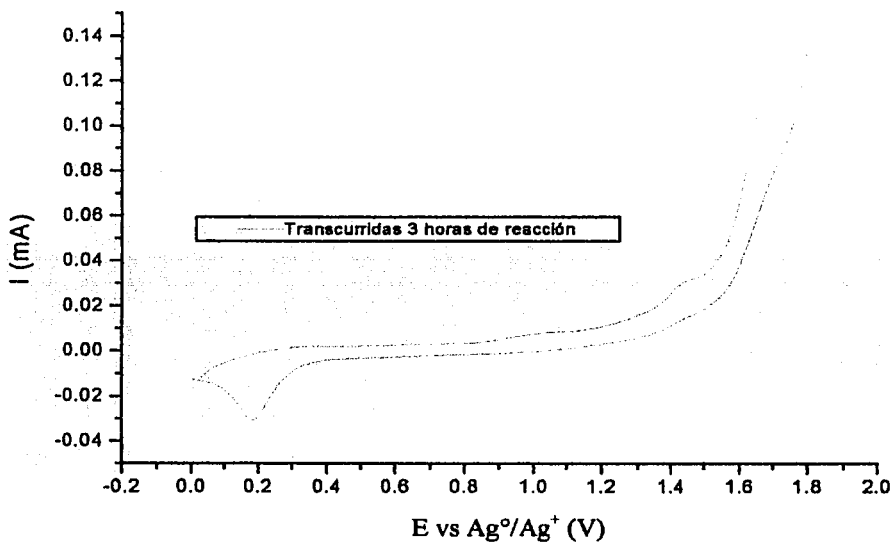
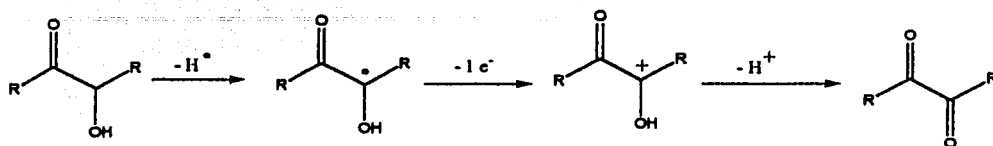


Figura 9. Reacción de oxidación de la anisole con la arcilla superácida sulfónica



Esquema 15. Mecanismo de oxidación propuesto

Estudio del anisilo en medio ácido:

Primeramente se estudio el medio de reacción en condiciones ligeramente ácidas. El ácido se adicionó en alícuotas de una solución de $HClO_4$ 0.5M en acetonitrilo con suficiente anhídrido acético para eliminar el agua que contiene el ácido perclórico formando ácido acético, ácido débil e inactivo electroquímicamente en nuestras condiciones de reacción. Como se esperaba, en el barrido hacia potencial negativo se observa la onda de reducción del protón a $E_{pc} = -1.35$ V (Figura 10). Hacia potenciales positivos se observa la aparición de una serie de señales no reproducibles de un barrido a otro a valores de potencial de entre 0.9 a 1.4 V. Estas señales son muy pequeñas por lo que se atribuyen a pequeñas impurezas en el ácido que se adiciona, pues el $HClO_4$ fue de grado técnico. La barrera anódica (Figura 11) prácticamente no sufre variación con la adición de ácido al medio de estudio.

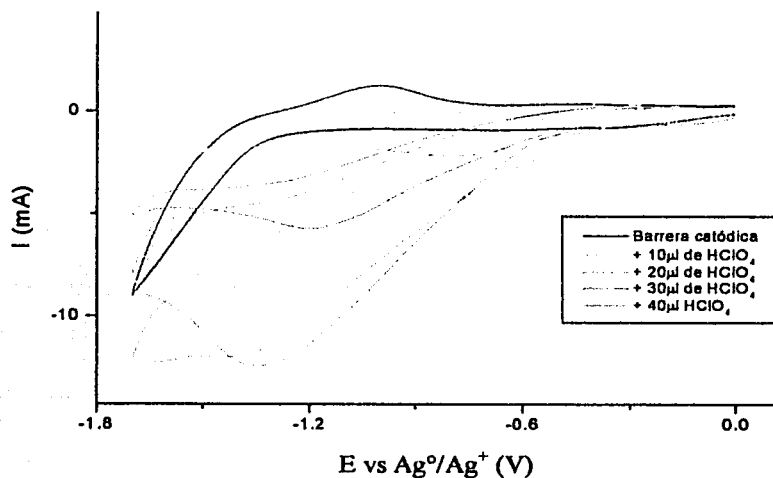


Figura 10. Efecto del medio ácido sobre la barrera catódica

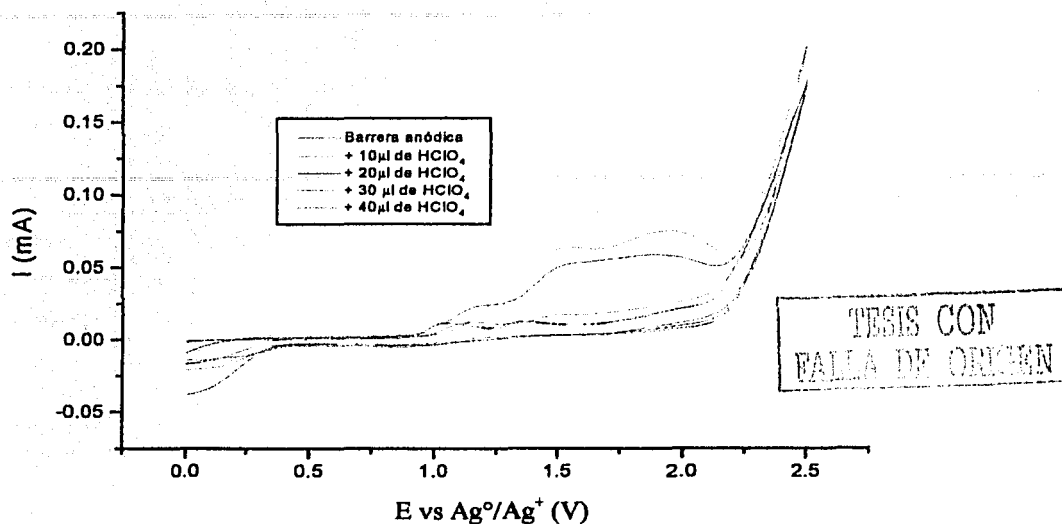


Figura 11. Efecto del medio ácido sobre la barrera anódica

Posteriormente se realizó el estudio haciendo adiciones estándar de ácido de concentración 0.5M a una solución de anisilo a 25°C. Se observó claramente que la señal reversible del anisilo en $E_{pc} = -1.2$ V, pierde su reversibilidad y el tamaño de la onda de reducción crece al doble aproximadamente a medida que aumenta la concentración de ácido (Figura 12). Esto se interpretó en términos de la protonación de los intermediarios electrogenerados. Así cuando no hay ácido en el medio se observa una reducción a 1 electrón para generar un radical anión que se oxida reversiblemente en las condiciones de estudio. Al aumentar la concentración de ácido, el radical anión se protona y el radical formado se reduce inmediatamente para provocar la formación de anisoína en un proceso bielectrónico irreversible a altas concentraciones de ácido. La anisoína que se genera en el barrido catódico se detecta en el barrido anódico a valores de potencial superiores a 2 V. Al variar la temperatura en este sistema se observa el aumento de las señales, la señal de oxidación de la anisoína se desplaza hacia potenciales menos positivos y hay una nueva señal de reducción que aparece a 0.05 V.

A medida que aumenta la cantidad de ácido, se observa la aparición de una señal de reducción en $E_{pc} = 0.1$ V. El estudio electroquímico (Figura 13), demostró que es un sistema

reversible químicamente pero lento electroquímicamente y se atribuyó a la reducción de la forma protonada del anisilo que se forma en estas condiciones ácidas. Esto se propuso con base a que un sistema protonado debe reducirse a un potencial menor que el producto neutro. El potencial de reducción de este pico esta en la cercanía del potencial de reducción de la señal observado en la Figura 9 donde se propuso que el pico cercano a este valor es la reducción del catión formado por la oxidación del radical y por el tipo de sistema, reversible químicamente pero lento electroquímicamente, lo que apoya fuertemente la evidencia de la presencia de esta especie en el seno de la solución. El pico de oxidación que se observa a aproximadamente 1 V, se propone que se debe a la oxidación del nuevo radical formado en estas condiciones. Como las condiciones de reacción no son las mismas que en el experimento original donde se presenta este proceso, la comparación de ambos sistemas muestra únicamente la similitud en el comportamiento electroquímico (Figura 14) además que los valores de potencial donde esto ocurre son diferentes. Con el fin de generar electroquímicamente el radical y compararlo con el que se observa durante la oxidación con arcilla, se llevaron a cabo electrolisis a partir de la anisoína en un medio ácido.

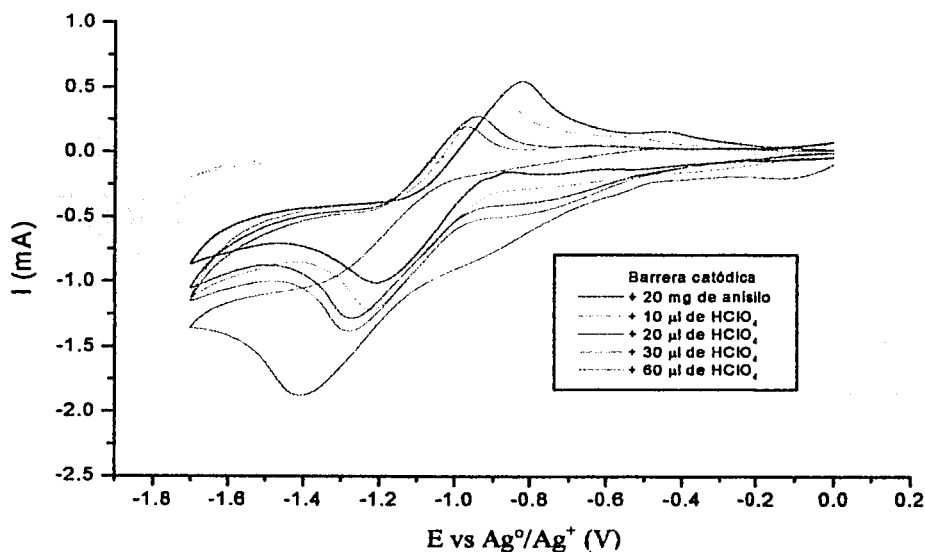
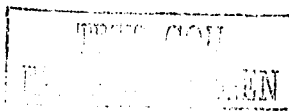


Figura 12. Efecto del medio ácido sobre una solución de anisilo a 25°C (Parte catódica)



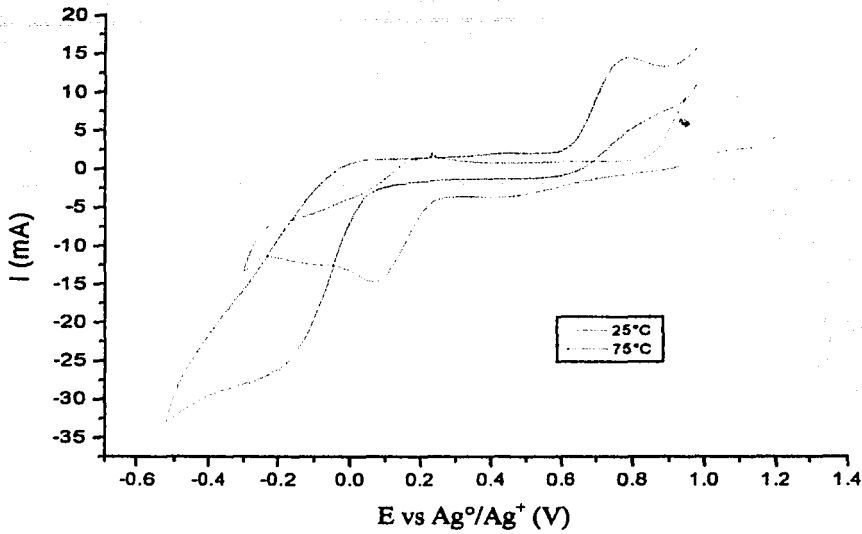


Figura 13. Efecto de la temperatura sobre una solución de anisilo en medio ácido

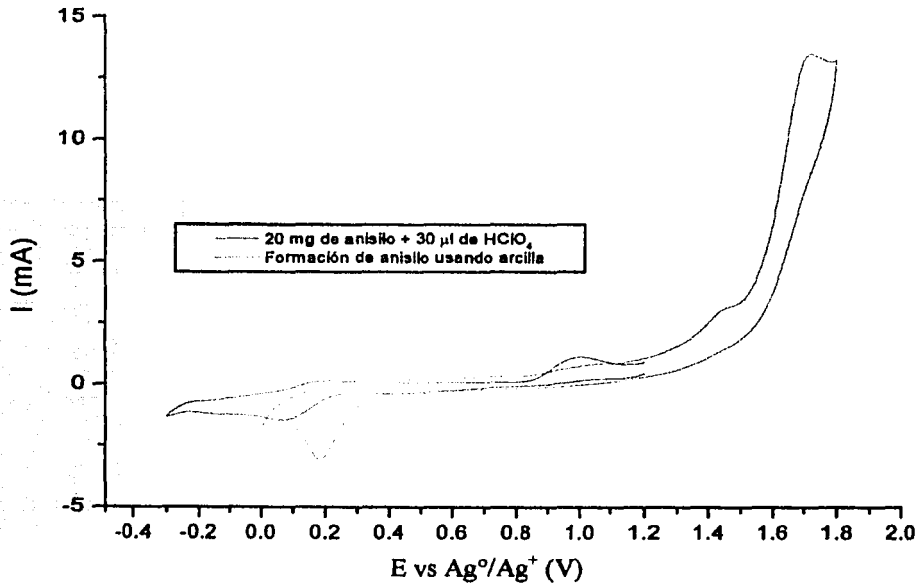


Figura 14. Comparación de sistemas en diferente medio ácido

TRABAJO CON
FUNDACIÓN
SANTO DOMINGO

5.5 Modelaje Molecular

Se realizaron estudios teóricos adicionales de algunos compuestos para establecer la fuente del radical libre que se propone como intermediario en el mecanismo de oxidación de las α -hidroxicetonas. Todos los cálculos se realizaron a nivel B3LYP/6-31G*

Las moléculas estudiadas fueron anisoína y furoína. Ambos compuestos presentan cierta tendencia a la formación de radicales libres en algún grado. Las características relevantes encontradas en este estudio son las siguientes: El radical libre en ambos casos es formado por la pérdida del átomo de hidrogeno unido al átomo de carbono que soporta el grupo hidroxilo, se establece esta conclusión debido a que se realizó la comparación entre esa posibilidad y aquella en la cual se pierde un átomo de hidrógeno proveniente del grupo hidroxilo (la comparación fue realizada con la molécula de furoína) y existe una clara diferencia de energía de 1.483 eV entre ambas moléculas favoreciendo el caso de la pérdida del electrón en el átomo de carbono que soporta el grupo hidroxilo.

Los radicales libres formados son especies muy estables, los correspondientes cationes fueron calculados en ambos casos y existe una diferencia de energía de 5.670 eV para la molécula de furoína y 4.999 eV para la molécula de anisoína favoreciendo la formación del radical libre sobre el catión, éstos presentan cierto grado de planaridad, el efecto es muy fuerte en el primer caso (furoína) en el cual la planaridad total es alcanzada por el radical libre (Figura 15). En el segundo caso (anisoína), el efecto decrece y existe un pequeño grado de tensión (Figura 16).

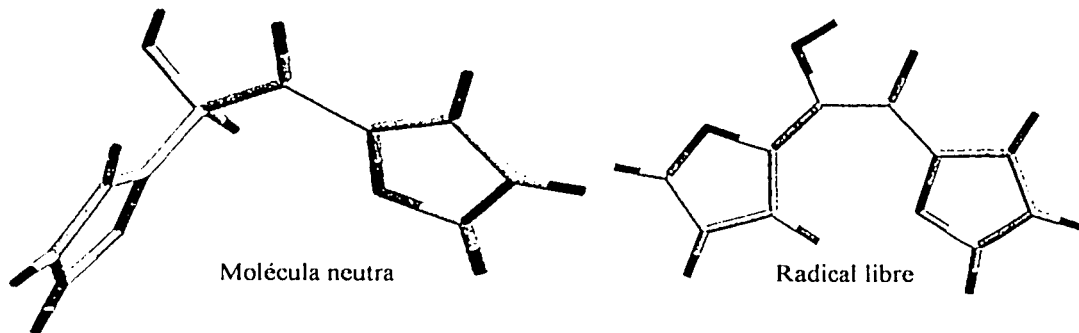
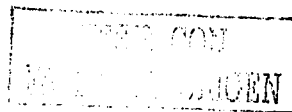


Figura 15. Estructuras de Furoína



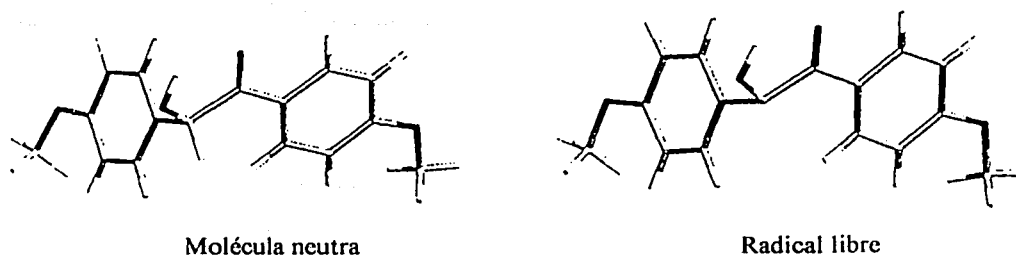
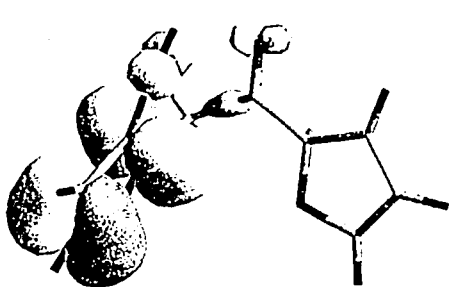


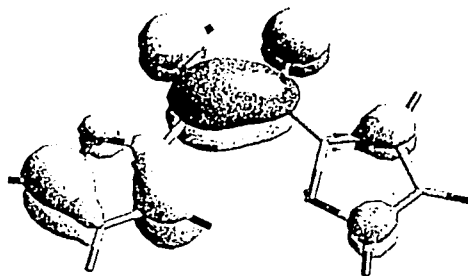
Figura 16

Los orbitales frontera de ambas moléculas son afectados por el fenómeno de planaridad. El HOMO (Figura 17) y LUMO (Figura 18) de la furoína se localiza en el sistema aromático, pero dividido en dos contribuciones, el HOMO está principalmente ubicado sobre el anillo del lado del grupo hidroxilo conteniendo el grupo carbonilo pero sin contribución del anillo, por otra parte el LUMO está colocado sobre el anillo del lado del grupo carbonilo sin participación del otro sistema aromático. De cualquier modo, el SOMO (por sus siglas en inglés, Single Occupied Molecular Orbital) y el β -LUMO (Figura 19) son distribuidos sobre toda la molécula que ahora es plana. Se presenta un comportamiento similar en la molécula de anisoína, el HOMO (Figura 20) está en casi todo el sistema π del anillo aromático del lado del grupo carbonilo y el LUMO (Figura 21) está colocado sobre el anillo del lado del grupo hidroxilo incluyendo el carbonilo pero sin participación del otro anillo aromático. Ahora el SOMO y el β -LUMO (Figura 22) están localizados sobre la región aromática, vecina al grupo carbonilo, la falta de planaridad en este caso imposibilita la distribución en toda la molécula.

Se concluye que la aromaticidad juega un papel importante en la gran estabilidad de esos derivados, la deslocalización electrónica actúa sobre un átomo de carbono terciario que facilita la deslocalización del radical libre y su estabilidad intrínseca.

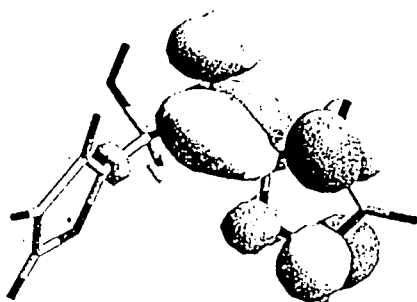


Molécula neutra

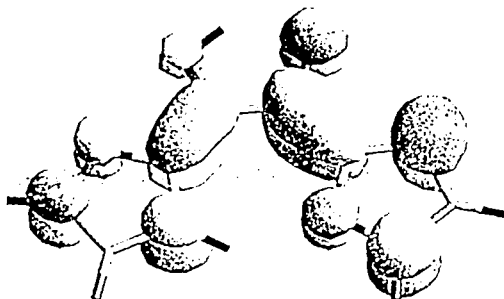


Radical libre

Figura 17. Orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO)



Molécula neutra



Radical libre

Figura 18. Orbital molecular desocupado de más baja energía (LUMO)

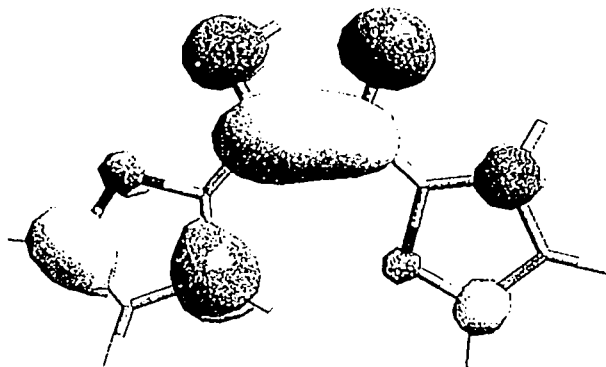
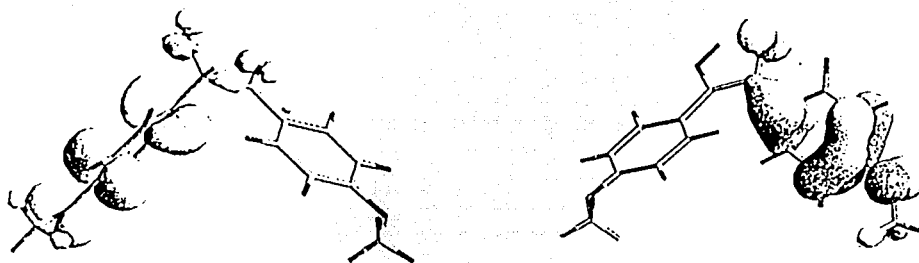


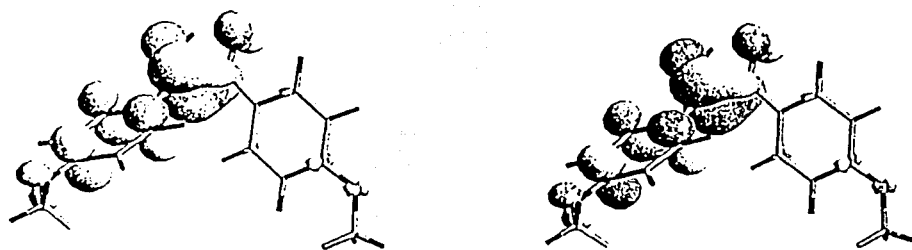
Figura 19. β -LUMO del radical libre de la furoína



Molécula neutra

Radical libre

Figura 20. Orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO)



Molécula neutra

Radical libre

Figura 21. Orbital molecular desocupado de más baja energía (LUMO)

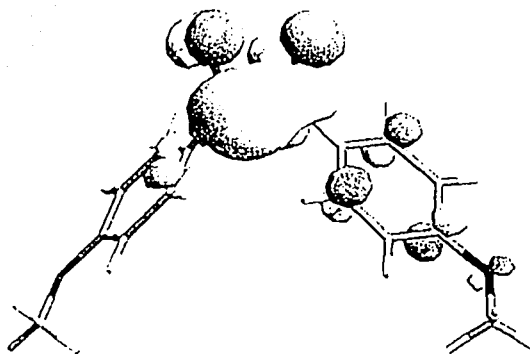


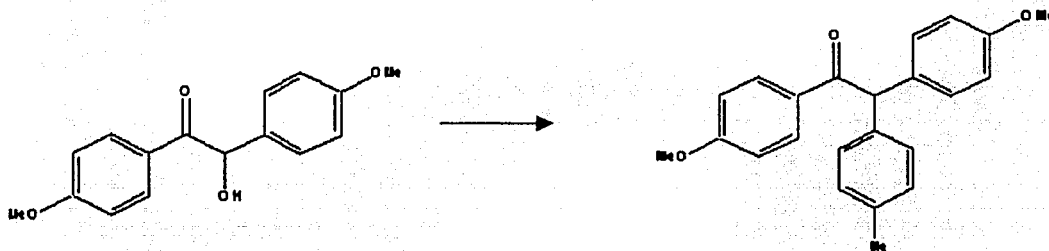
Figura 22. β -LUMO del radical libre de la anisoína

5.6 Efecto de los metales de transición sobre la oxidación de benzoínas

La arcilla superácida fue lavada con acetona, los experimentos de EPR mostraron que ésta ya no contenía la señal múltiple (6) asignada a Mn (II), pero aun presentaba las señales correspondientes a Fe (III) y que el extracto de acetona presentaba una señal múltiple de tipo axial, semejante a la del manganeso con acoplamiento.

Para determinar si el Fe (III) era el agente oxidante se realizaron tres reacciones simultaneas, la primera fue el testigo (arcilla superácida), la segunda se realizó con la arcilla lavada con acetona y la tercera con el extracto de acetona. La materia prima fue anisoína.

En la segunda reacción se obtuvo un producto que no había sido aislado previamente, éste es el producto de una condensación entre la anisoína y el tolueno (Esquema 16)



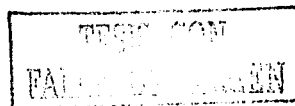
Esquema 16

La reacción con el extracto de acetona presenta como único producto de reacción, la oxidación de la anisoína, de lo cual se concluye que el agente oxidante de las α -hidroxicetonas es el Mn (II) presente en la arcilla.

6.- CONCLUSIONES

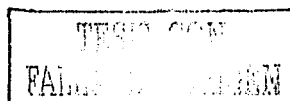
- Se sintetizaron y caracterizaron dos benzoinas: 4,4'-dimetoxibenzoina (I) a partir de 4-metoxibenzaldehído y la 1,2-di-(2-tienil)-2-hidroxietanona (II) a partir de 2-tiofencarboxaldehído, con rendimientos ya indicados.
- Durante el desarrollo experimental se aislaron, purificaron y caracterizaron los siguientes compuestos:
 - Tetrafenilfurano (III), bencilo (IV), 1,2,3,4-tetrafenil-2-buten-1,4-diona (V) y 2,3-epoxi-4-hidroxi-1,2,3,4-tetrafenil-1-butanona (VI, compuesto nuevo) fueron producto de la reacción de la arcilla con benzoina
 - 4,4'-Dimetoxibencilo (VII) y polímeros de bajo y alto peso molecular se obtuvieron a partir de la 4,4'-dimetoxibenzoina
 - 2,2'-Difuriletanodiona (VIII) fue producto de la reacción con furoína
 - 2,2'-Ditieniletanodiona (IX) fue producto de la reacción con tenoina
 - 2-(4'-metilfenil)-1,2-di-(4'-metoxifenil)etanona (X) fue producto de la reacción de la arcilla lavada con acetona y anisoína
- Las reacciones catalizadas por la arcilla superácida son del tipo aldólicas para la benzoina 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

- La arcilla superácida 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 benzoinas
- Los estudios de EPR muestran la formación de un radical libre cuya señal incrementa con el tiempo, la comparación con modelos cinéticos, indica que la reacción es de primer orden con respecto a la formación del radical
- De acuerdo con los estudios electroquímicos realizados, el mecanismo de reacción procede vía radicales libres, con la posterior formación del carbocatión, en un sistema químicamente reversible pero lento electroquímicamente
- Las observaciones de EPR junto con los experimentos de electroquímica indican que el radical se forma y se consume, pero la velocidad de consumo es ligeramente inferior a la de generación
- Los estudios teóricos indican que el radical libre es formado por la pérdida del radical hidrógeno unido al átomo de carbono radical que soporta al hidroxilo
- La formación del radical libre confiere cierto grado de planaridad a las moléculas, afectando los orbitales frontera
- Se demuestra con reacciones simultáneas de la arcilla lavada con acetona, que el agente oxidante es el Mn (II) contenido en la arcilla superácida.

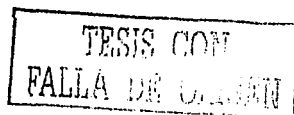


7.- REFERENCIAS

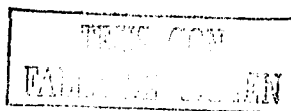
1. Hase, T.; Koskimies, J.; *Adrichimica Acta*, (1982), **15**, 35
2. Angiolini, L.; Caretti, D.; Carlini, C.; Corelli, E.; Salatelli, E.; *Polymer*, (1999), **40**, 7197
3. Ita, B. I.; Offiong, O. E.; *Materials Chem. And Phys.*, (2001), **70**, 330
4. Peach, J. M.; Pratt, A. J.; Snaith, J. S.; *Tetrahedron*, (1995), **51**, 36, 10013
5. Krepski, L.R.; Heilmann, S. M.; Rasmussen, J. K.; Tumej, M. L.; Smith, H. K.; *Synth. Comm.*, (1986), **16**, 377
6. Limpricht; Schwarnet, *Chem. Ber.*, (1871), **4**, 335
7. Kar, S. K.; Kar, A.; *J. Org. Chem.*, (1977), **42**, 390
8. Shudo, K.; Ohwada, T.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1988), **110**, 1862
9. Buck, J. S.; Jenkins, S. S.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1929), **51**, 2163
10. Mckillop, A.; Swann, B.; Ford, M. E.; Taylor, E. C.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1973), **95**, 3641
11. Weiss, M.; Appel, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1948), **70**, 3666
12. Zhang, G. S.; Shi, Q. Z.; Chen, M. F.; Cai, K.; *Synth. Commun.*, (1997), **27**, 953
13. Prabhakaran, P. V.; Venkatachalam, S.; Ninan, K. N.; *European Polymer J.*, (1999), **35**, 1743
14. Varma, R. S.; Kumar, D.; Dahirra, R.; *J. Chem. Research (S)*, (1998), 324
15. Tymonko, S. A.; Nattier, B. A.; Mohan, R. S.; *Tetrahedron Lett.*, (1999), **40**, 7657
16. Bhatia, R. K.; Rao, G. N.; *J. Molec. Catalysis A: Chemical*, (1997), **121**, 171
17. El Ali, B.; El-Ghanam, A. M.; Fettouhi, M.; *J. Molec. Catalysis A: Chemical*, (2001), **165**, 283
18. Chaplin, R. P.; Walpole, A. S.; Zadro, S.; Vorlow, S.; Wainwright, M. S.; *J. Molec. Catalysis*, (1984), **22**, 281
19. Dell'Anna, M. M.; Mastroilli, P.; Nobile, C. F.; López, L.; *J. Molec. Catal.*, (1996), **111**, 33
20. Hammond, G. S.; Wu, C. S.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1973), **95**, 8215
21. McKillop, A.; Swann, B. P.; Ford, M. E.; Taylor, E. C.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1973), **95**, 3641
22. Girard, P.; Kagan, H. B.; *Tetrahedron Lett.*, (1975), **50**, 4513



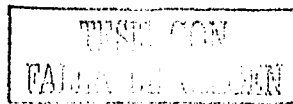
23. Ueyama, N.; Sugawaqra, T.; Kajiwara, A.; Nakamura, A.; *J. Chem. Soc., Chemm. Commun.*; (1986), 434
24. Ueyama, N.; Kamabuchi, K.; Nakamura, A.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985), 635
25. Buchi, G.; Macleod, W. D.; Padilla, J.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1964), 86, 4438
26. Miyashita, M.; Hara, S.; Yoshik, A.; *J. Org. Chem.*, (1987), 52,, 2602
27. Ferris, A. F.; *J. Org. Chem.*, (1959), 24, 1726
28. Bauer, D.; Macomber, R. S.; *J. Org. Chem.*, (1975), 40, 1990
29. Lee, D. G.; Lee, E. J.; Chandler, W. D.; *J. Org. Chem.*, (1985), 50, 4306
30. Yussybov, M. S.; Filimonov, V. D.; *Synthesis*, (1991), 131
31. Page, P. C.; Graham, A. E.; Park, B. K.; *Tetrahedron*, (1992), 35, 7265
32. Baruah, B.; Boruah, A.; Prajapati, D.; Sandhu, J.; *Tetrahedron Lett.*, (1997), 43, 7603
33. Bumagin, N. A.; Gulevich, Y. V.; Beletskaya, I. P.; *J. Organometallic Chem.*, (1985), 282, 421
34. Nahm, S.; Weinreb, S. M.; *Tetrahedron Lett.*, (1981), 22, 3815
35. Karaman, R.M; Fry, J. L.; *Tetrahedron Lett.*, (1989), 30, 6267
36. Domínguez, J. M., Schifter, I., *Las Arcillas: el barro noble*, Fondo de Cultura Económico, La Ciencia, 109, México D. F., (1992) Searlle, A.B., *Refractory Materials*, Griffin, London, (1924)
37. Fraile, J. M.; García, J. I.; Gracia, D.; Mayoral, J. A.; Tarnai, T.; Figueras, F.; *J. Molec. Catalysis A: Chemical*, (1997), 121, 97
38. Taylor, E. C.; Chaing, C., *Synthesis* (1977), 467
39. Labiad, B.; Villemin, D., *Synth. Commun.*, (1989), 19, 31
40. Fishman, D.; Klug, S. T.; Shani, A., *Synthesis*, (1981), 137
41. Choudary, B. M.; Kantam, M. L.; Sateesh, M.; Rao, K. K.; Santhi, P. L.; *Appl. Catalysis A: General*, (1997), 149, 257
42. Cornelis, A.; Gerstmans, A.; Laszlo, P., *Chem. Lett.*, (1988), 1839
43. Bakke, J. M.; Liaskan, J.; Loretzen, G. B., *J. Prakt. Chem.*, (1982), 324, 488
44. Farmer, V. C.; Russell, J. D.; *Trans. Faraday Soc.*, (1971), 67, 2737
45. Lazlo, P.; *Science*, (1987), 235, 1473
46. Pilbrow, J. R.; *Transition Ion Electron Paramagnetic Resource*, Clarendon, Oxford, (1990)

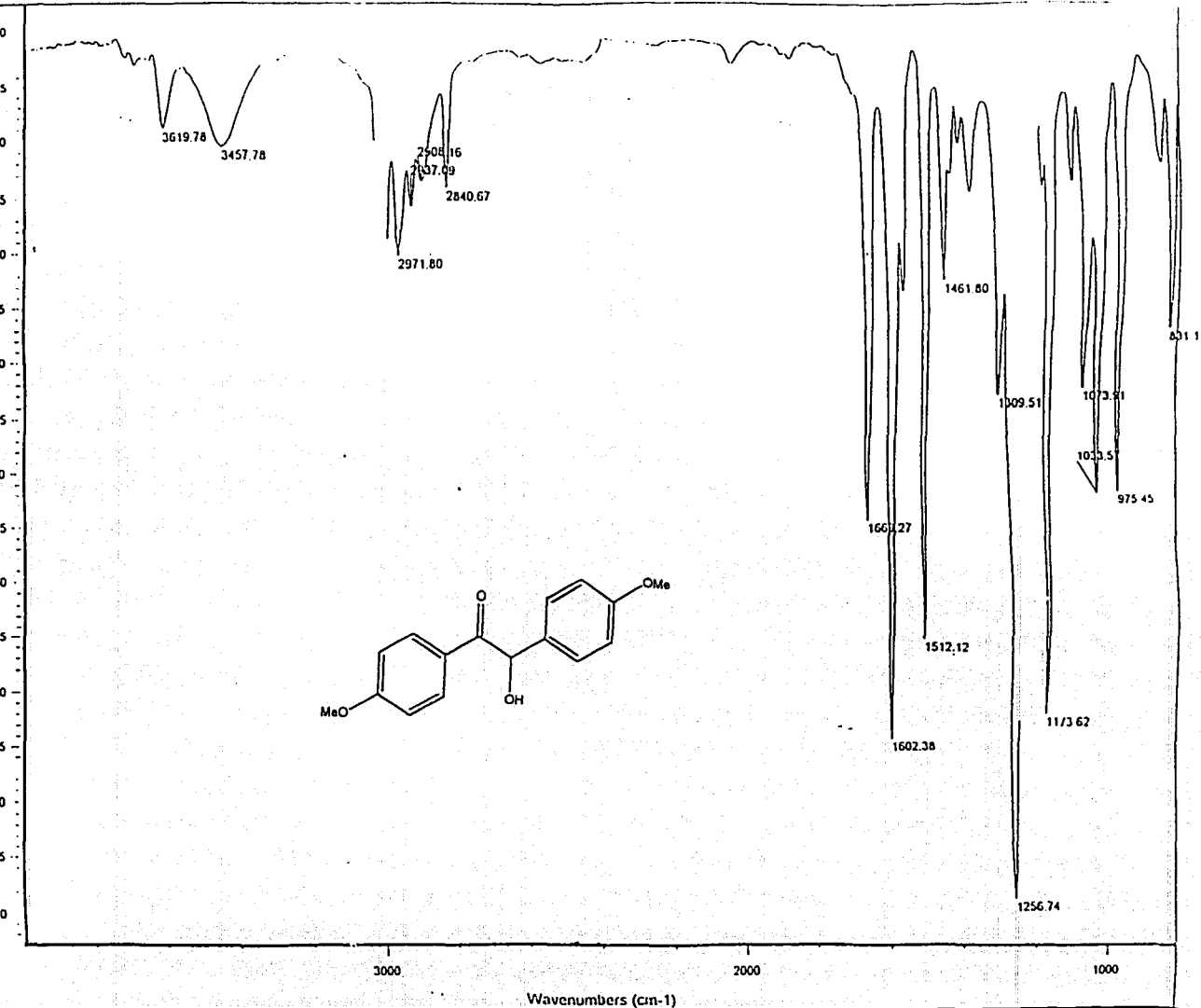


47. Bartoll, J.; Tani, A.; Ikeya, M.; Inada, T.; *Appl. Magn. Reson.*, (1996), **11**, 577
48. Bonnin, D.; Muller, S.; Calas, G.; *Bull. Mineral*, (1982), **105**, 467
49. Furukata, A.; Kuzeata, K.; *Nendu Kagaku*, (1969), **9**, 19
50. McBride, M.; *Clay and Clay Minerals*, (1995), **43**, 383
51. Bensimon, Y.; Deroide, B.; Dijoux, F.; Martineau, M.; *J. Physics And Chemistry of Solids*, (2000), **61**, 1623
52. Salmón, M.; Pérez-Luna, M.; López-Franco, C.; Hernández, E.; Álvarez, R. A.; López, A.; Domínguez, J. M.; *J. Mol. Catal. A: Chemical*, (1997), **122**, 169-174
53. Salmón, M.; Miranda, R. y Ángeles, E.; *Synth. Commun.*, (1986), **16**, 1827
54. Cabrera, A.; Rosas, N.; Márquez, C.; Salmón, M.; *Gazz. Chim. Ital.* (1991), **121**, 127
55. Cabrera, A.; Márquez, C.; Rosas, N.; Miranda, R.; Ángeles, E.; Salmón, M.; *Rev. Soc. Quim. Méx.*, (1992), **36**, 8
56. Cabrera, A.; Vázquez, D.; Velasco, L.; Salmón, M.; Arias, J. L.; *J. Mol. Catal.*, (1992), **75**, 101.
57. Kemp, J.D.; U. S. Pat. 3. 852. 371 (1974)
58. Kemp, J.D.; U. S. Pat. 3. 979. 476 (1976)
59. Olah, G. A., Malhora, R., Narang, S.C., Olah, J. A., *Synthesis*, (1978), 672
60. Kaspi, J., Montgomery, D. D., Olah, G. A., *J. Org. Chem.*, (1978), **43**, 3147
61. Chitnis, S. R.; Sharma, M. M.; *Reactive & functional polymers*, (1997), **32**, 93
62. *Handbook of Chemicals*; Aldrich Chemical Co.: Milwaukee, WI, (1996-1997)
63. Deschamps, I.; King, W. J.; Nord, F. F.; *J. Org. Chem*, (1949), **14**, 184
64. Berger, D. R.; Summerbell, R. K.; *J. Org. Chem.*, (1959), **24**, 1881
65. *Handbook of Chemistry and Physics*, 66th ed.; Weast, R. C., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, (1986)
66. Bikales, N. M.; Becker, E. I.; *J. Org. Chem.*, (1956), **21**, 1405
67. *Handbook of Chemicals*; Aldrich Chemical Co.: Milwaukee, WI, (1996-1997)
68. Nyberg, K.; *Acta Chem. Scand.*, (1969), **23**, 1087
69. Alfassi, Z.B.; *General aspects of the chemistry of free radicals*, Wiley, (1999), 51

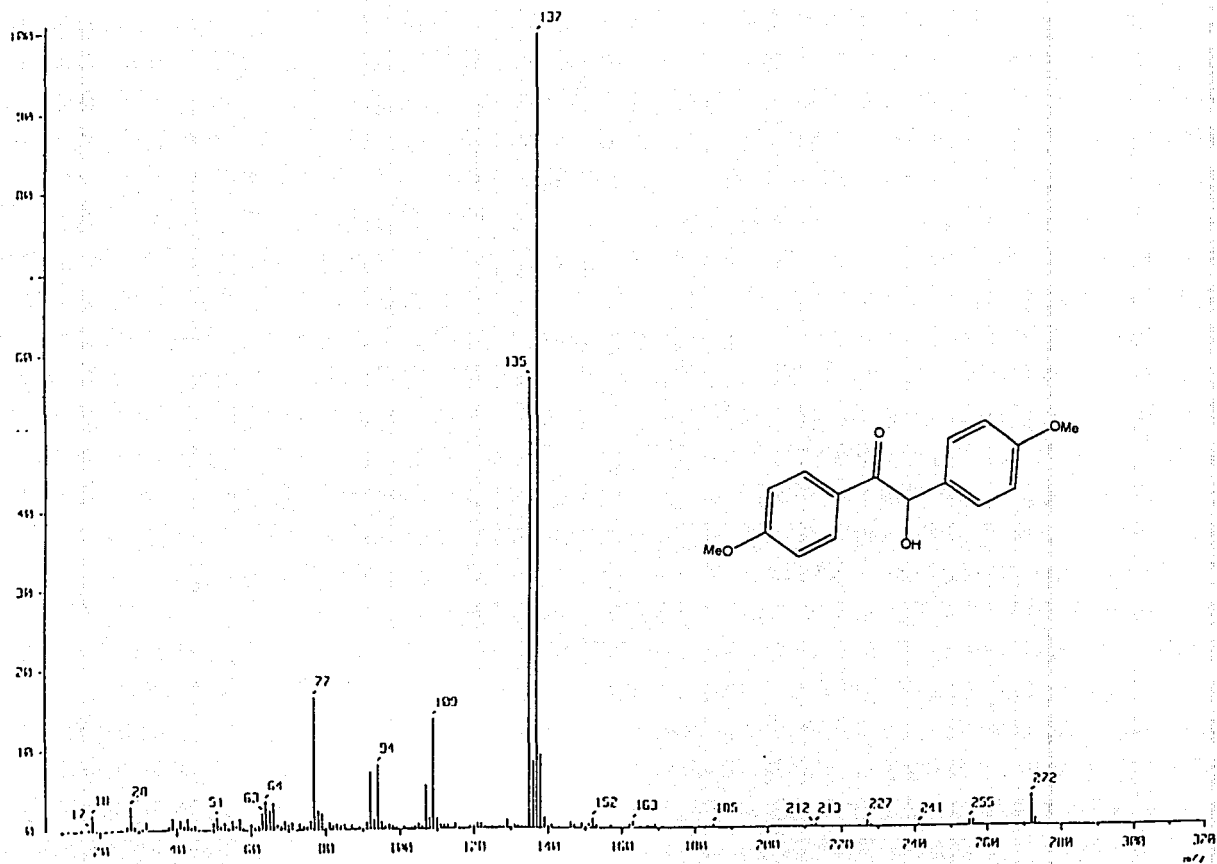


8. -APÉNDICE

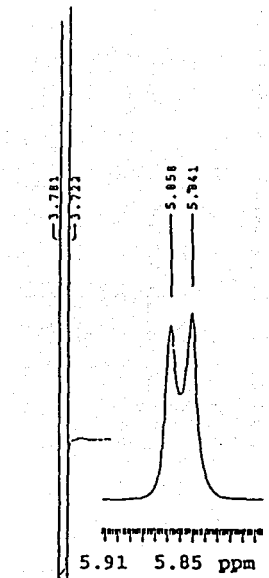
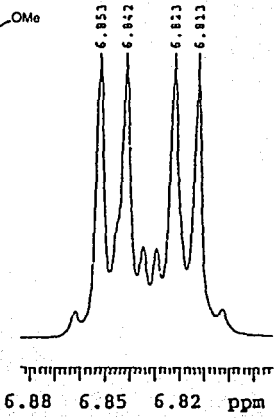
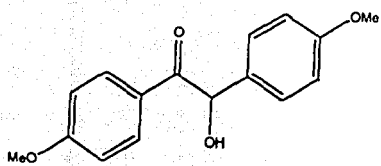




Espectro 1.- (IR) 4,4'-Dimetoxibenzoina (anisoína)



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



7.804
7.874

7.257
7.229

3.781
3.723

8

7

6

5

4

3

2

1

ppm

15.11

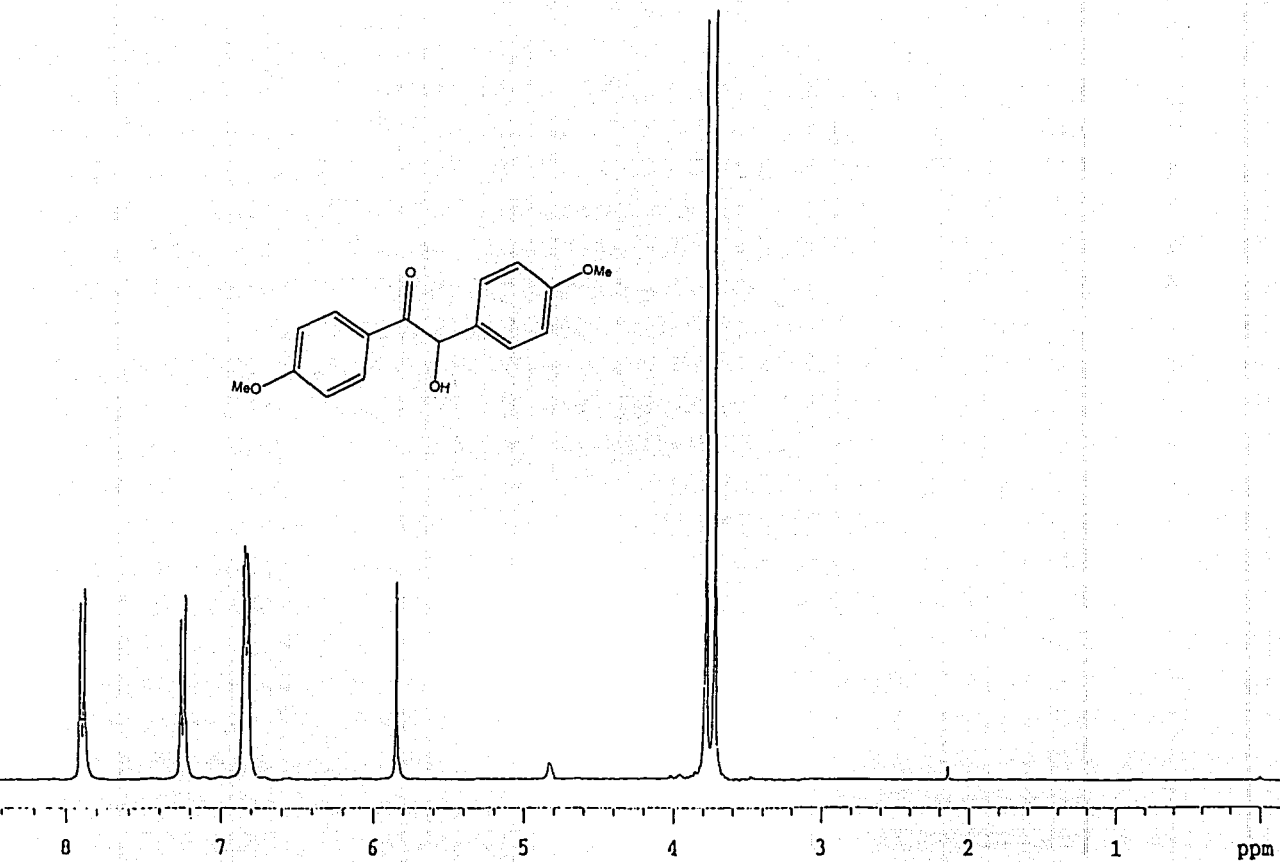
29.96

8.31

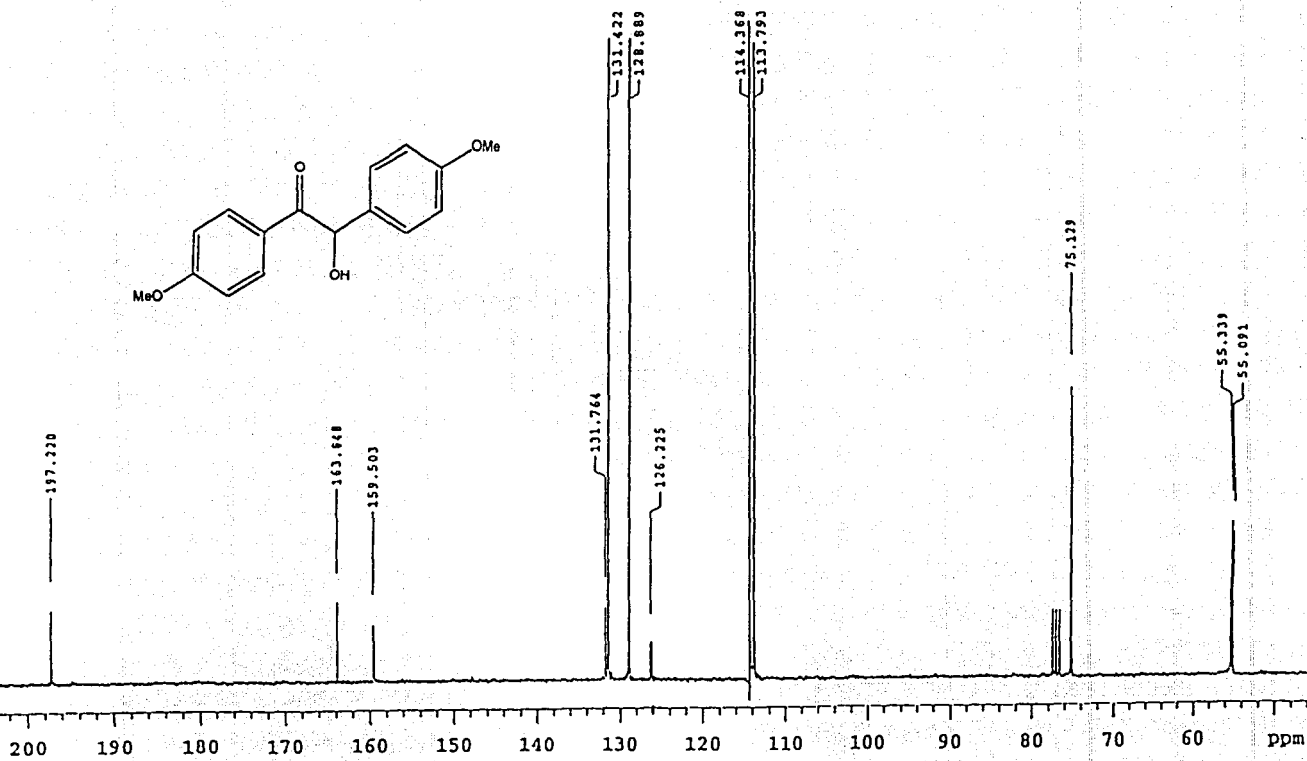
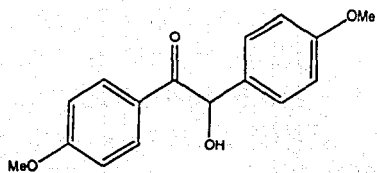
6.24

49.94

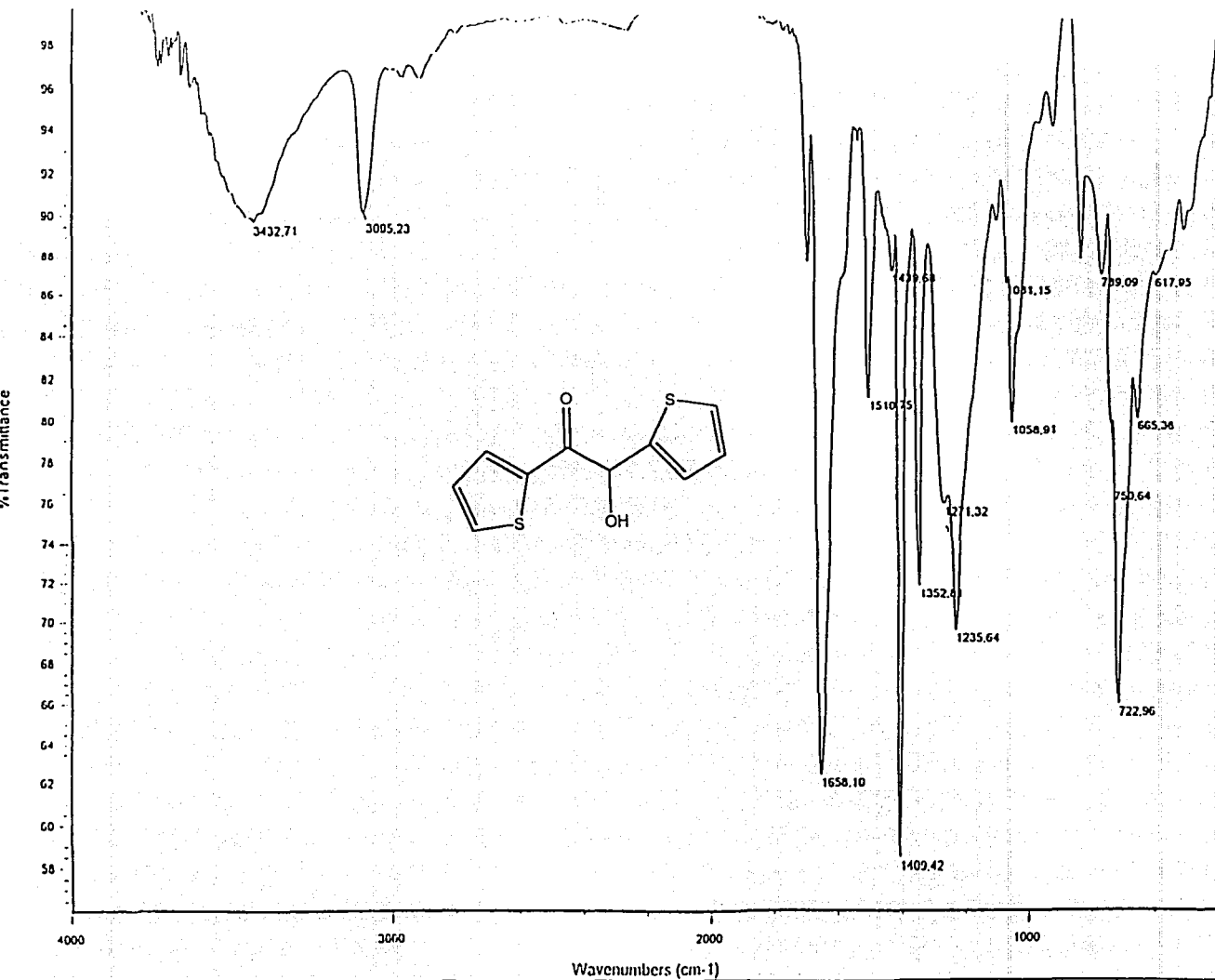
Espectro 3.- (RMN ¹H) 4,4'-Dimetoxibenzoína (anisoína)



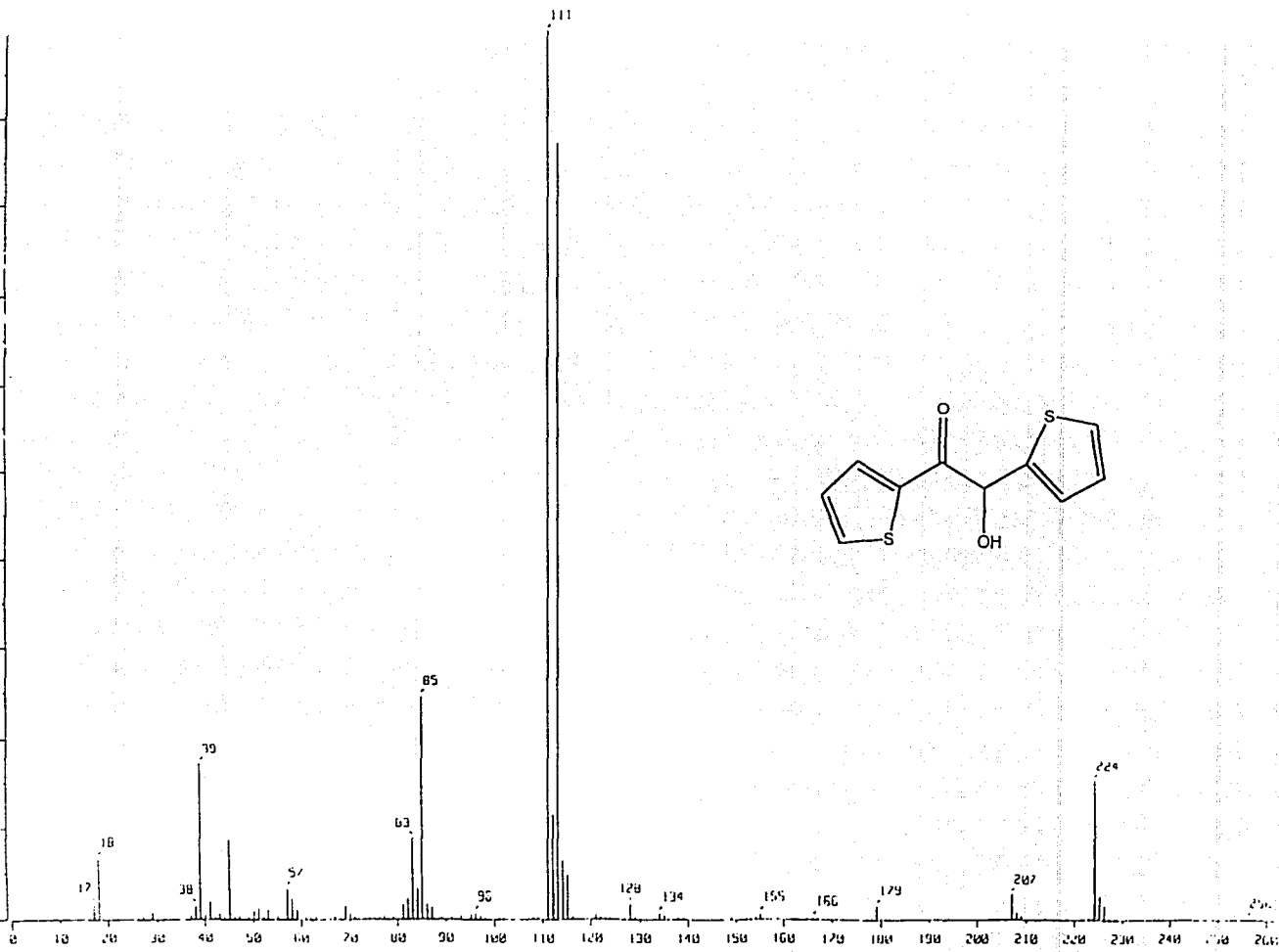
Espectro 4.- (RMN ^1H , intercambio con agua deuterada) 4,4'-Dimetoxibenzoina (anisoína)



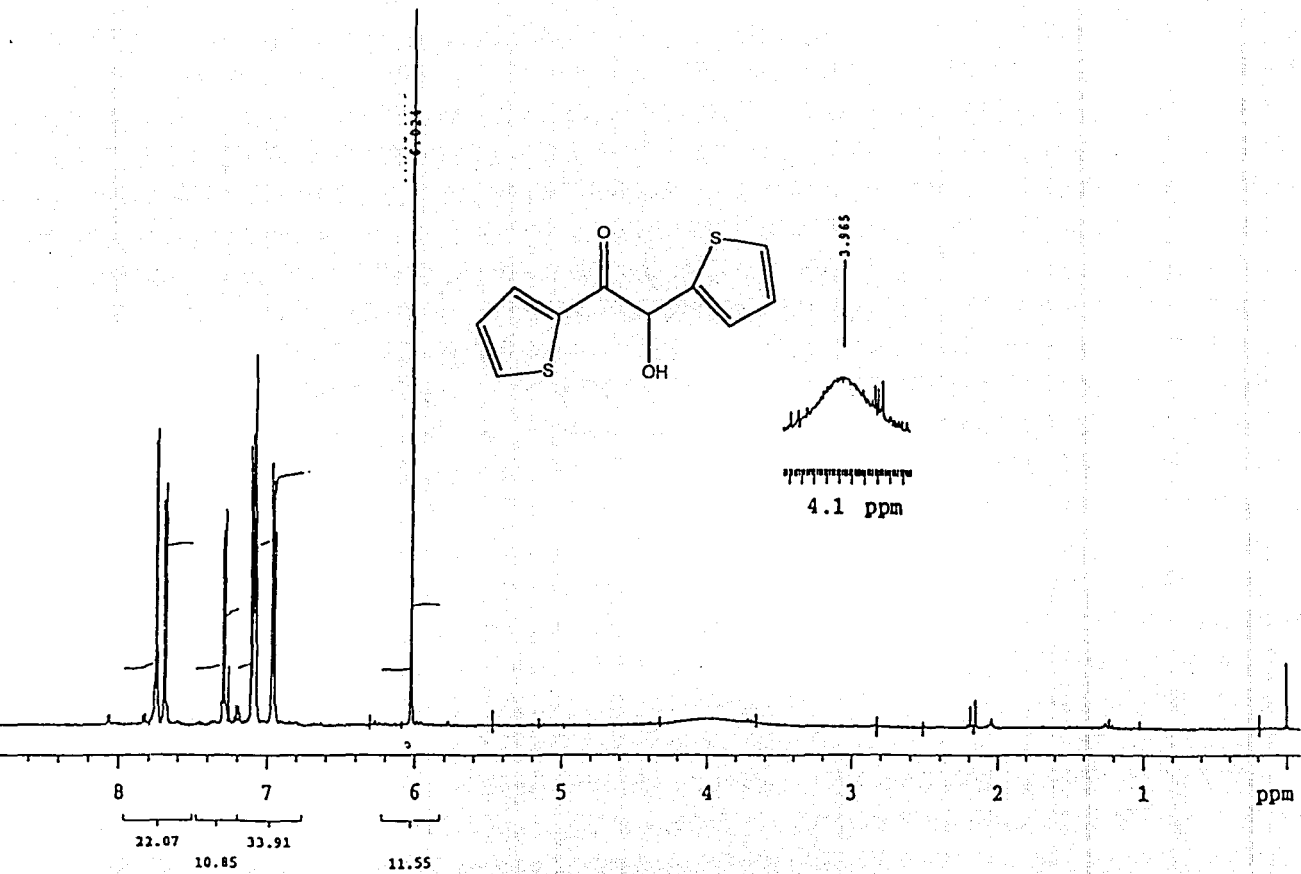
Espectro 5.- (RMN ^{13}C) 4,4'-Dimetoxibenzoína (anisoina)



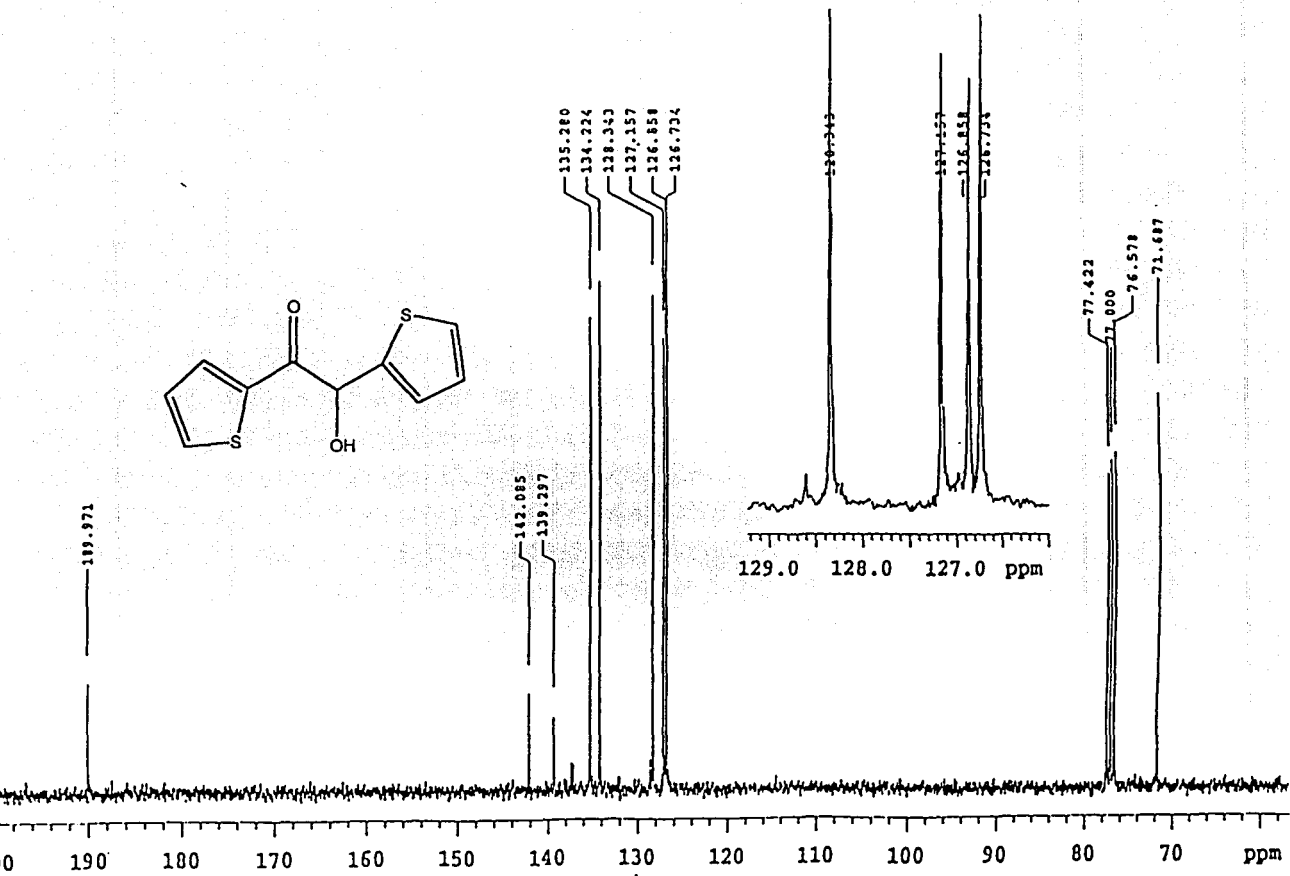
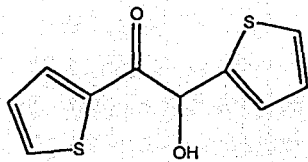
Espectro 6. - (IR) 1,2-Di-(2-tienil)-2-hidroxi-etanona



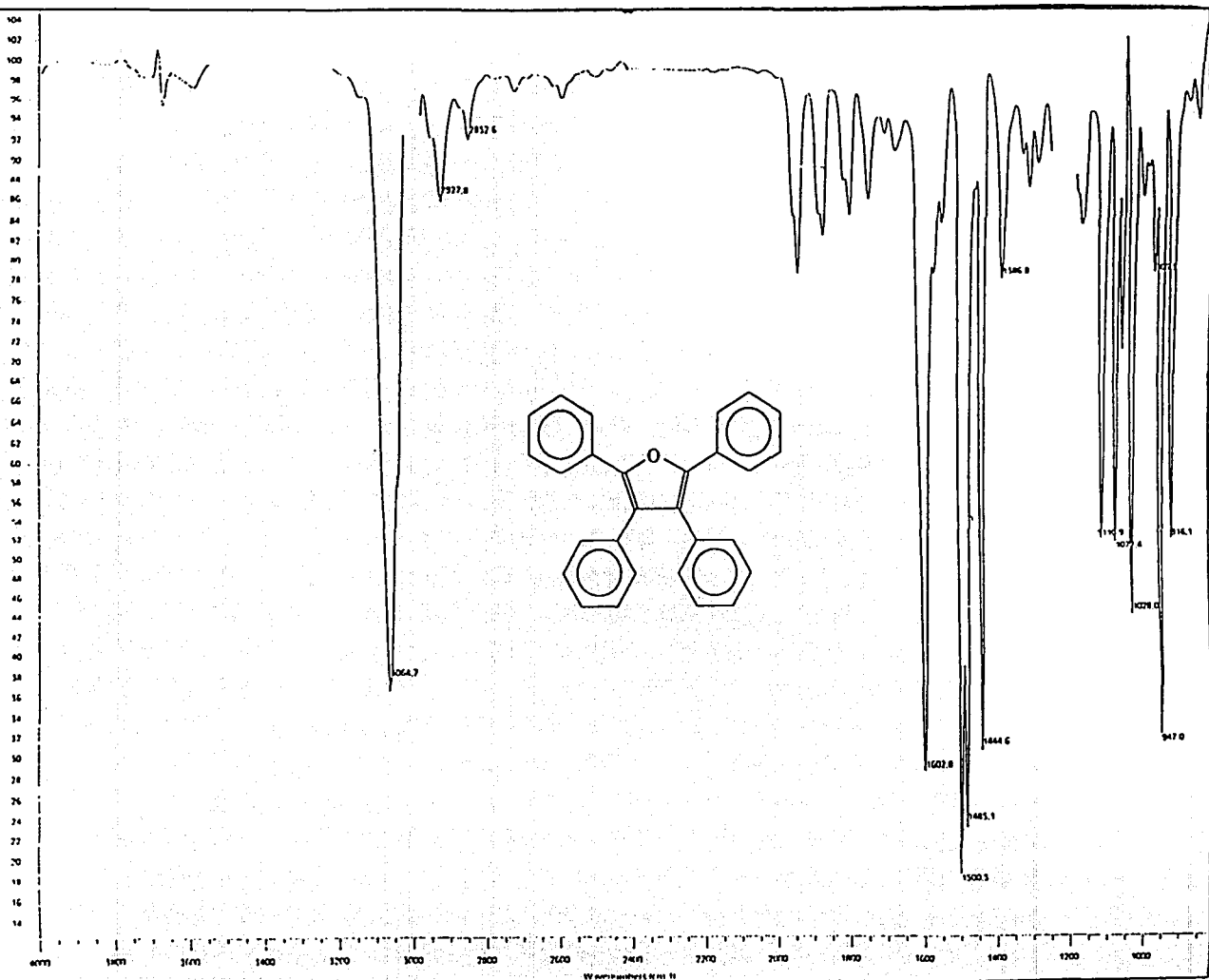
Espectro 7. - (EM) 1,2-Di-(2-tienil)-2-hidroxietaona



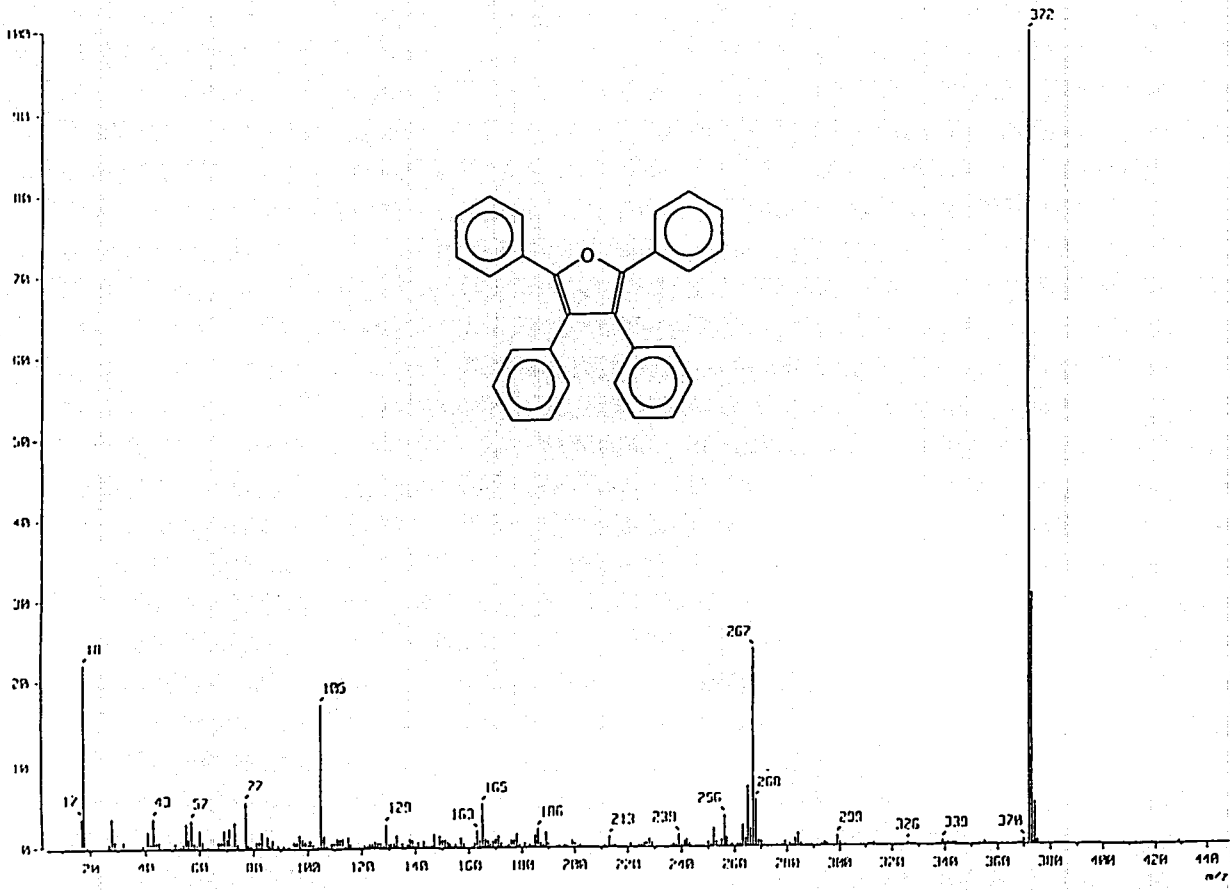
Espectro 8. - (RMN ^1H) 1,2-Di-(2-tienil)-2-hidroxietaona



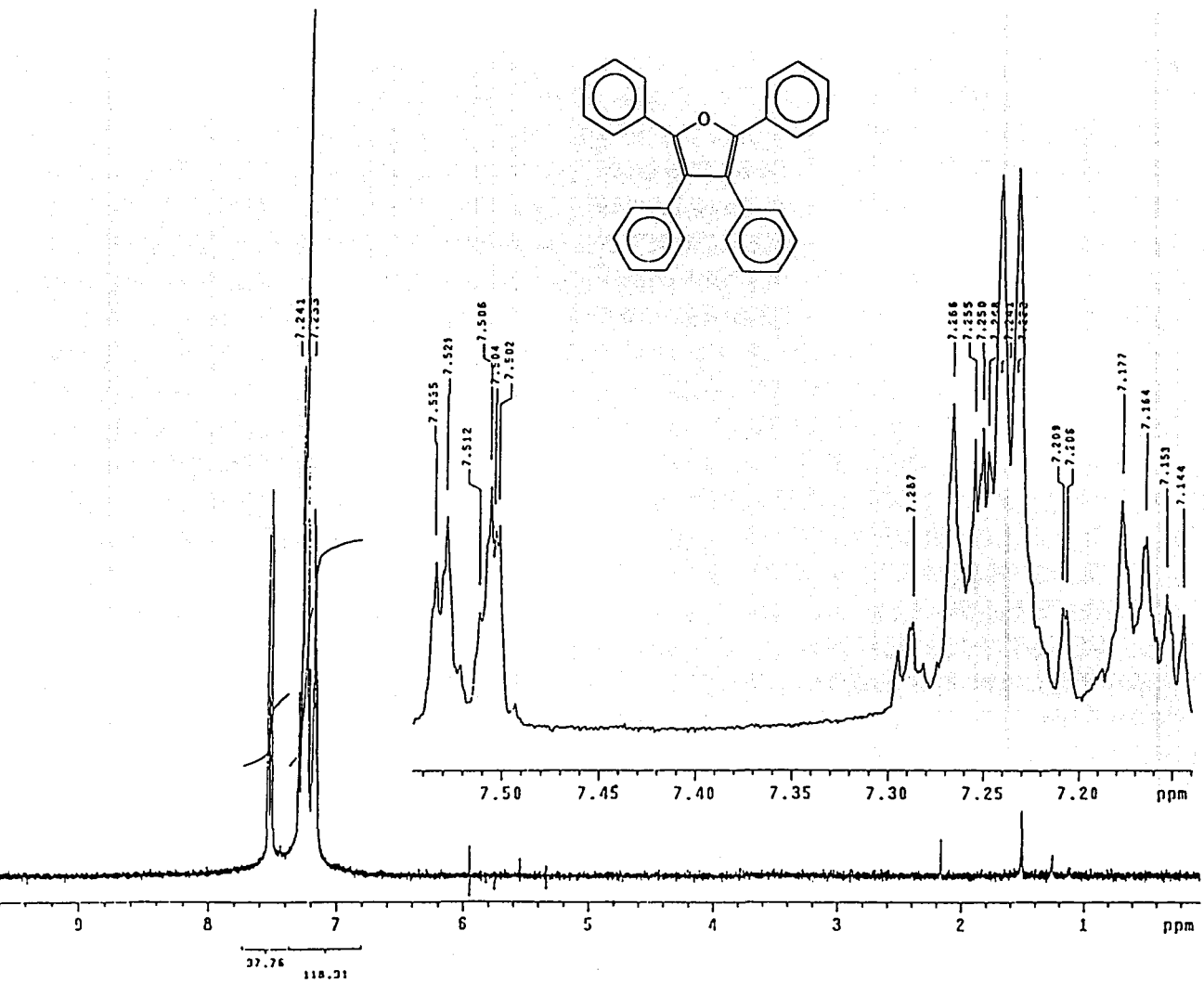
Espectro 9. - (RMN ^{13}C) 1,2-Di-(2-tienil)-2-hidroxi-etanona



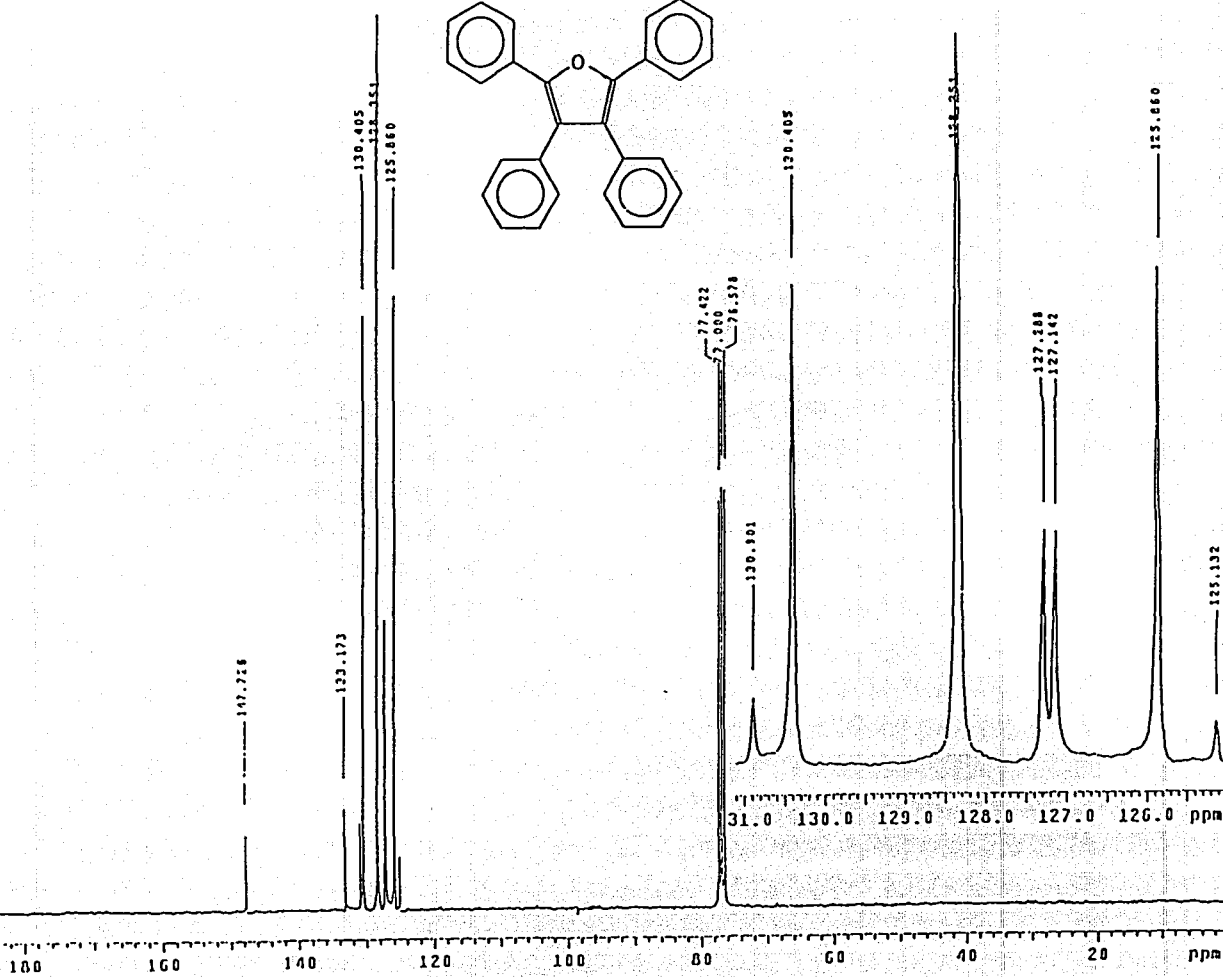
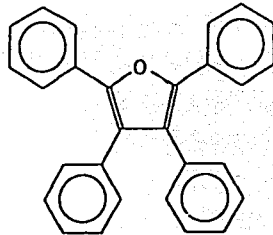
Espectro 10.- (IR) Tetrafenilfurano



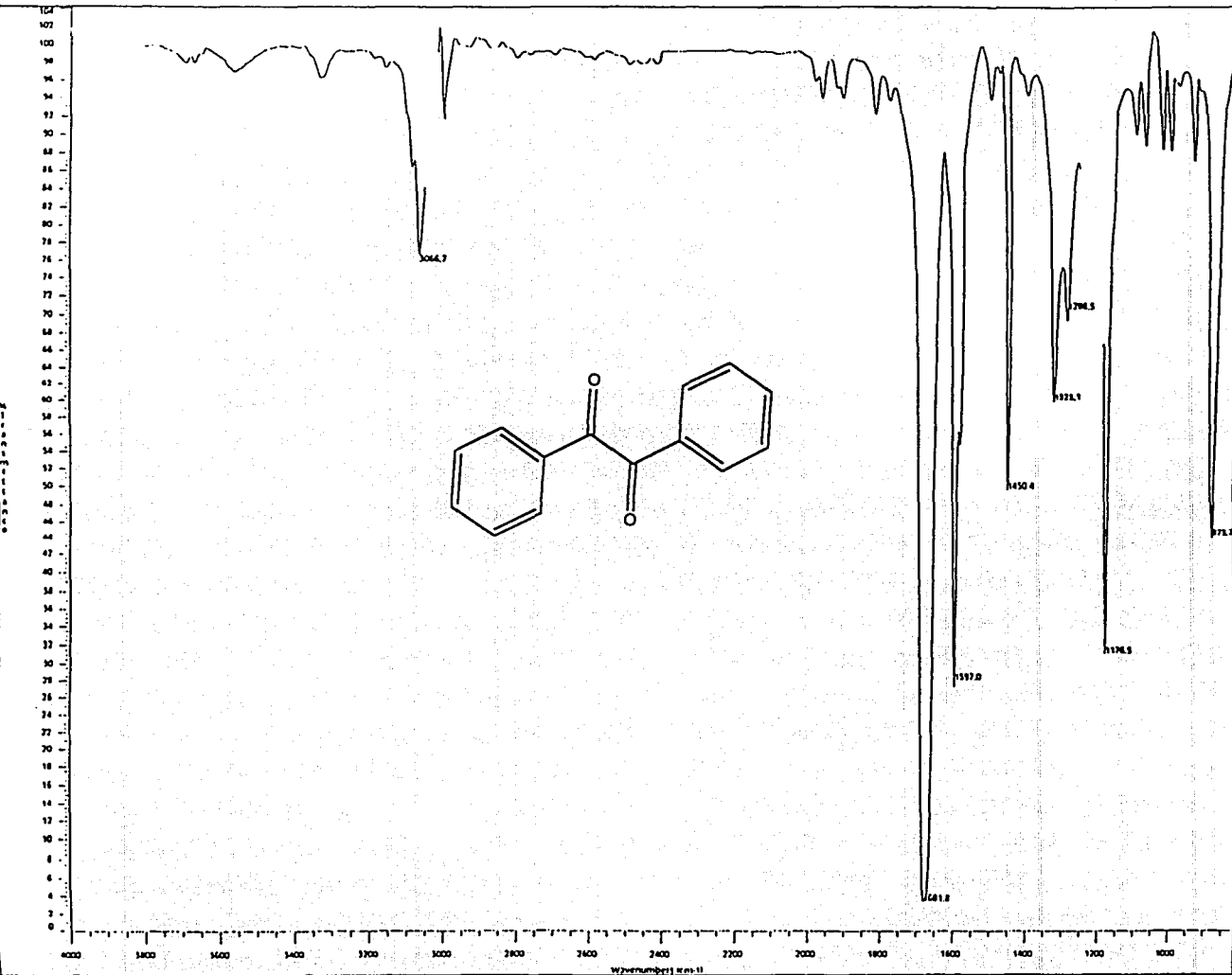
Espectro 11.- (EM) Tetrafenilfurano



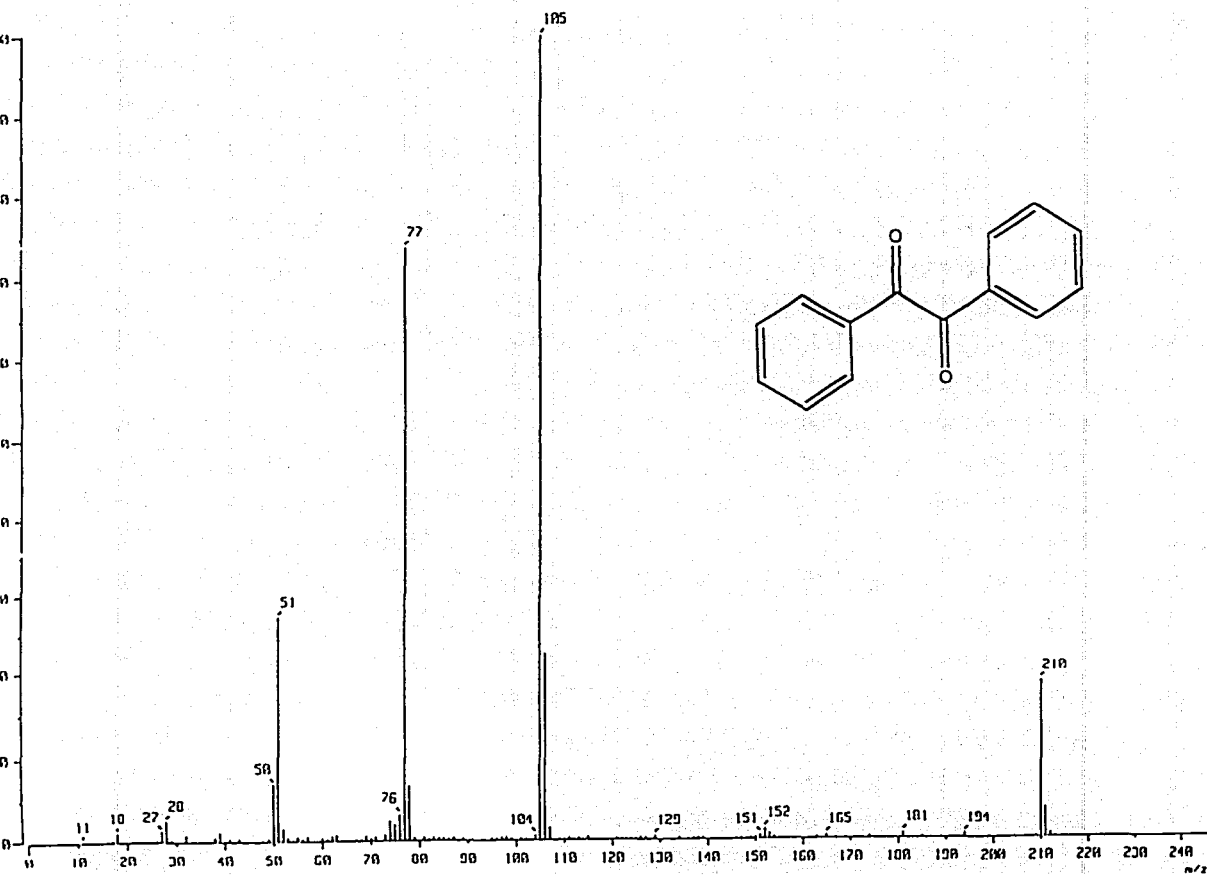
Espectro 12.- (RMN ¹H) Tetrafenilfurano



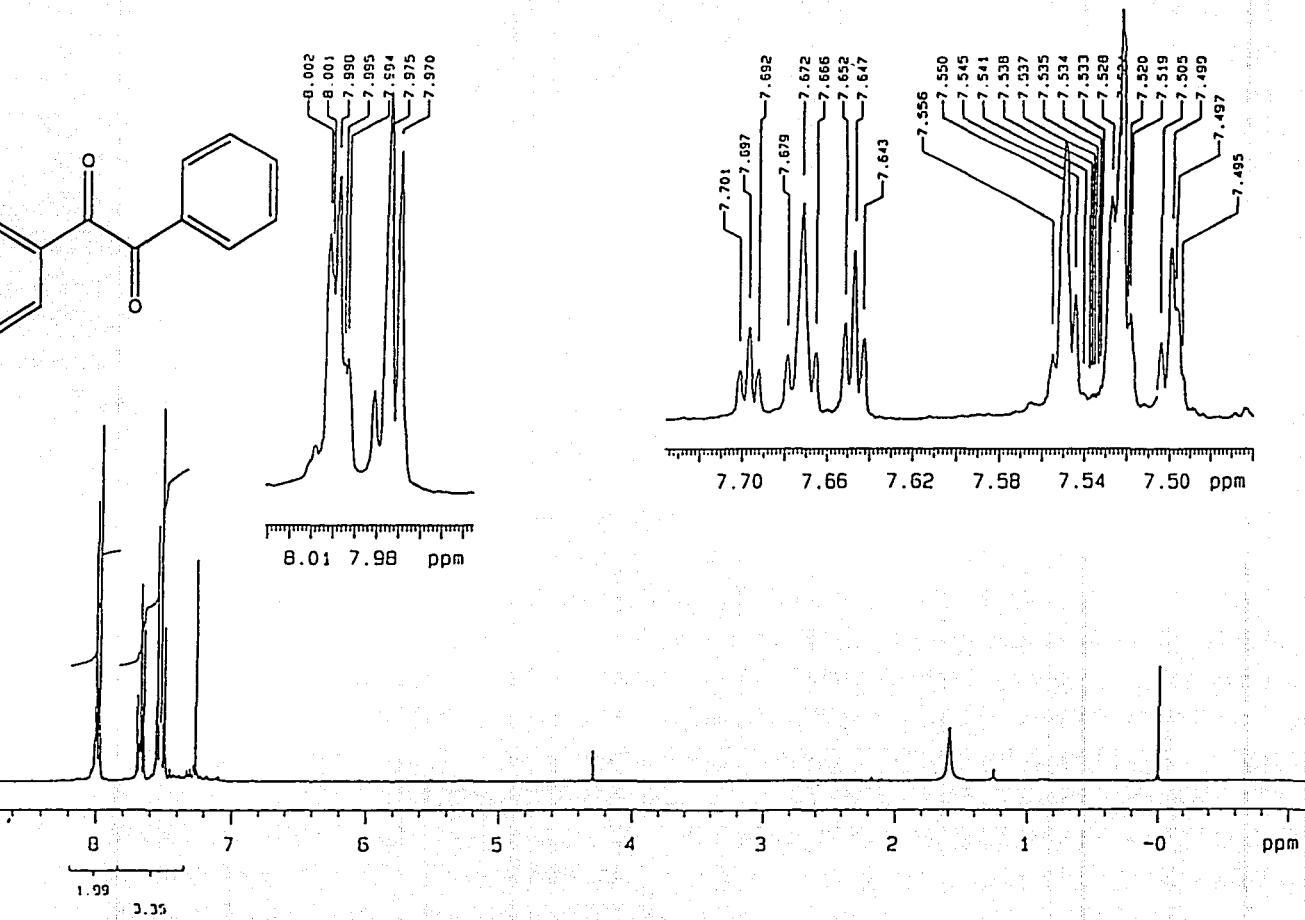
Espectro 13.- (RMN ^{13}C) Tetrafenilfurano



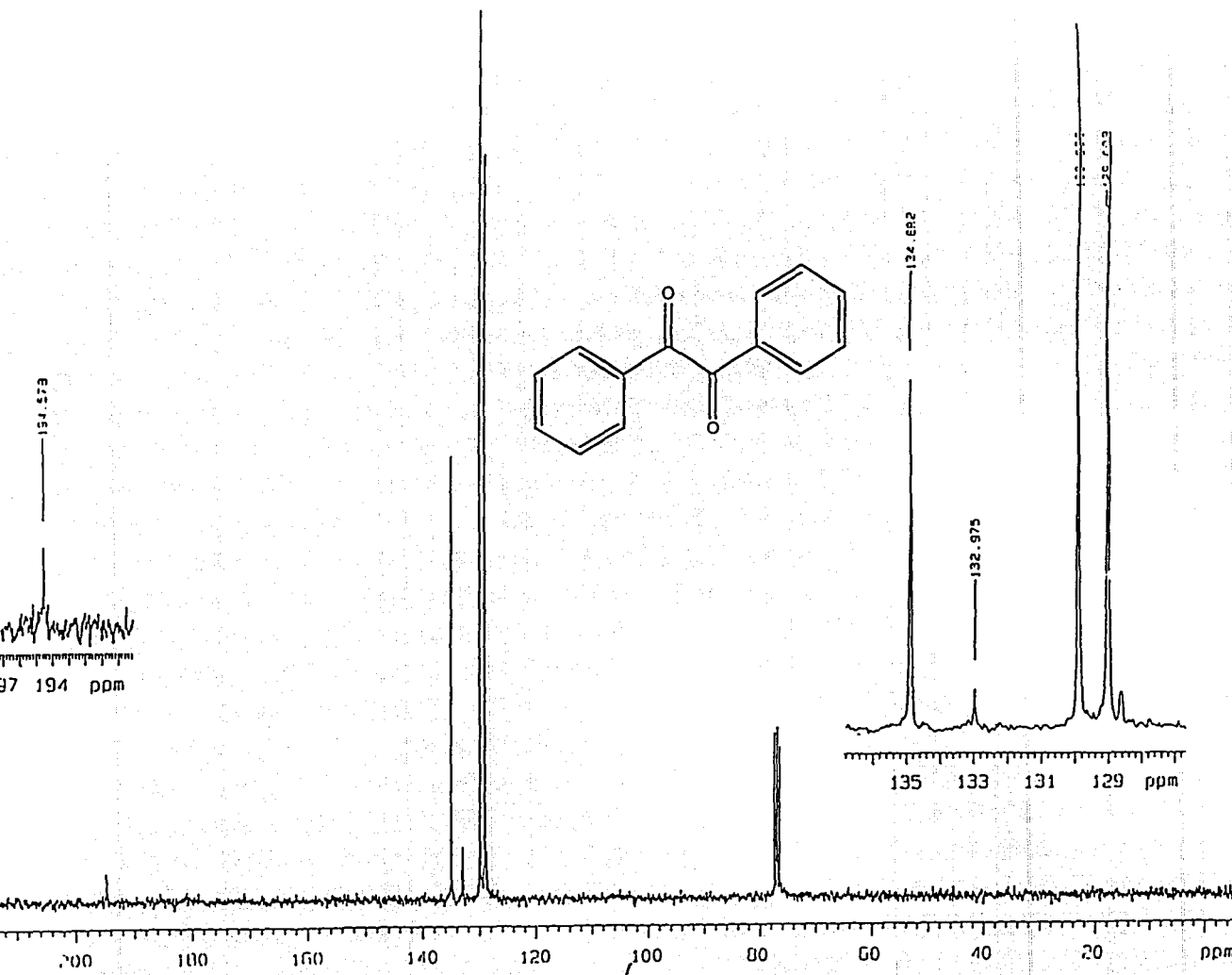
Espetro 14.- (IR) Bencilo



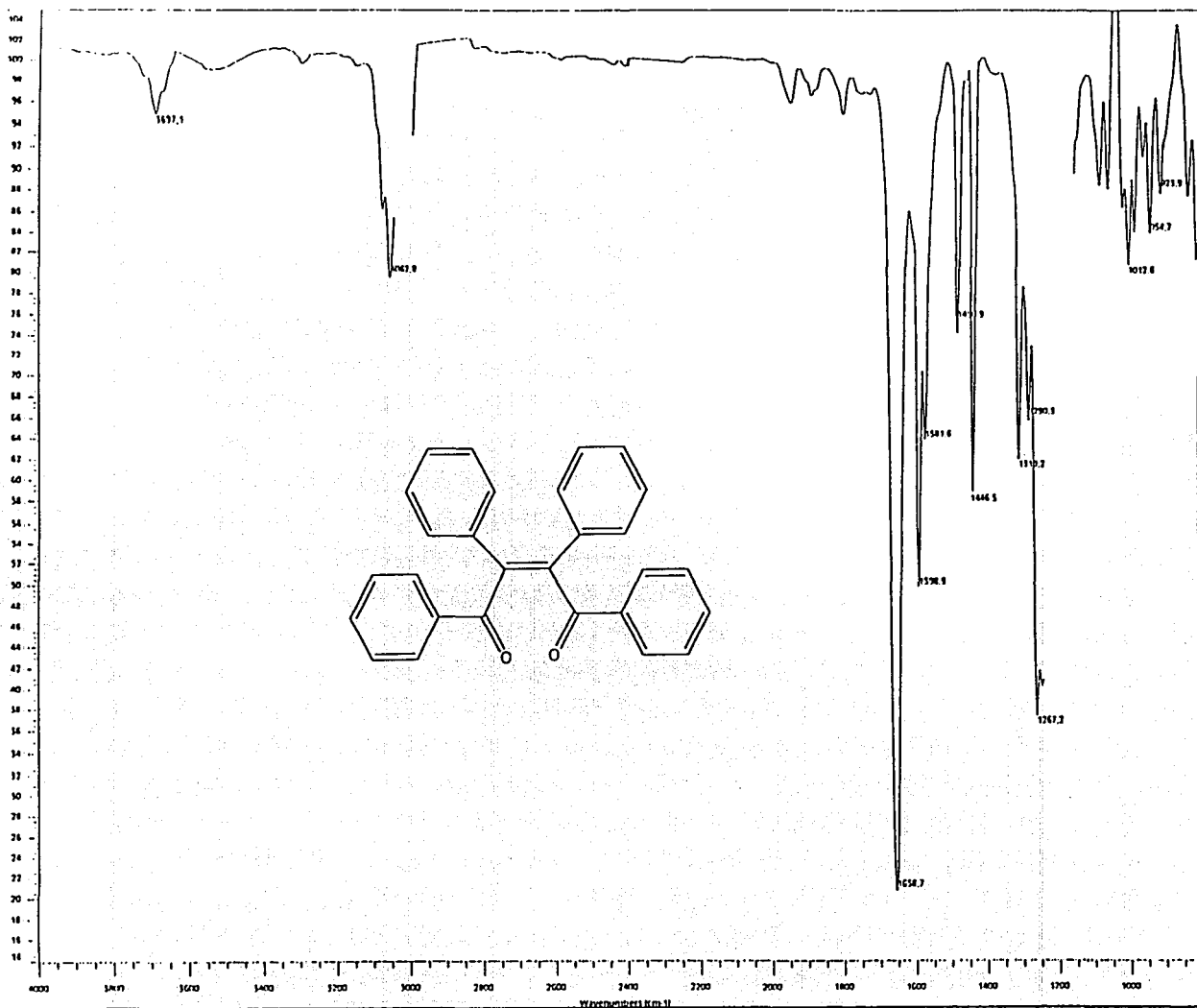
Espectro 15.- (EM) Bencilo



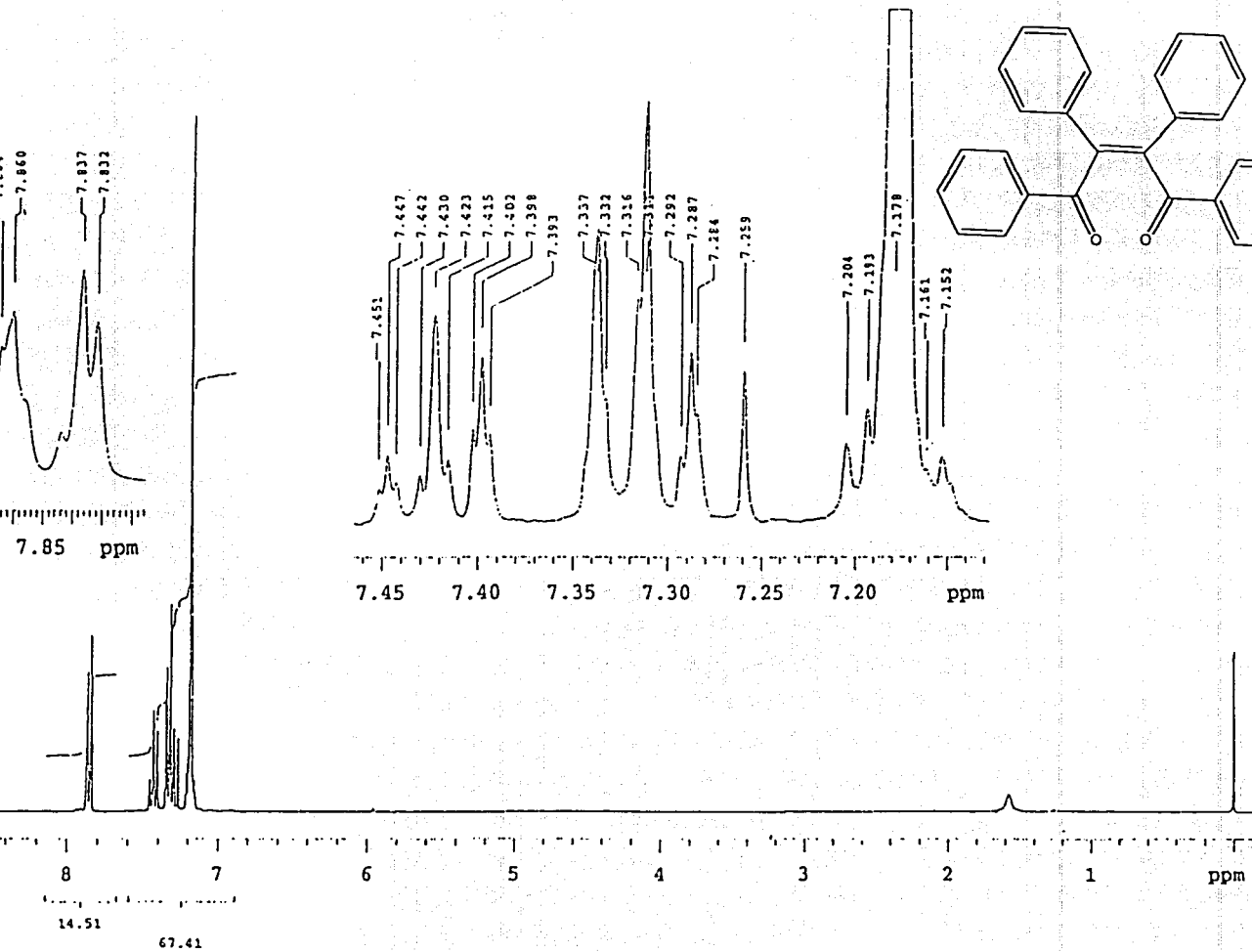
Espectro 16.- (RMN ¹H) Bencilo



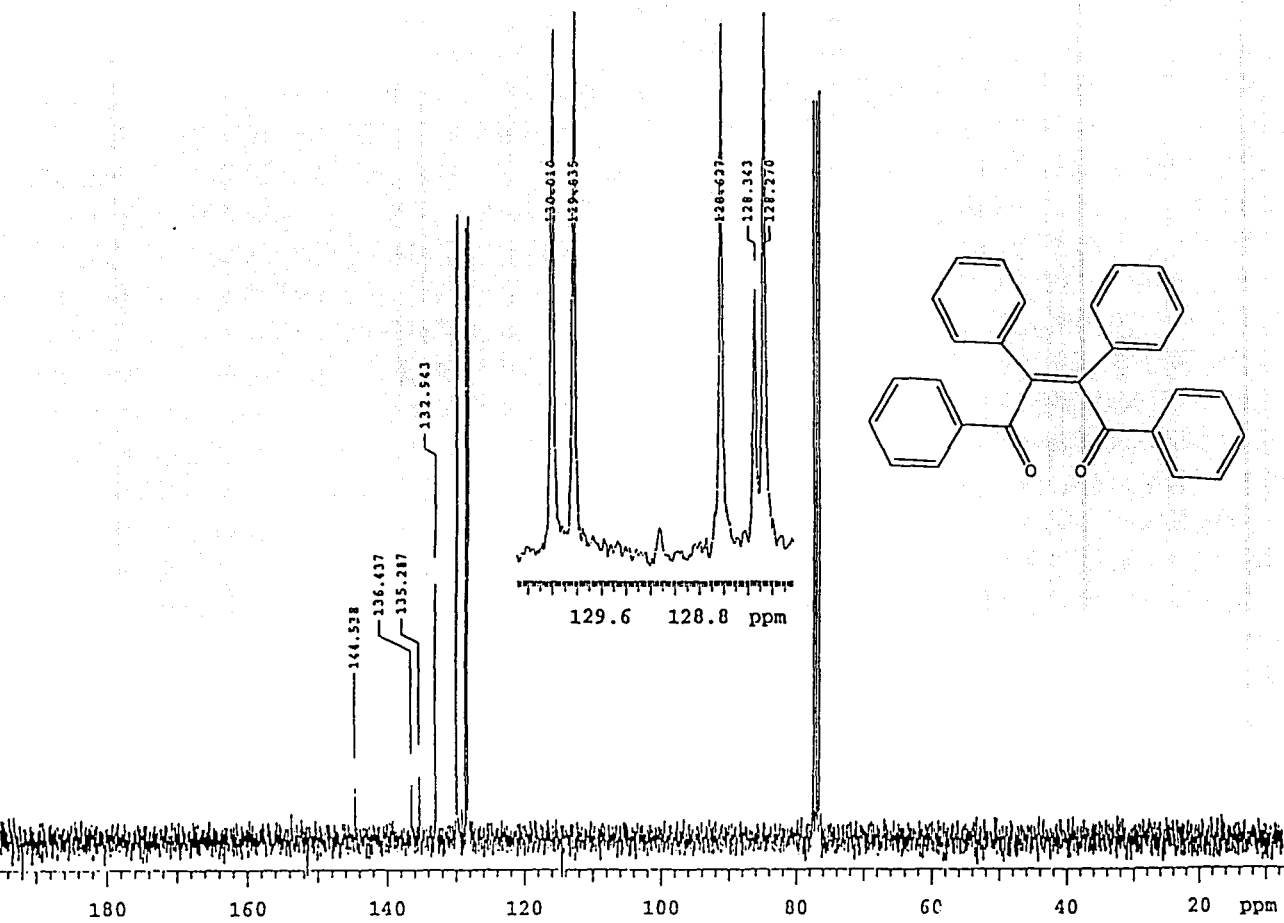
Espetro 17.- (RMN ^{13}C) Bencilo



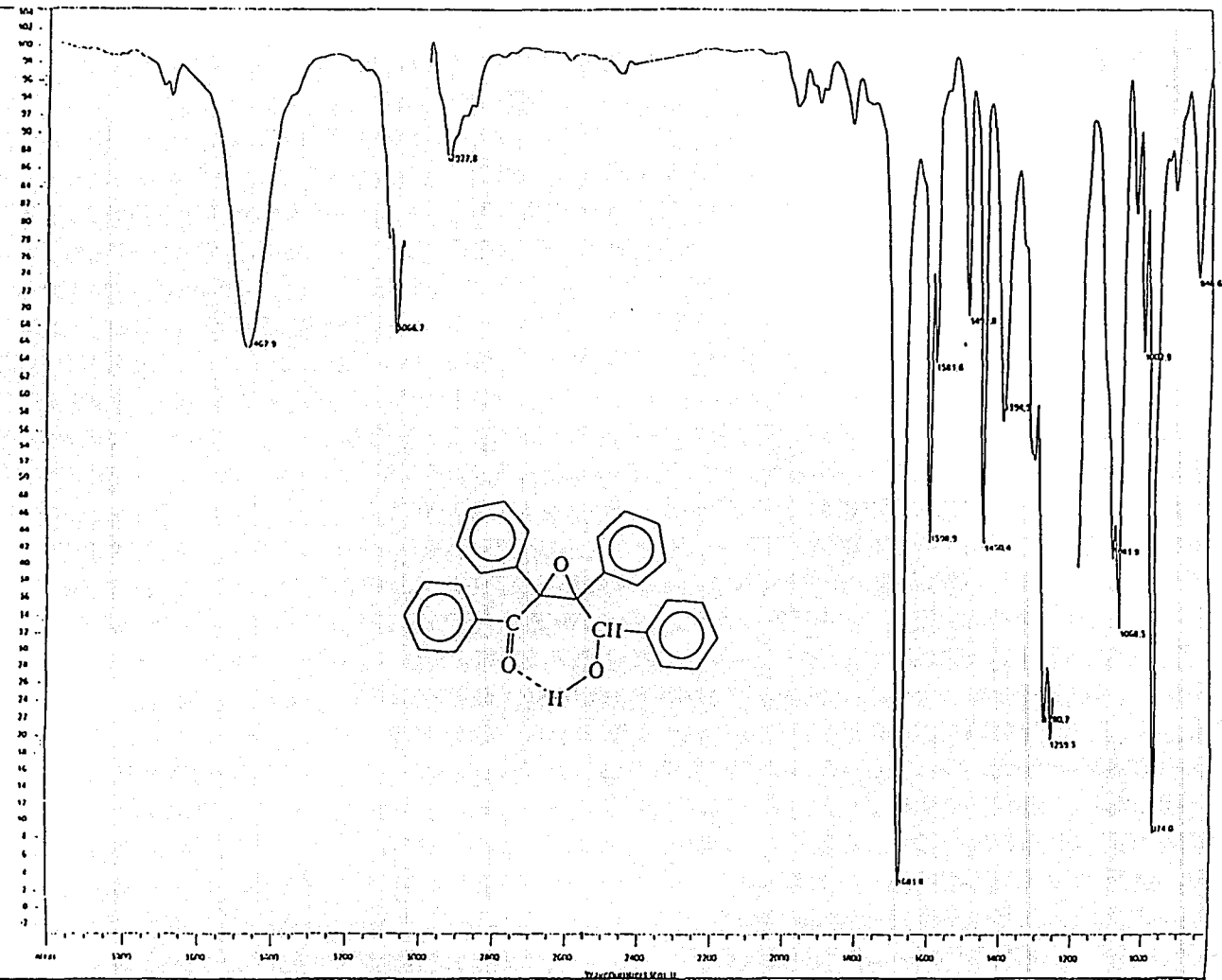
Espectro 18.- (IR) 1,2,3,4-Tetrafenil-2-buten-1,4-diona



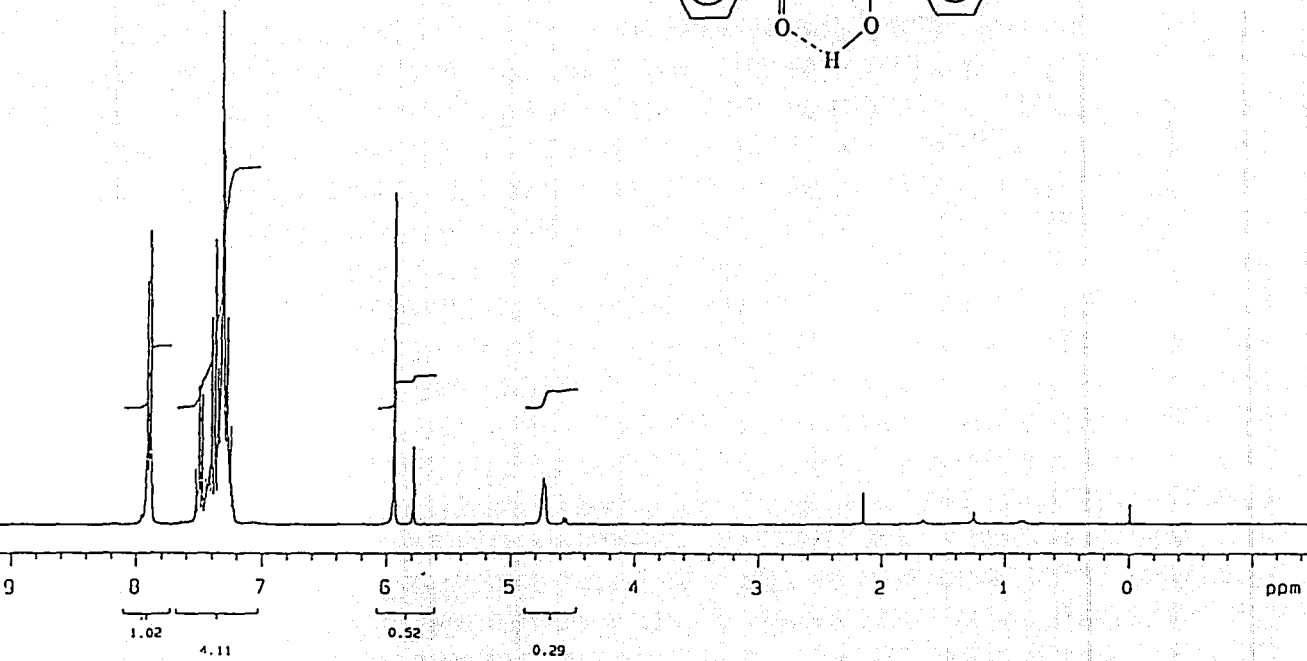
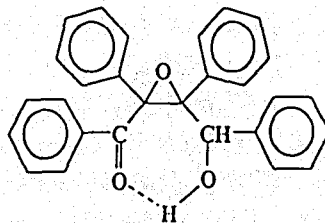
Espectro 20.- (RMN ^1H) 1,2,3,4-Tetrafenil-2-buten-1,4-diona



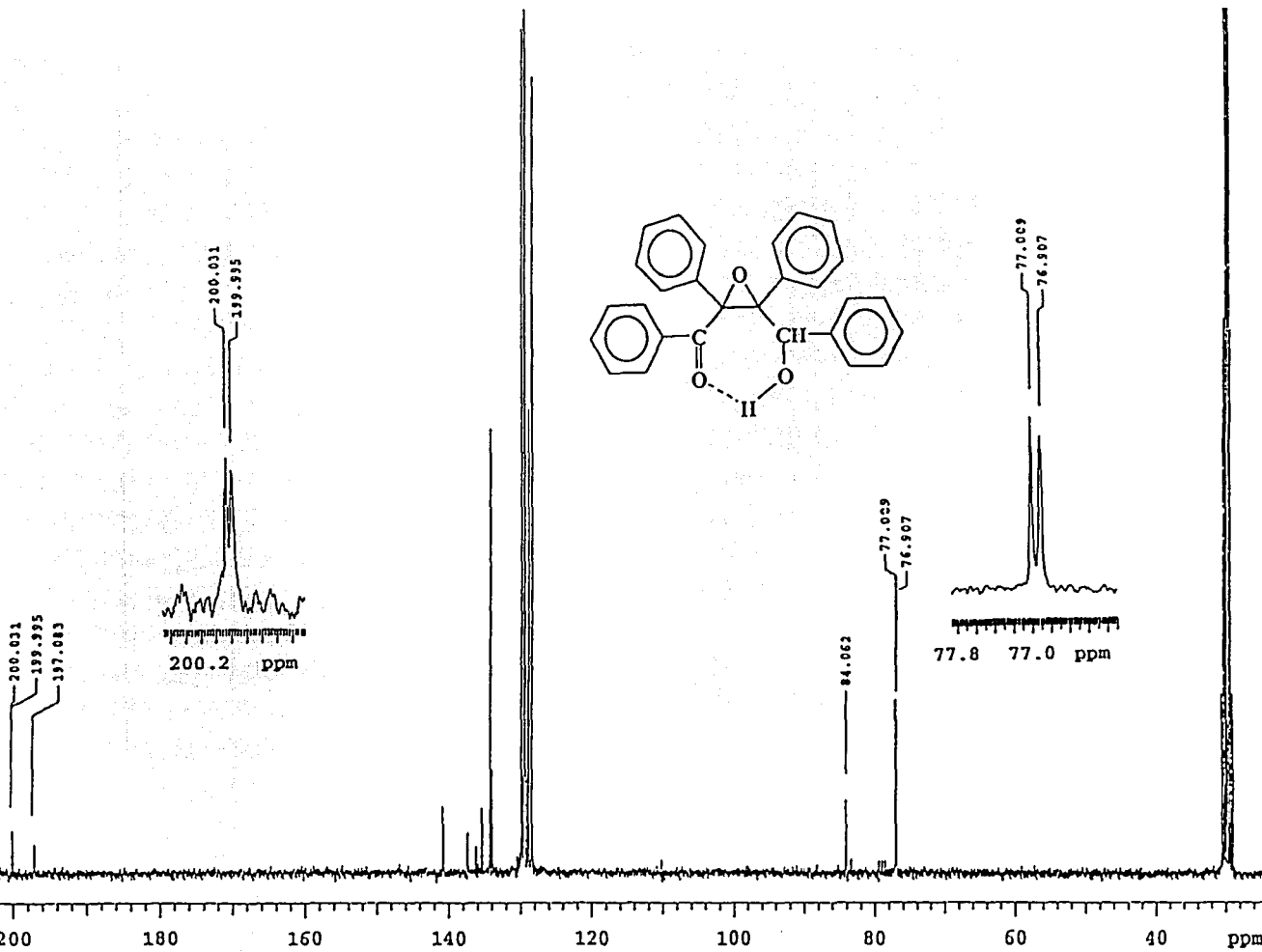
Espectro 21.- (RMN ^{13}C) 1,2,3,4-Tetrafenil-2-buten-1,4-diona



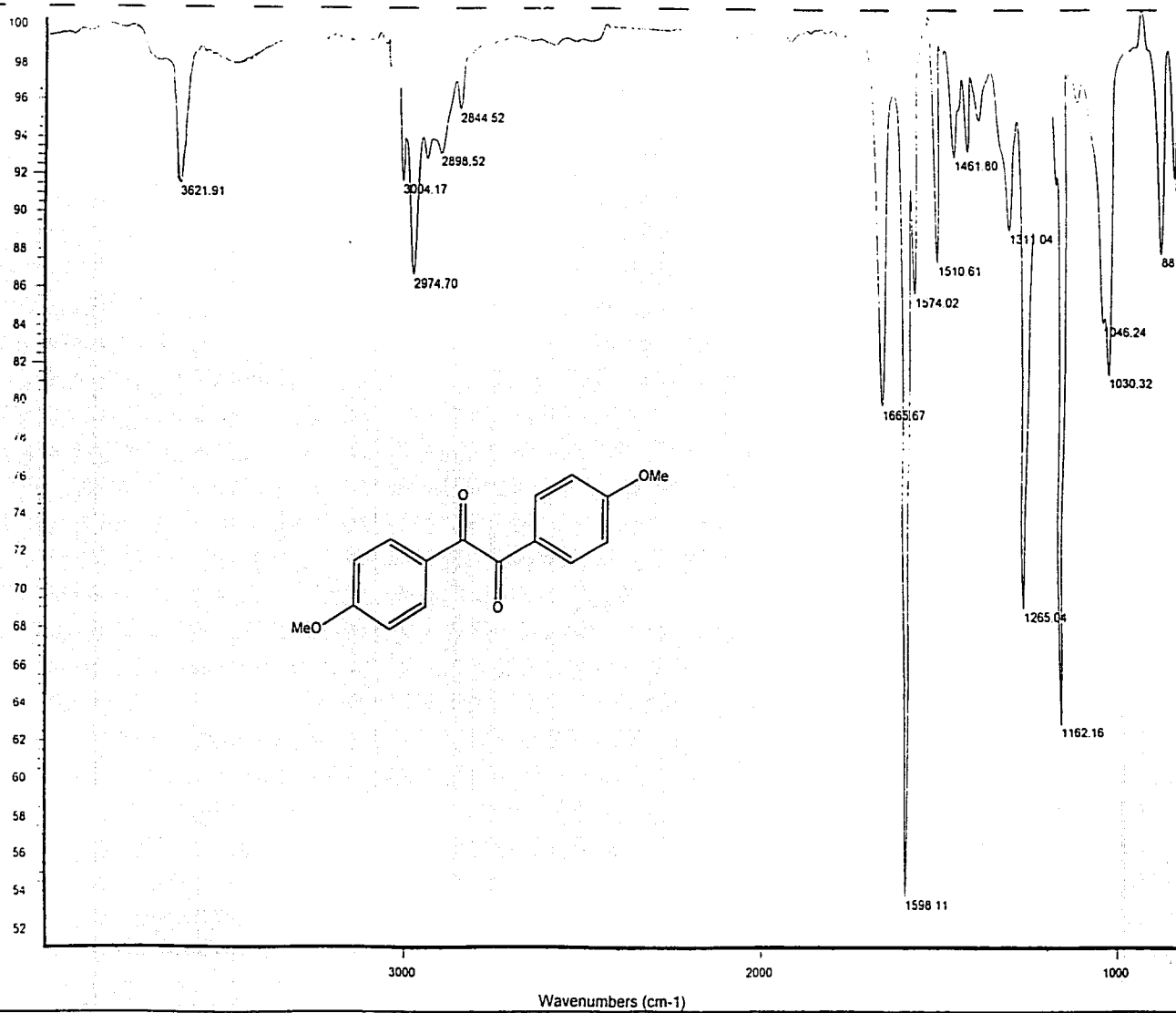
Espectro 22.- (IR) 2,3-Epoxi-1,2,3,4-tetrafenil-4-hidroxi-1-butanona



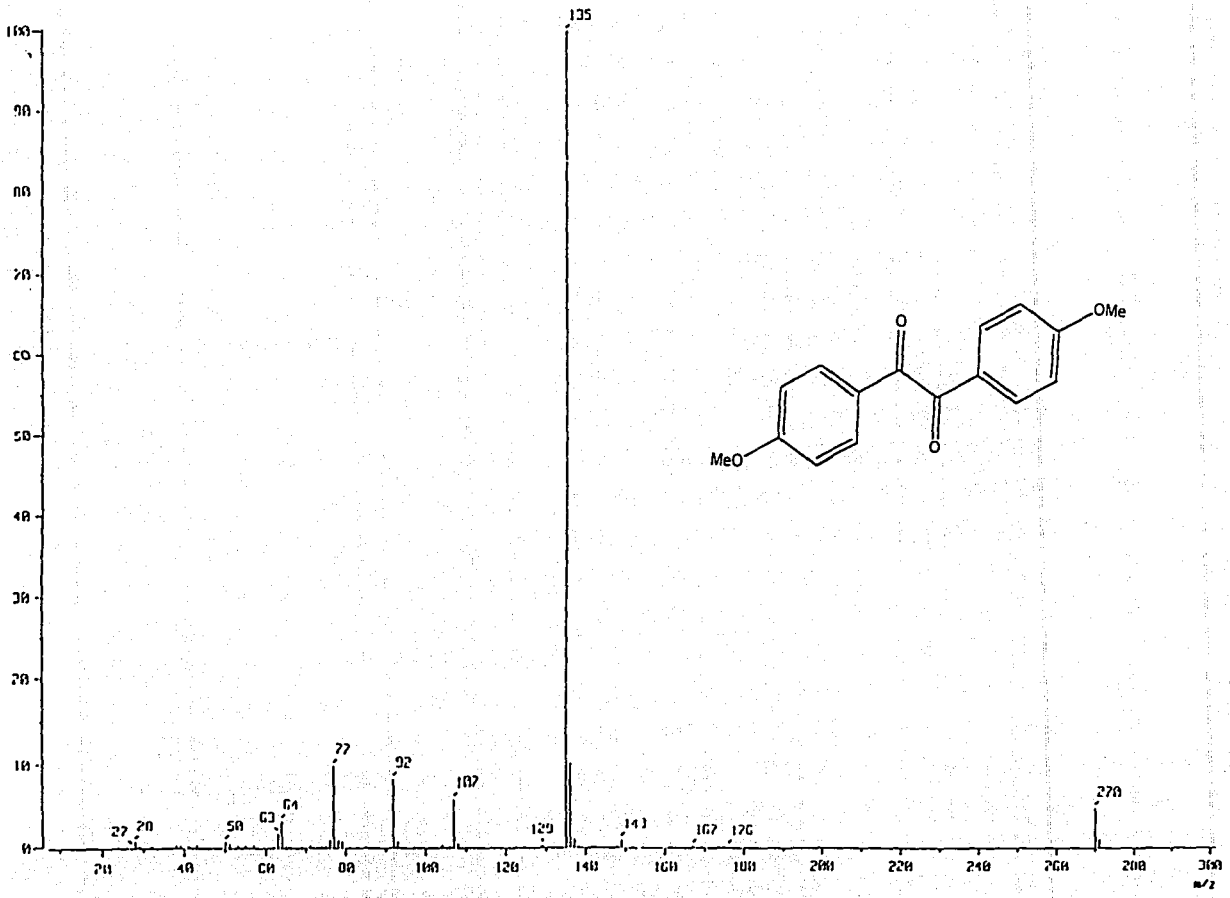
Espectro 24 a.- (RMN ^1H , intercambio con agua deuterada) 2,3-Epoxi-1,2,3,4-tetrafenil-4-hidroxi-1-butanona



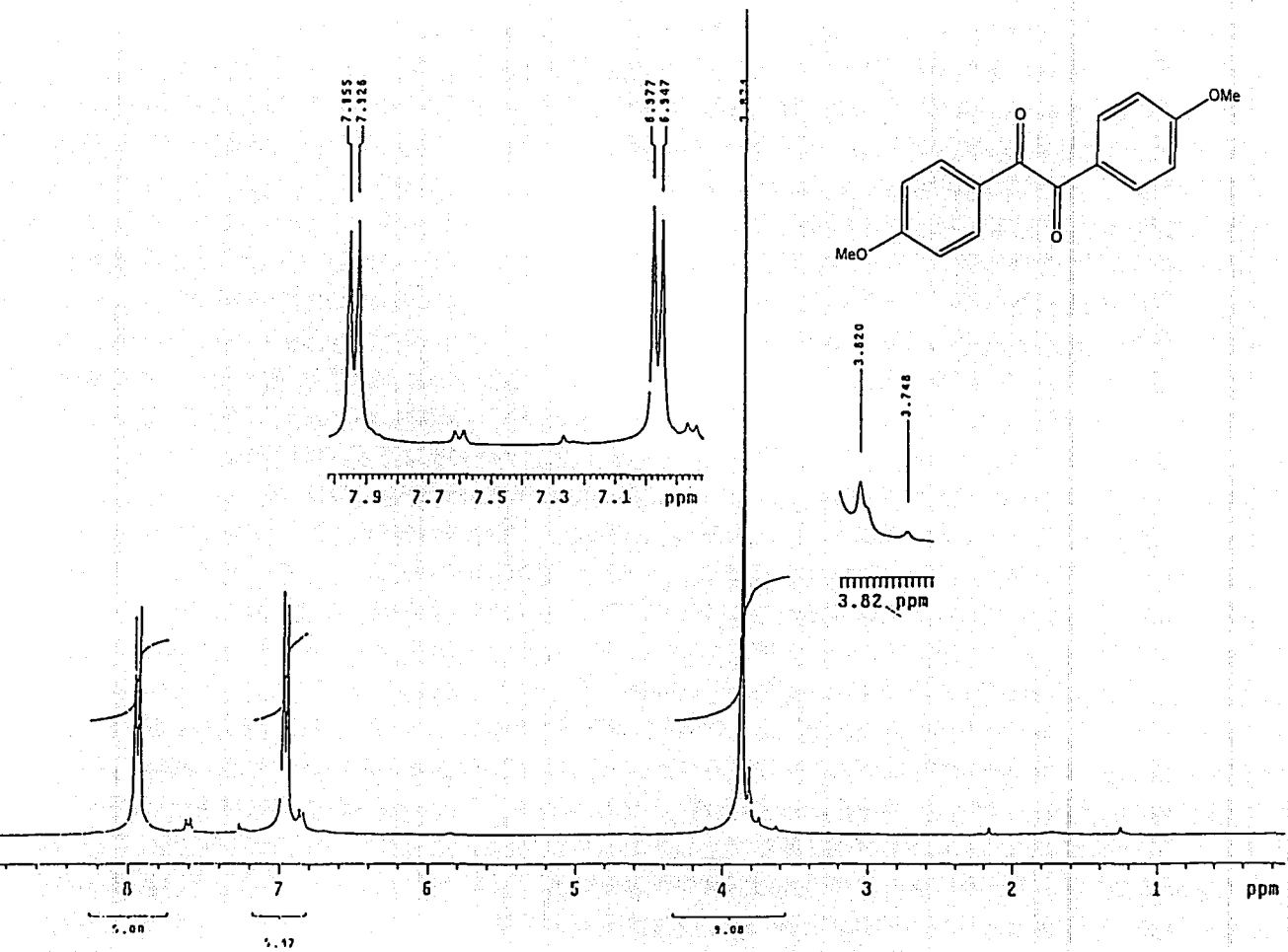
Espectro 25.- (RMN ^{13}C) 2,3-Epoxi-1,2,3,4-tetrafenil-4-hidroxi-1-butanona



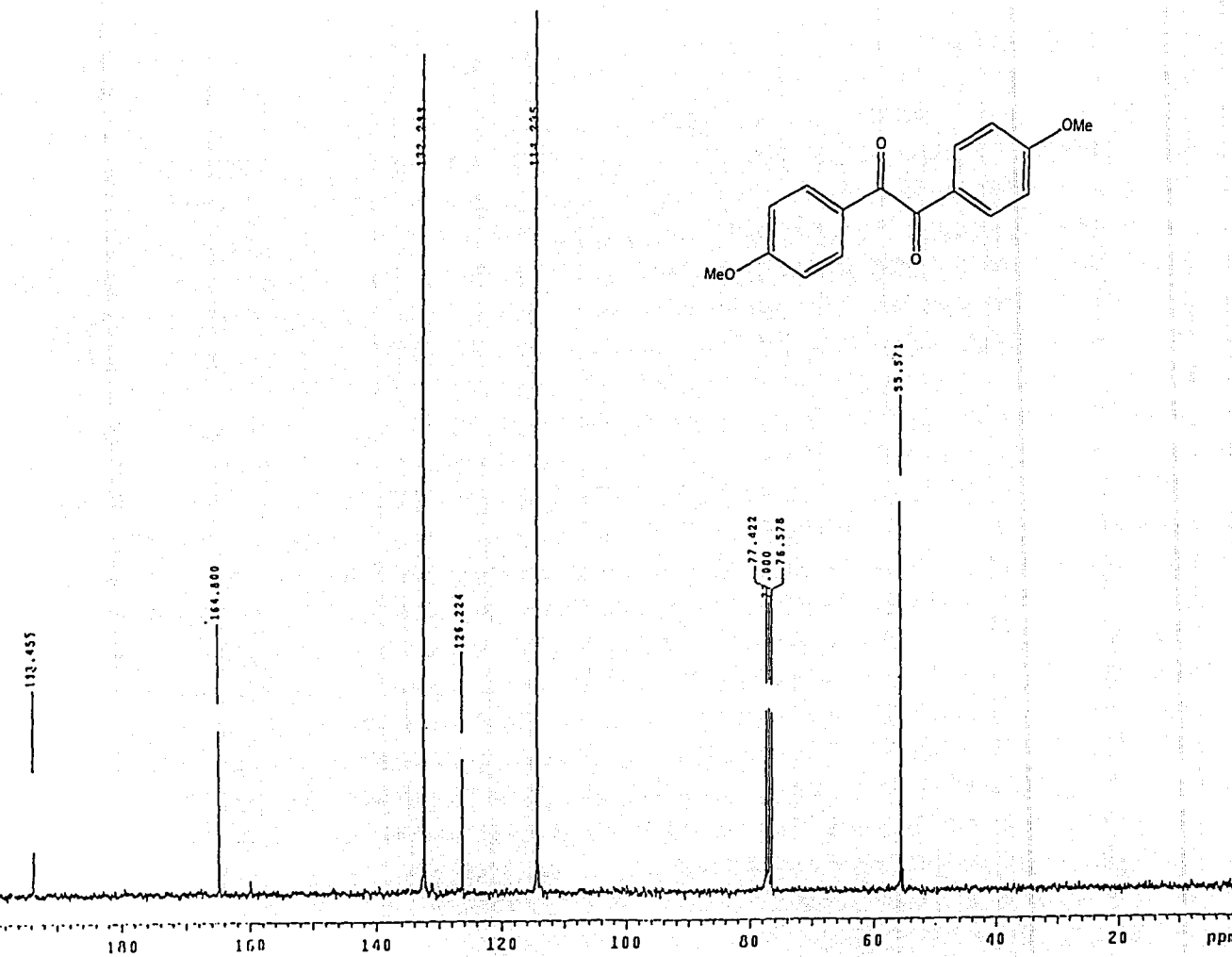
Espectro 26. - (IR) 4,4'-Dimetoxibenzoina (anisilo)



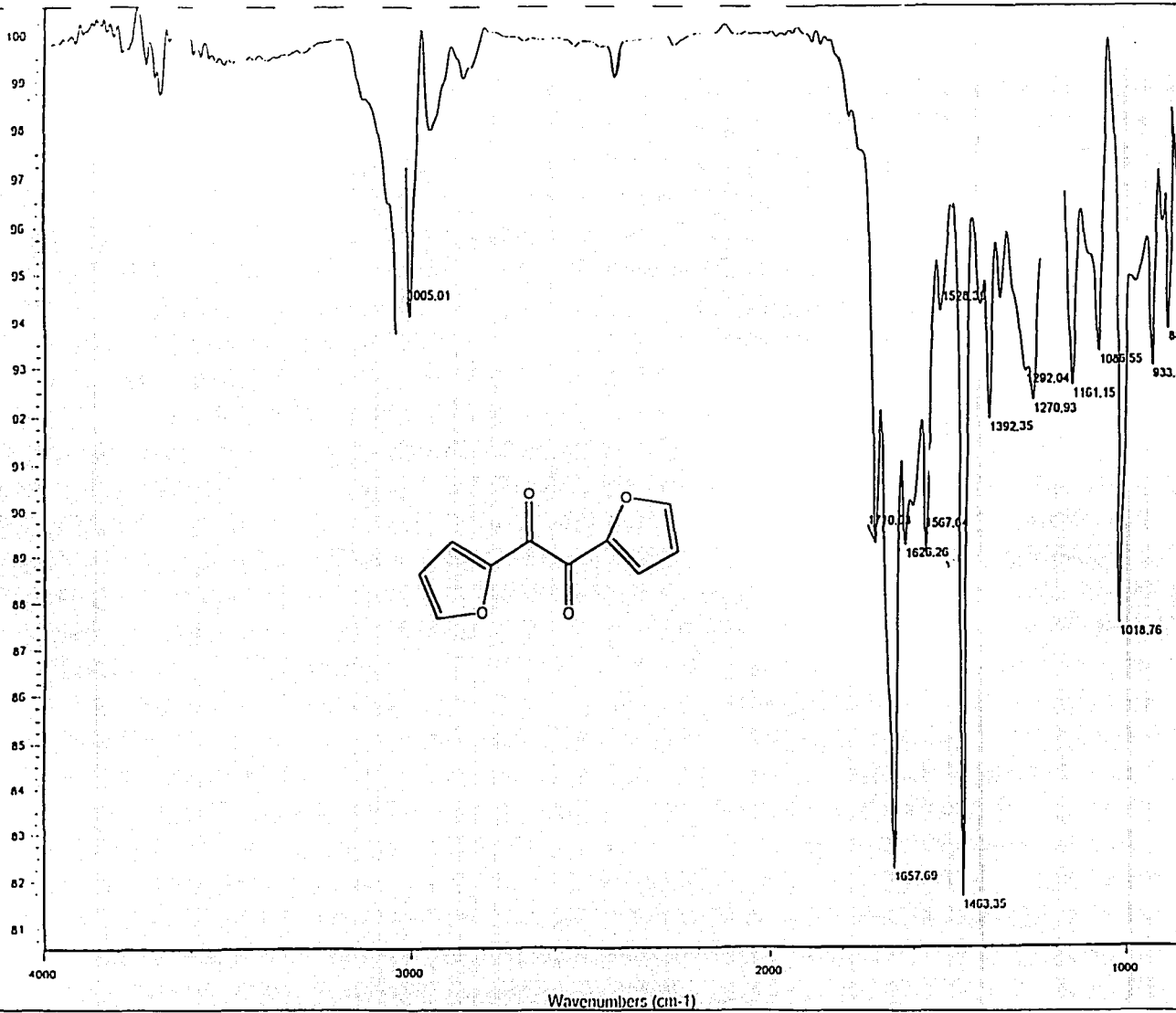
Espectro 27. - (EM) 4,4'-Dimetoxibenzoina (anisilo)



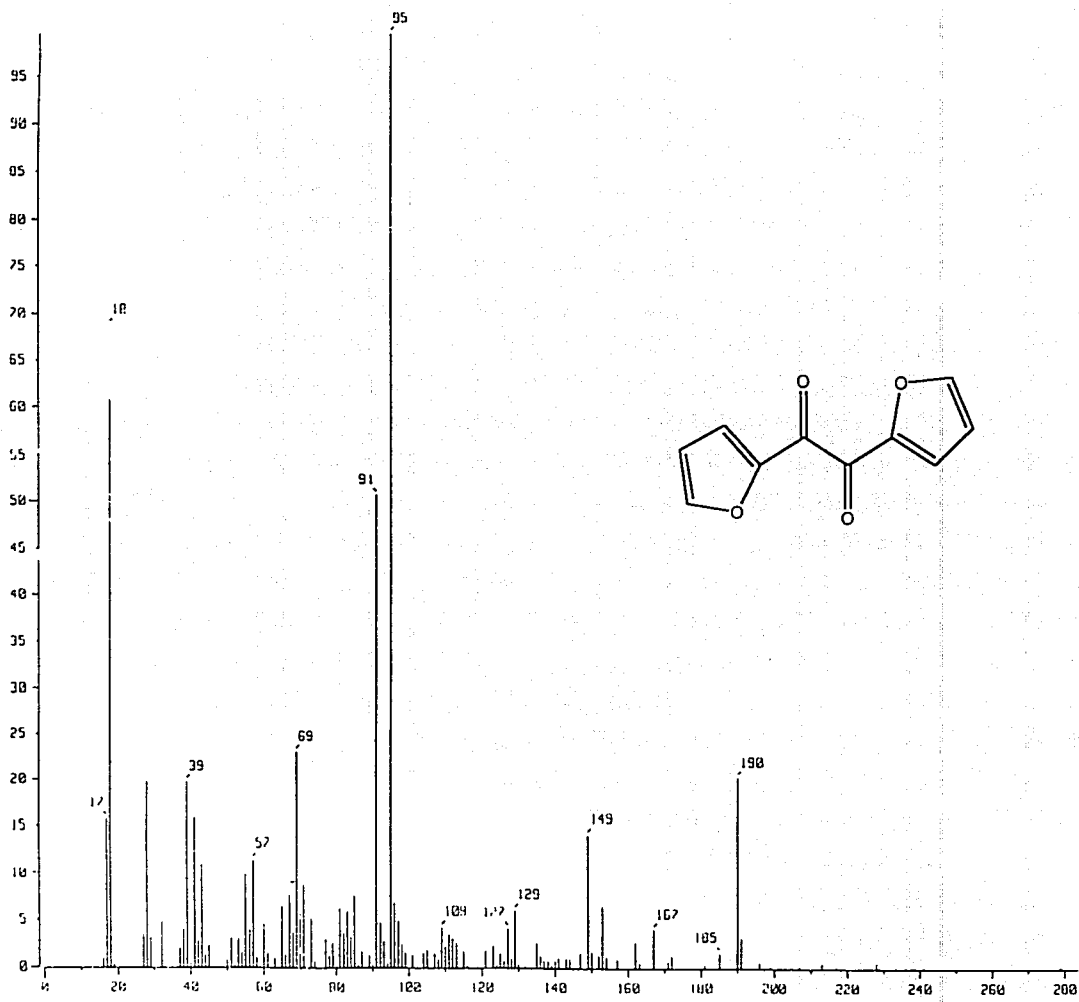
Espectro 28. - (RMN ^1H) 4,4'-Dimetoxibenzoina (anisilo)



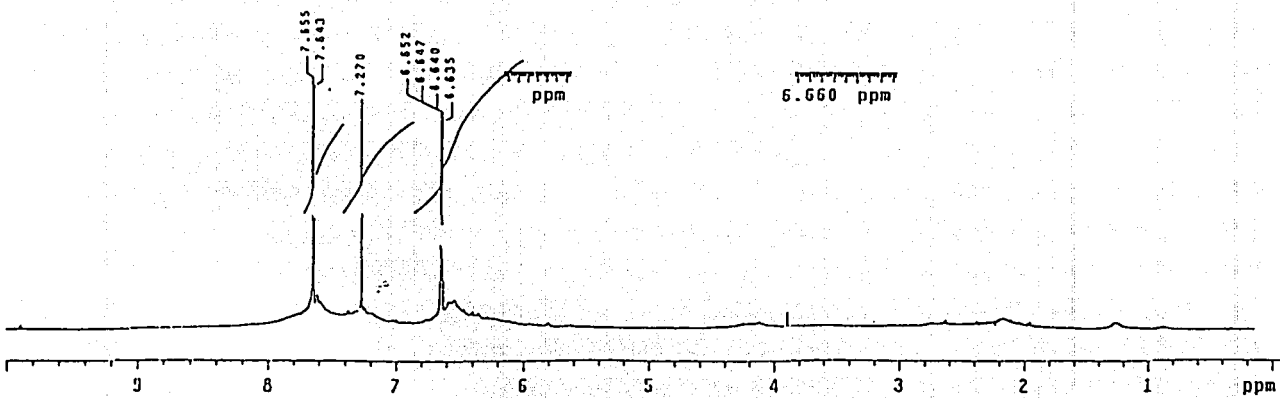
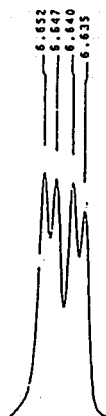
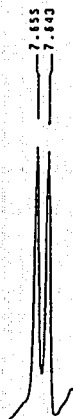
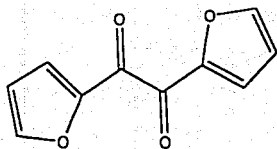
Espectro 29. - (RMN ^{13}C) 4,4'-Dimetoxibenzoina (anisilo)



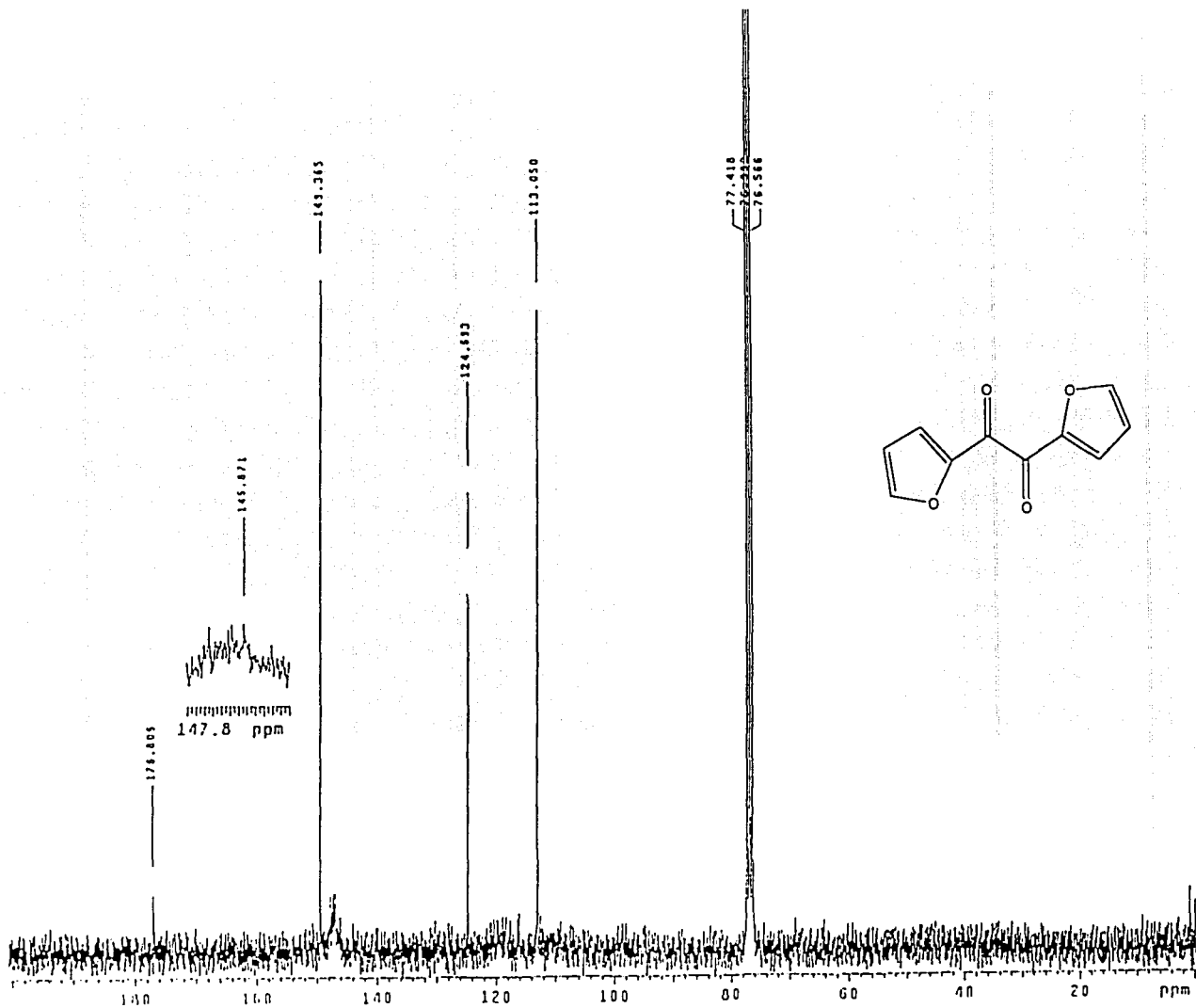
Espectro 30. - (IR) Di-(2-furil)-etanodiona (furylo)



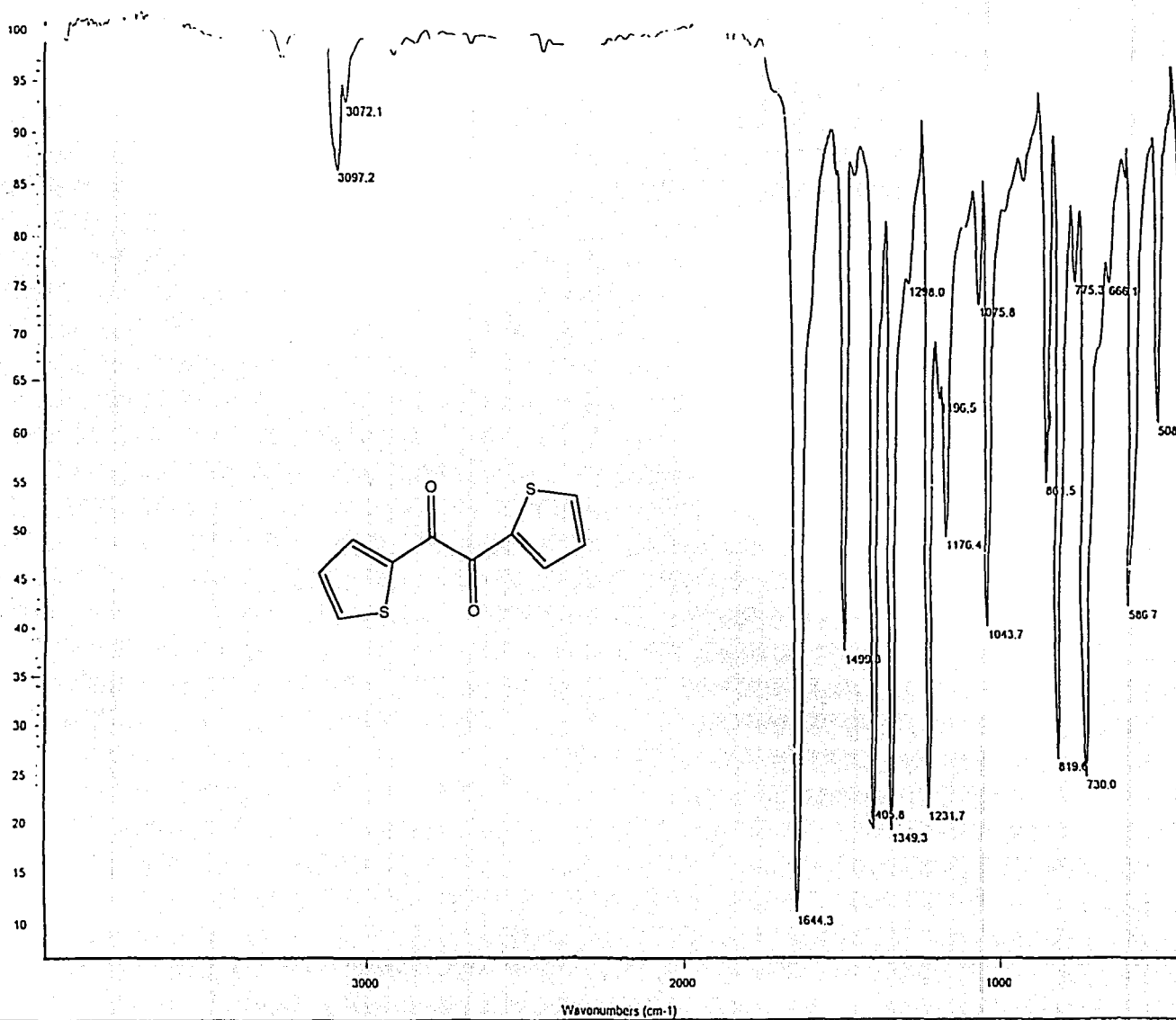
Espectro 31. - (EM) Di-(2-furil)-etanodiona (furilo)



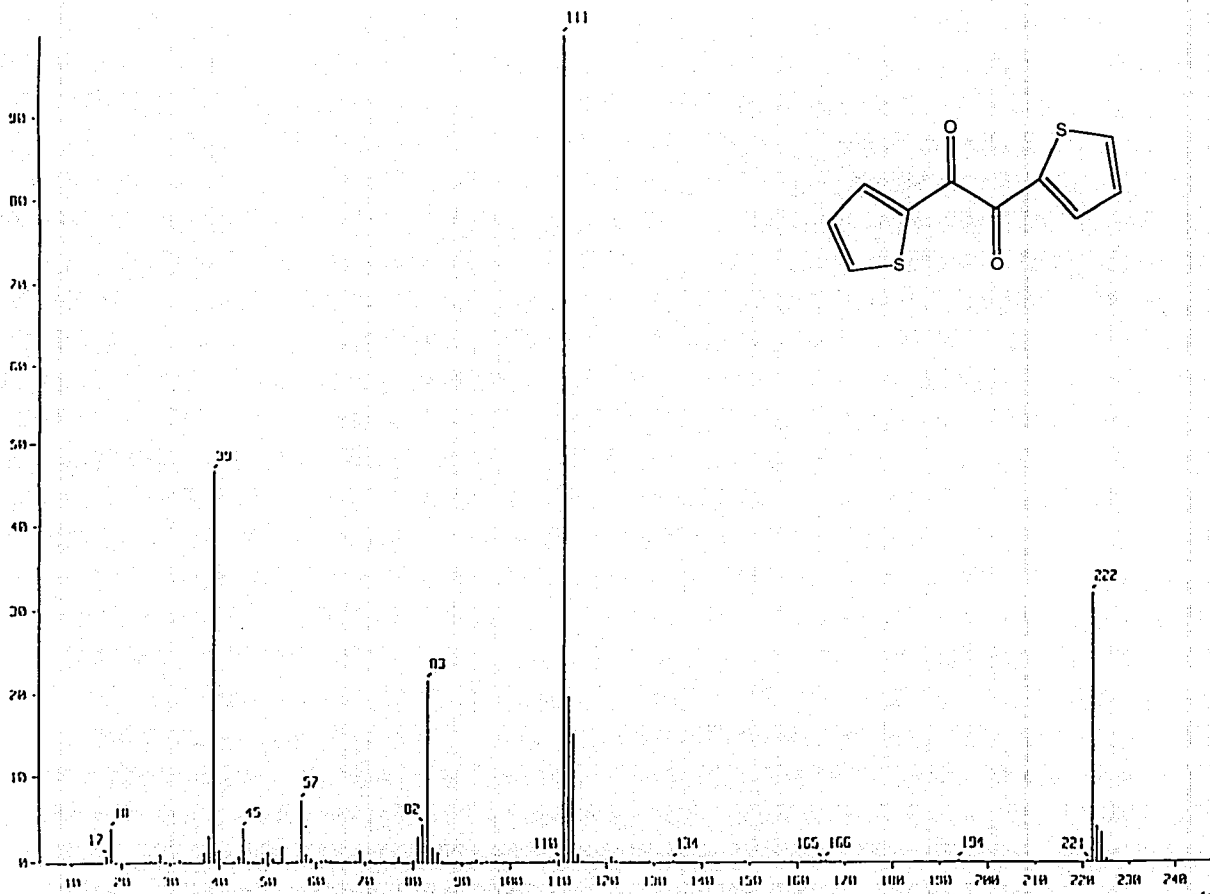
Espectro 32. - ($\text{RMN } ^1\text{H}$) Di-(2-furil)-etanodiona (fúriolo)



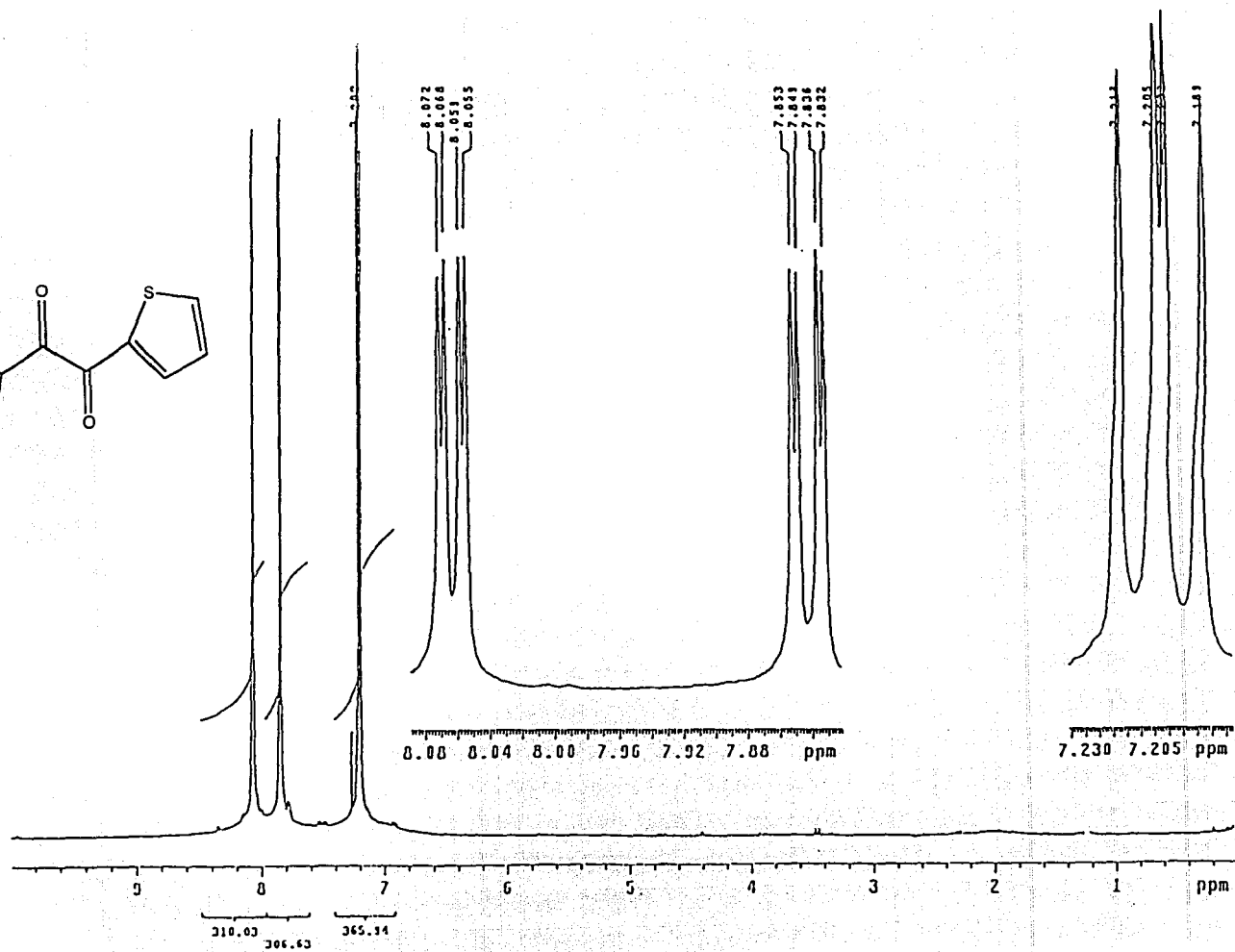
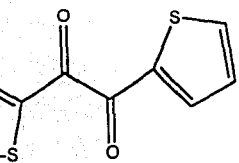
Espectro 33. - (RMN ¹³C) Di-(2-furil)-etanodiona (furylo)



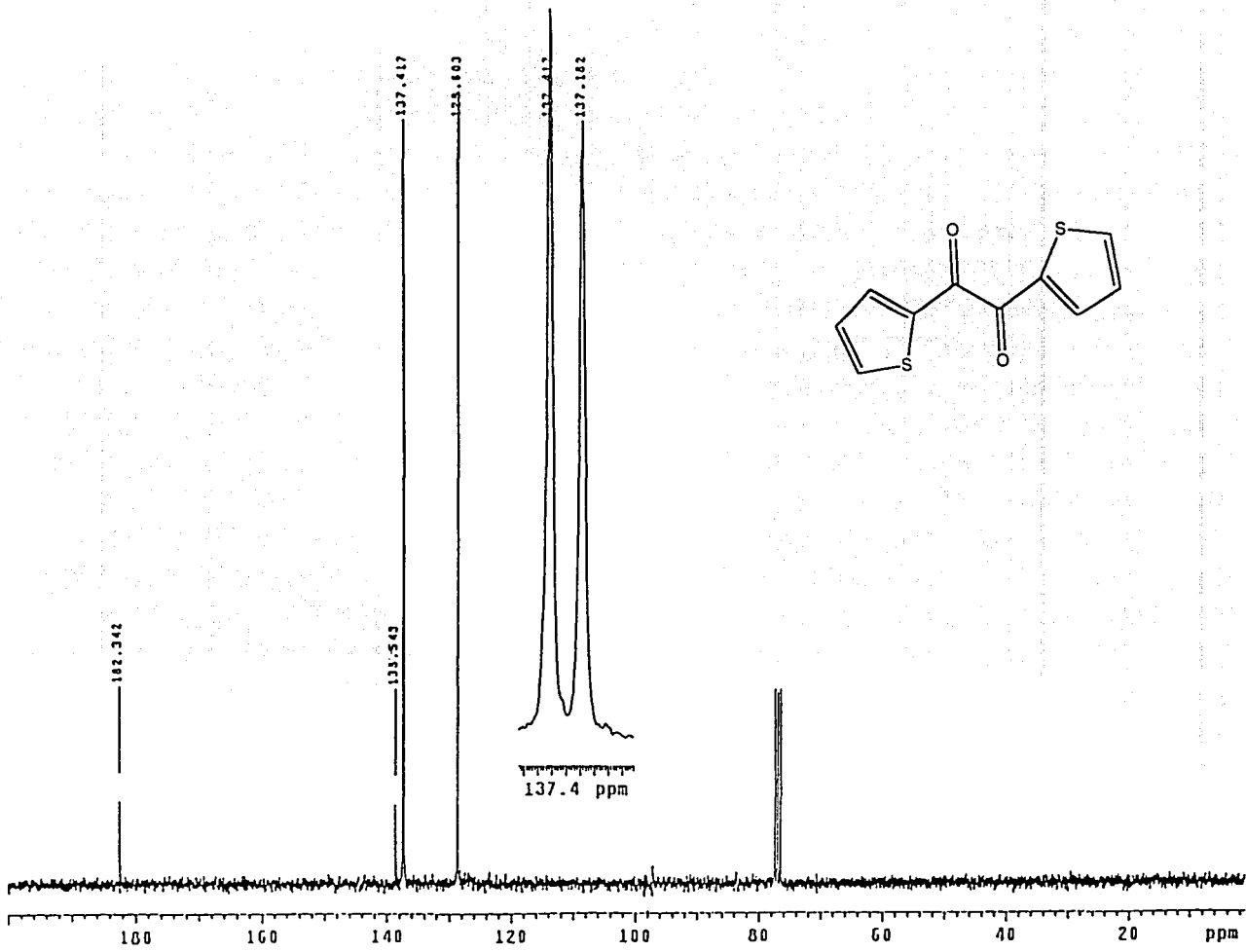
Espectro 34. - (IR) Di-(2-tienil)-etanodiona



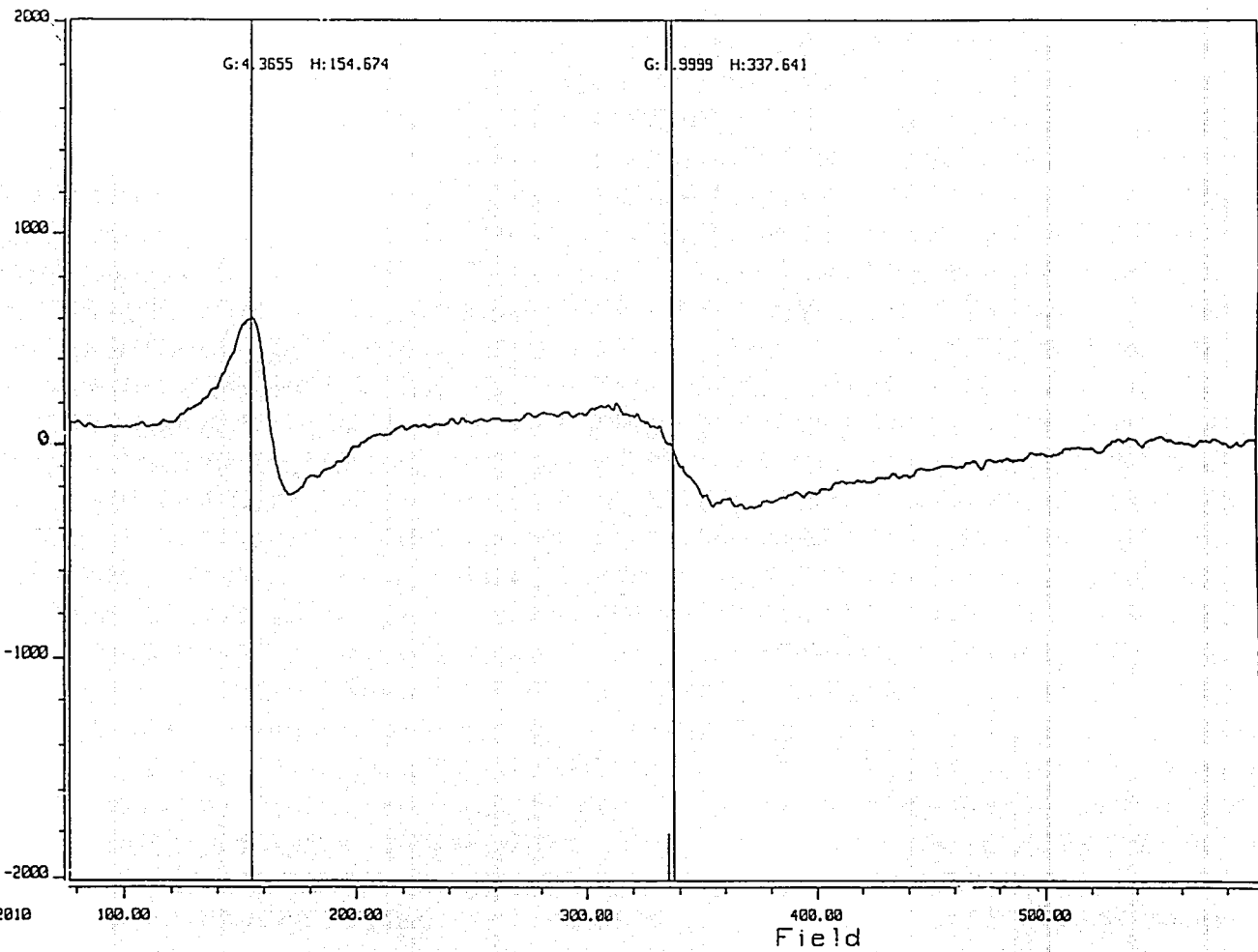
Espectro 35. - (EM) Di-(2-tienil)-etanodiona



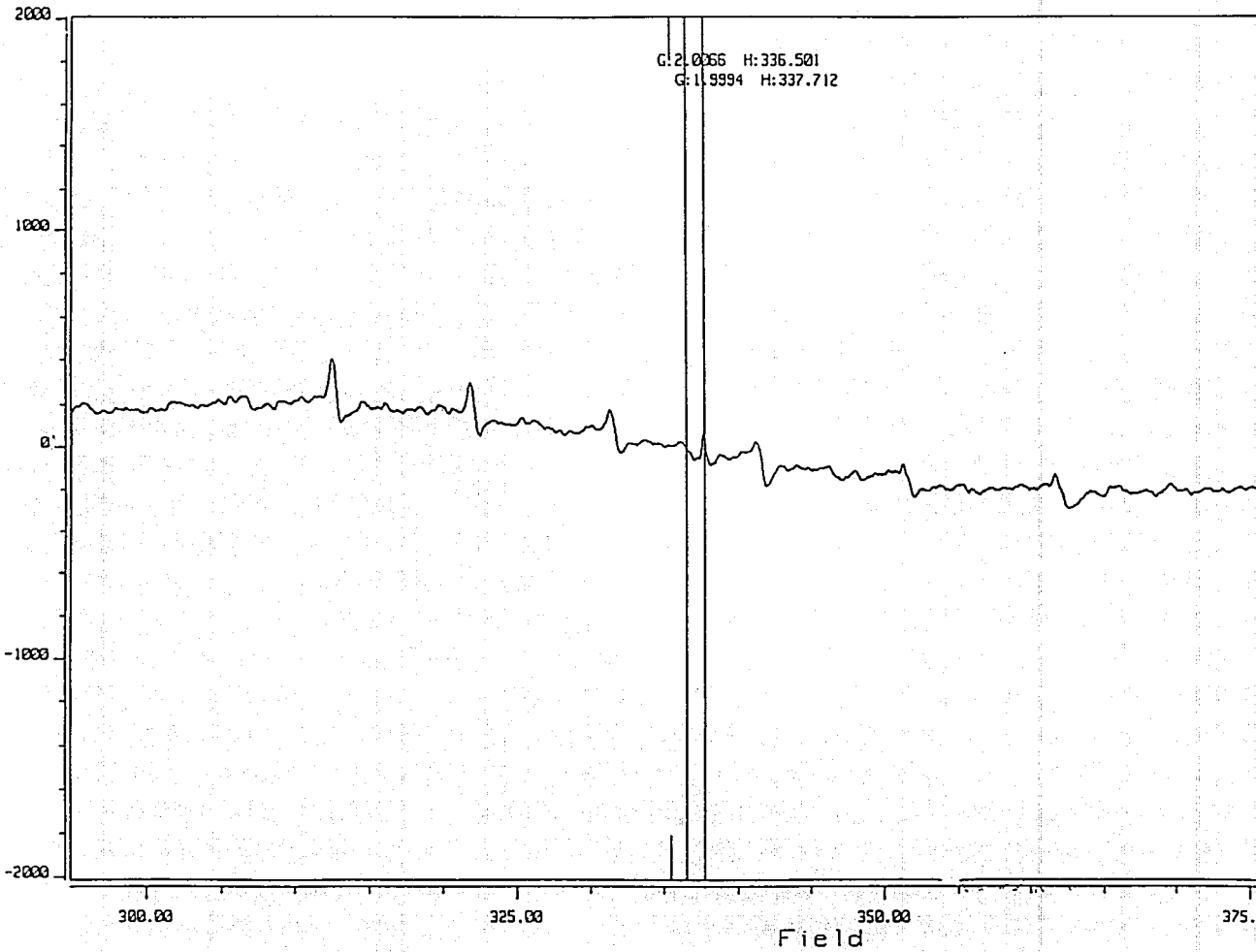
Espectro 36. - (RMN ^1H) Di-(2-tienil)-etanodiona



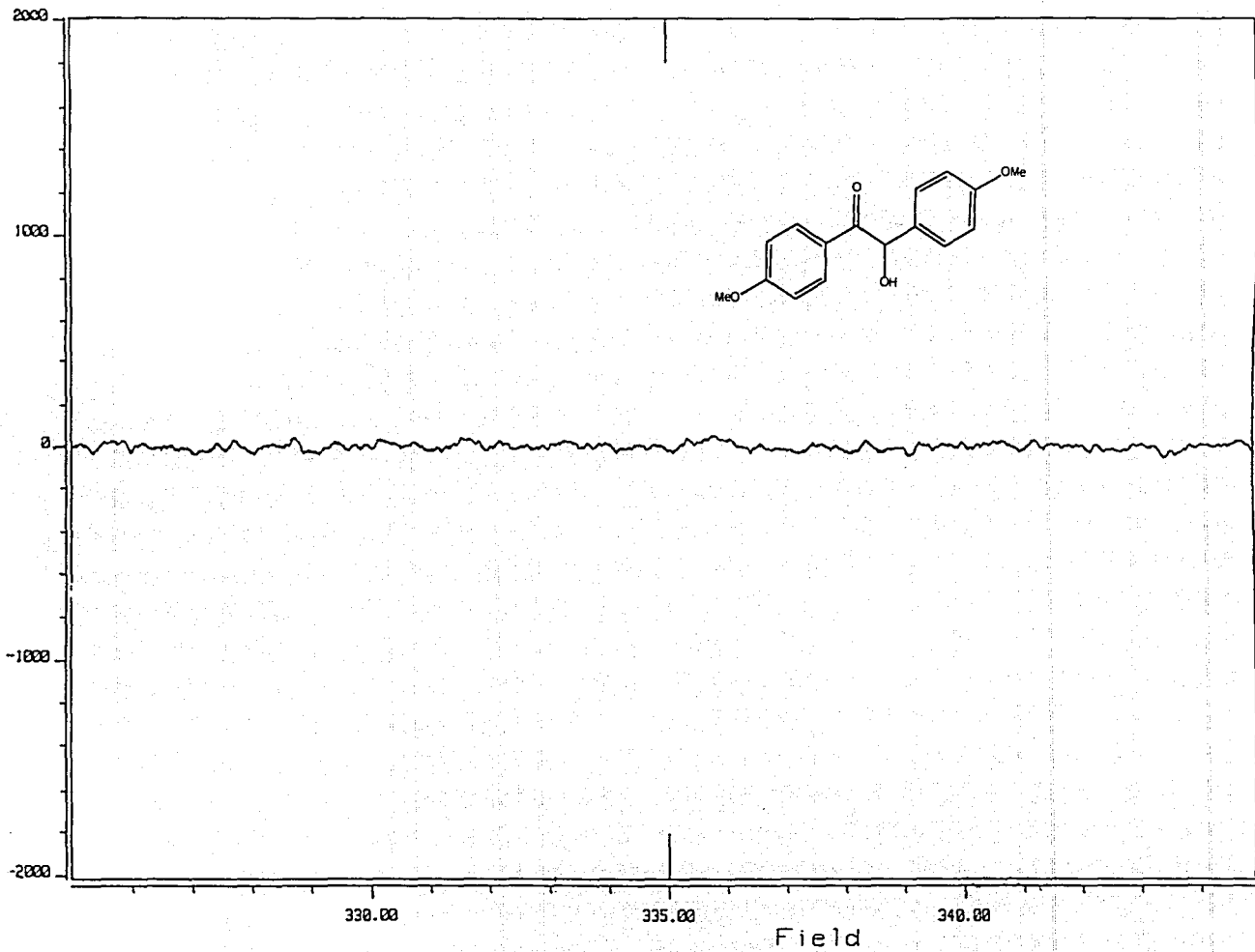
Espectro 37. - (RMN ¹³C) Di-(2-tienil)-etanodiona



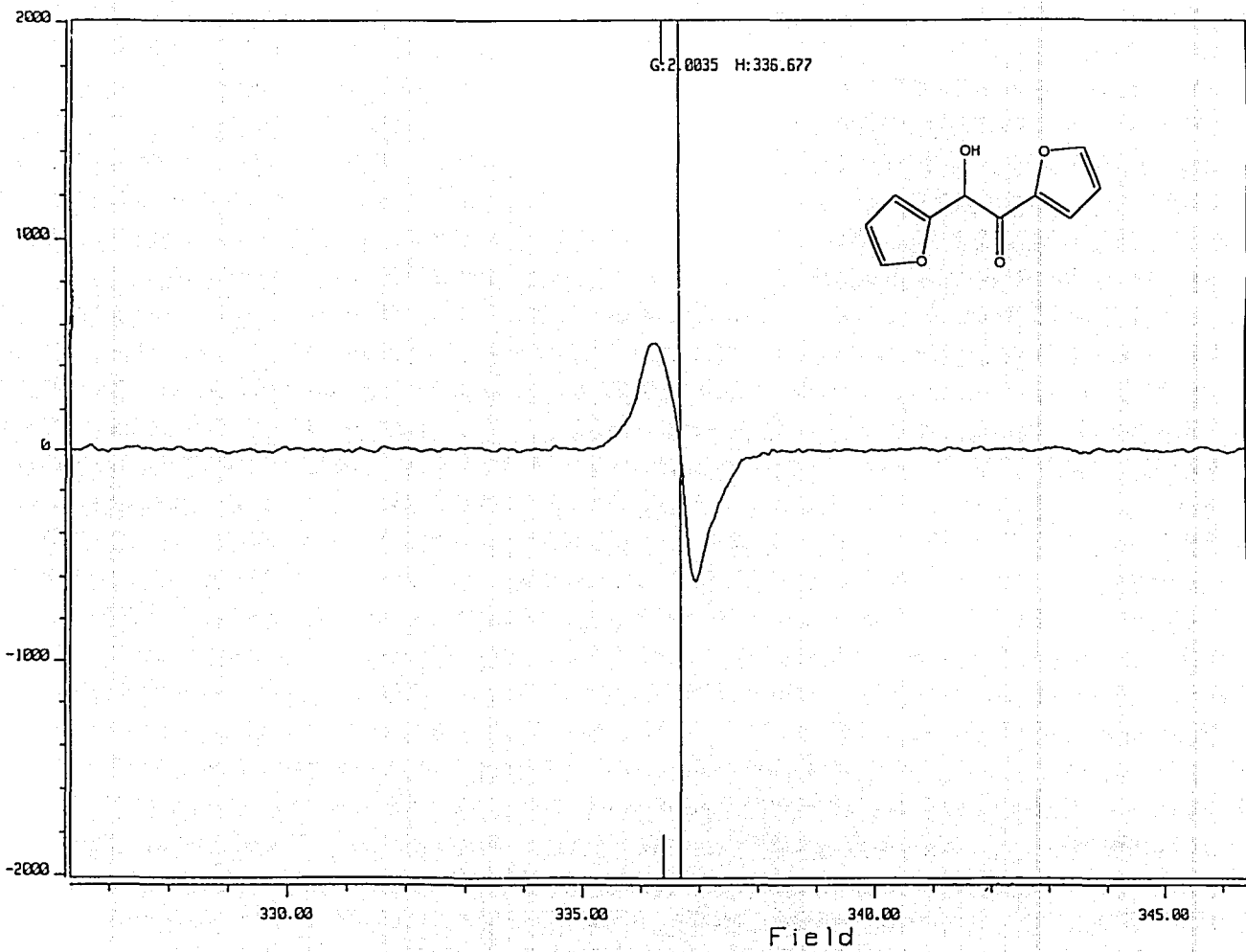
Espectro 38.- (EPR) Arcilla superácida sulfónica



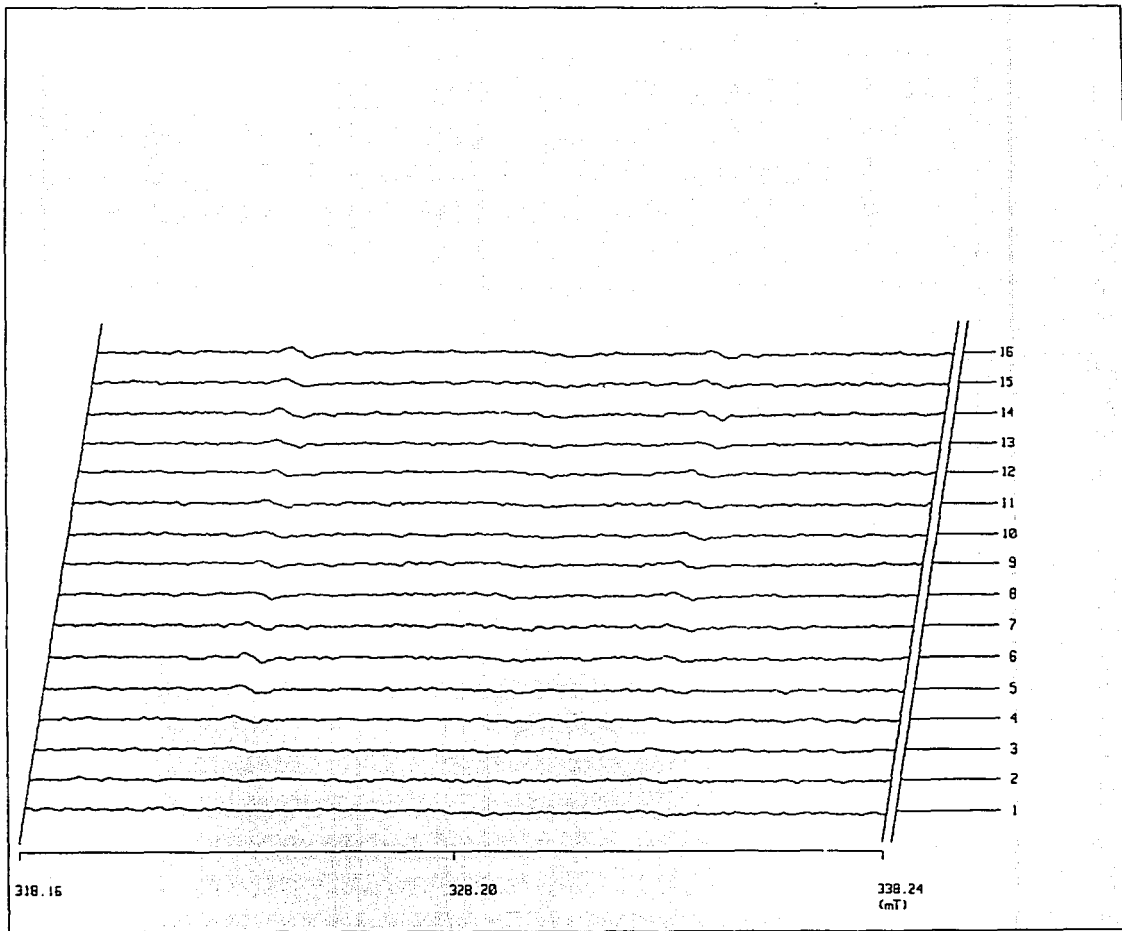
Espectro 39.- (EPR) Arcilla superácida sulfónica (campo central)



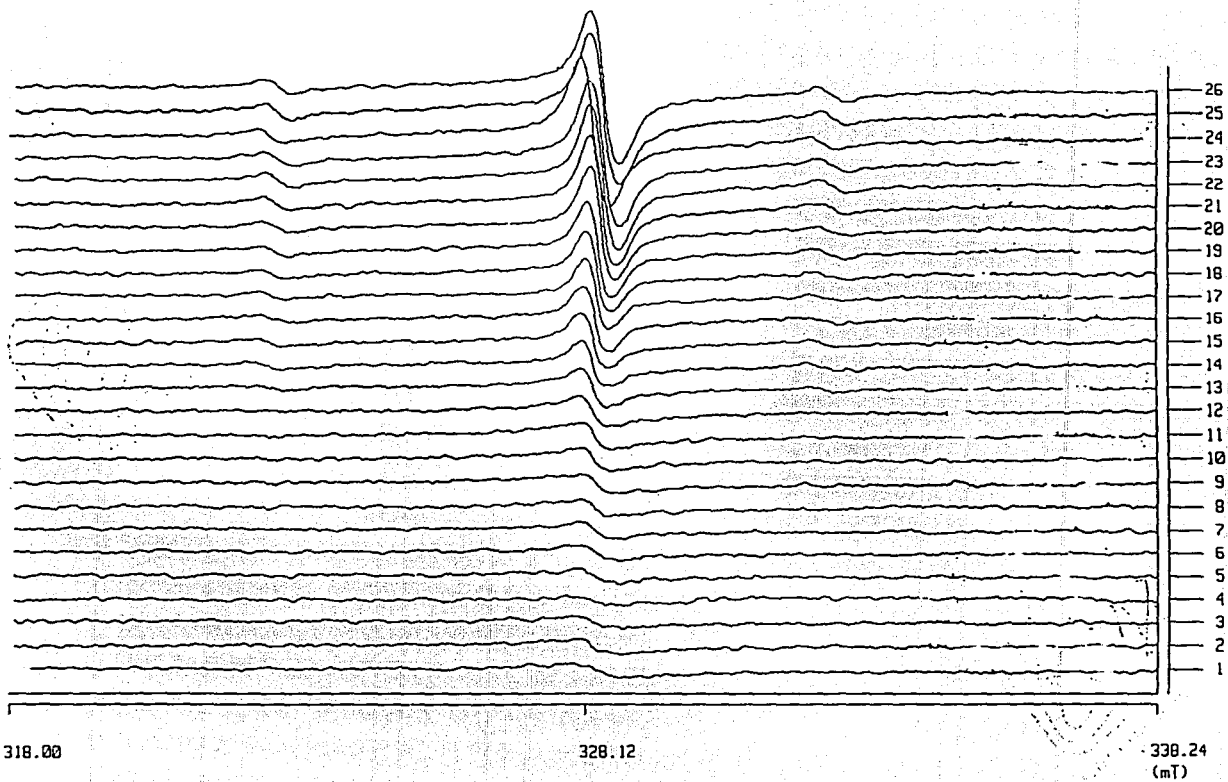
Espectro 40.- (EPR) 4,4'-dimetoxibenzoina



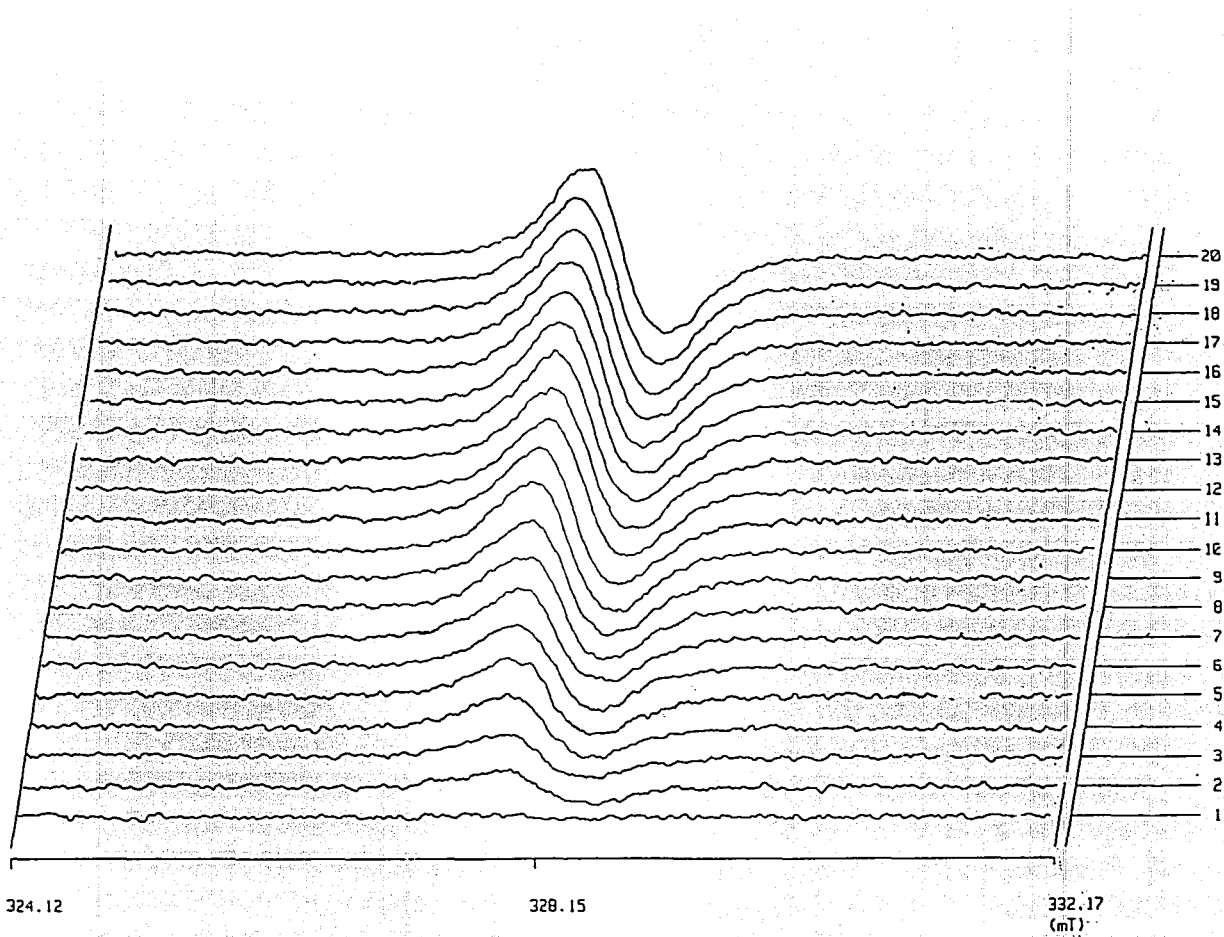
Espectro 41. - (EPR) 1,2-Di-(2-tienil)-2-hidroxietanona



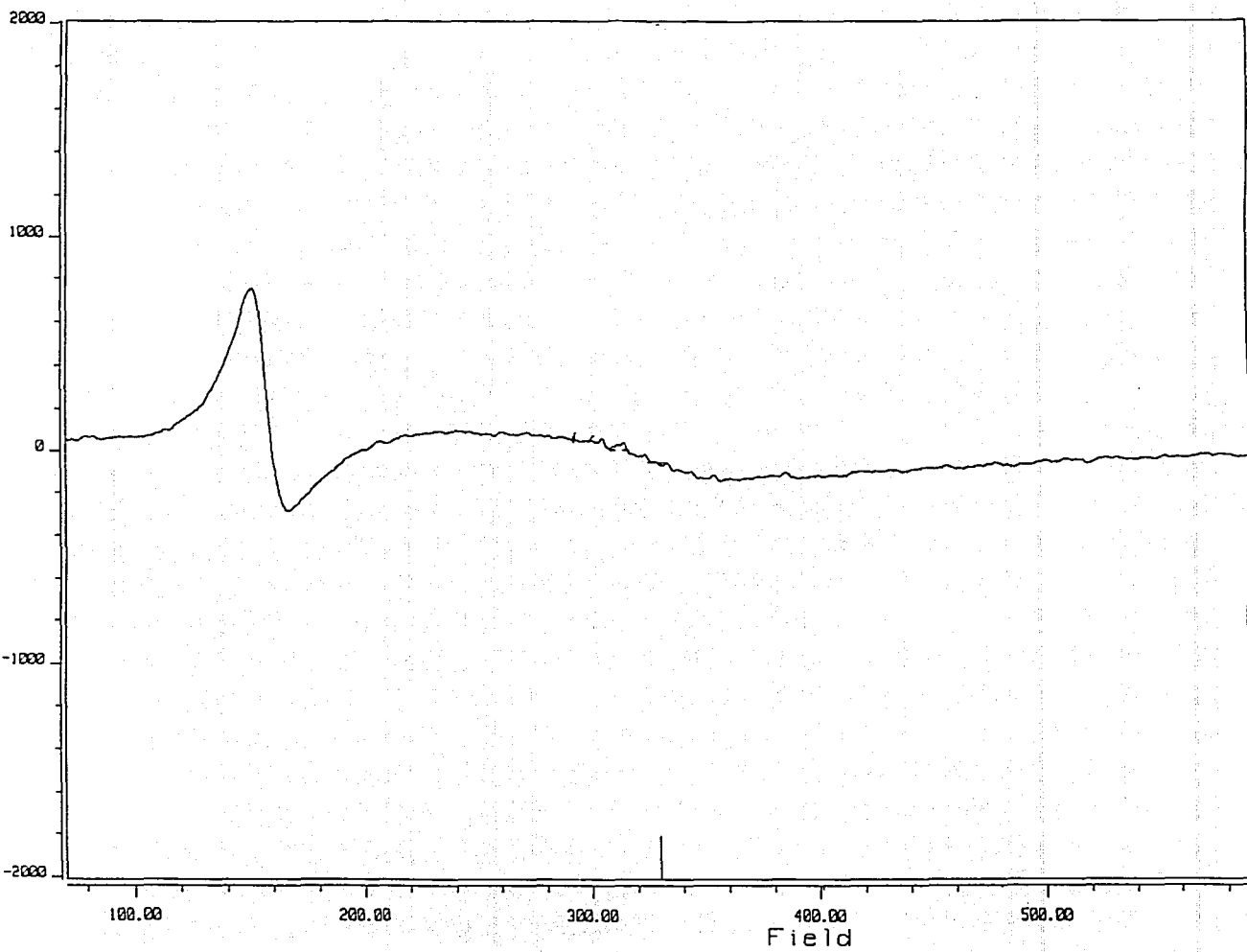
Espectro 42.- (EPR) Arcilla superácida sulfónica en Tolueno a 90°C



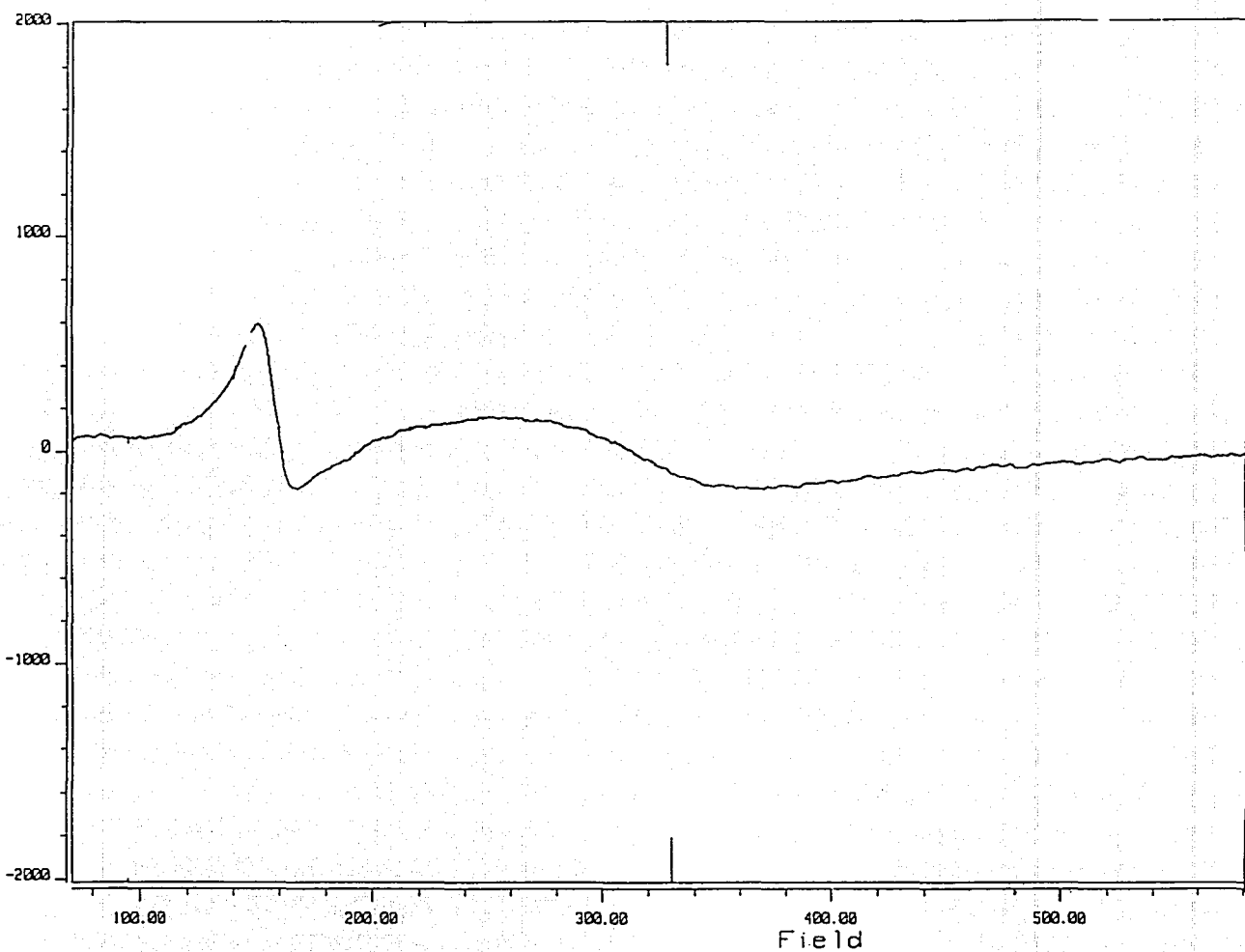
Espectro 43.- (EPR) Anisoina + Arcilla superácida sulfónica + N₂ en Tolueno a 90°C



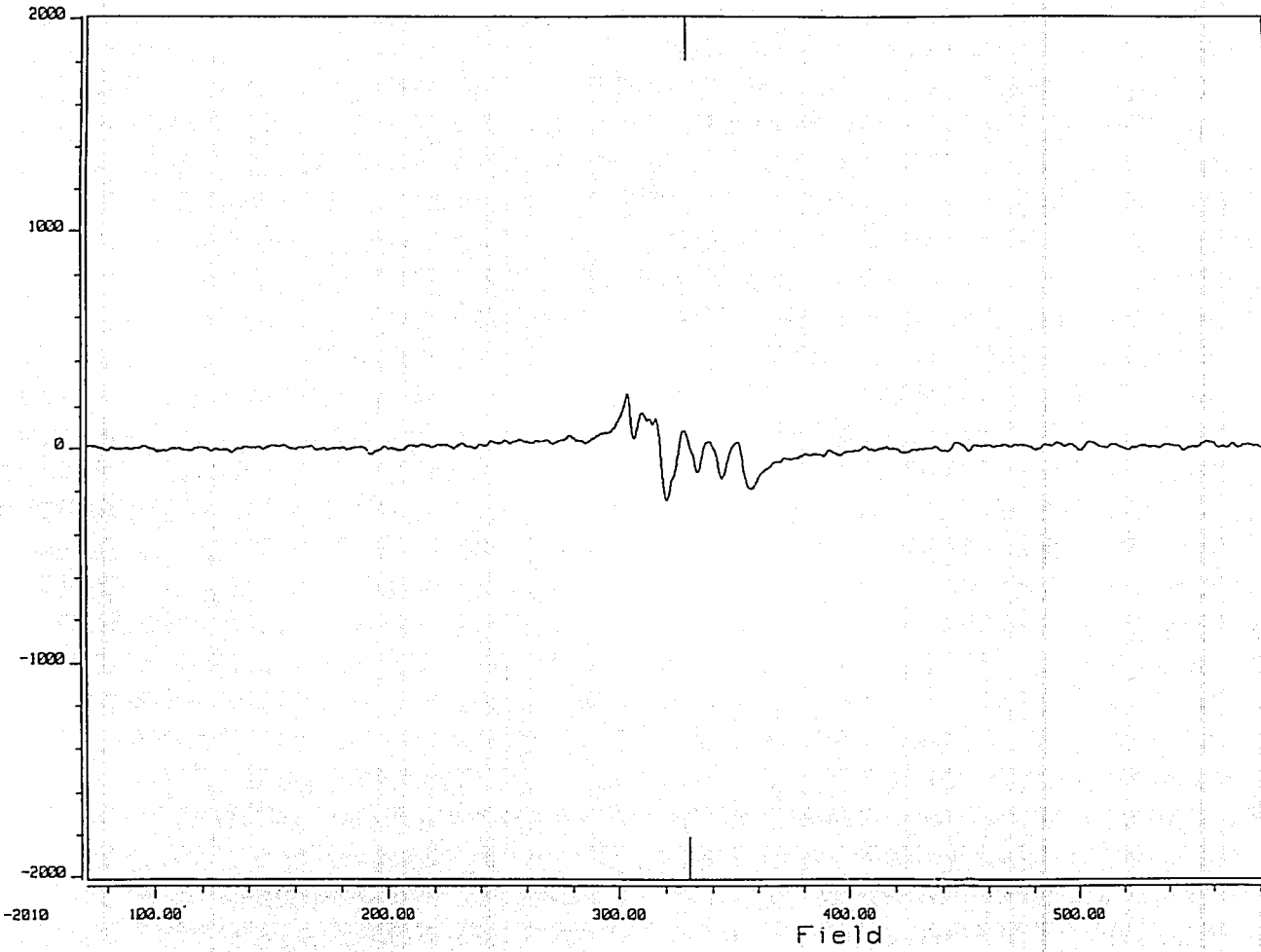
Espectro 44.- (EPR) Furoina + Arcilla superácida sulfónica en Tolueno a 90°C



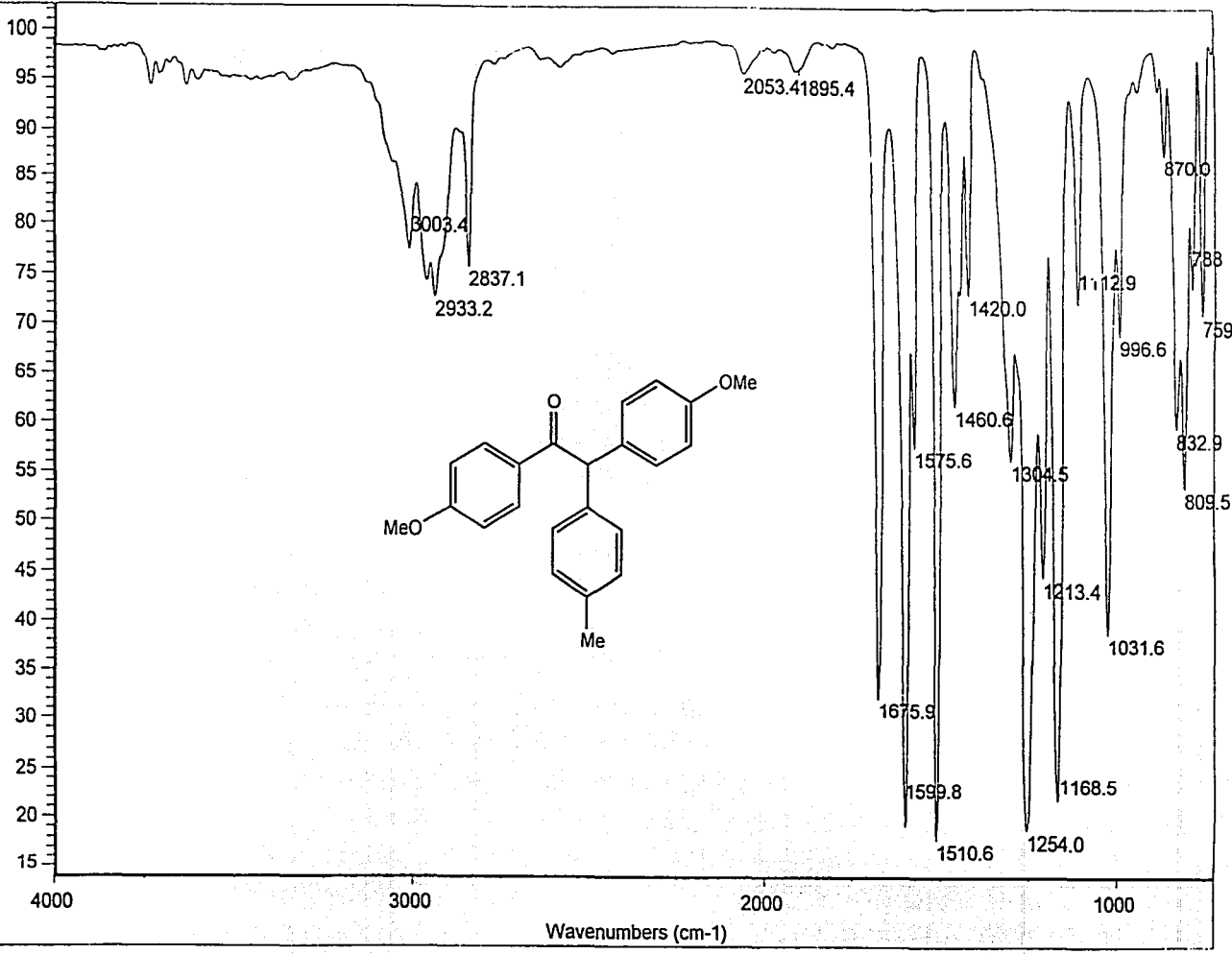
Espectro 45.- (EPR) Arcilla superácida sulfónica



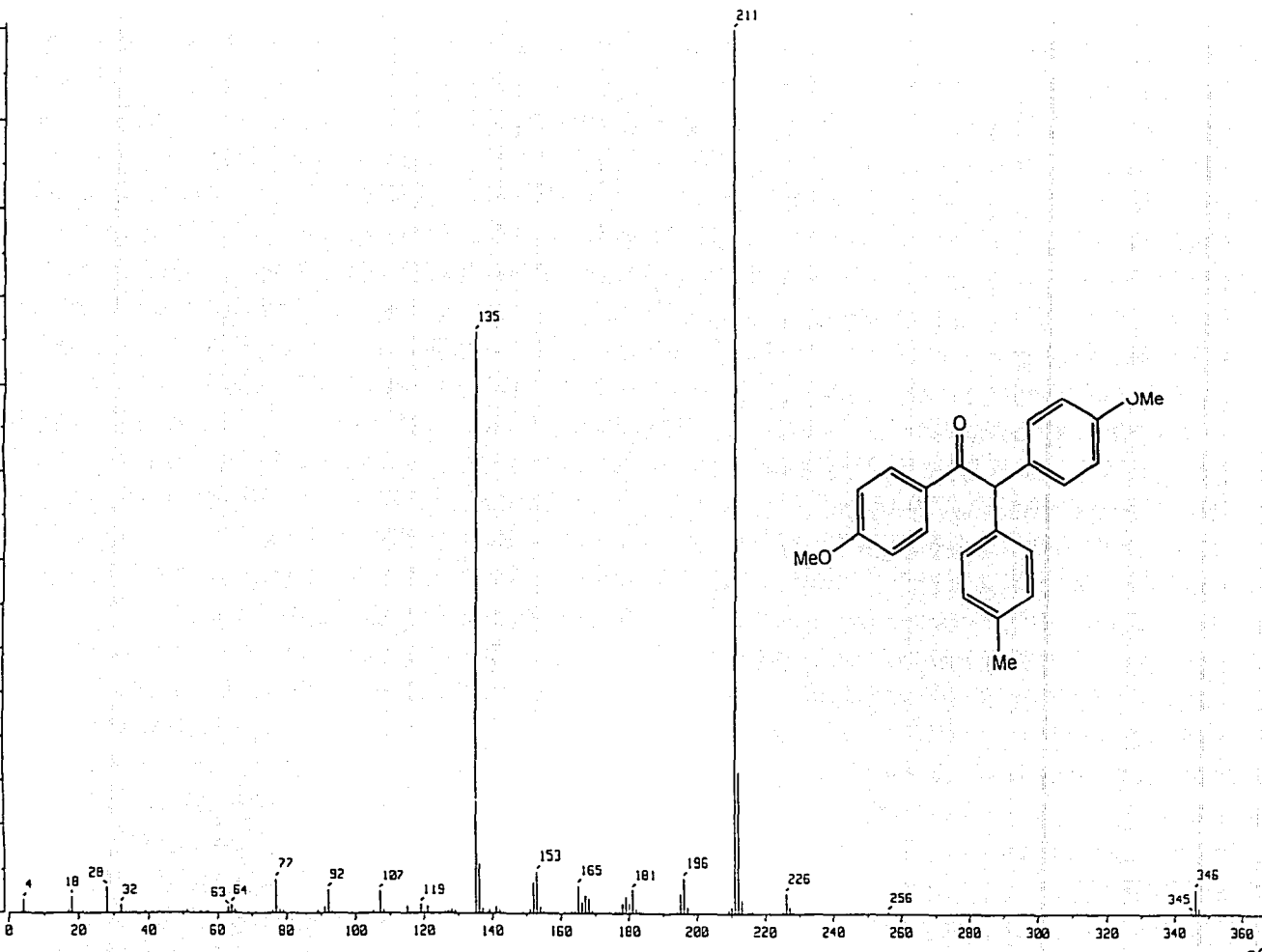
Espectro 46.- (EPR) Arcilla superácida sulfónica lavada con acetona anhidra



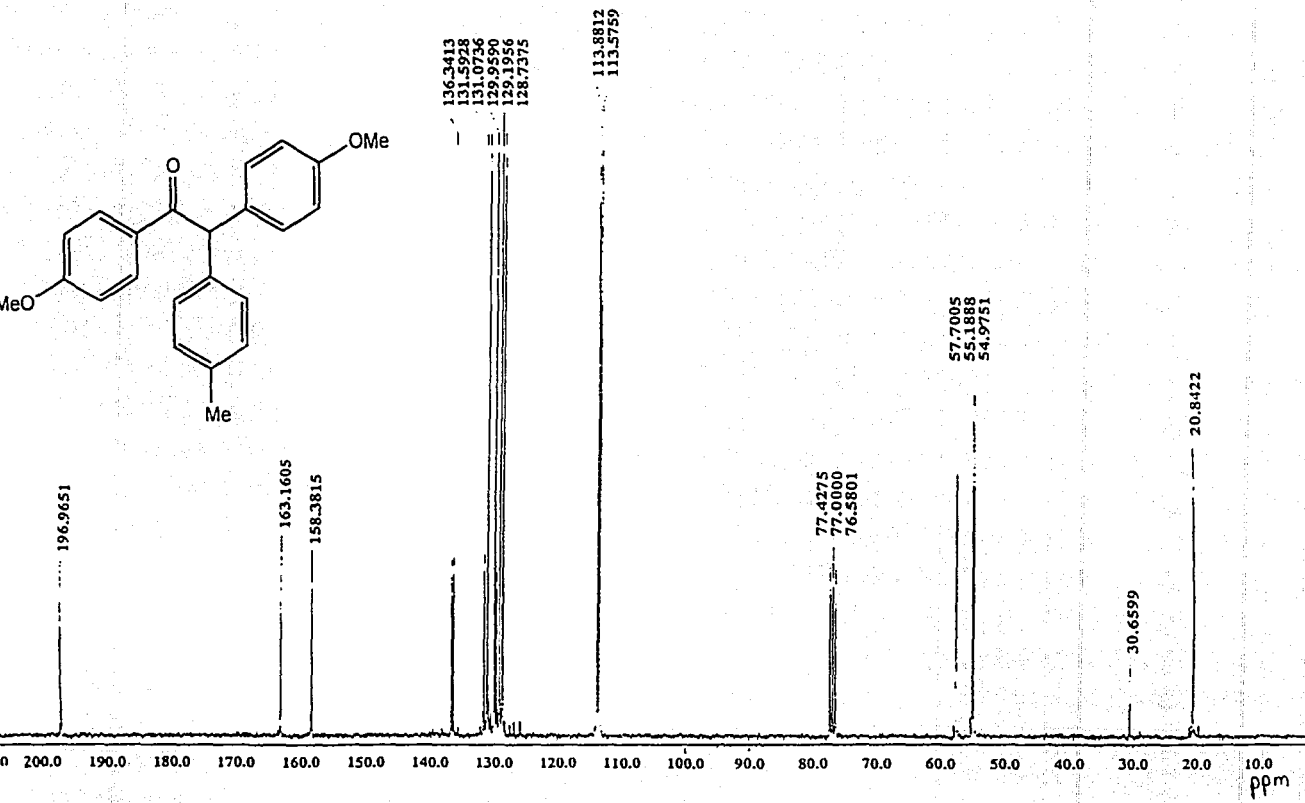
Espectro 47.- (EPR) Extracto de acetona obtenido de la arcilla superácida sulfónica lavada



Espectro 48.- (IR) 2-(4'-metilfenil)-1,2-di-(4'-metoxifenil)etanona



Espectro 49.- (EM) 2-(4'-metilfenil)-1,2-di-(4'-metoxifenil)etanona



Espectro 51.- (RMN ^{13}C) 2-(4'-metilfenil)-1,2-di-(4'-metoxifenil)etanona