



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“Uso de una Arcilla Bentonítica, para la Inducción de Reacciones de Alcoholes Alílicos”.**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO**

**P R E S E N T A**

**JUÁREZ LAGUNAS JORGE ALBERTO**



**México, D.F.**

**2006.**



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.

## JURADO ASIGNADO

Presidente: José Manuel Méndez Stivalet  
Vocal : Manuel de Jesús Salmón Salazar  
Secretario: Blas Flores Pérez  
Primer suplente: Ricardo Alfaro Fuentes  
Segundo suplente: Martín Andrés Iglesias Arteaga

El presente trabajo se desarrollo en el laboratorio 1-6 del Instituto de Química, UNAM, bajo la dirección del Dr. Manuel Salmón Salazar, con el apoyo financiero del proyecto DGAPA-PAPIIT–IN500597.

Asesor: \_\_\_\_\_  
Dr. Manuel Salmón Salazar

Sustentante: \_\_\_\_\_  
Juárez Lagunas Jorge Alberto

Los resultados del presente trabajo se presentaron en los siguientes congresos:

**“REACCIONES DE ALCOHOLES CINAMILICOS CATALIZADAS CON UNA ARCILLA BENTONITICA”.**

I CONGRESO NACIONAL DE ARTES, CIENCIAS, HUMANIDADES Y TECNOLOGÍA “**Jorge Alberto Juárez Lagunas, Rubén Gaviño, Jorge Cárdenas, Rubén A. Toscano, Marina Vargas, José Manuel Méndez-Stivalet y Margarita Romero y Manuel Salmón**” Guanajuato, Gto, 22 al 25 de Marzo del 2006

**“REACCIONES DE ALCOHOLES CINAMÍLICOS CATALIZADOS CON UNA ARCILLA BENTONÍTICA”.**

SIMPOSIUM INTERNO DEL INSTITUTO DE QUÍMICA  
“**Jorge Alberto Juárez Lagunas, Rubén Gaviño, Jorge Cárdenas, Rubén A. Toscano, Marina Vargas, José Manuel Méndez-Stivalet y Margarita Romero y Manuel Salmón**”, México, D.F., 26 y 27 de Abril del 2006

**“EMPLEO DE TONSIL, UNA ARCILLA BENTONITICA, COMO PROMOTOR DE REACCIONES DEL ALCOHOL CINAMÍLICO”.**

12<sup>a</sup> JORNADA DE QUÍMICA, 10<sup>o</sup> ANIVERSARIO DEL CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS  
“**Jorge Alberto Juárez Lagunas, Rubén Gaviño, Jorge Cárdenas, Rubén A. Toscano, Marina Vargas, José Manuel Méndez-Stivalet y Margarita Romero y Manuel Salmón**” Morelos, Cuernavaca, 11 al 13 de Mayo del 2006

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Dr. Manuel Salmón, por la oportunidad de formar parte de de su equipo de trabajo, por la dedicación que puso al asesorar este trabajo de tesis, por el apoyo en todos los aspectos y por ser un gran amigo.

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

A las siguientes personas por sus sugerencias, aportaciones y comentarios al presente trabajo:

José Manuel Méndez Stivalet, Rubén Gaviño, Jorge Cárdenas, Rubén A. Toscano, Marina Vargas, y Margarita Romero

A mis Padres por los dos grandes regalos: la vida y la libertad para vivirla.

A Víctor Morales y Denise Hernández , que mas que amigos, son mis hermanos.

A Víctor Lemus, Maribel González, Gustavo Velásquez y Xavier Chávez, por todo lo que aprendimos y vivimos juntos.

A las familias Morales Aranda y Chávez Ibáñez por tantas experiencias juntos.

A mis amigos del lab.1-6: Iván, Ulises, Omar, César, Rosario, Mauricio e Hirám

A todos mis amigos de la Facultad de Química

A mis amigos del alemán: Rodolfo, Francisco y Guillermo

A mis amigos de la Maestría: Lupita, Fernando y Toño

Al M. en C. Carlos Damián por su paciencia y apoyo

Al M. en C. Mauro Cruz por su amistad y por todo lo que me enseñó.

A los técnicos de Resonancia Magnética Nuclear, Espectroscopia de Masas, Espectroscopia de Infrarrojo y al Departamento de Rayos X.

Al Departamento de Computo del Instituto de Química de la UNAM

A la UNAM, especialmente al Instituto de Química

Al CONACYT, especialmente al Sistema Nacional de Investigadores por las becas otorgadas y al apoyo financiero del proyecto DGAPA-PAPIIT–IN500597.

# ÍNDICE

<b>GLOSARIO</b>	
<b>RESUMEN</b>	
<b>INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>OBJETIVOS</b>	5
<b>1.0 ANTECEDENTES</b>	6
<b>1.1 GENERALIDADES Y ANTECEDENTES DE LAS BENTONITAS</b>	6
1.1.1 Significado	6
1.1.2 Composición	6
1.1.3 Estructura	7
1.1.4 Importancia catalítica	13
<b>1.2 ÉTERES</b>	16
1.2.1. Propiedades y obtención	16
1.2.2. Formación de enlace carbono-carbono	20
1.2.3. Sustitución electrofílica aromática	21
<b>2.0 PARTE EXPERIMENTAL</b>	22
<b>2.1 REACTIVOS, MATERIAL Y EQUIPO</b>	22
2.1.1. Reactivos	22
2.1.2. Disolventes	22
2.1.3. Material	23
2.1.4. Equipo	23

<b>2.2 MÉTODO GENERAL, REACCIÓN CATALÍTICA DE LOS ALCOHOLES ALÍLICOS</b>	24
<b>2.3 PURIFICACIÓN E IDENTIFICACIÓN DE PRODUCTOS</b>	24
<b>2.4 DETERMINACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE LOS COMPUESTOS</b>	25
<b>3.0 DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	29
<b>4.0 CONCLUSIONES</b>	43
<b>5.0 REFERENCIAS</b>	45
<b>APÉNDICE I</b>	

## GLOSARIO

%	Por ciento
Al <sup>+3</sup>	Catión de aluminio
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de aluminio
°A	Ángstrom
ca	cantidad <b>aproximada</b>
Ca <sup>+2</sup>	Catión de calcio
CaO	Óxido de calcio
ccf	<b>Cromatografía en capa delgada</b>
cm	<b>Centímetros</b>
Fe <sup>+2</sup> y Fe <sup>+3</sup>	Cationes de Hierro
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido férrico
FeO	Óxido ferroso
g	<b>gramos</b>
h	<b>Hora</b>
H <sub>2</sub> O	Agua
IR	<b>Infrarrojo</b>
K <sup>+</sup>	Catión de potasio
L	<b>Litros</b>
Mg <sup>+2</sup>	Catión de magnesio
MgO	Óxido de magnesio
min	<b>minutos</b>
mL	<b>mililitros</b>
MnO	Óxido de manganeso
Na <sup>+</sup>	Catión de sodio
NH <sub>4</sub> OH	Hidróxido de amonio
O	<b>Octaedro</b>
°C	Grados <b>Celsius</b>
pH	- log [H <sup>+</sup> ]
R	<b>Sustituyente</b>
Si <sup>+4</sup>	Catión de Silicio
SiO <sub>2</sub>	Sílice (Óxido de silicio)
T	<b>Tetraedro</b>

## RESUMEN

En la actualidad, se ha difundido ampliamente el uso de arcillas montmorilloníticas en la industria química, principalmente para promover reacciones orgánicas catalizadas con arcillas naturales que presentan en su superficie sitios ácidos del tipo Lewis; así como de Brönsted-Lowry, ejemplo de esto, son las reacciones de alquenos con alcoholes, tioles, ácidos carboxílicos, aldehídos y cetonas, así como su polimerización, además de la deshidratación de alcoholes. Por otro lado, en la industria petroquímica las arcillas suelen emplearse para el cracking de gasolinas, así como para la formación de éteres, entre otros procesos.

La catálisis es un gran campo de interés en síntesis orgánica, provocando con ello, la generación de nuevos catalizadores con diversas aplicaciones, tanto para resolver problemas ambientales, como en la formación de nuevos compuestos. El principal interés de estas aplicaciones se enfoca en conocer las propiedades de dichos materiales catalíticos, los cuales se han estudiado por varios años, dada su relevante composición química y estructural, lo que les permite modificar su composición natural, para incrementar tanto su actividad catalítica como su resistencia.

En este manuscrito, se describe por primera vez una serie de reacciones catalíticas novedosas de alcoholes alílicos inducidas por una arcilla comercial ácida. El Tonsil Optimum Extra, promueve la formación de éteres lineales y

ramificados por migración del doble enlace de la cadena del alcohol. La formación de uniones carbono-carbono; la condensación de tres moléculas del alcohol cinámico para formar un acetal cíclico de seis miembros. Adicionalmente, se promueve la sustitución electrofílica aromática en presencia de benceno ó xileno. Las estructuras de todos los compuestos se determinaron por los métodos espectroscópicos usuales y se detallan en el texto.

# INTRODUCCIÓN

Una gran parte de los compuestos químicos descritos, son generados mediante procesos catalíticos. El uso de catalizadores resulta ventajoso, en cuanto a que estos suelen favorecer tanto la selectividad de un proceso como incrementar la rapidez de una reacción. Sin duda alguna, otra de las razones importantes para recurrir al uso de catalizadores es debido a que sus sitios activos suelen conservarse aun después de su uso. Es conveniente mencionar que el conjunto de características antes mencionadas, es consistente con el actual concepto de catalizador. En relación con lo mencionado anteriormente, desde hace algunos años se han venido empleando con buenos resultados diversos aluminosilicatos como catalizadores o soportes de reactivos inorgánicos utilizados para una amplia gama de reacciones orgánicas. Tal es el caso de las zeolitas y en particular dado el interés del presente trabajo, las arcillas bentoníticas. La versatilidad que proporcionan estos catalizadores naturales, se refleja en el considerable interés mostrado por varios grupos de investigación en el ámbito nacional e internacional, así como en las múltiples publicaciones que al respecto han sido recopiladas y resumidas en una serie de artículos y libros.<sup>1,2,3,4</sup>

Conociendo de antemano que el Tonsil es una arcilla bentonítica que se produce en México en grandes cantidades a un bajo costo y que su utilidad es conocida en el ámbito industrial, hace más de dos décadas se inicio en el Instituto de Química, el interés en estudiar este material como catalizador en reacciones orgánicas. A la fecha, mediante el empleo del Tonsil, se han realizado múltiples

investigaciones que han sido objeto de diversas publicaciones internacionales.<sup>5,6</sup>

Al respecto, es adecuado mencionar que los resultados obtenidos han demostrado que la bentonita es un excelente catalizador en fase heterogénea del tipo ácido de Löwry, además de ser apropiada como soporte de varios reactivos inorgánicos.

La arcilla bentonítica, es un material que ha sido tratado con ácidos minerales durante el proceso industrial, consecuentemente se ha destruido su estructura laminar original.

En este trabajo se ha evaluado su actividad catalítica con la inducción de reacciones de alcoholes alílicos. Dentro de los sustratos de reacción, se tienen algunos derivados del alcohol cinámico, que son empleados ampliamente en el área cosmetológica por su ligero olor a canela.

Algunos de los compuestos, son biosintetizados a partir de la ruta del ácido Shikímico y son precursores de aminoácidos esenciales, entre ellos la Fenilalanina y Tirosina, que forman parte de las proteínas.<sup>7</sup>

En síntesis orgánica los éteres alílicos son de gran importancia debido a la presencia de la doble ligadura, la cual puede ser epoxidada para la posterior formación de compuestos quirales.<sup>8,9</sup>

## PROPIEDADES, USOS Y FUTURO DE ESTOS MATERIALES

- Las arcillas bentoníticas, son materiales económicos que tienen actividad catalítica que cuando se emplean como catalizadores, inducen una gran variedad de reacciones; entre ellas, reacciones electrofílicas, de radicales libres, adición, condensaciones aromáticas, ciclizaciones, eterificación, oxidación, etc.. Con el conocimiento actual de estos materiales y el interés de los investigadores debido a su versatilidad para generar derivados sorprendentes<sup>10,11</sup> de todos tipos, se han venido considerando como catalizadores potenciales en Química Orgánica y Química Heterocíclica, además están considerados en la actualidad dentro de los materiales aceptados en el área de Química Verde.
- Conociendo las propiedades superficiales y estructurales del Tonsil, este podría emplearse como sustituto de catalizadores ácidos del tipo de Lewis y Brönsted Löwry o de los mismos ácidos en solución, asimismo, se podría establecer de manera justificada que la interacción de la arcilla con los reactivos en una reacción determinada, deberá llevarse a cabo en la superficie de la bentonita.
- Cada año se incrementa la producción de arcillas debido a su empleo como filtro ayuda ya que se utilizan para la purificación y decoloración de aceites comestibles e industriales.

- En la industria de perforación petrolera son materiales especiales y de mucho valor etc.

## OBJETIVOS

- En este caso particular, se evalúa la actividad catalítica del Tonsil, con diferentes sustratos derivados del alcohol cinámico empleando disulfuro de carbono, benceno y xileno como disolventes.
- Conocer las propiedades catalíticas de la arcilla empleando alcoholes alílicos y comparar su potencial respecto a estudios anteriores, así como su uso en la catálisis de nuevos materiales.
- Generar diferentes opciones de obtención de éteres alílicos con potencial uso industrial o comercial.
- Promoción de reacciones de sustitución electrofílica aromática
- Obtención de compuestos con enlace carbono-carbono
- Obtener productos nuevos no descritos previamente en la literatura científica, caracterizarlos y posteriormente buscar alguna utilidad farmacológica o de otra naturaleza.
- Sintetizar los productos naturales derivados del alcohol cinámico aislados de una alga marina llamada *Caulerpa racemosa*<sup>12</sup> (1,5-difenil-1,4-pentanodieno, bis-cinamil éter y el R-(+)-cinamil-1-fenil-2-propenil-éter)

# CAPITULO I

## ANTECEDENTES

### 1.1.- Generalidades y Antecedentes de las Bentonitas

#### 1.1.1.- Significado. <sup>13</sup>

Las arcillas se caracterizan por la extremada finura de sus partículas, así como por la extensa variación en sus propiedades físicas, térmicas, de su composición química, mineral y estructural; estos materiales son rocas sedimentarias de aspecto dendrítico. Al respecto, las arcillas se consideran como una mezcla de materiales minerales que tienen la composición química de un ácido alumino-silícico, que por lo general, está mezclado con una cantidad definida de arena, cuarzo y otros minerales, formando un conjunto que se hace plástico cuando se mezcla con agua.

#### 1.1.2.- Composición. <sup>14,15</sup>

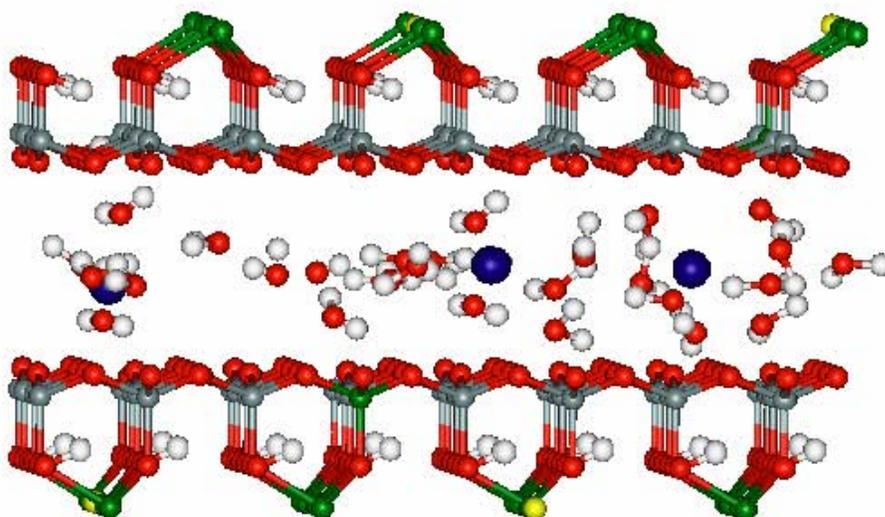
Los minerales arcillosos, están constituidos principalmente por esmectitas y esmectita-ilitas no consolidados, se componen principalmente de montmorillonita y beidelita, que tienen como propiedad característica el poder expandirse con diferentes estados de hidratación. La definición que actualmente es aceptada para bentonita, es aquella que se

emplea para todas las arcillas compuestas con 50% de minerales del tipo montmorillonita y otros minerales, como illita, beidelita y caolinita, etc.. Los principales yacimientos de arcilla bentonítica se encuentran localizados en regiones áridas. Es apropiado señalar, que México cuenta con yacimientos ricos en este tipo de arcillas, localizados principalmente en los estados petroleros de la cuenca del sureste, Chiapas, Campeche, Tabasco, así como en los estados de Durango, Puebla y Tlaxcala.

Las arcillas comprenden todos aquellos sedimentos o minerales naturales, con tamaño de partícula inferior a 2 micras. Generalmente las arcillas se presentan en forma de roca o polvos blancos, en ocasiones presentan un ligero color rojo, rosa o amarillo, con propiedades tixotrópicas y con plasticidad cuando se humedecen. Forman parte de la familia de los filosilicatos, se caracterizan por la extremada finura de sus partículas, a menudo de tamaño coloidal y variación en sus propiedades físicas y térmicas derivadas de su composición mineral y química. Además, tienen la capacidad de intercambio iónico y de adsorción.

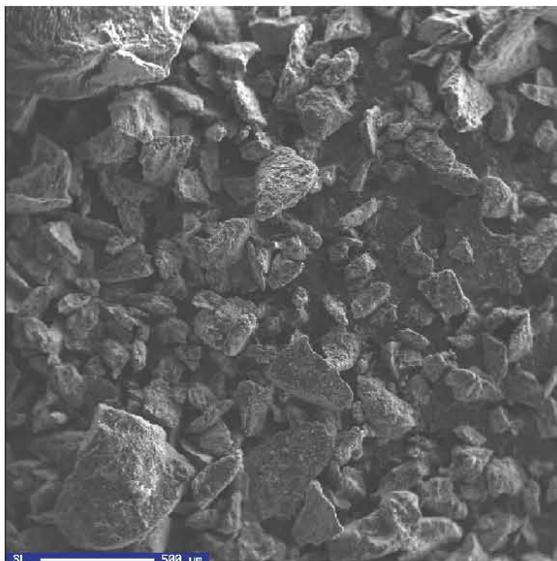
### **1.1.3.- Estructura.<sup>16</sup>**

En su estructura, generalmente se encuentran dos bloques básicos, con capas tetraédricas y octaédricas de bordes compartidos. La relación entre el número de capas tetraédricas y octaédricas que constituyen una lamina de arcilla, permite clasificar a los silicatos laminares como 1:1 (T. O.) ó 2:1 (T. O. T.) presentando ambos una estructura cristalina, compuestos por  $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ .



**Fig. 1 Estructura de arcilla T O para el sistema montmorillonita<sup>17</sup>**

En este caso particular, el reactivo empleado como catalizador, es conocido con el nombre de Tonsil Optimum Extra. (TOE). El Tonsil, es un material arcilloso cuya estructura laminar ha sido destruida en el proceso industrial al tratarla con ácido mineral, generalmente se utiliza ácido sulfúrico. El material, se emplea en la purificación industrial de aceites minerales y vegetales, como filtro ayuda para decolorar aguas industriales de desecho y como carga en alimentos para animales, etc..<sup>18</sup>

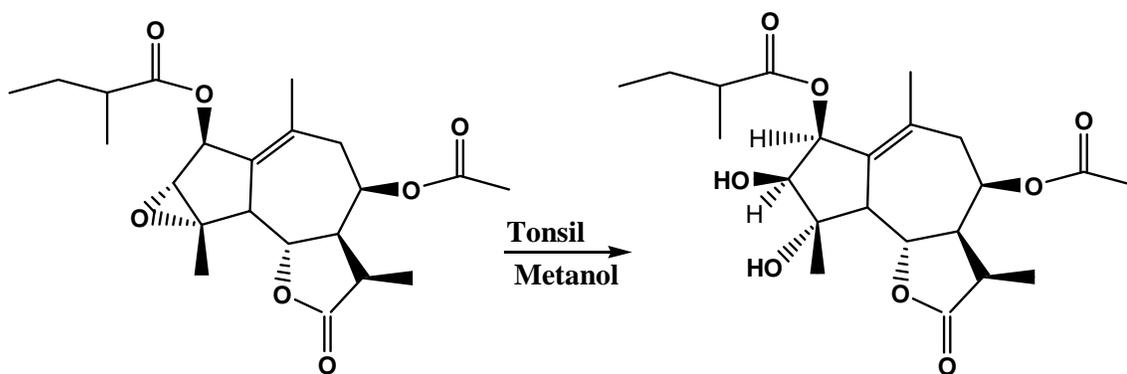


**Fig 2. Micrografía de una arcilla natural tomada con un microscopio acoplado a rayos X (ADS).**

Se observa en la Fig. 2, la morfología de una arcilla natural, después de haber sido lavada con agua deionizada, centrifugada y secada a 100°C. El análisis químico por ADS, (espectroscopia de rayos X de alta resolución), ofreció el contenido de los componentes de la arcilla: Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaO, MnO, FeO y Cl, siendo los mas abundantes el Aluminio y Silicio. Esta muestra es de una arcilla colectada en el Estado de Durango, México, que tiene 32.04 \* 10<sup>-2</sup> cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> y 77.8 Å de volumen y diámetro promedio de poro respectivamente . En IR se observan absorción en 900-1300 correspondiente a los estiramientos asimétricas Si-O ó Al-O, en 795.5 cm<sup>-1</sup> se tienen vibraciones SiO<sub>4</sub> y en 3637-3434 se observan vibraciones hidroxilo-arcilla. La naturaleza ácida de la superficie de la arcilla se determinó empleando piridina como reactivo indicador a diferentes temperaturas, encontrándose que al aumentar, los sitios ácidos disminuyen. En el análisis termogravimétrico y el análisis térmico diferencial, se pierde 8.9% en peso entre 293 y 483 K.<sup>19</sup>

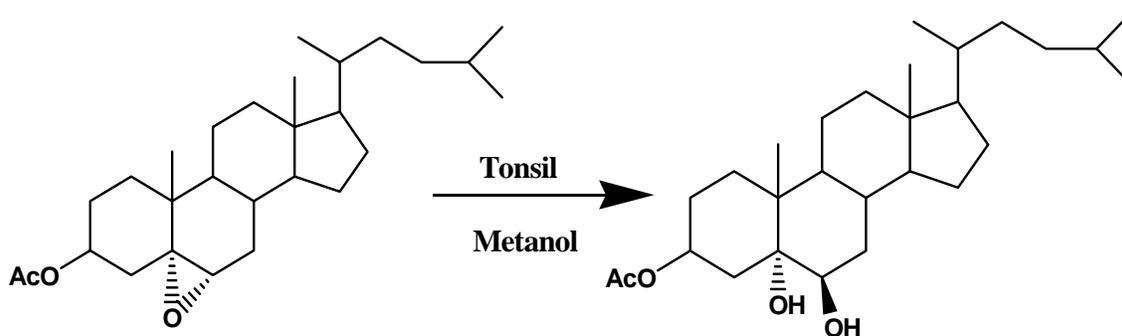
Las propiedades catalíticas del Tonsil, se observaron por primera vez en 1981, cuando se utilizó como sustituto, de la silica-gel (por carestía de recursos para comprarla), en una columna de cromatografía para purificar el epóxido de un producto natural que fue transformado en forma estereoespecífica en el diol trans de la Cristinina, un epoxiguaiánolido aislado de la *Stevia serrata Robinson*.<sup>20</sup>

En el esquema 1 y 2,<sup>20,21</sup> se hace referencia a los primeros trabajos formales publicados utilizando Tonsil como catalizador regioselectivo en la apertura de epóxidos, dando como resultado la formación de estereoisómeros; el grupo hidroxilo proviene del agua ocluida en la arcilla y la apertura se favorece por su acidez. En estas reacciones en particular, no se observan reacciones colaterales como dimerizaciones, isomerizaciones o hidrólisis de los ésteres presentes en los materiales que hace a esta reacción un método aceptable de apertura regioselectiva de epóxidos a mayor escala.



**Esquema 1. Apertura regioselectiva del epóxido de la cristinina**

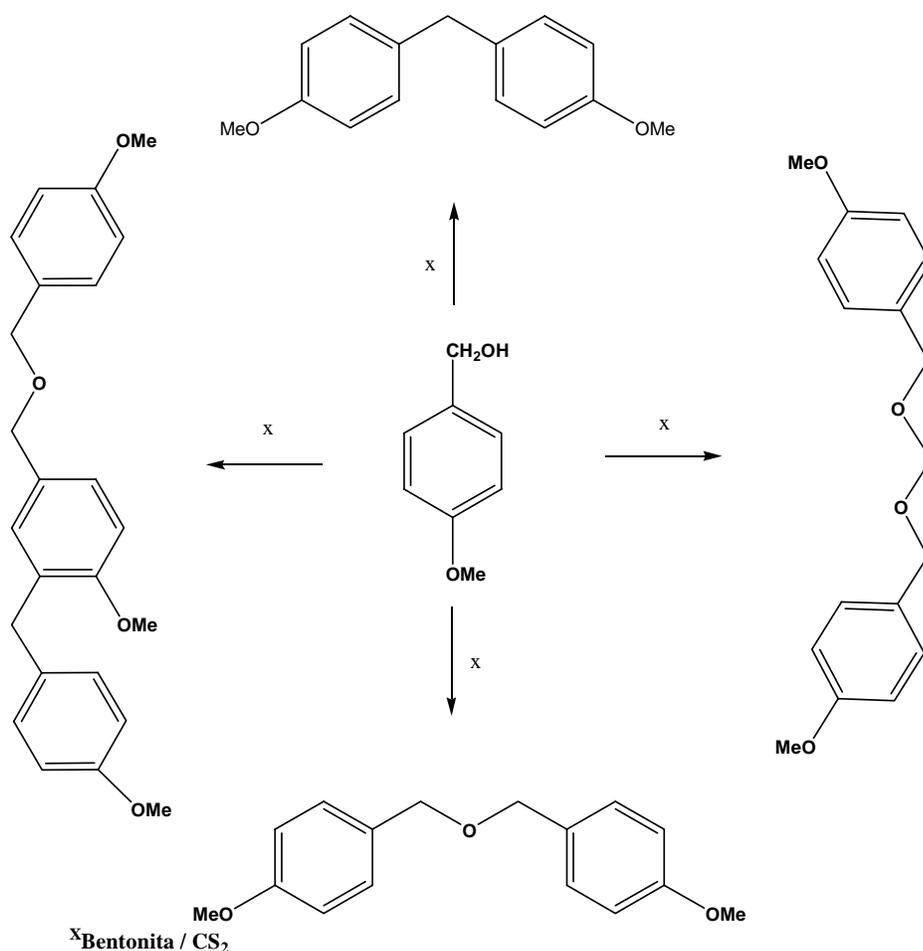
Después de la observación del anterior resultado fortuito, el estudio con epóxidos, se continuó para comprobar la eficiencia catalítica de las arcillas y su regioselectividad con derivados conteniendo esqueleto esteroideal (colesterol)<sup>21</sup> esquema 2.



**Esquema 2. Apertura regioselectiva de epóxidos.**

Al paso del tiempo, se ha continuado el estudio y efectividad de estos materiales como catalizadores, lográndose excelentes resultados como promotor de reacciones en Química Orgánica y Química Heterocíclica.<sup>22</sup>

Es importante mencionar que la investigación en química que se realiza con las arcillas, es muy económica, no requiere material especializado o sofisticado y se puede escalar sin muchas dificultades. En este apartado, es conveniente ilustrar con algunos ejemplos la versatilidad del método y sus posibilidades.



**Esquema 3. Formación de éteres**  
**Ejemplos de formación de éteres y ciclizaciones de alcoholes bencílicos; Uniones C-C**

En el esquema 3, se utilizó el Tonsil Optimum Extra, para la reacción catalítica de alcoholes bencílicos, en este caso, se induce la obtención de éteres,<sup>23</sup> vía una sustitución nucleofílica de segundo orden, dando lugar a la formación de 3 éteres diferentes, además de la formación de enlaces C-C que genera fenil metanos unidos a bencil éteres, además de formil éteres.

#### **1.1.4.- Importancia catalítica.<sup>24</sup>**

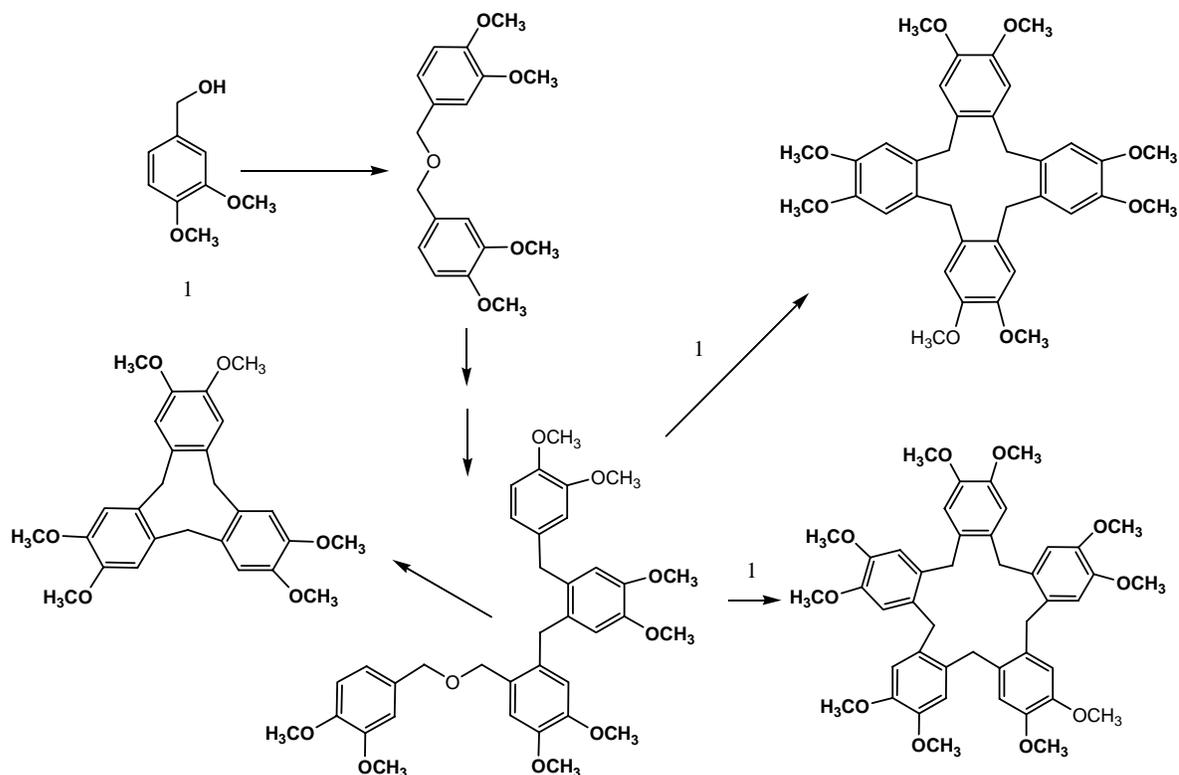
La valoración de minerales naturales, en las arcillas, es potencialmente interesante por sus aplicaciones en muy diversos procesos catalíticos, especialmente para el tratamiento de los crudos pesados. Por otro lado, desde el punto de vista de la estructura y en consecuencia de las propiedades de las arcillas, éstas suelen ser altamente rentables como catalizadores para la industria química y en particular en la petroquímica y sus derivados.

Tanto entre las delgadas galerías como entre los minúsculos poros de los minerales suelen llevarse a cabo múltiples reacciones con posible interés industrial y de la investigación. Es en esos minireactores en donde se aceleran múltiples procesos químicos que definitivamente no se efectuarían en su ausencia: en consecuencia, se hace relevante el hecho de que se gastan millones de dólares para la generación de productos que requieren el empleo de catalizadores, lo cual, visto de otra manera, arroja el hecho de que el 90% de los productos químicos implican al menos en una de sus etapas, el empleo de las especies catalíticas.

#### **Cilclizaciones: Otros Ejemplos mas Complejos y con Química mas atractiva.**

El papel de la arcilla en este ejemplo de reacciones, es proveer un medio ácido y un soporte que interaccione con los reactivos y que favorezca la reacción de sustitución intermolecular mediante la formación de éteres como intermediarios. Cuando estos minerales son utilizados, la reacción más rápida es la formación del éter bencílico vía

carbocation o sustitución nucleofílica de segundo orden, a su vez, el éter formado genera un carbocatión intermediario, que reacciona con otra molécula de éter vía sustitución electrofílica aromática, reaccionando de igual manera y facilitando la formación del oligómero lineal; este intermediario es el precursor de los cicloligómeros, que son formados a través de adiciones intramoleculares. En el Esquema 4, se ejemplifica el caso de la formación de un anillo de 9 miembros, provenientes de tres unidades bencílicas que se obtiene al hidrolizarse el éter bencílico del intermediario, que libera un carbocatión que se cicliza formando el cicloveratrilen. La adición de otra molécula en la cadena que contiene el éter bencílico, favorece la formación del ciclo de cuatro miembros, siendo esta una secuencia con la que se puede proponer un mecanismo general para la preparación de macrociclos. Con este método se lograron aislar y caracterizar cicloveratrilenos formados por 18 átomos de carbono al ciclizarse seis unidades del monómero (*Esquema 4*).<sup>25</sup>



**Esquema 4. Síntesis de cicloveratrilenos**

De manera resumida, se puede expresar que la Catálisis Heterogénea empleando arcillas como catalizadores ha promovido, en el campo de la química orgánica, estudios sobre reacciones con epóxidos, síntesis y reacciones de alcoholes bencílicos que forman anillos de 9, 12, 15 y 18 carbonos directamente al ciclizarse 3, 4, 5 y 6 unidades bencílicas.<sup>26-29</sup>.

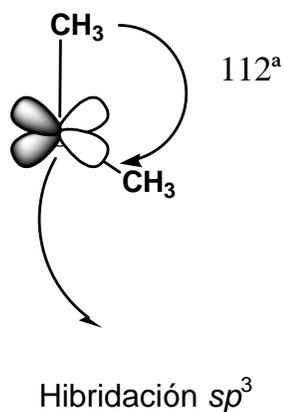
## 1.2.- ÉTERES

### 1.2.1.- Propiedades y Obtención

Los éteres son en términos generales, sustancias que tiene dos residuos orgánicos unidos al mismo átomo de oxígeno, R-O-R'. Los residuos orgánicos pueden ser alquílicos, arílicos o vinílicos, el átomo de oxígeno puede formar parte ya sea de una cadena abierta o de un anillo. Tal vez el éter más conocido es el éter dietílico, una sustancia familiar que se ha usado en medicina como anestésico y se emplea frecuentemente en la industria como disolvente.<sup>30</sup>

En el laboratorio, los éteres normalmente se elaboran por Síntesis de Williamson o por una secuencia de alcoximercuración-demercuración.<sup>31</sup> Los éteres son inertes a la mayoría de los reactivos comunes, pero son atacados por ácidos fuertes para formar los productos de ruptura. Los epóxidos son éteres cíclicos con anillos de tres miembros que contienen oxígeno, difieren de los otros éteres cíclicos en su facilidad de ruptura.<sup>32</sup>

Los éteres pueden considerarse derivados orgánicos del agua, en los cuales los átomos de hidrógeno han sido reemplazados por fragmentos orgánicos; es decir, H-O-H por R-O-R'. De este modo, los éteres tienen casi la misma configuración geométrica que el agua. Los enlaces R-O-R` tienen ángulos de enlace aproximadamente tetraédrico (112° en el éter dimetilíco), y el átomo de oxígeno tiene hibridación  $sp^3$  (Figura 3).<sup>32</sup>

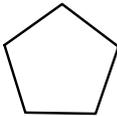
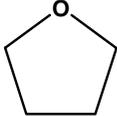
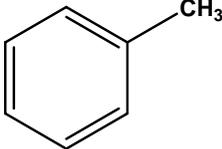
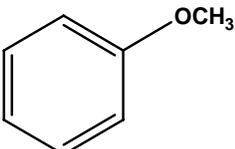


**Fig 3. Hibridación del átomo de oxígeno**

La presencia del átomo de oxígeno, electronegativo, hace que los éteres tengan un ligero momento dipolar y por tanto, sus puntos de ebullición son un poco más altos que los alcanos correspondientes.

En la Tabla 1 se comparan los puntos de ebullición de algunos éteres comunes con los de los hidrocarburos correspondientes en los que el átomo de oxígeno se ha sustituido por un metileno.

**Tabla 1. Comparación de los puntos de ebullición de éteres e hidrocarburos**

[Hidrocarburo]	Éter
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ -45°C	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$ -25°C
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 36°C	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 34.6°C
 49°C	 65°C
 136°C	 158°C

Para el caso de alcoholes alílicos, se ha comprobado que la catálisis ácida favorece en gran medida la obtención de éteres dialquil alílicos.

Con respecto a la síntesis de éteres cíclicos tales como los derivados del 1,3-dioxano, estos pueden ser preparados a partir de un aldehído y un 1,3-diol en la presencia de un catalizador ácido en medio acuoso, ya que dichos compuestos resultan ser resistentes a la hidrólisis ácida.<sup>33</sup>

En la TABLA 2, se muestran algunos de los métodos de síntesis que existen para la preparación de éteres alílicos.

Tabla 2. Métodos de síntesis

Sustrato		Productos reportados	Referencia
Alcohol cinámico + 3-metil-(2-furil) propanoato	Zeolita $\text{CCl}_4$	Bis-cinamil éter Cinamil-1-fenil-2-propenil-éter	Algarra <sup>34</sup>
Alcohol Cinámico	Alcohol 1,2-dicloro etano dirutenio catiónico	Bis-cinamil eter 98% Formación de Éteres alílicos diversos	Onodera <sup>35</sup>
Alcohol Cinámico	paladio	Bis-cinamil éter 69% Cinamil-1-fenil-2-propenil-éter 2%	Gómez- Bengoa <sup>36</sup>
$\text{R}^1\text{R}^2\text{HCOTMS}$	Tolueno Nafion-H	Bis-cinamil éter 85%	Ali-Zolfigol <sup>37</sup>
Bromuro de Cinamilo	Súper-epóxido	Bis-cinamil éter 64%	A. Frimer <sup>38</sup>
Alcohol Cinámico	Zeolita ácida	Bis-cinamil éter 44%	E. Armengol <sup>39</sup> A. Corma
<i>Caulerpa racemosa</i>		Cinamil-1-fenil-2-propenil-éter	U.V. Mallavadhani <sup>40</sup>
<i>Caulerpa racemosa</i>		Bis-cinamil éter Cinamil-1-fenil-2-propenil-éter	A.S.R. Anjaneyulu <sup>41</sup>
Acetatos alílicos + alcoholes alifáticos	Alcóxidos de Zinc(II) y Paladio	Éteres alílicos 51-94%	H. Kim <sup>42</sup> C. Lee
Éteres enólicos	Reactivo de Simmons-Smith	Éteres alílicos 59-87%	I. Rru <sup>43</sup> S. Murai
Alcóxidos secundarios y primarios	Complejo Iridio-fosforamida	Éteres alílicos	S. Chutian <sup>44</sup> H. John
Alcoholes alifáticos + carbonatos alílicos	Paladio	Éteres alílicos	A. Haight <sup>45</sup> E. Stoner
tioles	Aducto de Baylis-Hillmann $p\text{-TsOH}$	Éteres alílicos	R. Gatri <sup>46</sup> F. Rezgui

Por otro lado, cabe mencionar que hay diversos métodos para sintetizar éteres alílicos (Tabla 2), y a pesar de que algunos muestran buenos rendimientos, los catalizadores

usados no son comerciales o requieren un tratamiento previo, que se traduce en costos. En algunas publicaciones<sup>35, 36</sup> se tienen rendimientos razonables para la formación de éteres alílicos usando también al alcohol cinamílico como sustrato, sin embargo, tienen la desventaja de usar catalizadores organometálicos, mismos que requieren condiciones de reacción específicas para evitar su descomposición.

En algunas otras publicaciones donde se han sintetizado éteres alílicos a partir del alcohol cinamílico y sus derivados, se utilizan catalizadores comerciales como el nafiión, zeolitas y el super-epóxido un catalizador homogéneo con muy baja estabilidad<sup>37-39</sup>. Lo interesante en el caso de los catalizadores en fase heterogénea, es la facilidad para separarlos de la mezcla de reacción, que añade interés al método de síntesis tal como el utilizado en este trabajo.

### **1.2.2 Formación de enlaces carbono-carbono**

En el presente trabajo resulta interesante la formación de compuestos con enlaces carbono-carbono donde se pierde una molécula de formaldehído (compuestos 5 y 8), este mecanismo ha sido descrito en publicaciones anteriores por M. Salmón y colaboradores<sup>47</sup>, utilizando la prueba de Schryver's<sup>48</sup> para la detección de dicha molécula.

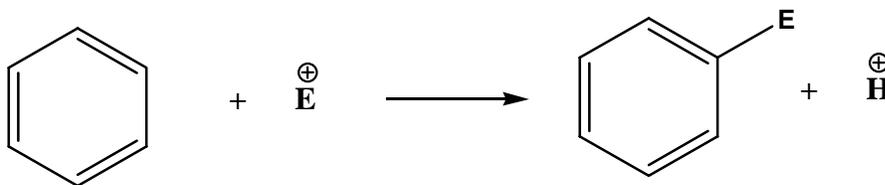
Este tipo de productos suelen ser de gran importancia industrial para la síntesis de polímeros,<sup>49-51</sup> además de que el compuesto 5 (1,5-difenil-1,4-pentadieno) es un compuesto natural aislado del alga *Caulerpa racemosa*.<sup>52</sup>

### 1.2.3 Sustitución Electrofílica Aromática

La sustitución electrofílica aromática es la reacción más importante de los compuestos aromáticos. Estas reacciones permiten al anillo aromático ser funcionalizado con una gran variedad de sustituyentes. Si se selecciona el reactivo apropiado pueden efectuarse reacciones de *bromación, cloración, nitración, sulfonación, alquilación y acilación*, por reacción directa, y a partir de ellas se pueden introducir otros grupos.<sup>53</sup>

Los compuestos con los que reacciona son electrónicamente deficientes; es decir, son reactivos electrofílicos o ácidos. Al igual que las reacciones típicas de los alquenos son de adición electrofílica, las del anillo bencénico son de sustitución electrofílica.<sup>53</sup>

Estas reacciones son típicas de compuestos aromáticos:



En este trabajo se logró la obtención de los compuestos 10 y 13 (1-(4-nitrofenil)-3-(2,6-dimetilfenil)-1-propeno y el (4-nitrofenil)-3-fenil-1-propeno) vía la reacción de sustitución catalizada por la arcilla.

## CAPITULO II

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 2.1. Reactivos, material y equipo

##### 2.1.1. Reactivos

Los reactivos empleados fueron adquiridos de Aldrich, no se le realizó ningún tratamiento previo; el listado de ellos con su consiguiente especificación es el siguiente:

Alcohol Cinamílico 98%

Alcohol p-nitrocinamílico 98%

trans-2-metil-3-fenil-2-propen-1-ol 95%

3-(2-tienil)-2-propen-1-ol.

##### 2.1.2. Disolventes

Los disolventes utilizados tanto para las reacciones químicas, como para separaciones de los productos obtenidos, se adquirieron de Aldrich, y sólo fueron purificados por destilación fraccionada los de grado técnico. A continuación se indican los disolventes con su respectiva especificación.

Disulfuro de Carbono grado HPLC

Benceno grado HPLC

Acetona grado técnico

Acetato de etilo grado técnico

n-hexano grado técnico, se purificaron por destilación fraccionada.

### 2.1.3. Material

El desarrollo de las reacciones fue monitoreado por cromatografía en capa fina (**ccf**), utilizando placas de aluminio cubiertas con gel de sílice 60 F254 con revelador, Merck Co.. Como reveladores se utilizó una lámpara de luz ultravioleta Mineralight Lamp, Multiband UV-254/366nm, una solución de sulfato cérico al 1% en una solución de ácido sulfúrico al 10 % y calentamiento. Como fase estacionaria para la cromatografía en columna se utiliza alúmina.

### 2.1.4. Equipo

Los espectros de resonancia magnética para hidrógeno (**RMN <sup>1</sup>H**) y carbono trece (**RMN<sup>13</sup>C**) se obtuvieron en un espectrómetro Varian Unity a 200 MHz y 75 MHz respectivamente. Mediante la espectrometría de masas de Impacto Electrónico (**EMIE**) se determinó el peso molecular de los compuestos obtenidos, empleando un espectrómetro JEOL JMS AX 505 HA.

Con un espectrofotómetro Tensor 27 Bruker se adquirieron los espectros de absorción infrarroja por la técnica de pastilla (KBR). Para la determinación de los espectros de ultravioleta se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu UV 160U.

Se utilizó un polarímetro Perkin Elmer 343 para la determinación de la rotación óptica.

## 2.2. Método general para la reacción catalítica de alcoholes alílicos

El alcohol alílico (1g) se disolvió en 10mL de disulfuro de carbono o benceno, se adicionó el catalizador (Tonsil), en una relación del 10% en peso (100mg), se agitó la mezcla y se calentó a reflujo en todas las reacciones. El seguimiento de la reacción se realizó por cromatografía en capa fina (**ccf**), utilizando mezclas de disolvente Hexano-acetato 80:20 como eluyente, hasta lograr la máxima conversión (95-98%). El tiempo de reacción fue variable (8-10 hrs.). Al término de la reacción, ésta se filtró para eliminar el catalizador.

## 2.3. Purificación e identificación de productos

A la mezcla de reacción se le eliminó el disolvente a presión reducida, los productos se soportaron en celita y posteriormente los distintos componentes se separaron por cromatografía en una columna de 2.5 cm de diámetro y 20 cm de altura, empleando alúmina como fase estacionaria y una mezcla con diferentes proporciones de hexano/acetato de etilo, dependiendo de cada reacción. Los productos fueron caracterizados por resonancia magnética de hidrógeno (**RMN <sup>1</sup>H**), resonancia magnética de carbono trece (**RMN <sup>13</sup>C**), espectrometría de masas de impacto electrónico (**EMIE**), espectrofotometría de absorción infrarroja (**IR**) y espectrofotometría ultravioleta (**UV**).

## 2.4. Determinación Espectroscópica de los Compuestos

La espectroscopia de los compuestos analizados se muestra en el Apéndice I.

**COMPUESTO 2. BIS-CINAMIL ÉTER.** Fórmula molecular:  $C_{18}H_{18}O$ . Peso molecular:  $250.0 \text{ g mol}^{-1}$ , Color y apariencia: Líquido aceitoso color amarillo. Rendimiento 55%. IR(KBr)  $\text{cm}^{-1}$  (Espectro 1) 11071(R-O-R), 1205 (R-O-R), 3059, 1944, 1874,1725 (Aromáticos). UV  $\lambda_{\text{max}}=231.5\text{nm}$  EM-IE<sup>+</sup>. m/z (Espectro 2) 250 [M<sup>+</sup>], 117 [(M<sup>+</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O)]. RMN <sup>1</sup>H 300MHz (ppm) (CDCl<sub>3</sub>) $\delta$  (Espectro 3): 4.25-4.17 (s, 4H<sub>a</sub>), 6.255-6.394 (s, 2H<sub>b</sub>), 6.603-6.684 (s, 2H<sub>c</sub>), 7.196-7.427 (s, 10H<sub>d</sub>). RMN <sup>13</sup>C 75 MHz (ppm) (CDCl<sub>3</sub>) $\delta$  (Espectro 4): 70.729 (C<sub>a</sub>), 125.949 (C<sub>b</sub> y C<sub>c</sub>), 136.49-125.949 (C<sub>d</sub>).

**COMPUESTO 3. CINAMIL-1-FENIL-2-PROPENIL-ÉTER.** Fórmula molecular:  $C_{18}H_{18}O$ . Peso molecular:  $250.0 \text{ g mol}^{-1}$ . Color y apariencia: Líquido aceitoso color amarillo . Rendimiento 25%. IR(KBr)  $\text{cm}^{-1}$  (Espectro 5) 1066(R-O-R), 1197(R-O-R), 3061, 1945, 1874, 1803 (Aromáticos). UV  $\lambda_{\text{max}}=228.5\text{nm}$  EM-IE<sup>+</sup>. m/z (Espectro 6) 250 [M<sup>+</sup>], 117 [(M<sup>+</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O)]. RMN <sup>1</sup>H 300MHz (ppm) (CDCl<sub>3</sub>) $\delta$  (Espectro 7): 4.131-4.17(s, 2H<sub>a</sub>), 4.86(s,1H<sub>g</sub>), 5.191-5.348(s, 2H<sub>f</sub> y 1H<sub>e</sub>), 6.60-6.31 (s, 1H<sub>c</sub> y 1H<sub>b</sub>), 7.45-7.20(s, 10H<sub>d</sub>). RMN <sup>13</sup>C 75 MHz (ppm) (CDCl<sub>3</sub>) $\delta$  (Espectro 8): 68.858(C<sub>a</sub>), 82.079(C<sub>g</sub>), 116.38(C<sub>f</sub>), 126.154-128.489(C<sub>d</sub>, C<sub>c</sub> y C<sub>b</sub>), 132.22 (C<sub>e</sub>)

**COMPUESTO 4. 4-FENIL-5-(3-FENIL-ALIL)-2-ESTIRIL-[1,3]DIOXANO.** Fórmula molecular:  $C_{27}H_{26}O_2$ . Peso molecular:  $382.0 \text{ g mol}^{-1}$ . Punto de fusión: 128-130°C. Color y apariencia: Sólido cristalino color blanco. Rendimiento 10%. IR(KBr)  $\text{cm}^{-1}$  (Espectro 9) 1363(R-O-R), 2842.16, 2915.76, 2960.06(Aromáticos) EM-IE<sup>+</sup>. m/z (Espectro 10) 382 M<sup>+</sup>, 117 [(M<sup>+</sup>-C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>)]. RMN <sup>1</sup>H 300MHz (ppm) (CDCl<sub>3</sub>) $\delta$  (Espectro 11) : 1.771-2.343(s, 2H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub>), 3.638-3.843(s, H<sub>c</sub>), 4.297-4.564(s, H<sub>d</sub>), 5.303-3.332(s, H<sub>e</sub>), 5.844-5.617(s, H<sub>h</sub>, H<sub>f</sub>), 6.208-6.313(s, H<sub>g</sub>), 6.766-6.846(s, 4H<sub>d</sub>), 7.186-7.560(15H<sub>j</sub>). RMN <sup>13</sup>C 75 MHz (ppm) (CDCl<sub>3</sub>) $\delta$  (Espectro 12): 31.460(C<sub>a</sub>), 40.422(C<sub>b</sub>), 71.509(C<sub>c</sub>), 85.02(C<sub>c</sub>), 101.7(C<sub>d</sub>), 125.412-139.141(C<sub>f</sub>, C<sub>i</sub>, C<sub>g</sub>, C<sub>h</sub> y C<sub>j</sub>). Estructura de rayos X (Espectro 13).

**COMPUESTO 5. 1,5-DIFENIL-1,4-PENTADIENO.** Fórmula molecular:  $C_{17}H_{17}$ . Peso molecular:  $221 \text{ g mol}^{-1}$ . Color y apariencia: Líquido aceitoso color amarillo. Rendimiento 10%. IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$  (Espectro 14): 2924.9, 2854.23, 1470 (CH), 3058.38, 3080.23 (aromáticos). UV  $\lambda_{\text{max}}=203.7\text{nm}$  EM-IE<sup>+</sup>. m/z (Espectro 15) 220 [M<sup>+</sup>], 129 [(M<sup>+</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)]. RMN <sup>1</sup>H 300MHz (ppm) (CDCl<sub>3</sub>) $\delta$  (Espectro 16 ): 3.091-3.155 (s, 2H<sub>a</sub>), 6.217-6.517 (s, H<sub>b</sub> y H<sub>c</sub>), 7.172-7.405(s, 5H<sub>a</sub>). RMN <sup>13</sup>C 75 MHz (ppm) (CDCl<sub>3</sub>) $\delta$  (Espectro 17): 36.194(C<sub>a</sub>), 126.028(C<sub>b</sub>), 127.053-137.484 (C<sub>c</sub> y C<sub>d</sub>).

**COMPUESTO 7. 1,8-DIFENIL-2,6-(TRANS)-DIMETIL-4-OXA-1-6-HEPTADIENO.** Fórmula molecular:  $C_{20}H_{22}O$ . Peso molecular:  $278.0 \text{ g mol}^{-1}$ . Color y apariencia: Líquido aceitoso translucido. Rendimiento 54.5%. IR(KBr)  $\text{cm}^{-1}$  (Espectro 18) 1081(R-O-R), 3026, 1953, 1881, 1811, 1726(Aromáticos). UV  $\lambda_{\text{max}}=251.5\text{nm}$  EM-IE<sup>+</sup>. m/z (Espectro 19) 278[M<sup>+</sup>], 131 [(M<sup>+</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O)]. RMN <sup>1</sup>H 300MHz (ppm) (CDCl<sub>3</sub>) $\delta$  (Espectro 20): 1.914(s, 6H<sub>e</sub>), 4.071(s, 6H<sub>a</sub>), 6.549(s, 2H<sub>c</sub>), 7.256-7.342(s, 10H<sub>d</sub>). RMN <sup>13</sup>C 75 MHz (ppm) (CDCl<sub>3</sub>) $\delta$  (Espectro 21): 13.618(C<sub>e</sub>), 76.038(C<sub>a</sub>), 126.441-129.159 (C<sub>d</sub> y C<sub>c</sub>), 134.9(C<sub>b</sub>).

**COMPUESTO 8. 1,5-DIFENIL-2-(TRANS)-METIL-5-ISOPROPENIL-4-OXA-1-PENTENO** Fórmula molecular:  $C_{20}H_{22}O$ . Peso molecular:  $278.0 \text{ g mol}^{-1}$ . Color y apariencia: Líquido aceitoso translucido. Rendimiento 35%. IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$  (Espectro 22) 1070(R-O-R), 3059, 1949, 1884, 1808, 1728 (Aromáticos). UV  $\lambda_{\text{max}}=248.5\text{nm}$  EM-IE<sup>+</sup>. m/z (Espectro 23) 278 [M<sup>+</sup>], 131 [(M<sup>+</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O)]. RMN <sup>1</sup>H 300MHz (ppm) (CDCl<sub>3</sub>) $\delta$  (Espectro 24): 1.71(s, 3H<sub>e</sub> y 3H<sub>h</sub>), 4.04 (s, 2H<sub>a</sub>), 4.58(s, 2H<sub>i</sub>), 6.05 (s, 1H<sub>c</sub>), 7.26-7.76(s, 10H<sub>d</sub>). RMN <sup>13</sup>C 75 MHz (ppm) (CDCl<sub>3</sub>) $\delta$  (Espectro 25): 15.558 (C<sub>e</sub>), 17.675(C<sub>h</sub>), 84.008(C<sub>a</sub>), 85.382(C<sub>i</sub>), 112.79(C<sub>i</sub>), 126.471-128.93 (C<sub>c</sub> y C<sub>d</sub>), 145.1(C<sub>d</sub>)

**COMPUESTO 9. 1,5-DIFENIL-2,4-TRANS-DIMETIL-1,4-PENTANODIENO.** Fórmula molecular:  $C_{19}H_{20}$ . Peso molecular:  $248 \text{ g mol}^{-1}$ . Color y apariencia: Líquido aceitoso incoloro. Rendimiento 5%. IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$  (Espectro 26 ): 2852.83, 2923.26, 2955.17 (aromáticos), EM-IE<sup>+</sup>. m/z (Espectro 27) 248 [M<sup>+</sup>], 157 [(M<sup>+</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)]. RMN <sup>1</sup>H 300MHz (ppm) (CDCl<sub>3</sub>) $\delta$  (Espectro 28) : 1.865-1872 (s, 6H<sub>3</sub>), 3.017 (s, 2H<sub>a</sub>), 6.389 (s, H<sub>b</sub> y H<sub>c</sub>),

7.197-7.137(s, 5H<sub>a</sub>). RMN <sup>13</sup>C 75 MHz (ppm) (CDCl<sub>3</sub>)<sub>δ</sub> (Espectro 29): 22.178(C<sub>e</sub>), 52.163(C<sub>a</sub>), 126.028128.805(C<sub>b</sub> C<sub>c</sub>), 136.853-138.833 (C<sub>d</sub>).

**COMPUESTO 11. 1-(4-NITROFENIL)-3-FENIL-1-PROPENO.** Fórmula molecular: C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>. Peso molecular: 240 g mol<sup>-1</sup>. Color y apariencia: Líquido aceitoso color rojo amarillento. Rendimiento 40%. IR (KBr) cm<sup>-1</sup> (Espectro 30): 858.8, 1342.46, 1515.07 (Ar-NO<sub>2</sub>), 3105.32, 3079 (Aromáticos), EM-IE<sup>+</sup>. m/z (Espectro 31) 220 [M<sup>+</sup>]. RMN <sup>1</sup>H 300MHz (ppm) (CDCl<sub>3</sub>)<sub>δ</sub> (Espectro 32): 3.584-3.611(s, 2H<sub>b</sub>), 6.434-6.653 (s, H<sub>c</sub> y H<sub>d</sub>), 7.198-7.366(s, 5H<sub>a</sub>), 7.373-7.491 (s, 2H<sub>e</sub>), 8.110-8.179(s, 2H<sub>f</sub>). RMN <sup>13</sup>C 75 MHz (ppm) (CDCl<sub>3</sub>)<sub>δ</sub> (Espectro 33) : 39.428(C<sub>b</sub>), 123.582(C<sub>c</sub>), 123.929(C<sub>d</sub>), 126.517-146.541 (C<sub>a</sub>, C<sub>e</sub> y C<sub>f</sub>).

**COMPUESTO 12. BIS-P-NITROCINAMIL ÉTER.** Fórmula molecular: C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>3</sub>. Peso molecular: 339.0 g mol<sup>-1</sup>. Punto de fusión: 111-113°C. Color y apariencia: Sólido amorfo color café claro. Rendimiento 36%. IR(KBr) cm<sup>-1</sup>(Espectro 34) 1313(R-O-R), 1513(NO<sub>2</sub>), 1739, 1788(Aromáticos). UV λ<sub>max</sub>= 312nm EM-IE<sup>+</sup>. m/z (Espectro 35) 339 [M<sup>+</sup>], 116 [(M<sup>+</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O)]. RMN <sup>1</sup>H 300MHz (ppm) (CDCl<sub>3</sub>)<sub>δ</sub> (Espectro 36): 4.13-4.136 (s, 4H<sub>a</sub>), 6.4653-6.5542(s, 2H<sub>b</sub>), 6.7213, 6.774(s, 2H<sub>c</sub>), 7.5316-8.2043(s, H<sub>d</sub>). RMN <sup>13</sup>C 75 MHz (ppm) (CDCl<sub>3</sub>)<sub>δ</sub> (Espectro 37):70.57 (C<sub>a</sub>), 123.3325-130.7759(C<sub>b</sub>, C<sub>c</sub> y C<sub>d</sub>), 147.0522 y 143.0442(C<sub>d</sub>)

**COMPUESTO 13. 1,5-(P-NITROFENIL)-5-VINIL-4-OXA-1-PENTENO.** Fórmula molecular: C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>3</sub>. Peso molecular: 339.0 g mol<sup>-1</sup>. Punto de fusión: 81-83°C. Color y apariencia: Sólido amorfo color amarillo claro. Rendimiento 16.5%. IR(KBr) cm<sup>-1</sup> (Espectro 38) 1343(R-O-R), 1513(NO<sub>2</sub>) 2958, 2927, 2856(Aromáticos). UV λ<sub>max</sub>= 290nm EM-IE<sup>+</sup>. m/z (Espectro 39) 339 M<sup>+</sup>, 116 [(M<sup>+</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O)]. RMN <sup>1</sup>H 300MHz (ppm) (CDCl<sub>3</sub>)<sub>δ</sub> (Espectro 40): 4.04(s, 2H<sub>a</sub>), 4.81(s, H<sub>e</sub>), 4.96(s, 2H<sub>g</sub>), 6.3(s, H<sub>f</sub>), 6.54(s, H<sub>b</sub>), 6.76(s, H<sub>c</sub>), 7.56 y 8.14(s, 4H<sub>d</sub>). RMN <sup>13</sup>C 75 MHz (ppm) (CDCl<sub>3</sub>)<sub>δ</sub> (Espectro 41): 69.13(C<sub>a</sub>), 81.88(C<sub>e</sub>), 118.02(C<sub>g</sub>), 118.202-137.379(C<sub>c</sub>, C<sub>b</sub>, C<sub>f</sub> y C<sub>d</sub>), 143.8 y 147.6(C<sub>d</sub>).

**COMPUESTO 14. 1-(4-NITROFENIL)-3-(2,4-DIMETILFENIL)-1-PROPENO.** Fórmula molecular: C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>. Peso molecular: 268 g mol<sup>-1</sup>. Color y apariencia: Líquido aceitoso color rojo amarillento. Rendimiento 90%. IR (KBr) cm<sup>-1</sup> (Espectro 42): 858.7, 1341.6,

1515.44 (Ar-NO<sub>2</sub>), 2965, 2856.2, 1448.2 (Aromáticos) EM-IE<sup>+</sup>. m/z (Espectro 43) 267 [M<sup>+</sup>], 252 [(M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>)]. RMN <sup>1</sup>H 300MHz (ppm) (CDCl<sub>3</sub>)δ (Espectro 44): 2.224-2.334 (s, 6H<sub>a</sub>), 3.524-3.622(s, 2H<sub>b</sub>), 6.219-6.598 (s, H<sub>c</sub> y H<sub>d</sub>), 6.950-7.283(s, 3H<sub>g</sub>), 7.405-7.43 (s, 2H<sub>e</sub>), 8.133-8.103(s, 2H<sub>f</sub>). RMN <sup>13</sup>C 75 MHz (ppm) (CDCl<sub>3</sub>)δ (Espectro 45) : 19.735(C<sub>a</sub>), 36.588(C<sub>b</sub>), 123.866-126.442(C<sub>c</sub> y C<sub>d</sub>), 126.833-146.431(C<sub>g</sub>, C<sub>e</sub> y C<sub>f</sub>)

**COMPUESTO 16. 1,7-(2-DITIENIL)-4-OXA-1,6-HEPTANODIENO.** Fórmula molecular: C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>OS<sub>2</sub>. Peso molecular: 162 g mol<sup>-1</sup>. Color y apariencia: Líquido aceitoso color amarillo. Rendimiento 30%. IR (KBr) cm<sup>-1</sup> (Espectro 46): 955(R-O-R), 696(S), 2996 (Aromáticos). UV λ<sub>max</sub>=284.5nm EM-IE<sup>+</sup>. m/z (Espectro 47) [M<sup>+</sup>], 149 [(M<sup>+</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>S)]. RMN <sup>1</sup>H 300MHz (ppm) (CDCl<sub>3</sub>)δ (Espectro 48): 4.138-4.175 (s, 4H<sub>a</sub>), 6.081-6.220(s, 2H<sub>b</sub>), 6.726-6.804(s, 2H<sub>c</sub>), 6.936-7.262(s, 6H<sub>d</sub>). RMN <sup>13</sup>C 75 MHz (ppm) (CDCl<sub>3</sub>)δ (Espectro 49) : 29.708(C<sub>a</sub>), 70.357(C<sub>b</sub>), 124.402-127.306 (C<sub>c</sub> y C<sub>d</sub>).

## CAPITULO III

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

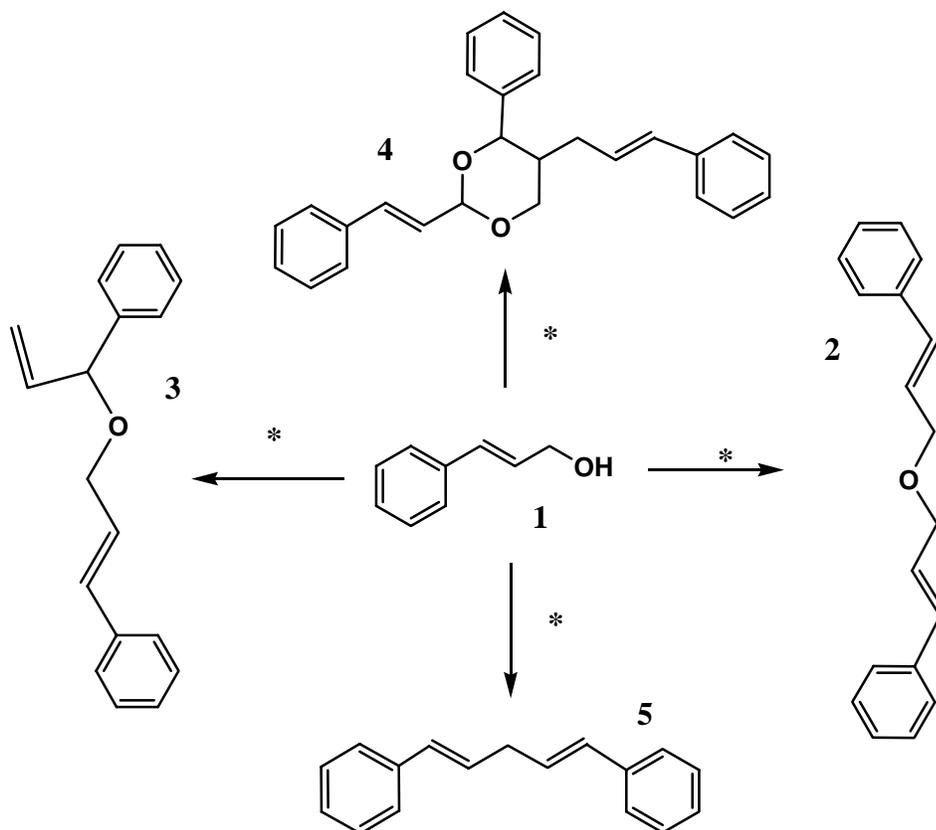
#### 3.1. Productos obtenidos.

Los experimentos realizados con los alcoholes alílicos, generaron de uno a tres productos (éteres simétricos, éteres asimétricos, dímeros y dioxanos), con diferentes rendimientos dependiendo del sustrato, para la descripción de resultados y análisis de los mismos se clasificaron en función de los alcoholes alílicos utilizados como materia prima.

En una primera etapa se hacen reaccionar los compuestos solubles en disulfuro de carbono ( $CS_2$ ). Las condiciones de reacción se ven favorecidas en un disolvente aprótico con bajo punto de ebullición ( $47\text{ }^\circ C$ ), debido a que los intermediarios presentan mayor estabilidad evitando la formación de subproductos. Se considera que el aumento de la temperatura provoca la activación de otros intermediarios, generando menor selectividad.

#### 3.1.1 Productos del alcohol cinámico (2,3,4 y 5)

Después de realizada la reacción del alcohol cinámico (**1**) con tonsil y posterior purificación se obtuvieron los productos **2**, **3**, **4** y **5**, con rendimientos de 50, 25, 10 y 10 % respectivamente (**Esquema 5**).



\*Arcilla / disulfuro de carbono

### Esquema 5. Reacción del alcohol cinamílico en presencia de la arcilla y disulfuro de carbono

El compuesto **2** (Bis-Cinamil Éter) fue caracterizado por espectrofotometría de absorción infrarroja (**Espectro 1**), observándose las bandas características para los estiramientos simétricos de los éteres alquil alílicos en  $1071\text{ cm}^{-1}$ . El espectro de masas (**Espectro 2**) muestra al ión molecular en  $250\text{ m/z}$  y la fragmentación debida a la pérdida del grupo cinamoxilo en  $117\text{ m/z}$  ( $M^+ - C_9H_9O$ ), característico de este tipo de compuestos. En el espectro de RMN de  $^1H$  (**Espectro 3**), observamos una señal múltiple en  $4.21\text{ ppm}$  que integra para los 4 protones de los metilenos. Las señales múltiples observadas en  $6.62$  y  $6.36\text{ ppm}$ , son asignadas a los 4 protones vinílicos, mientras que la señal múltiple que

aparece en 7.30 ppm, corresponde a 10 protones aromáticos. Adicionalmente, el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (**Espectro 4**), presenta señales para carbonos aromáticos entre 136.648 y 128.521 ppm. Mientras que los carbonos vinílicos dan la señal en 126.454 y 125.949 ppm, mientras que la señal de los carbonos metilénicos se localizan en 70.720 ppm.

El análisis para la determinación de la estructura del compuesto **3** (Cinamil-1-Fenil-2-Propenil Éter), se realizó a través del espectro de infrarrojo (**Espectro 5**), en donde se observan las bandas características para los estiramientos asimétricos de los éteres alílicos en 1197 y 1066  $\text{cm}^{-1}$ . En el espectro de masas (**Espectro 6**) se muestra el ión molecular en 250 m/z y la fragmentación debida a la pérdida del grupo cinamoxilo en 117 m/z ( $\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_9\text{O}$ ), característico de este tipo de compuestos. En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (**Espectro 7**), observamos una señal doble en 4.16 ppm que integra para los protones del metileno. La señal doble en 4.86 ppm, integra para un protón correspondiente al metino con centro estereogénico. La señal triple en 5.2 ppm pertenece a los 2 protones del vinilo terminal. Las señales en 6.0, 6.3 y 6.6 ppm corresponden a los 3 protones restantes. La señal múltiple en 7.3 integra para 10 protones correspondientes a los anillos aromáticos. En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (**Espectro 8**) observamos al carbono que forma la doble ligadura terminal en 132.22 ppm. Los carbonos aromáticos y vinílicos aparecen entre 128.489 y 126.54 ppm. La señal del metileno terminal se localiza en 116.38 ppm. El carbono estereogénico aparece en 82.079, mientras que el carbono metilénico se observa en 68.858 ppm.

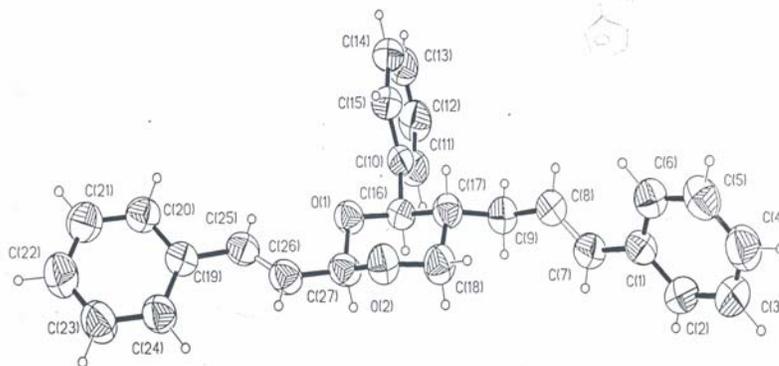
La determinación del compuesto **4** (4-Fenil-5-(3-Fenil-Alil)-2-Estiril-[1,3]Dioxano) se realizó a partir del espectro de infrarrojo (**Espectro 9**), donde observamos la banda característica para los estiramientos de los éteres cíclicos en  $1363\text{ cm}^{-1}$ . En el espectro de masas (**Espectro 10**) se muestra el ión molecular en  $382\text{ m/z}$  y el pico base debido a la pérdida del fragmento  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2$  característico de este tipo de compuestos. En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (**Espectro 11**), observamos una señal múltiple en  $1.771\text{-}2.343$  correspondiente a 2 protones de a y 1 de b, entre  $3.644$  y  $3.756\text{ ppm}$  se observa el protón correspondiente a C, por otro lado en  $4.297\text{-}4.564\text{ ppm}$  se observa una señal múltiple que integra para el protón d, mientras que en  $5.303\text{-}3.332\text{ ppm}$  se observa el protón e, las señales correspondientes a los protones vinílicos aparecen en  $5.844\text{-}5.617$ ,  $6.208\text{-}6.313$ ,  $6.766\text{-}6.846\text{ ppm}$  (f, g, i y h), la señal múltiple que aparece en  $7.186\text{-}7.560\text{ ppm}$ , corresponde a los 10 protones aromáticos. En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (**Espectro 12**) observamos al carbono del metileno a en  $31.460\text{ ppm}$ , en  $40.422$  se observa la señal del metino b y en  $71.509\text{ ppm}$  la correspondiente al metileno c, mientras que en  $85.02\text{ ppm}$  se observa el metino e, la señal correspondiente al metino d se observa en  $101.7\text{ ppm}$ , por otro lado las señales correspondientes a los metinos lineales y aromáticos, se observan en  $125.412\text{-}139.141\text{ ppm}$  (señales de f, i, h y j).

En el espectro de infrarrojo que corresponde al compuesto **5** (1,5-Difenil-1,4-Pentadieno) (**Espectro 14**), observamos las bandas características para los sistemas aromáticos monosustituídos  $3058$ ,  $3080\text{ cm}^{-1}$ . El espectro de masas (**Espectro 15**) muestra al ión molecular en  $220\text{ m/z}$  y la fragmentación debida a la pérdida del grupo bencilo en  $129\text{ m/z}$  ( $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7$ ), característico de este tipo de compuestos. En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$

(**Espectro 16**), observamos una señal doble en 3.091 ppm que integra para los 2 protones del metileno. Las señales múltiples observadas en 6.217 ppm, y se asignan a los 4 protones vinílicos, mientras que la señal múltiple que aparece en 7.172 ppm, corresponde a 10 protones aromáticos. En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ (**Espectro 17**), observamos los carbonos aromáticos entre 137.484 y 128.158 ppm. Los carbonos vinílicos dan la señal en 127.053 y 126.028 ppm, mientras que la señal del carbono metilénico se localizan en 36.194 ppm.

En el esquema 5 el producto de interés principal es el compuesto 4. Este compuesto se forma a partir de la condensación de tres moléculas del sustrato. La formación de los éteres se da vía sustitución nucleofílica (compuestos 2, 3) y en el compuesto 3, se observa la migración del doble enlace. En lo que se refiere al compuesto 5 se forma un enlace C-C, con la consecuente pérdida de un grupo formilo.

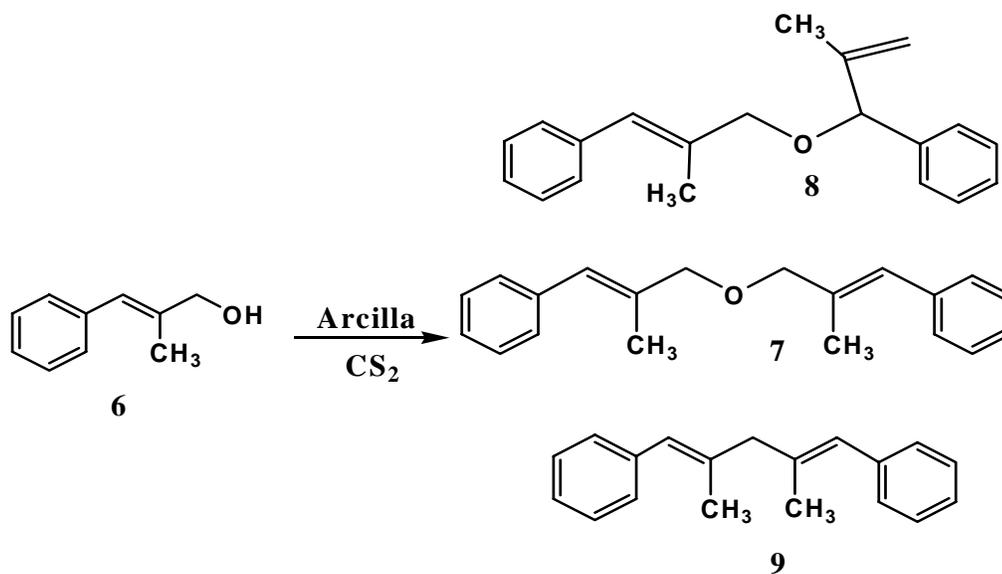
Para el caso del compuesto 4, como mecanismo se propone la oxidación del alcohol a aldehído, la formación de un enlace C-C y dos enlaces O-C que reaccionan in situ para formar un acetal 1-3, lo cual resulta novedoso e interesante, ya que es la primera vez que la bentonita cataliza la formación de este tipo de productos. En el esquema 6 se muestra la estructura de rayos X, que muestra en tres dimensiones la estereoquímica y conformación del producto aislado.



**Esquema 6. Estructura de rayos X (4-fenil-5-(3-fenil-aliil)-2-estiril-[1,3]dioxano)**

### 3.1.3 Productos del (7, 8 y 9)

Después de realizada la reacción del *trans*-2-metil-3-fenil-2-propen-1-ol (**6**) con tonsil, y de la purificación, se obtuvieron los productos **7**, **8** y **9**, de consistencia aceitosa e incolora con rendimientos de 54.5, 35 y 5 % respectivamente (**Esquema 7**).



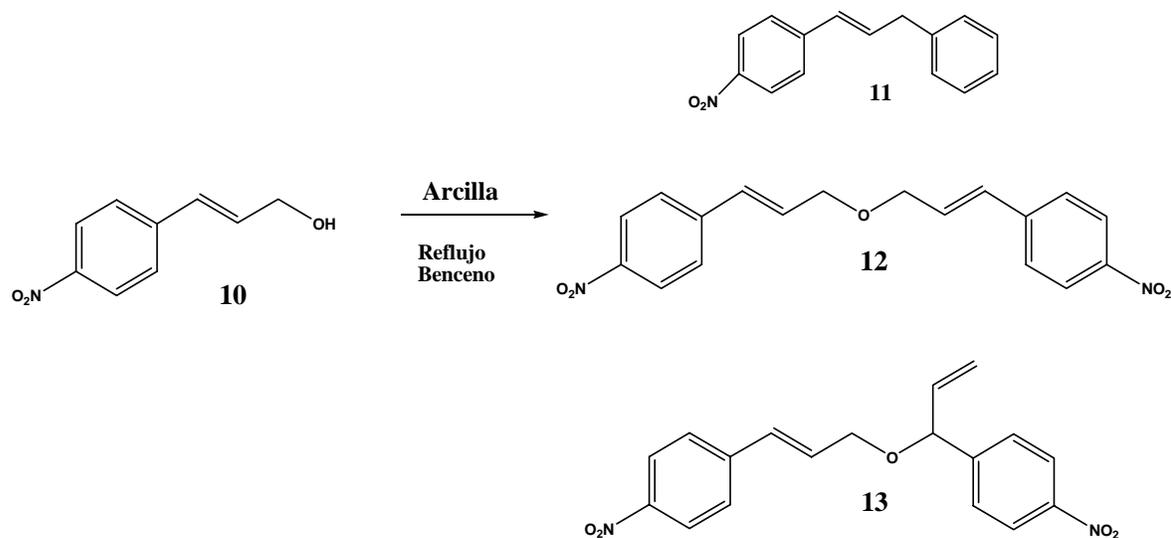
### **Esquema 7. Reacción del trans-2-metil-3-fenil-2-propen-1-ol en presencia de la arcilla y disulfuro de carbono**

En el esquema 7 podemos observar que se favorece la formación de los compuestos 7 y 8 vía sustitución nucleofílica  $SN_2$ , que es promovida por la arcilla, además se observa la formación del compuesto 9, en donde se forma nuevamente un enlace carbono-carbono y se da la pérdida de una molécula de formaldehído.

#### **3.1.2 Productos del alcohol p-nitrocinnámico (11, 12, 13 y 14)**

A continuación, se lleva a cabo la reacción con el alcohol 4-nitrocinnámico, utilizando benceno y xileno como disolventes, debido a la poca o nula solubilidad que presentaba el alcohol en disulfuro de carbono.

Después de realizada la reacción del Alcohol 4 p-nitrocinnámico (**10**) con tonsil, y de la purificación, se obtuvieron los productos **11, 12 y 13**, en la reacción con el benceno con rendimientos de 40, 36 y 16.5 respectivamente (**Esquema 8**), mientras que en la reacción con xileno se obtuvo la mezcla de isómeros en para y meta (**Esquema 9**).



**Esquema 8. Reacción del alcohol p-nitrocinnamílico en presencia de la bentonita y benceno**

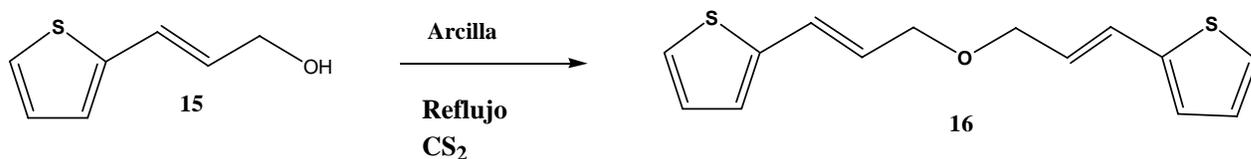
En el espectro de infrarrojo que corresponde al compuesto 10 (**Espectro 30**), observamos las bandas características para el sistema aromático en  $3105.32$  y  $3079.65\text{ cm}^{-1}$ , por otro lado se observan las bandas pertenecientes a los estiramientos simétricos y asimétrico del grupo electroattractor en  $1515.07$ ,  $1342.4$ , y  $858\text{ cm}^{-1}$ . El espectro de masas (**Espectro 31**) muestra al ión molecular en  $220\text{ m/z}$ . En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (**Espectro 32**), observamos una señal doble en  $3.611\text{ ppm}$  que integra para los 2 protones del metileno. Las señales múltiples observadas en  $6.434$  se asignan a los 2 protones vinílicos, mientras que las señales múltiples en  $7.198$  y  $8.11\text{ ppm}$ , corresponden a 9 protones aromáticos. En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (**Espectro 33**), observamos los carbonos aromáticos entre  $146.51$  y  $126.517\text{ ppm}$ . Los carbonos vinílicos dan la señal en  $123.929$  y  $123.582\text{ ppm}$ , mientras que la señal del carbono metilénico se localiza en  $39.428\text{ ppm}$ .

En esta reacción se generó nuevamente la formación de los éteres regioisoméricos (12 y 13), además de que se indujo la formación de el compuesto 11 (1-(4-Nitrofenil)-3-Fenil-1-Propeno), que reacciona con el disolvente vía sustitución electrofílica aromática, con la posterior deshidratación (**Esquema 8**), por lo que se consideró aumentar la temperatura de reflujo (xileno), provocando que la reacción fuera selectiva hacia la formación del producto 14 (1-(4-Nitrofenil)-3-(2,4-Dimetilfenil)-1-Propeno), lo cual resultó cierto (**Esquema 9**), teniendo como desventaja, la formación de la mezcla de isómeros del xileno, prevaleciendo como compuesto mayoritario el m-xileno. En este tipo de mezclas se necesitan métodos de separación diferentes a los convencionales .



**Esquema 9. Reacción del alcohol 4-nitrocinnamílico en presencia de la bentonita**

### 3.1.4 Productos del 3-(2-tienil)-2-propen-1-ol (16)



**Esquema 10. Reacción del 3-(2-tienil)-2-propen-1-ol**

,En el esquema 10 se muestra una reacción poco estable, por lo que solamente se logró aislar el compuesto 16 (1,7-(2-ditienil)-4-oxa-1,6-heptadieno), que presenta una

consistencia aceitosa con un rendimiento del 30%, la formación del producto se da vía sustitución nucleofílica de segundo orden.

### **Síntesis de Productos Naturales**

Al conocer que se encuentran descritos<sup>52</sup> derivados del alcohol cinamílico aislados de fuentes naturales, entre ellos el 1,5-difenil-1,4-pentanodieno, bis-cinamil éter y el R-(+)-cinamil-1-fenil-2-propenil-éter componentes de la alga marina *Caulerpa racemosa*, consideramos oportuno iniciar el estudio de la síntesis de estos derivados, considerando que estos catalizadores tienen la propiedad de formar éteres, por lo tanto, se decidió iniciar la investigación, encontrando que los productos se formaron en una sola etapa por medio de la reacción de catálisis con tonsil y alcohol cinamílico. Como era predecible el producto II (Cinamil-1-fenil-2-propenil-éter) es racémico sin embargo podemos decir que esta es la primera vez que se sintetiza un producto natural utilizando tonsil.

La tabla 2 muestra algunos resultados publicados para la síntesis de éteres alílicos, en los que también fue utilizado el alcohol Cinamílico como sustrato, los autores de los trabajos no mencionan que los productos aislados son derivados de fuentes naturales.

En nuestro trabajo la diferencia fundamental, es el empleo de una arcilla comercial como catalizador en reacciones similares, que presenta algunas ventajas notables: primero, se usa un catalizador mucho más económico (arcilla comercial). Segundo, la eliminación del catalizador por filtración se realiza en una sola etapa, lo que en otros casos, cuando se emplean complejos organometálicos, resulta laborioso y mucho menos económico.

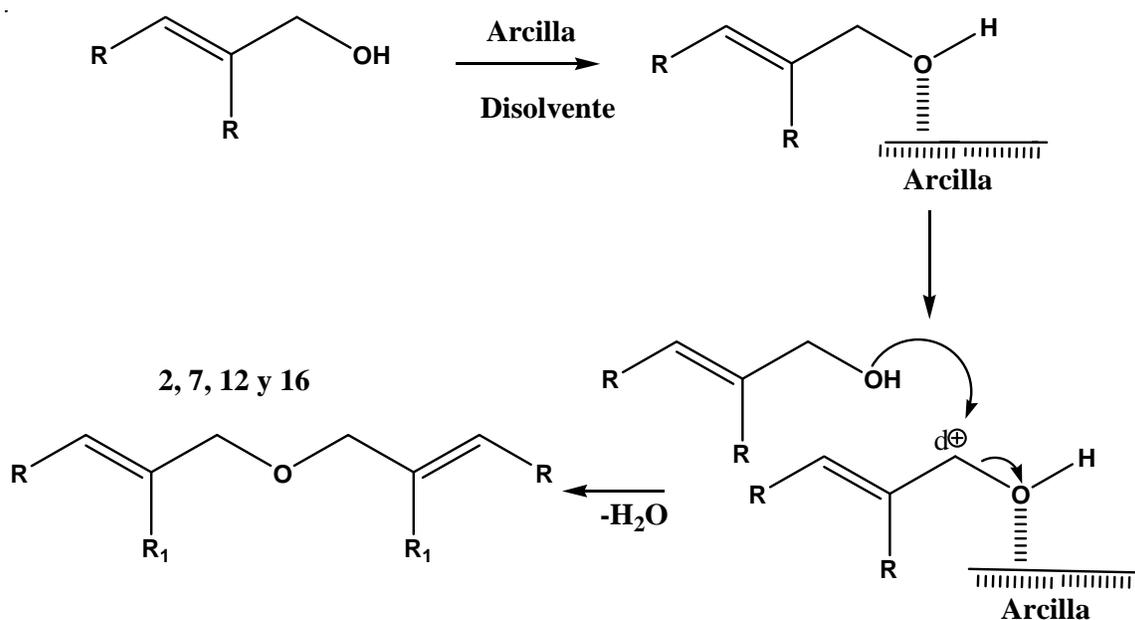
Tercero, la arcilla es un mineral estable que no requiere mayor precaución, mientras que algunos complejos metálicos podrían ser sensibles al aire y/o manipulación. Cuarto, los disolventes empleados pueden ser recuperados y reutilizados, lo que en otros casos no se menciona.

Adicionalmente, la importancia de obtener productos de origen natural como el bis-cinamil eter y el Cinamil-1-fenil-2-propenil-éter 1,5-difenil-1,4-pentanodieno (compuestos 2, 3 Y 5), presentes en un alga marina (*Caulerpa racemosa*), genera interés por la síntesis de este tipo de compuestos. En un principio consideramos que la formación de los compuestos mencionados anteriormente, pudo haber sido resultado de la producción de alcohol cinamílico por parte de la planta, y en el momento de la extracción ( $\text{CHCl}_3$ ) o la purificación (sílice), al estar en contacto con el medio ácido provocaría la generación de los productos, sin embargo esta idea resulto ser negativa, debido a que se realizaron pruebas a reflujo del alcohol cinamílico en cloroformo, cloroformo con sílice, así como con acetato de etilo que resultaron negativas, al no formar los derivados, por lo tanto, el alga biosintetiza las sustancias.

Analizando los resultados, cabe destacar en primer lugar la reducción de costos y los tiempos relativamente cortos de reacción (8-10 horas), que comparados con los métodos descritos, son considerablemente menores. Otra ventaja que tienen los métodos catalíticos, es la eliminación del catalizador por filtración, que puede ser reutilizado. Sin embargo el método que describimos emplea un catalizador más económico lográndose mejores porcentajes de conversión para la producción de éteres simétricos (compuestos 2, 7, 12 y 16). Adicionalmente es notoria la simplicidad del trabajo experimental realizado,

lo que todavía hace mas atractiva a esta nueva ruta sintética para la obtención de éteres alílicos regioisoméricos.

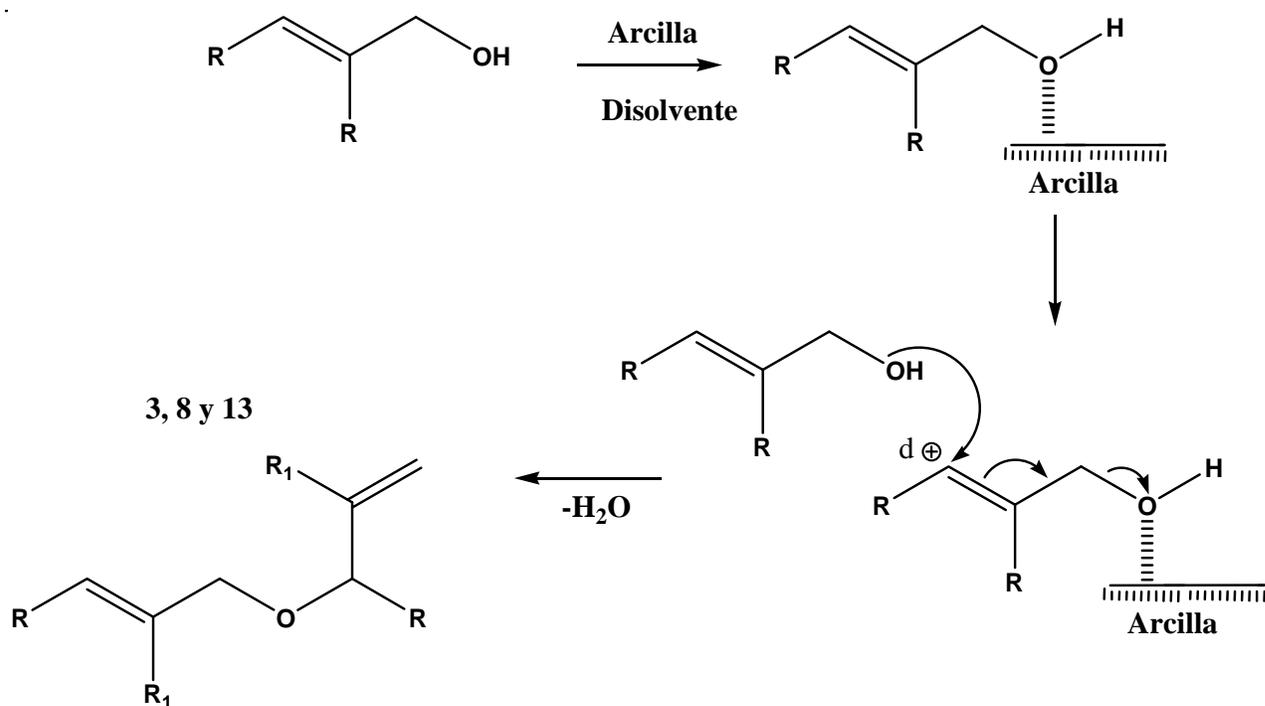
El mecanismo de reacción involucrado en la formación de los éteres simétricos, se da a través de una sustitución nucleofílica de segundo orden ( $S_N2$ ), ya que el oxígeno del alcohol se une a la arcilla por medio de interacciones débiles (fuerzas de Van der Waals y puentes de hidrogeno), dando lugar a la formación de una carga parcial positiva en el carbono alfa al alcohol, que es atacado por otra molécula de alcohol provocando así, la deshidratación y favoreciendo la formación de los compuestos 2, 7, 12 y 16 (**Esquema 11**).



**Esquema 11. Mecanismo propuesto para la formación de éteres simétricos catalizados con tonsil.**

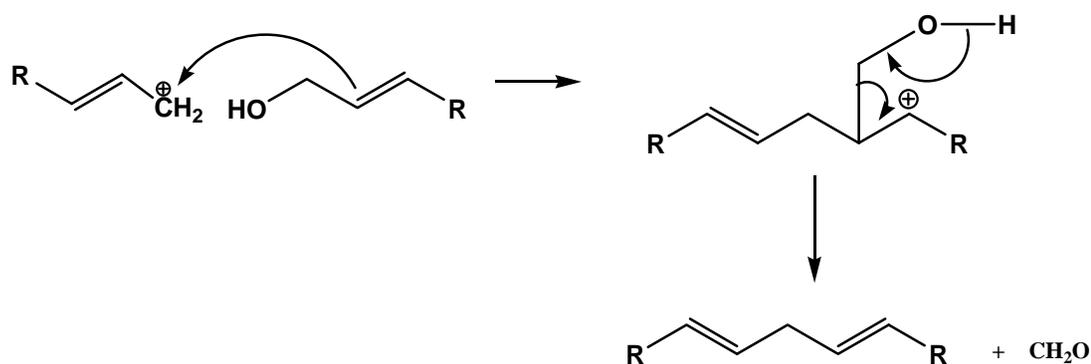
Para el caso de los éteres, donde hay migración de la doble ligadura hacia el carbono terminal, el primer paso se forma una carga parcial positiva del carbono de una molécula

de el alcohol alílico, al igual que en el caso anterior, sin embargo, el ataque realizado por otra molécula del alcohol a una doble ligadura, que migra hacia el carbono terminal, y una vez que se ha deshidratado se forman los compuestos 3, 8 y 13 (esquema 12), que se caracterizan por presentar un centro estereogénico para el cual se tendría que hacer uso de un método quiral para lograr la separación de los enantiómeros, la mezcla que se obtiene como se mencionó previamente es racémica, determinándose esto debido a que los compuestos no desviaron la luz polarizada.

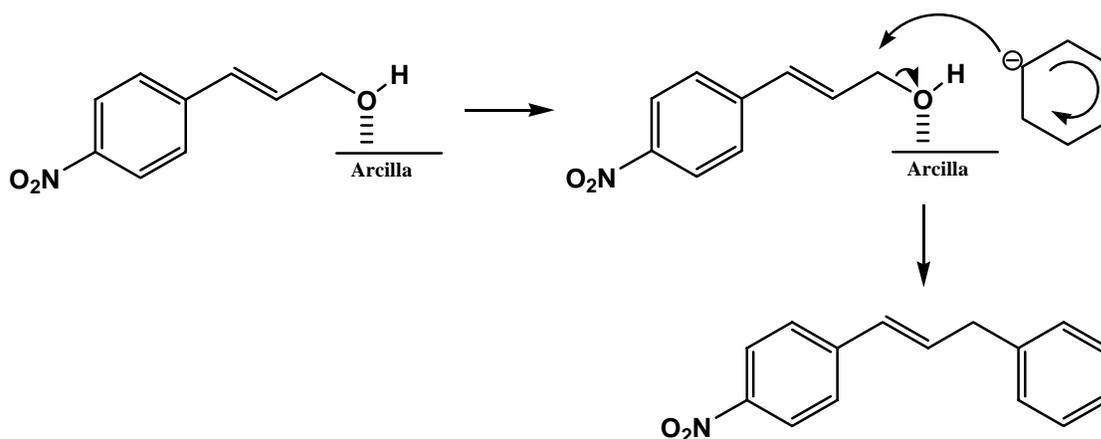


**Esquema 12. Mecanismo propuesto para la formación de éteres asimétricos mediado por la bentonita.**

En este punto cabe resaltar que la formación de los hidrocarburos VII y VIII, se produce por pérdida de un carbono y el mecanismo es descrito en publicaciones mencionadas anteriormente<sup>46</sup>, donde se da la formación de un carbocatión provocando con ello la pérdida de un molécula de formaldehído (esquema 13).



**Esquema 13. Formación de enlaces carbono-carbono con pérdida de formilo.**



**Esquema 14. Reacción de sustitución electrofílica aromática mediada por la arcilla.**

El esquema 14 muestra el mecanismo propuesto para la reacción de sustitución electrofílica aromática correspondiente a la formación de los productos 12 y 14.

## CAPITULO IV

### CONCLUSIONES

- En el presente trabajo reportamos por primera ocasión, el uso del Tonsil, como catalizador en la síntesis de éteres cinámicos a partir de alcoholes alílicos.
- Se presenta una forma alternativa para la síntesis de éteres alílicos sustituidos, mediante un trabajo experimental sencillo con buenos tiempos de reacción así como aceptables porcentajes de conversión, con el empleo de una arcilla ácida mexicana como catalizador, además de su bajo costo comercial.

Producto	Nuestro método	Onodera <sup>35</sup>	Gómez-Bengoa <sup>36</sup>	Ali-Zolfigol <sup>37</sup>
Bis-cinamil éter	50%	98%	69%	85%
Cinamil-1-fenil-2-propenil-éter	25%	----	2%	----

- Se logró preparar compuestos descritos en la literatura con rendimientos aceptables comparado con los métodos descritos en la tabla, sin embargo todos ellos utilizan catalizadores poco comerciales resultando con ello un incremento en los costos, además, nuestro método emplea por primera vez la bentonita para producir éteres alílicos.
- Se da a conocer un campo importante en la catálisis en fase heterogénea y se pone de manifiesto la importancia que presenta el uso de sistemas inorgánicos en síntesis orgánica, como una forma alternativa efectiva de reacción.

- Se sintetizaron en un sólo paso, tres productos de origen natural, *1,5-difenil-1,4-pentadieno*, *di-cinamil éter* y el *cinamil-1-fenil-2-propenil-eter*, provenientes de la alga marina *Caulerpa racemosa*.
- Se logró la obtención de 8 compuestos no descritos en la literatura tales como el *1,8-difenil-2,6-(trans)-dimetil-4-oxa-1,6-heptadieno*, *1,5-difenil-2-(trans)-metil-5-isopropenil-4-oxa-1-penteno*, *Bis-p-nitrocinaamil éter*, *1,5-(p-nitrofenil)-5-vinil-4-oxa-1-penteno*, *1,7-(2-ditienil)-4-oxa-1,6-heptanodieno*, *4-fenil-5-(3-fenil-alil)-2-estiril-[1,3]dioxano*, *1-(4-nitrofenil)-3-(2,4-dimetilfenil)-1-propeno*, *1,5-difenil-2,4-trans-dimetil-1,4-pentanodieno*.
- Se propone que la formación de los éteres se da vía sustitución nucleofílica de segundo orden (S<sub>N</sub>2).
- Se generan compuestos con un centro estereogénico.
- La formación de éteres regioisoméricos se produce en todas las reacciones catalizadas por la arcilla.
- Se logran formar enlaces carbono-carbono.
- Se producen reacciones de sustitución electrofílica aromática.

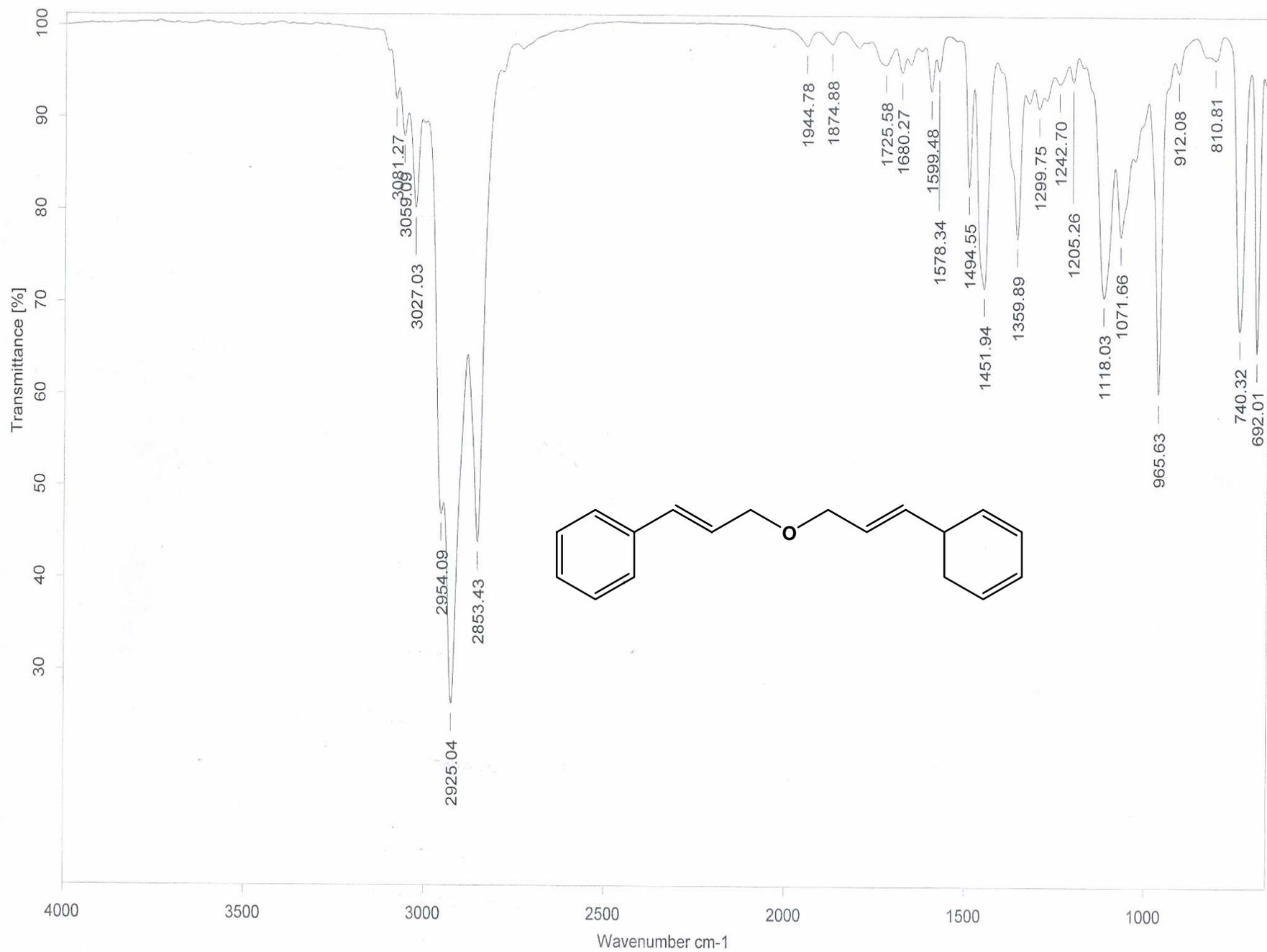
## CAPITULO V

## REFERENCIAS

1. P. Lazlo, *Preparative Chemistry Using Supported Reagents*, Academic, San Diego Cal., 1987; P. Lazlo, *J. Phys. Org. Chem.* **11**, 36(1998).
2. K. Smith, *Solid Supports and Catalysis in Organic Synthesis*, Prentice Hall, San Francisco, 1992.
3. A. Mc Killop, D. W. Young, *Synthesis*, 401, (1979).
4. R. Miranda, G. Arroyo, G. Punieres, F. Delgado, A. Cabrera, C Álvarez and M. Salmón *Trends in Heterocyclic Chemistry*, **9**, 195(2003).
5. Miranda, R., Cervantes, H., and Joseph Nathan, P., *Synth Commun.*, **31**, 1587 (2001)
6. Ángeles, E., Ramírez, A., Martínez, L., Moreno, E., *J. Chem. Ed.*, **71**, 533 (1994)
7. J. Bruneton, *Pharmacognosy, Phytochemistry, Medicinal Plants*, Hampshire, United Kingdom, 1999.
8. Procter G, *Asymmetric Synthesis*, Oxford Univ. Press, NY, USA (1996).
9. Zajacek, J. G. *J Org Chem.*, **35**, 1839(1970).
10. R. Cruz, I. Shiba-Matzumoto, A. Fuentes, M. Martínez, A. Cabrera, J. Cárdenas, M. Salmón *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **126**, 161(1997).
11. R. Miranda, G. Arroyo, G. Punieres, F. Delgado, A. Cabrera, C Álvarez and M. Salmón *Trends in Heterocyclic Chemistry*, **9**, 195(2003).
12. A.S.R. Ananeyulu, C.V.S. Prakash, K.V.S. Raju and U.V. Mallavadhani, *Journal of Natural Products*, **55**(4), 496-499, (1992)
13. Irwin, K. C. *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 4573(1968).
14. J. M. Domínguez, O. Guzmán, A. Montoya, P. Del Angel, I. Schifter, M.R.S. *Proc. Fall Meet. U.S.A.*, Boston MA, 1990.
15. A. Montoya, J.M. Domínguez, A. Gómez, I. Schifter, M.R.S. *Proc. Fall Meet. U.S.A.*, Boston MA, 1990.
16. E. Houdry. W.F. Burt, A.E. Pew, W. Peters, *Nat. Pet. News*, **48**, R570 (1938).

17. M. Vargas, H. Beltrán, E. Vázquez, C. Linares, M. Salmón, *Microporous & Mesoporous Materials* (2006).
18. P. Lazlo, *J. Phys. Org. Chem.* **11**, 36(1998).
19. R. Miranda, G. Arroyo, G. Punieres, F. Delgado, A. Cabrera, C. Álvarez and M. Salmón *Trends in Heterocyclic Chemistry*, **9**, 195(2003).
20. M. Salmón, G. Penieres, R. Miranda and C. Álvarez, *J. Heterocyclic Chem.*, **18**, 1475 (1981).
21. A. Cabrera, N. Rosas, C. Márquez, M. Salmón, E. Ángeles, R. Miranda y R. Lozano, *Gazzetta Chimica Italiana*, **121**, 127(1991).
22. R. Miranda, G. Arroyo, G. Punieres, F. Delgado, A. Cabrera, C. Álvarez and M. Salmón *Trends in Heterocyclic Chemistry*, **9**, 195(2003).
23. M. Salmón, N. Zavala, A. Cabrera, J. Cárdenas, R. Gaviño, R. Miranda, M. Martínez, *Journal of molecular catalysis A: Chemical*, **104**, L127-L129 (1995)
24. P. C. Wright, *J. Geol. Soc. Aust.*, **15**, 347, (1968).
25. R. Cruz, I. Shiba-Matzumoto, A. Fuentes, M. Martínez, A. Cabrera, J. Cárdenas, M. Salmón *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **126**, 161(1997).
26. M. Vargas, G. Arroyo, R. Miranda, J. Aceves, B. Velasco and F. Delgado, *Heterocyclic Commun.*, **4**, 21(1998).
27. C. Álvarez, F. Delgado, O. García, S. Medina and C. Márquez, *Synth. Común.* **21**, 619(1991).
28. C. Álvarez, F. Delgado, O. García, G. Penieres and C. Márquez, *Synth. Común.* **21**, 2137(1991).
29. O. García, C. Cano and Álvarez, *Tet. Lett.*, **34**, 623(1993).
30. Thomas N. Sorrell, *Organic Chemistry*, University Science Books, California, 1999.
31. Wade L. G., *Organic Chemistry*, 4<sup>th</sup> ed. Prentice Hall, New Jersey, 1999.
32. Mc Murry, J., *Organic Chemistry*, 4<sup>th</sup> ed. Pacific Grove, 1996.
33. Galiano, Rankin and Mantell, *J. Org. Chem.*, **29**, 3424 (1964)
34. F. Algarra, A. Corma, H. García and J. Primo, *Applied Catálisis A: General*, **122**, 125(1995).
35. G. Onodera, H. Imajima, M. Yamanashi, Y. Nishibayashi and S. Uemura, *Organometallics*, **23**, 5841(2004)

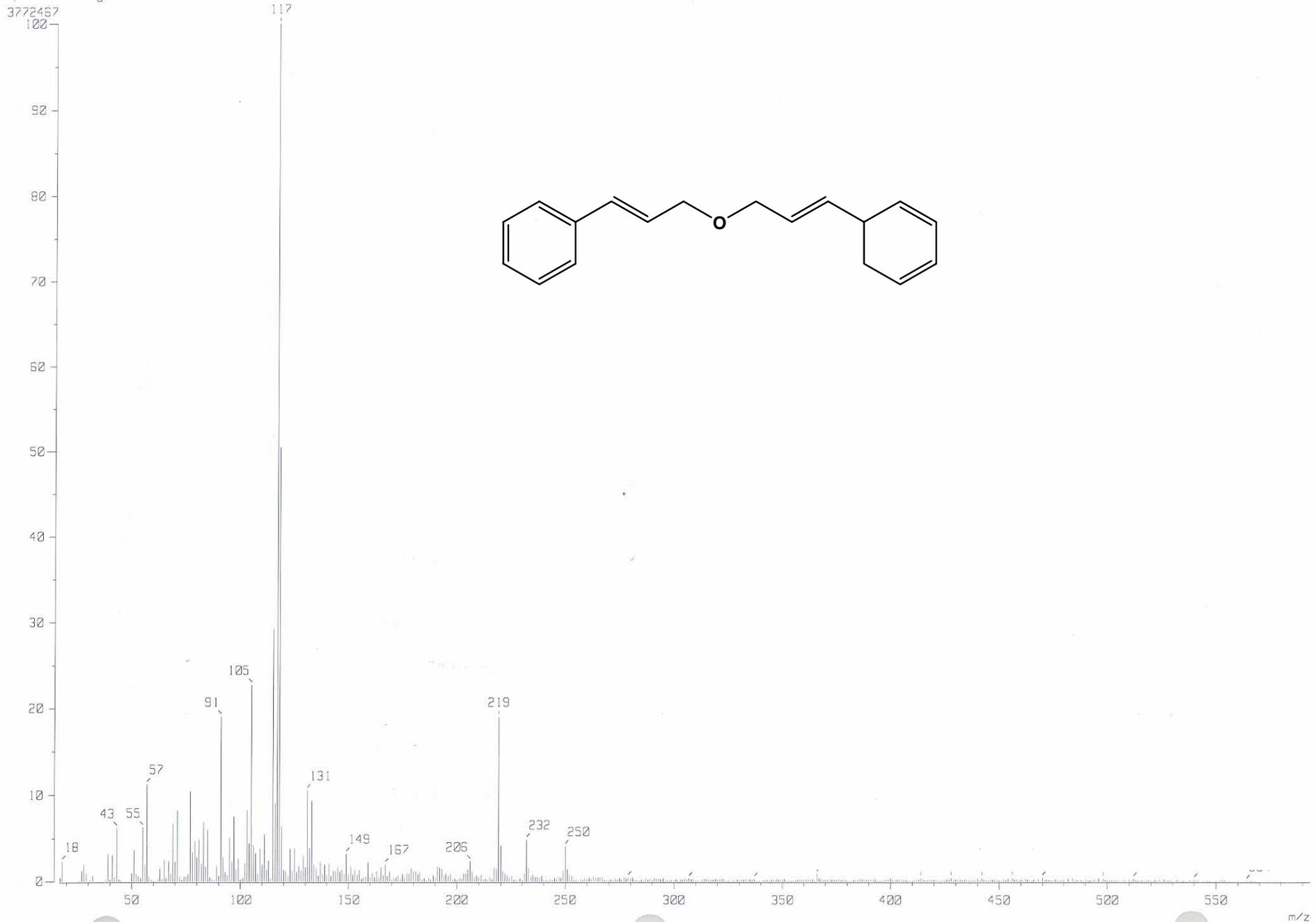
36. E. Gómez, P. Noheda and A. Echavarren, *Tetrahedron Letters*, **35**, 7097(1994)
37. M. Ali Zolfigol, I. Mohammadpoor, D. Habibi and B. Fatemeh, *Tetrahedron Letters*, **44**, 8165(2003).
38. A. Frimer, G. Strul and S. Pessia, *Tetrahedron*, **22**, 51(1995).
39. E. Armengol, A. Corma, H. García and J. Primo, *Applied Catalysis A: General*, **126**, 391(1995).
40. U.V. Mallavadhani and Y.R. Rao, *Tetrahedron : Asymetry*, **5**, 23-26, (1994)
41. A.S.R. Ananeyulu, C.V.S. Prakash, K.V.S. Raju and U.V. Mallavadhani, *Journal of Natural Products*, **55**(4), 496-499, (1992)
42. H. Kim and C. Lee, *Organic Letters*, **4**(24), 4369(2002)
43. I. Ryu, S. Murai, N. Sonoda, *Chemistry Letters*, 1049-1050, (1976)
44. C. Shu, J. Hartwig, *Angewandte Chemie*, **43**(36), 4794-4797, (2004)
45. A.R. Haight, E. Stoner, M. Peterson, *Journal of Organic Chemistry*, **68**(21), 8092-8096, (2003)
46. Rafik, Rezgui F., *Journal of Chemical Research, Synopses*, **8**, 366-367, 879-883, (2002)
47. Salmón, M., Zavala, N., Cabrera, A., Cárdenas, J., Gaviño, R., Miranda, R., Martínez, M., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **104**, L127 (1995)
48. J.F. Walter, Formaldehyde, Reinhold Publishing Co., New York, 5797 (1944)
49. Adam, Waldemar; Casades, Isabel; Fornes, Vicente; Garcia, Hermenegildo; Weichold, Oliver. *Journal of Organic Chemistry*, **65**(13), 3947-3951(2000),
50. Afonso, Carlos A. M.; Motherwell, William B.; O'Shea, Dennis M.; Roberts, Lee R. *Tetrahedron Letters* **33**(27), 3899-902. (1992),
51. Gordon, B., III; Hancock, L. F. *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)*, **26**(1), 98-9(1985)
52. A.S.R. Ananeyulu, C.V.S. Prakash, K.V.S. Raju and U.V. Mallavadhani, *Journal of Natural Products*, **55**(4), 496-499, (1992)
53. Thomas N. Sorrell, *Organic Chemistry*, University Science Books, California, 1999.



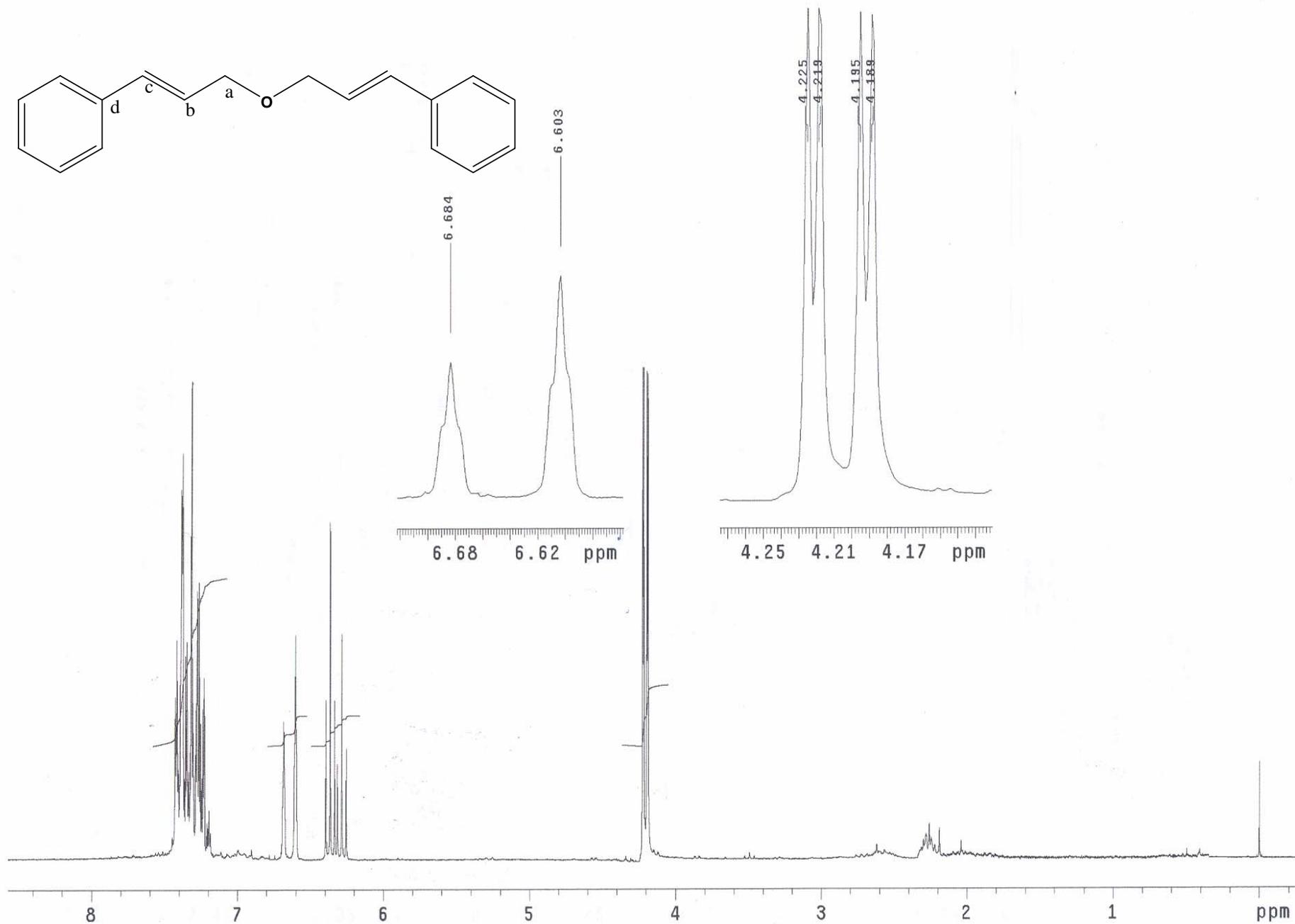
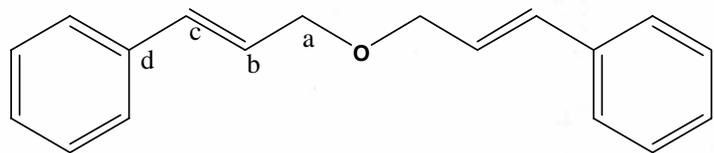
ESPECTRO 1.- (IR) Di-cinamil éter

Output m/z range : 16.6172 to 555.4718

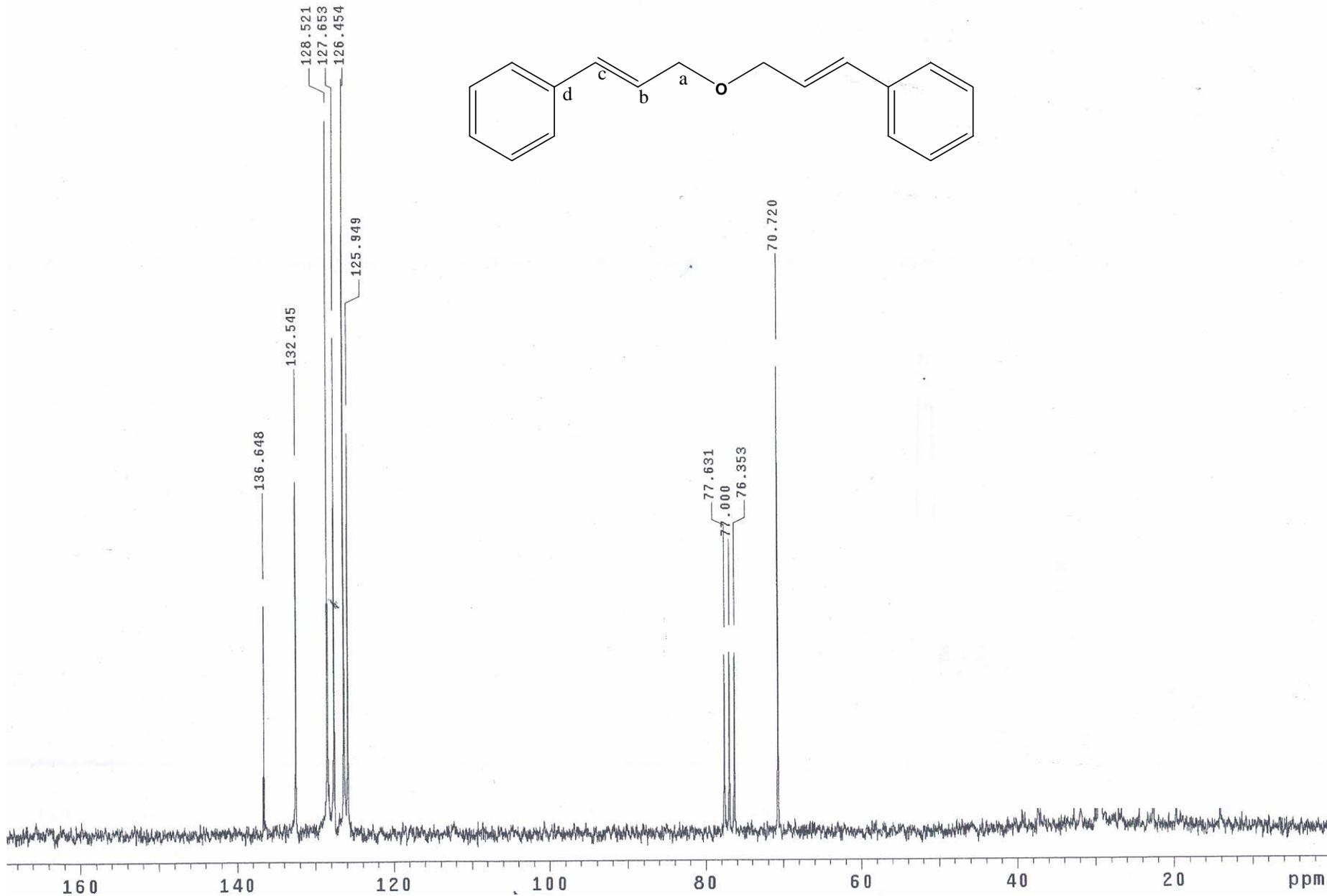
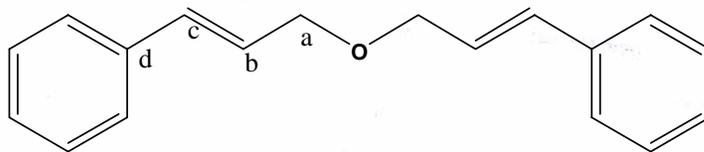
CON LEVEL : 0.00 %



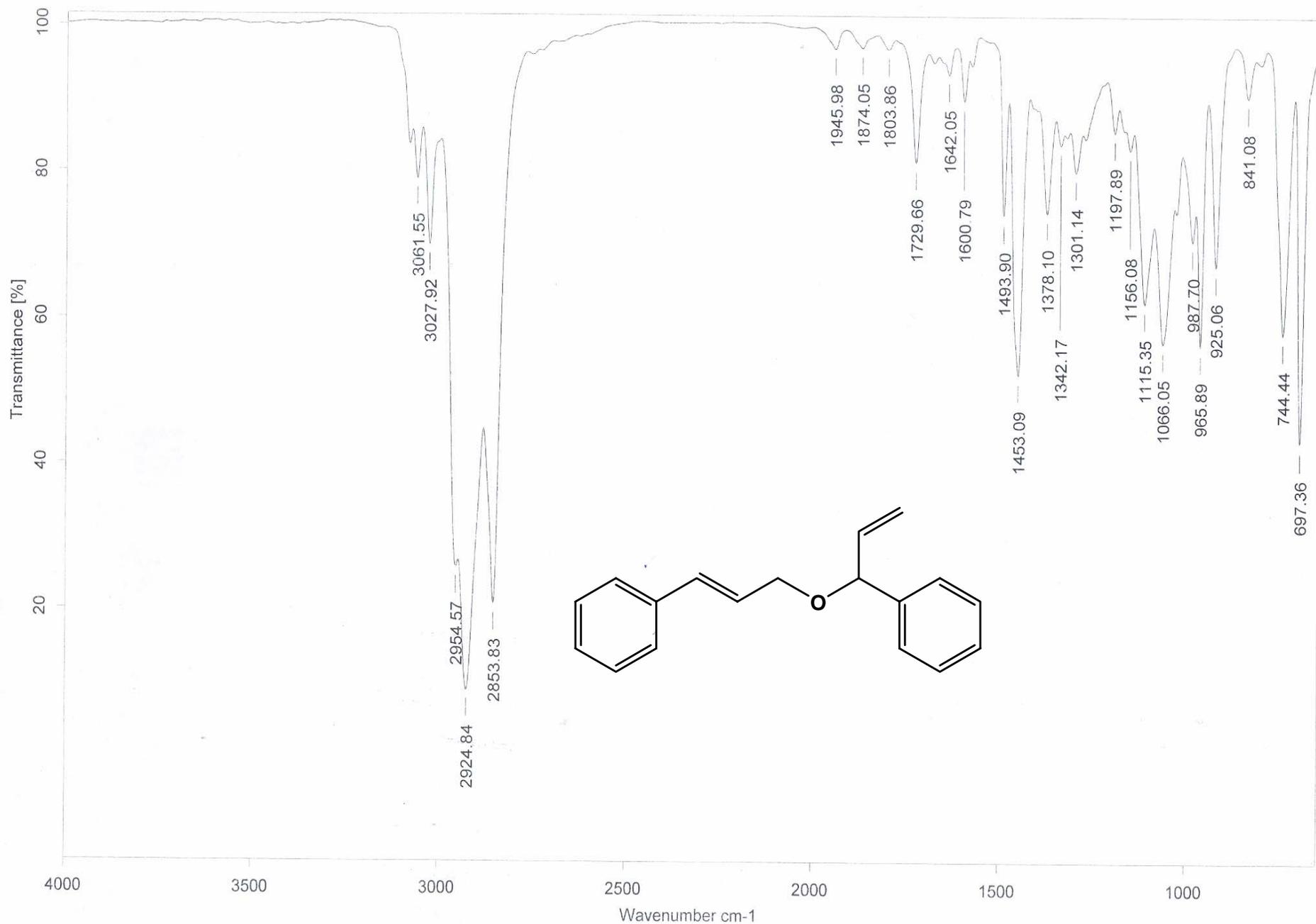
ESPECTRO 2.- (EM) Di-cinamil éter



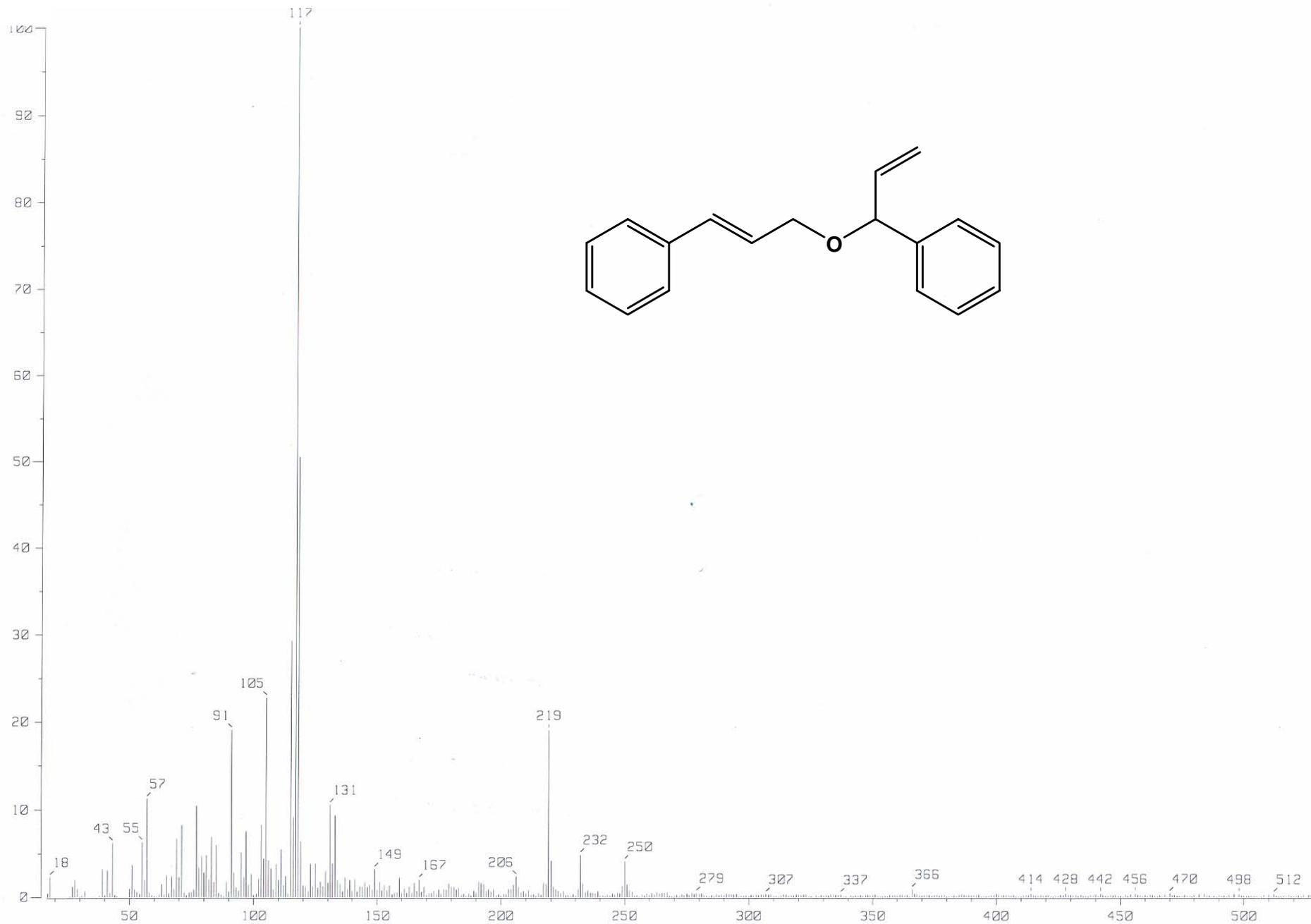
ESPECTRO 3.- (RMN  $^1\text{H}$ ) di-cinamil éter



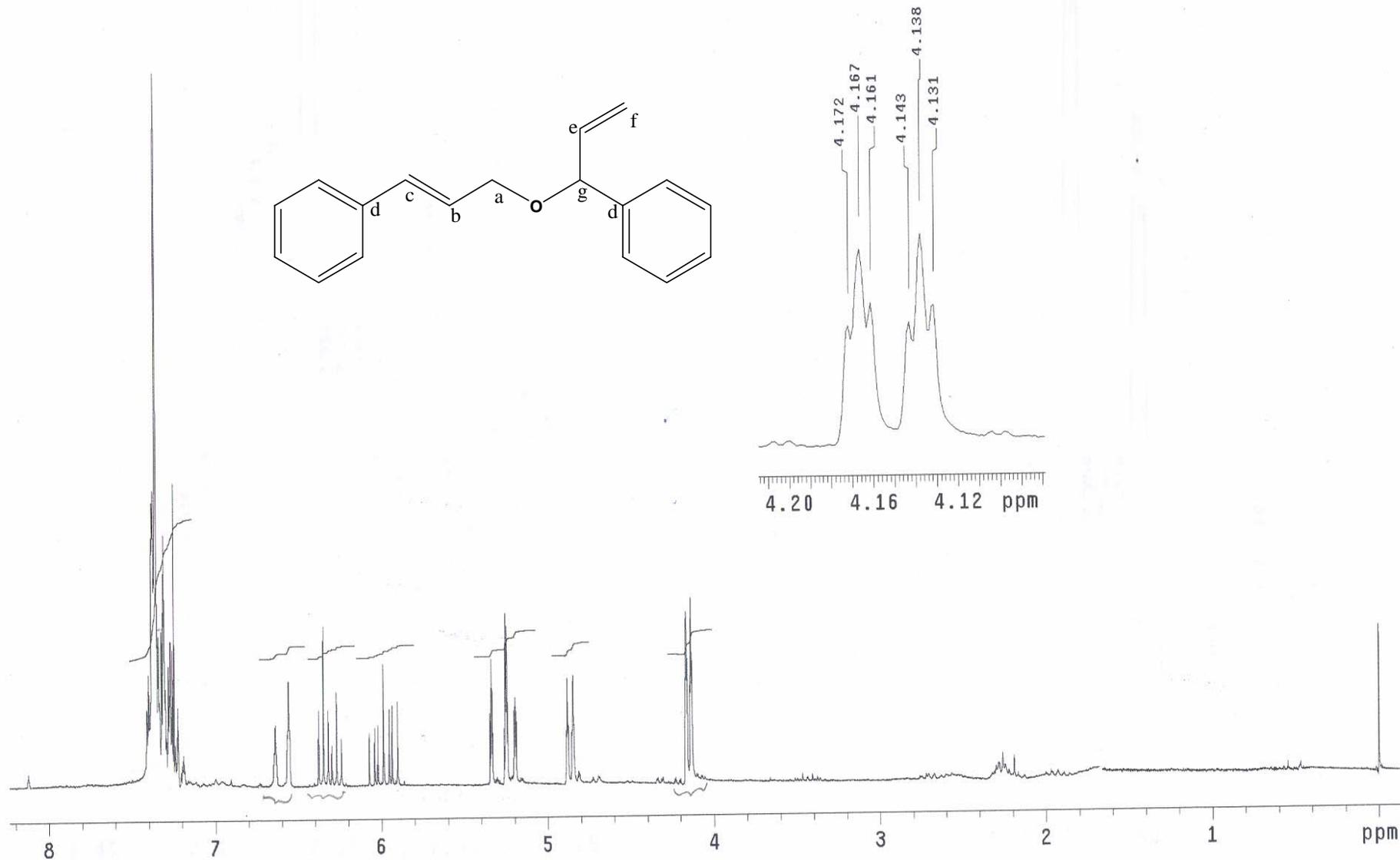
ESPECTRO 4.- (RMN  $^{13}\text{C}$ ) di-cinamil éter



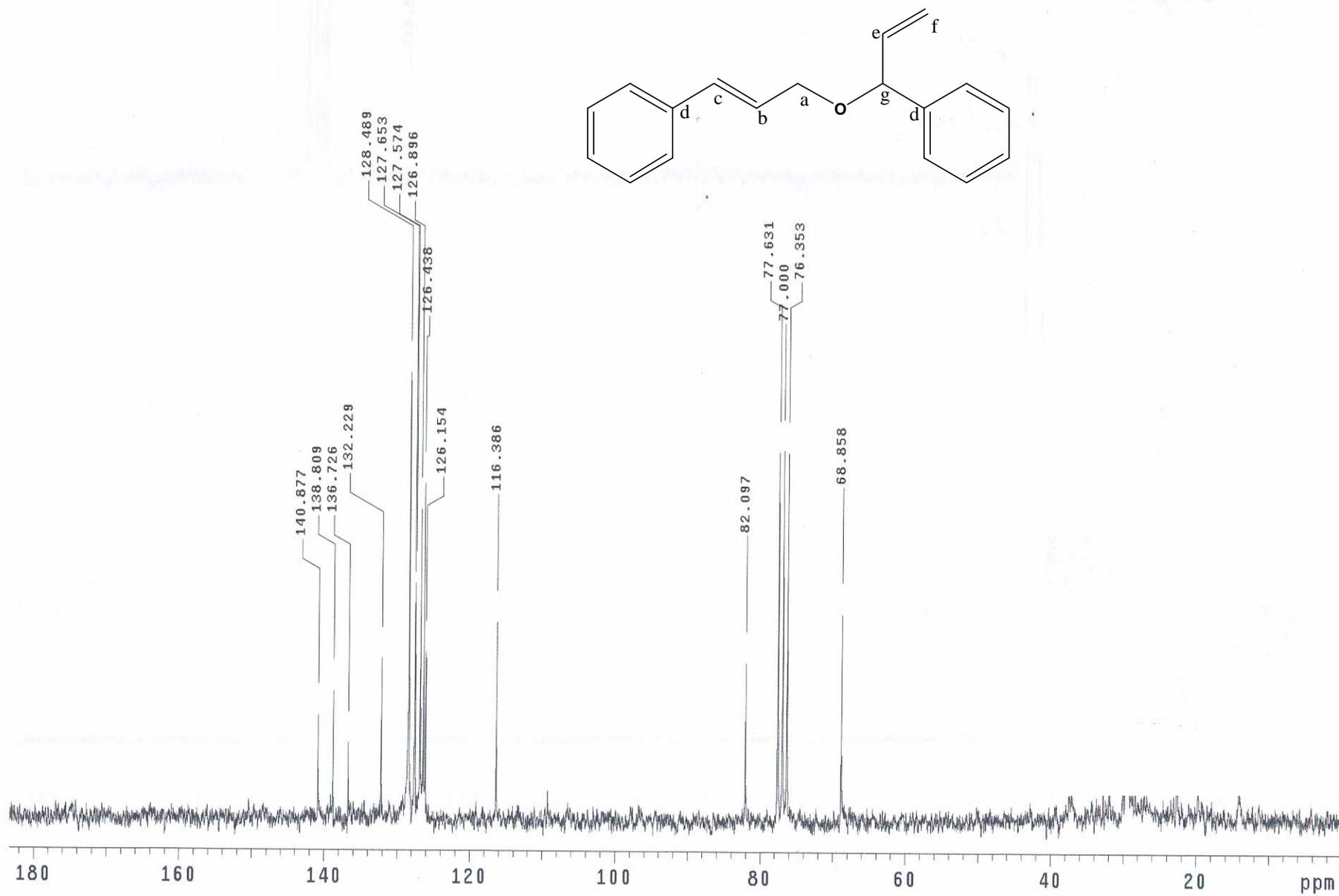
**ESPECTRO 5.- (IR)Cinamil-1-fenil-2-propenil-éter**



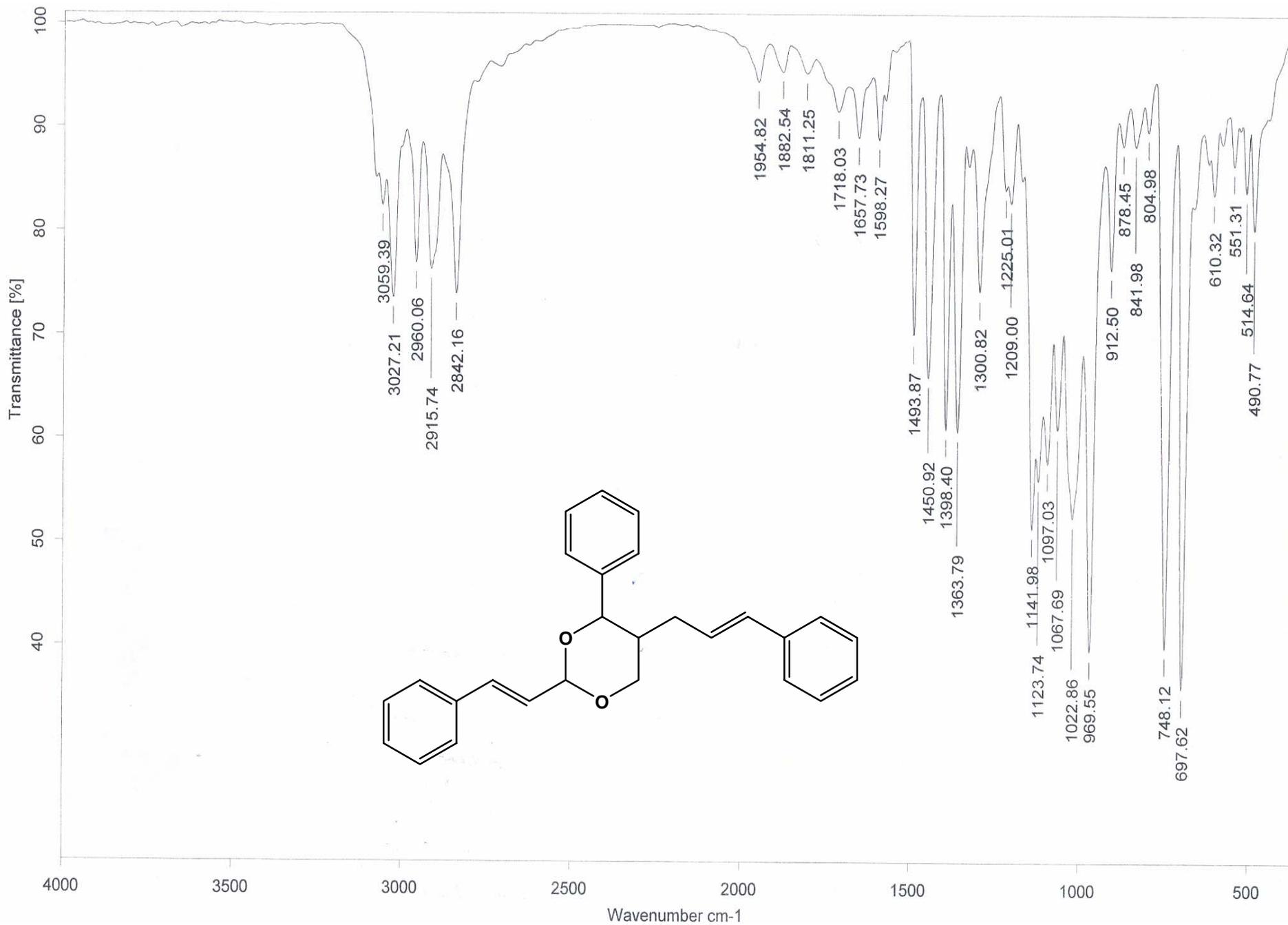
**ESPECTRO 6.- (EM)Cinamil-1-fenil-2-propenil-éter**



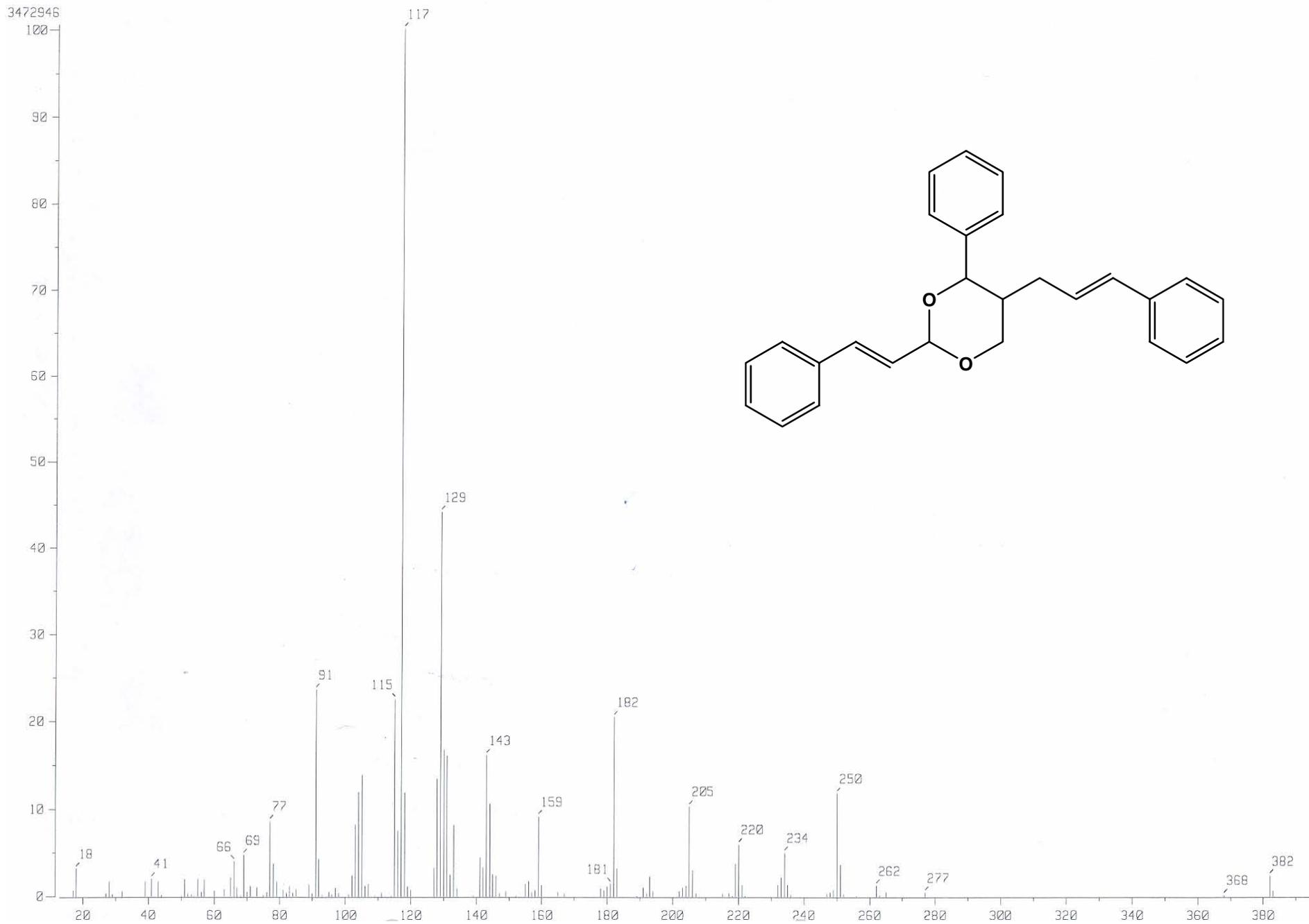
ESPECTRO 7.- (RMN <sup>1</sup>H) Cinamil-1-phenil-2-propenil-éter



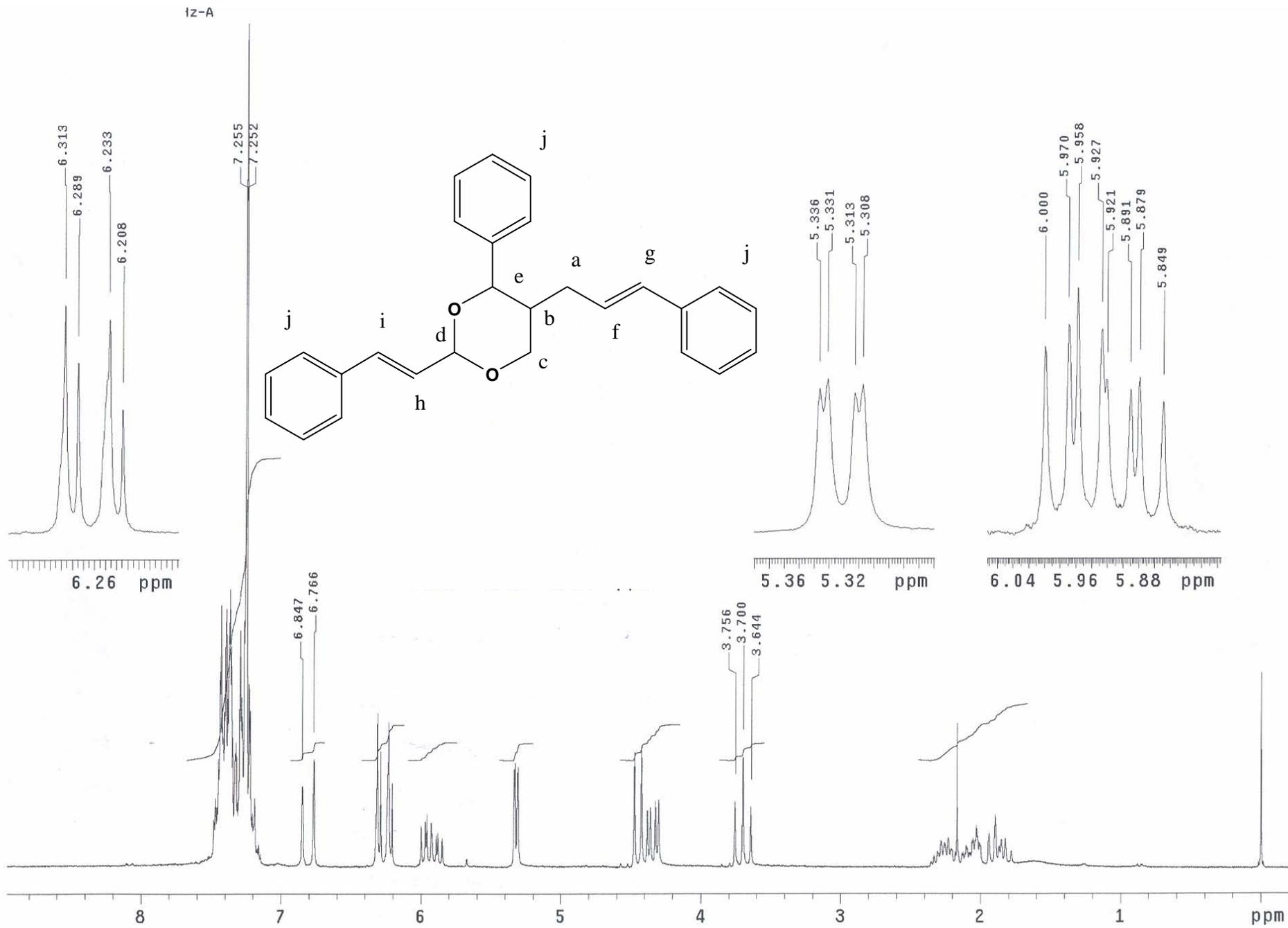
ESPECTRO 8.- (RMN <sup>13</sup>C) Cinamil-1-phenil-2-propenil-éter



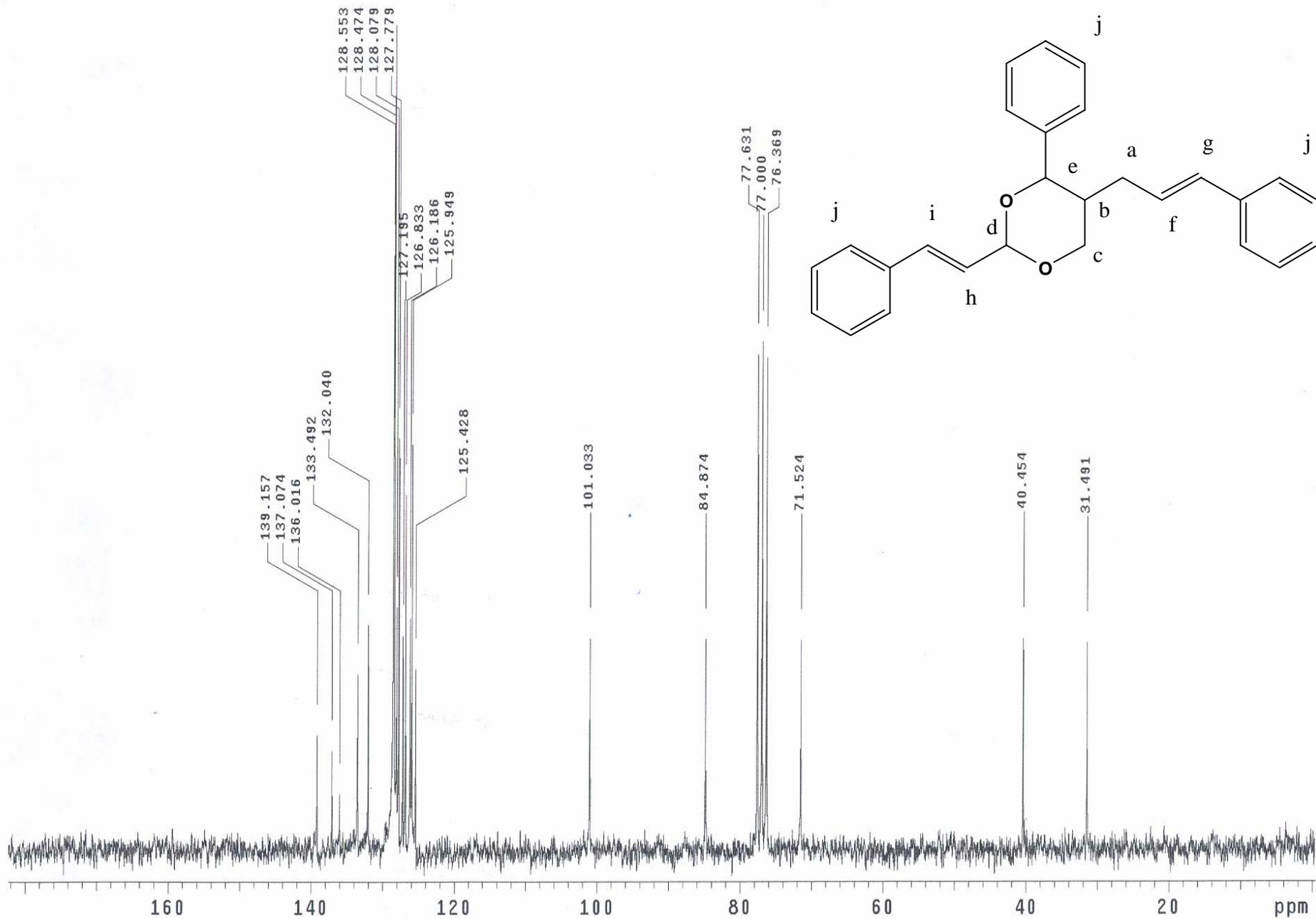
ESPECTRO 9.- (IR) 4-fenil-5-(3-fenil-alil)-2-estiril-[1,3]dioxano



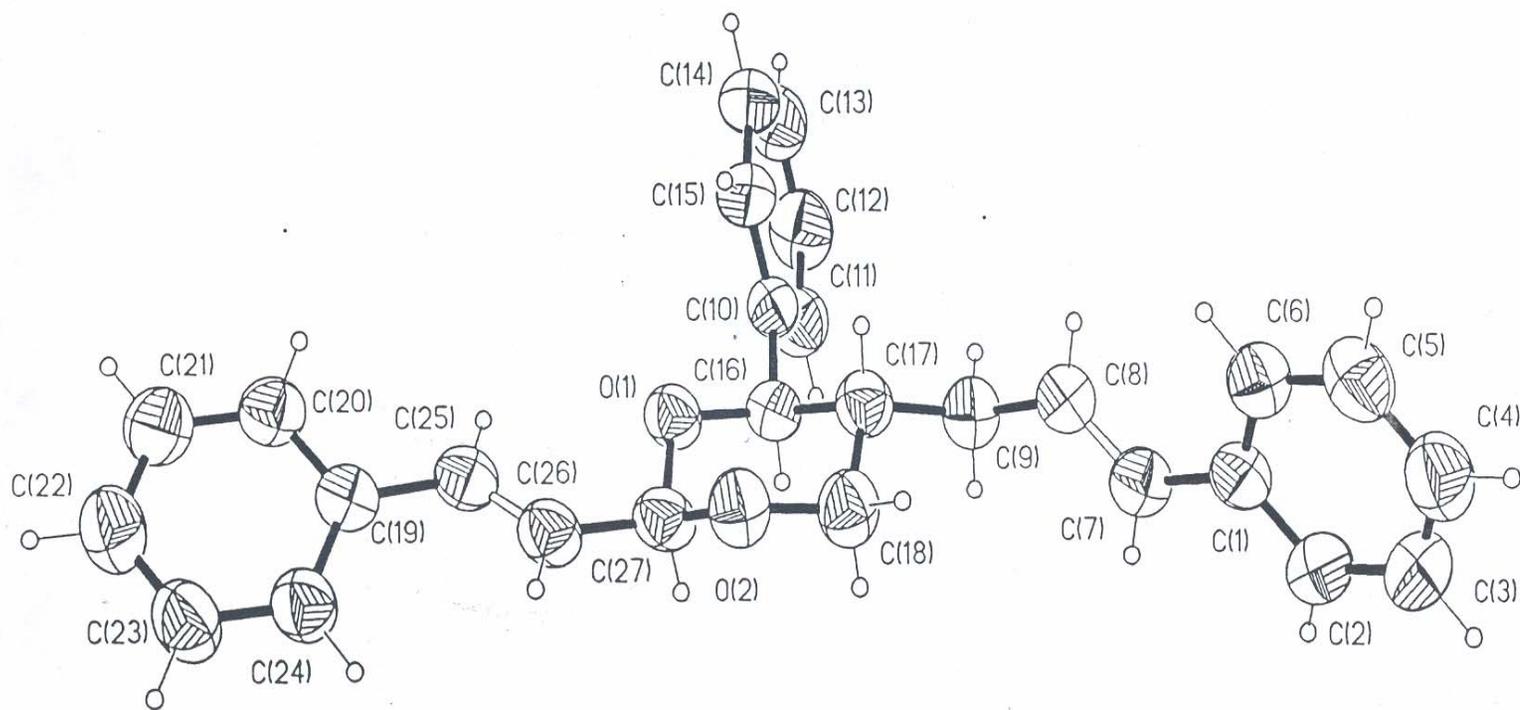
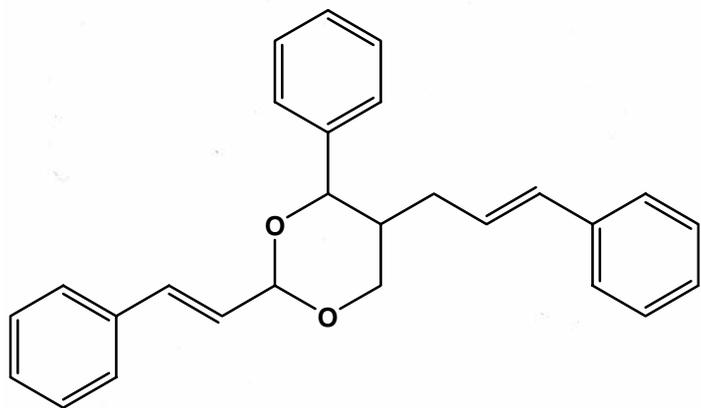
**ESPECTRO 10 .- (EM) 4-fenil-5-(3-fenil-alil)-2-estiril-[1,3]dioxano**



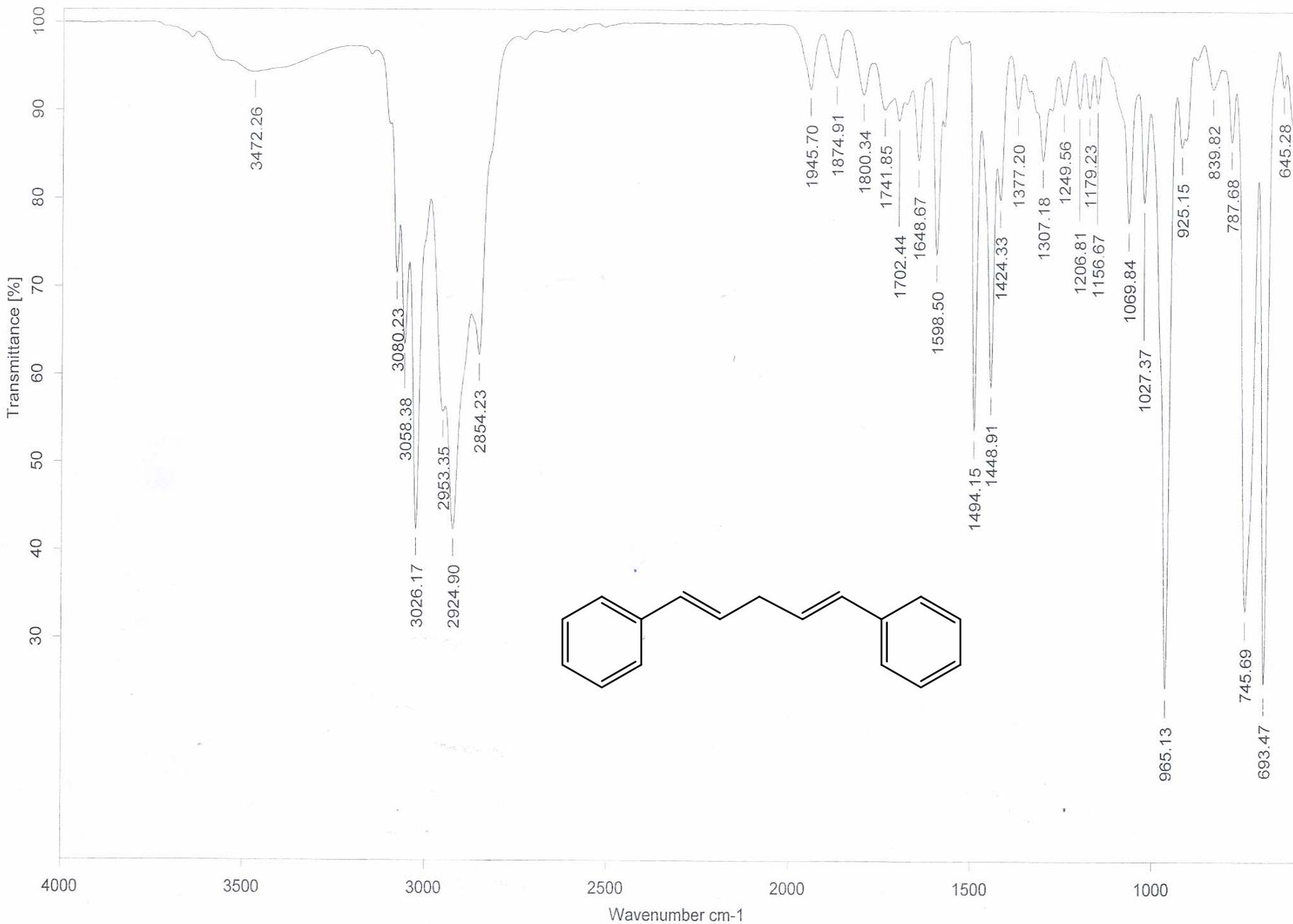
ESPECTRO 11.- (RMN  $^1\text{H}$ ) 4-fenil-5-(3-fenil-alil)-2-estiril-[1,3]dioxano



ESPECTRO 12.- (RMN  $^{13}\text{C}$ ) 4-fenil-5-(3-fenil-ali)-2-estiril-[1,3]dioxano



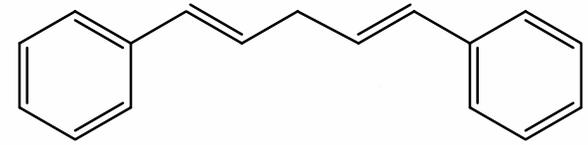
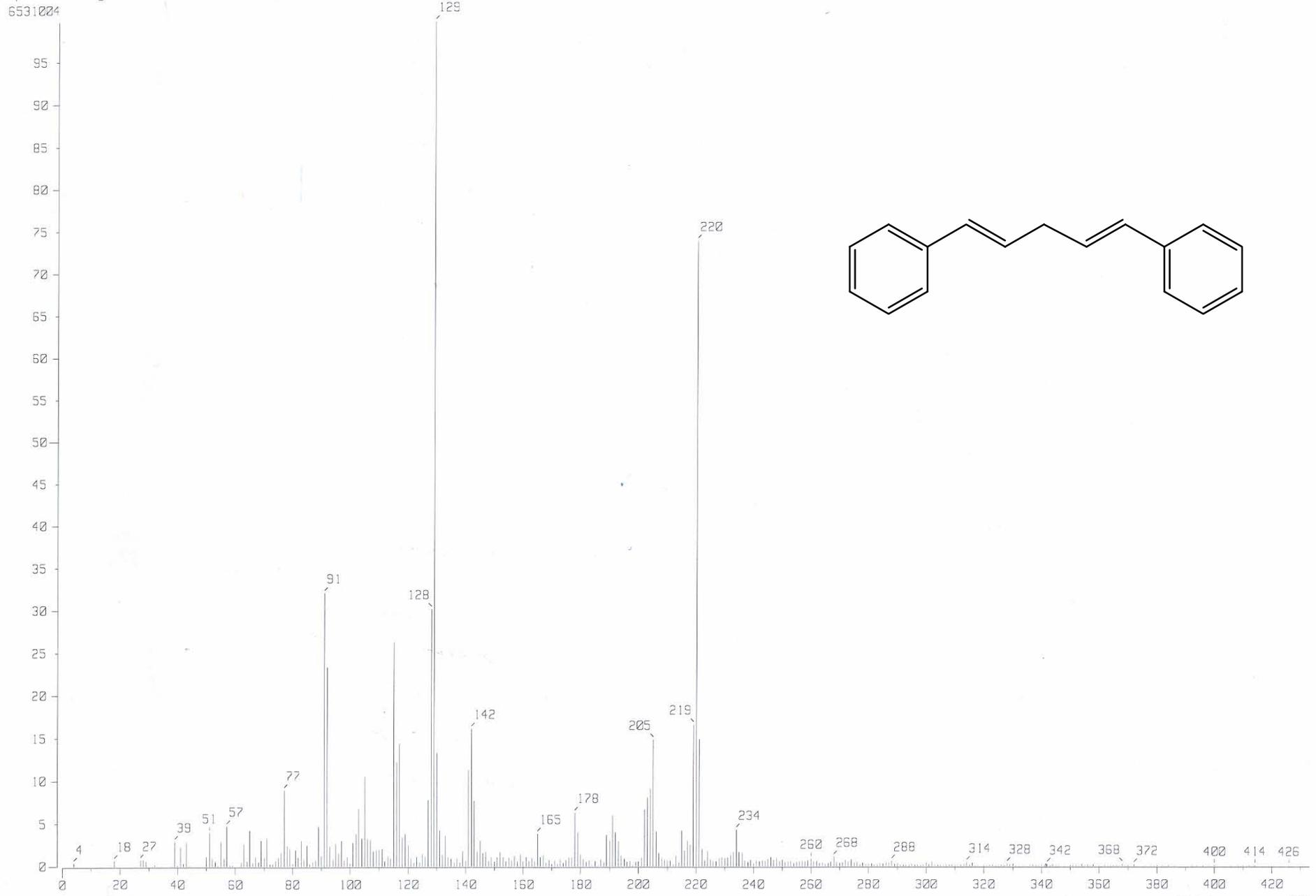
ESPECTRO 13.- (Rayos X) 4-fenil-5-(3-fenil-alil)-2-estiril-[1,3]dioxano



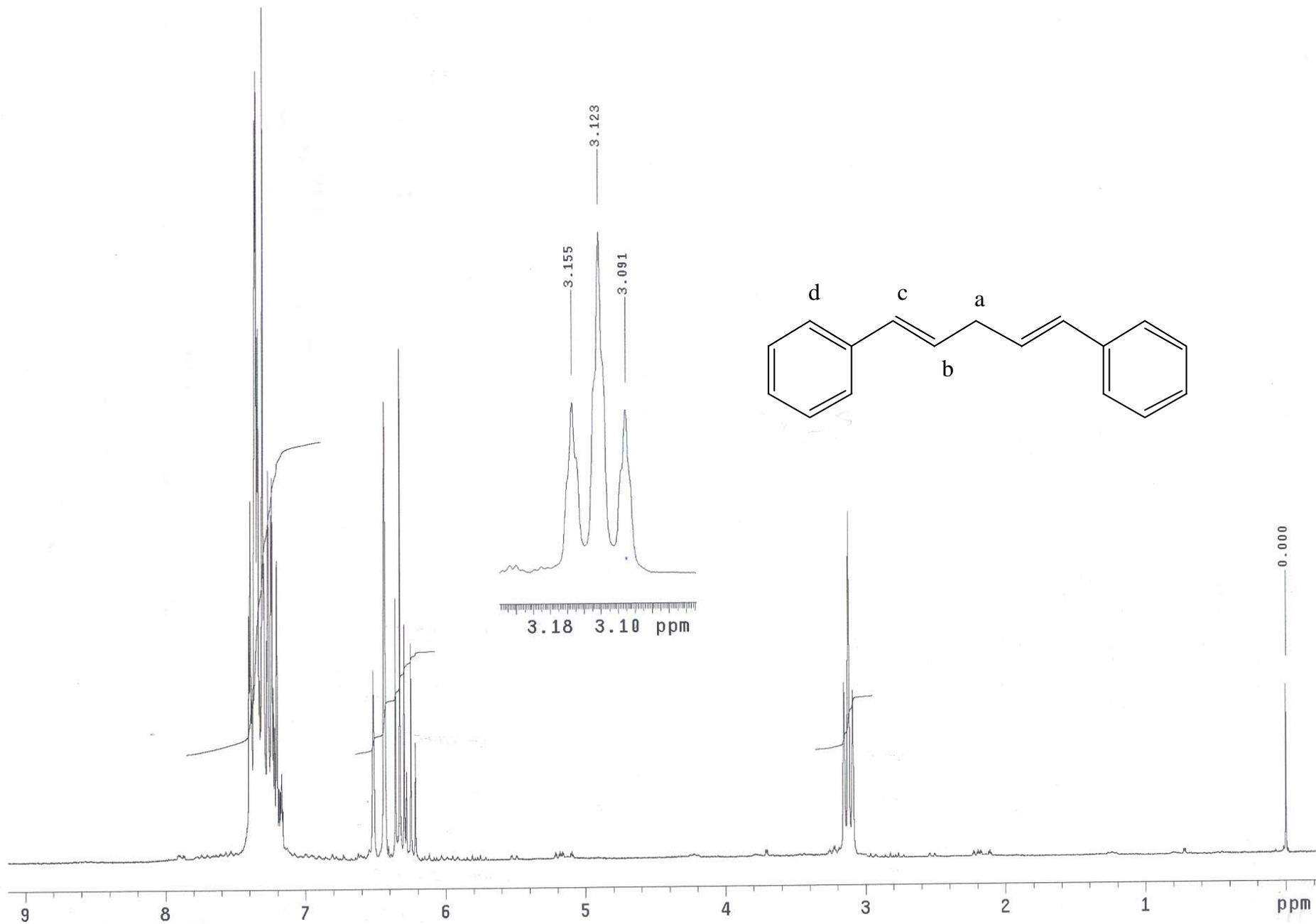
**ESPECTRO 14.- (IR) 1,5-difenil-1,4-pentadieno**

Output m/z range : 0.0000 to 433.2344

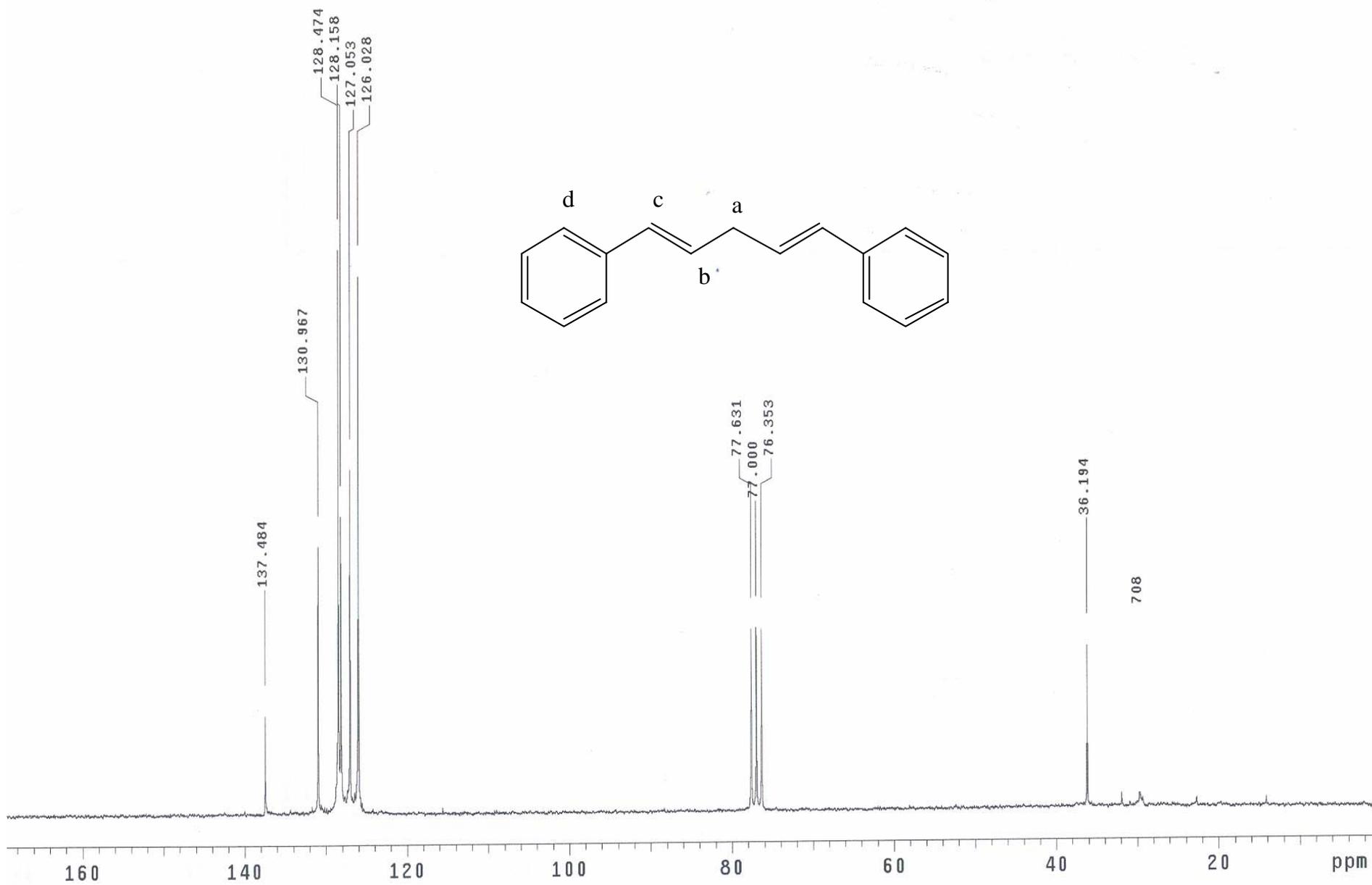
Cut Level : 0.00 %



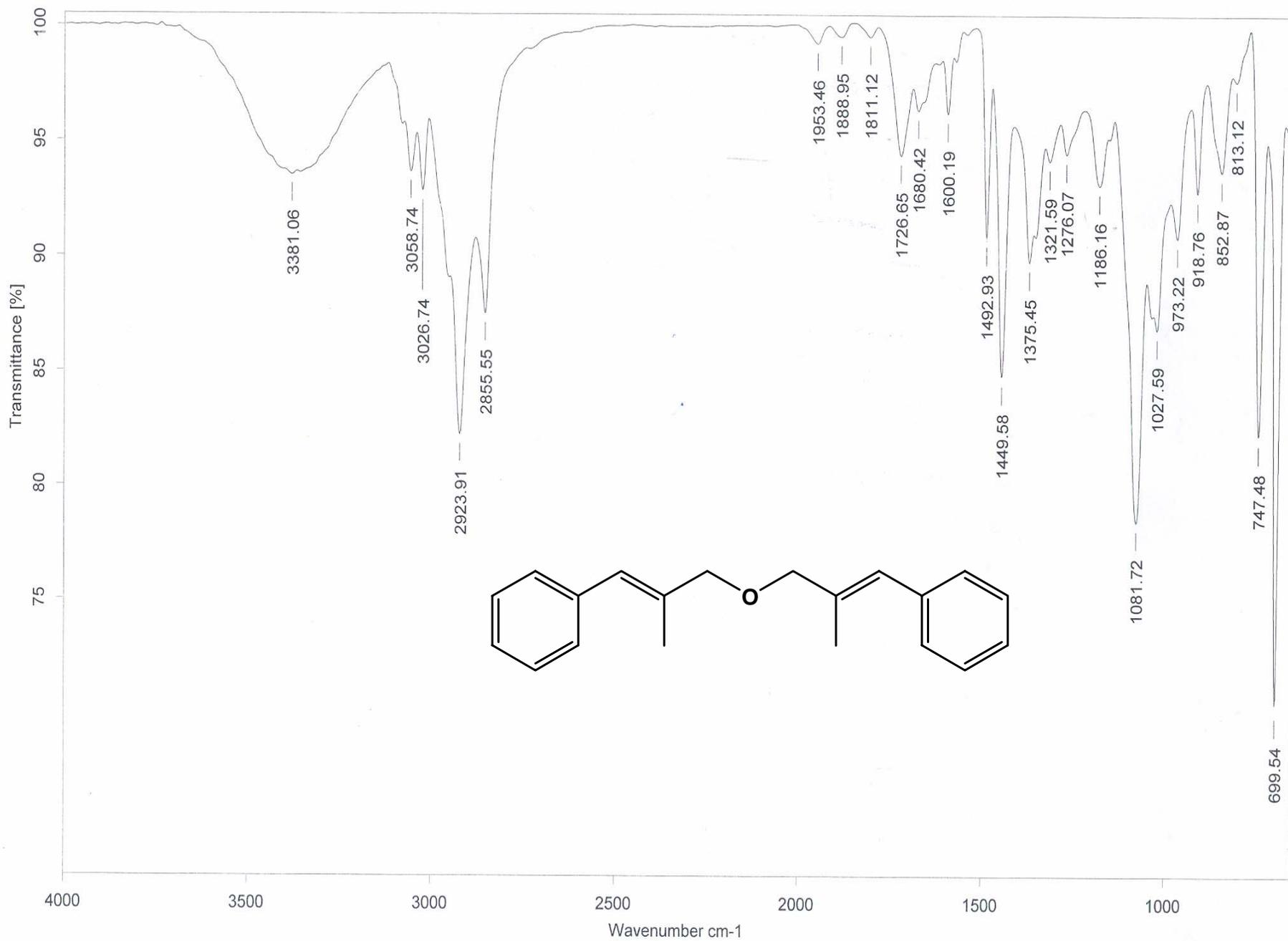
**ESPECTRO 15.- (EM) 1,5-difenil-1,4-pentadieno**



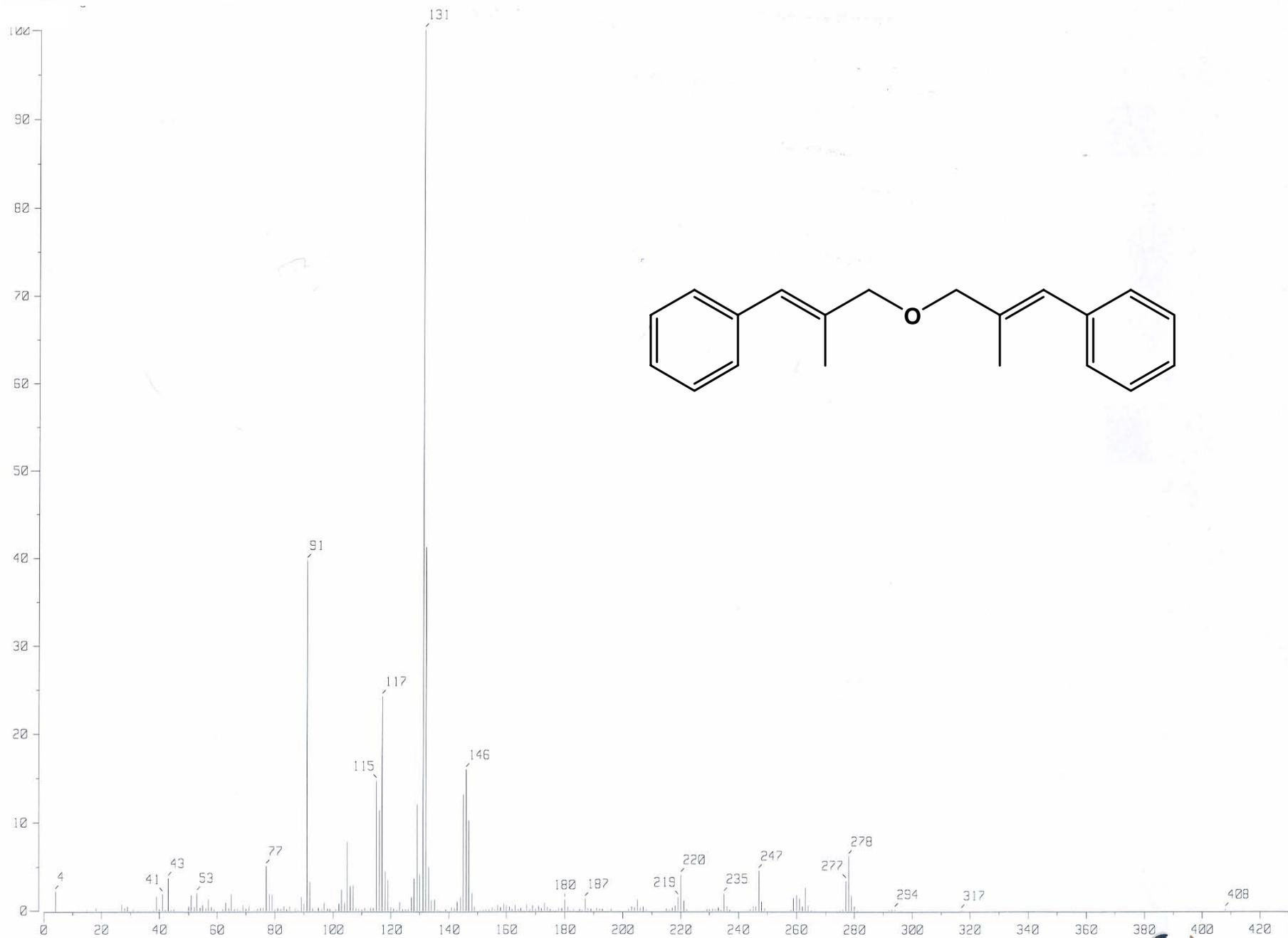
ESPECTRO 16.- (RMN  $^1\text{H}$ ) 1,5-difenil-1,4-pentadieno



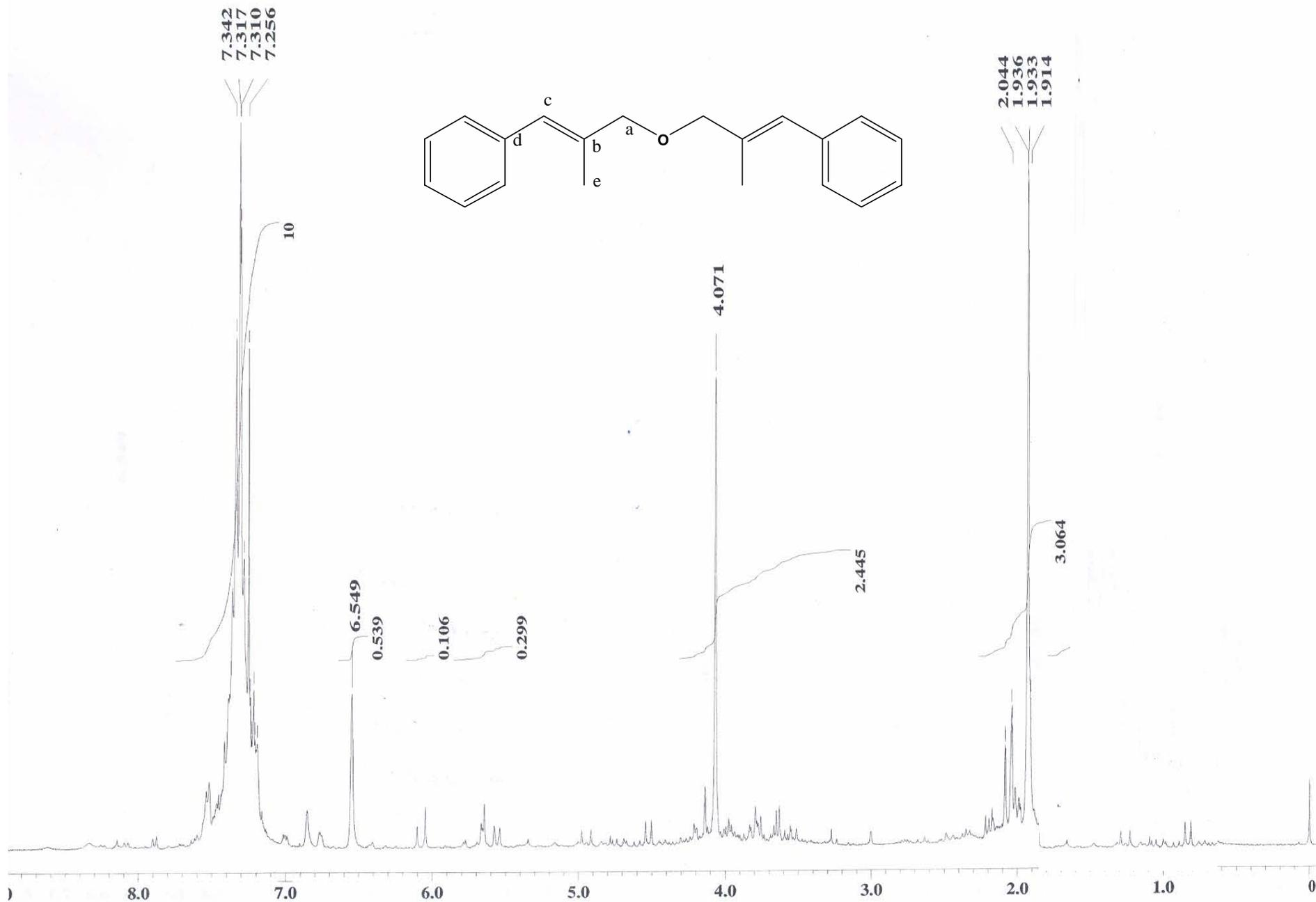
ESPECTRO 17.- (RMN  $^{13}\text{C}$ ) 1,5-difenil-1,4-pentadieno



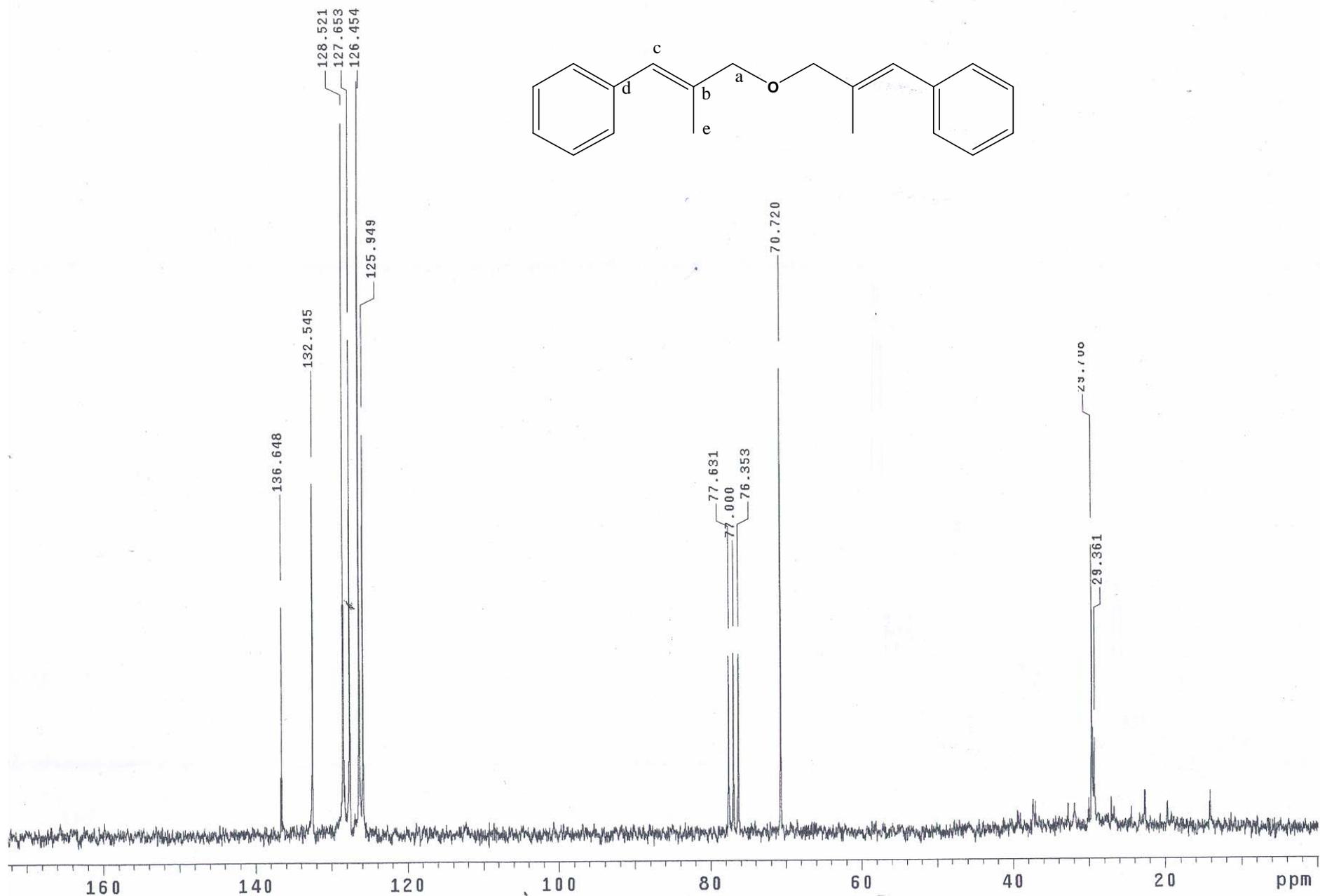
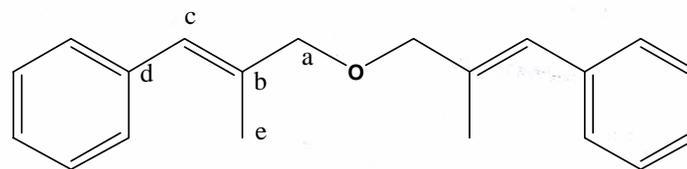
ESPECTRO 18.- (IR)1,8-difenil-2,6-(trans)-dimetil-4-oxa-1-6-heptadieno



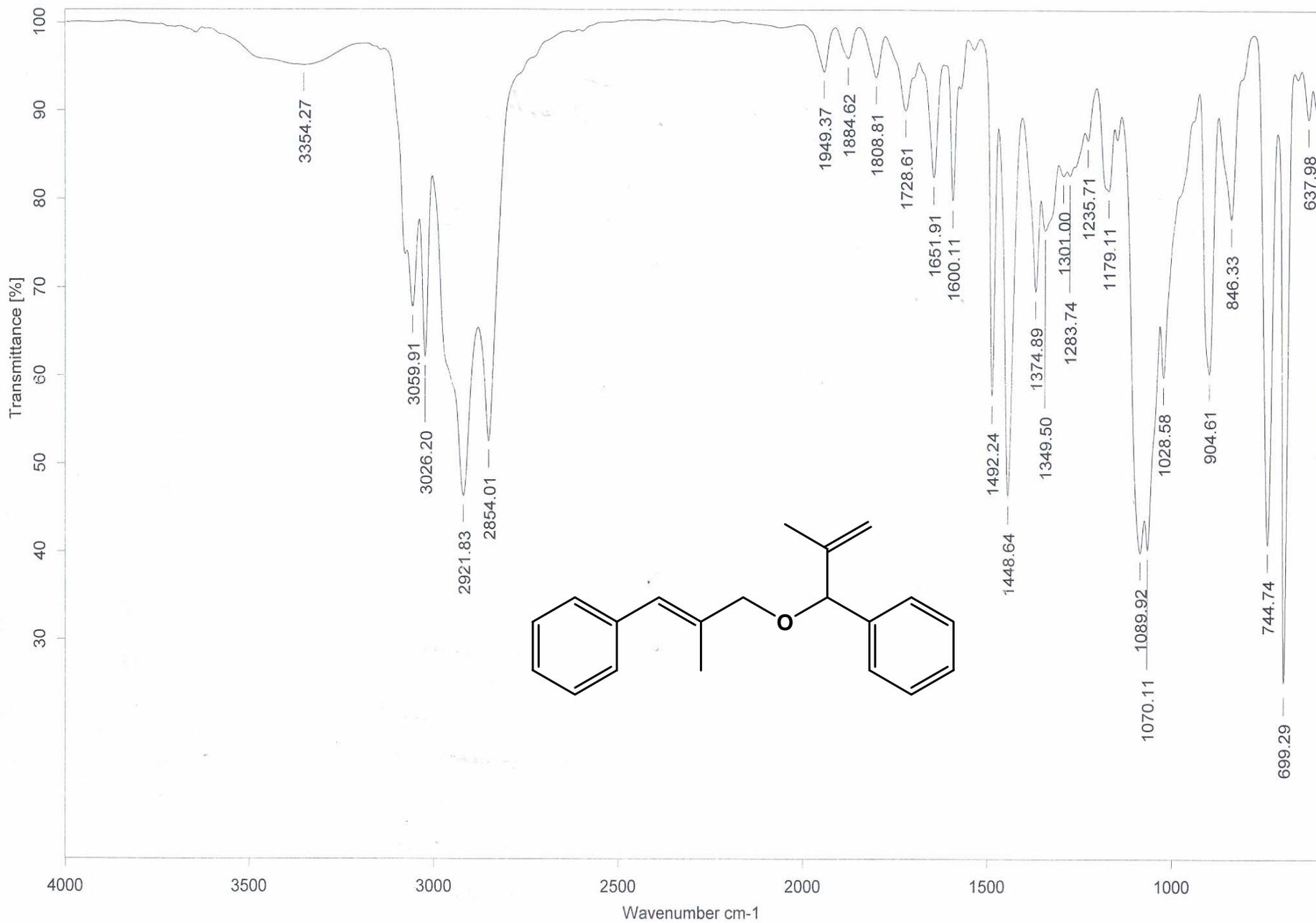
**ESPECTRO 19.- (EM)1,8-difenil-2,6-(trans)-dimetil-4-oxa-1-6-heptadieno**



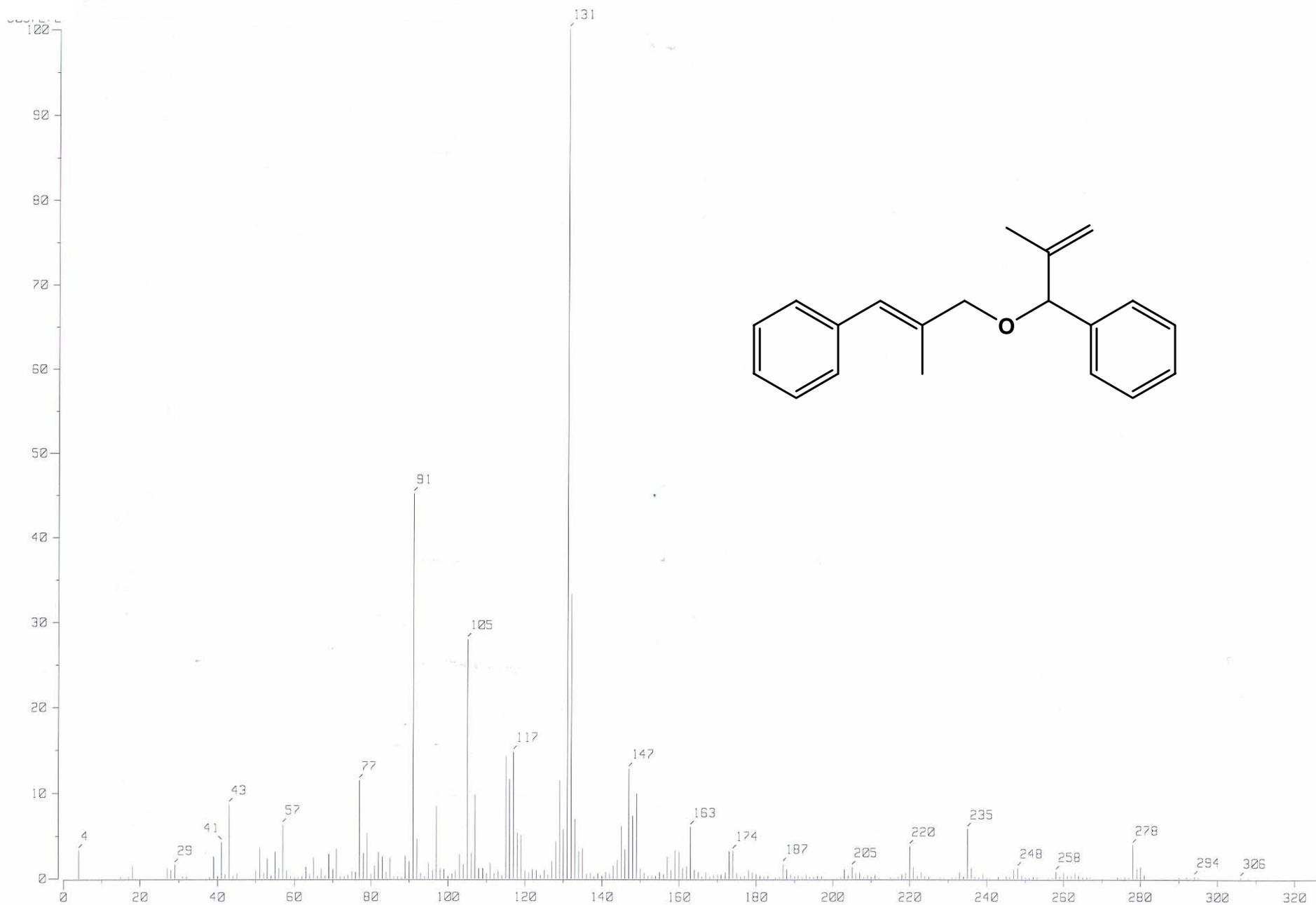
ESPECTRO 20.- (RMN <sup>1</sup>H)1,8-difenil-2,6-(trans)-dimetil-4-oxa-1-6-heptadieno



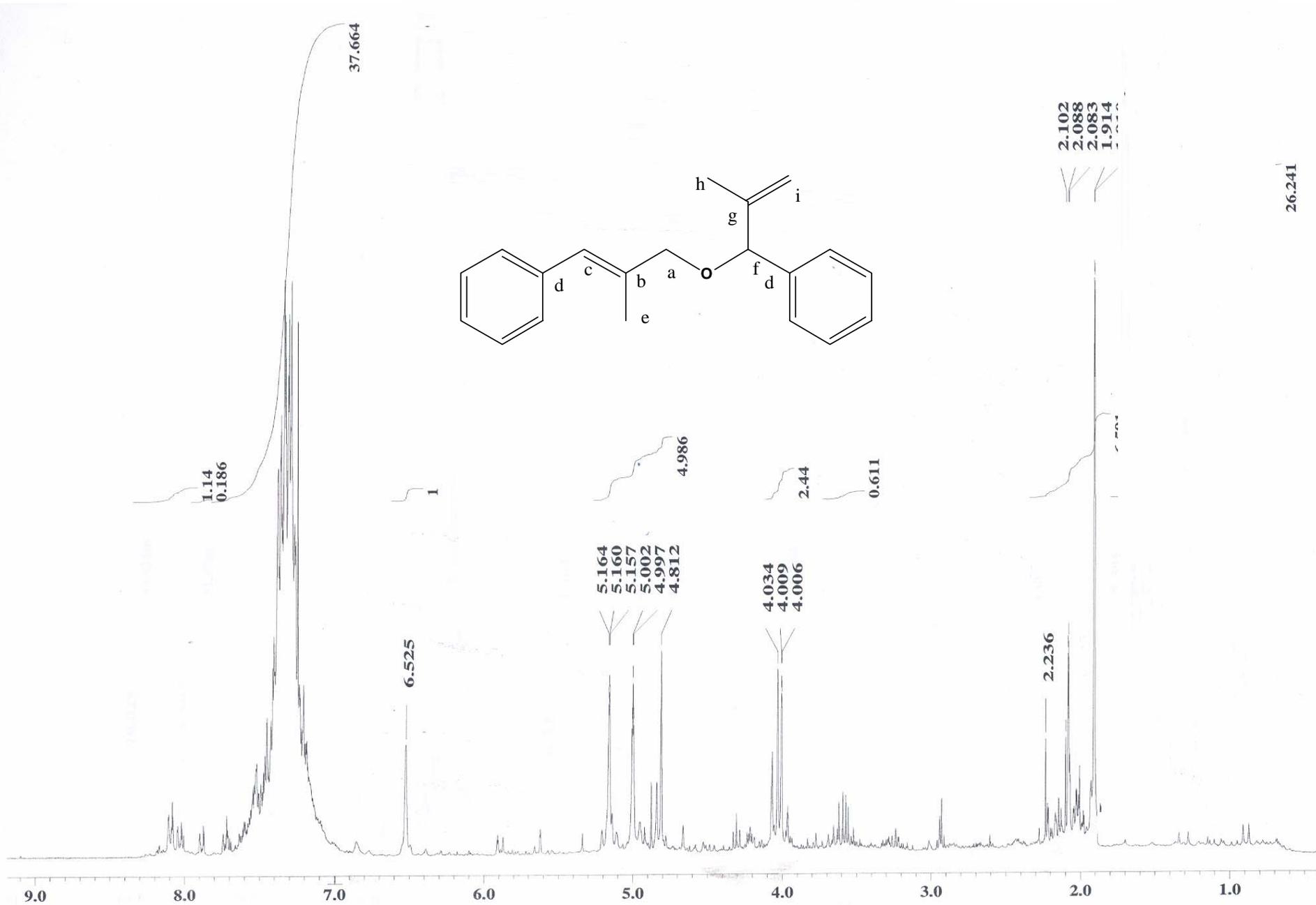
ESPECTRO 21.- (RMN <sup>13</sup>C)1,8-difenil-2,6-(trans)-dimetil-4-oxa-1-6-heptadieno



**ESPECTRO 22.- (IR)1,5-difenil-2-(trans)-metil-5-isopropenil-4-oxa-1-penteno**

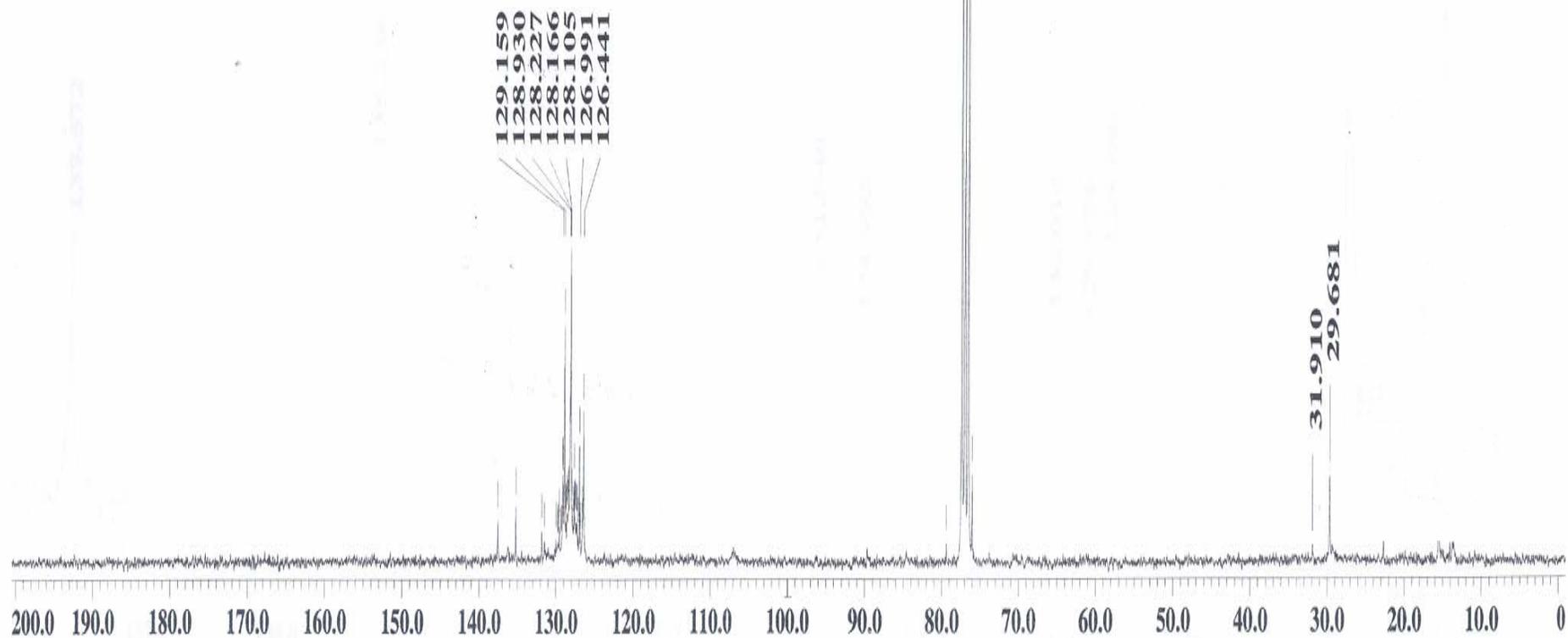
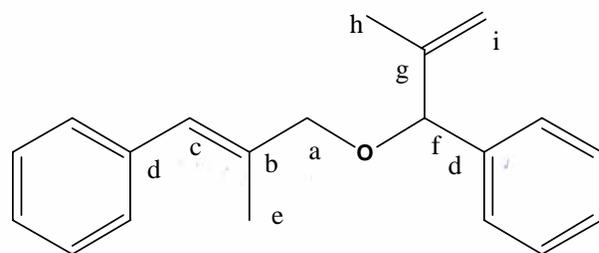


**ESPECTRO 23.- (EM)1,5-difenil-2-(trans)-metil-5-isopropenil-4-oxa-1-penteno**



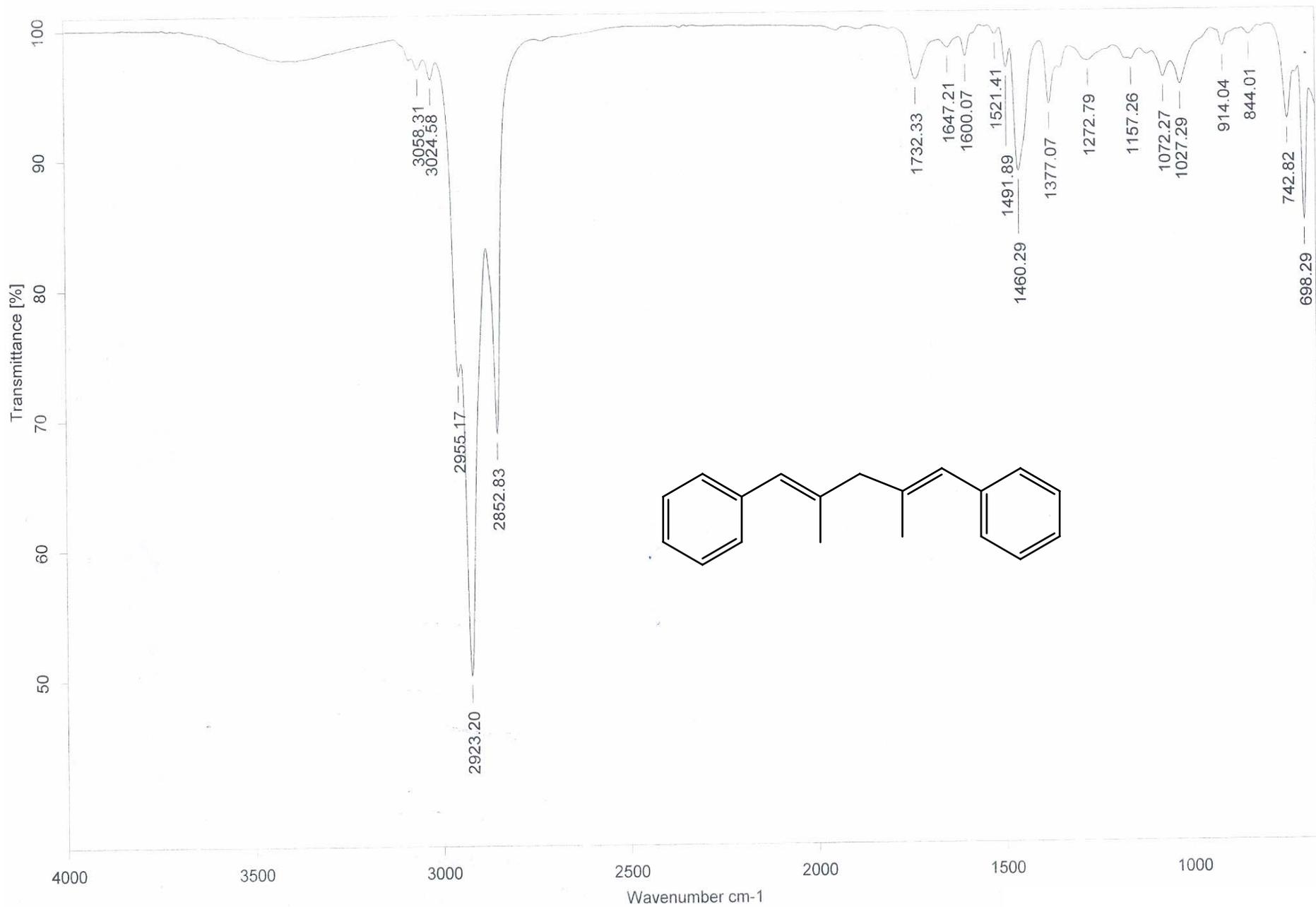
X : parts per Million : 1H

ESPECTRO 24.- (RMN <sup>1</sup>H)1,5-difenil-2-(trans)-metil-5-isopropenil-4-oxa-1-penteno

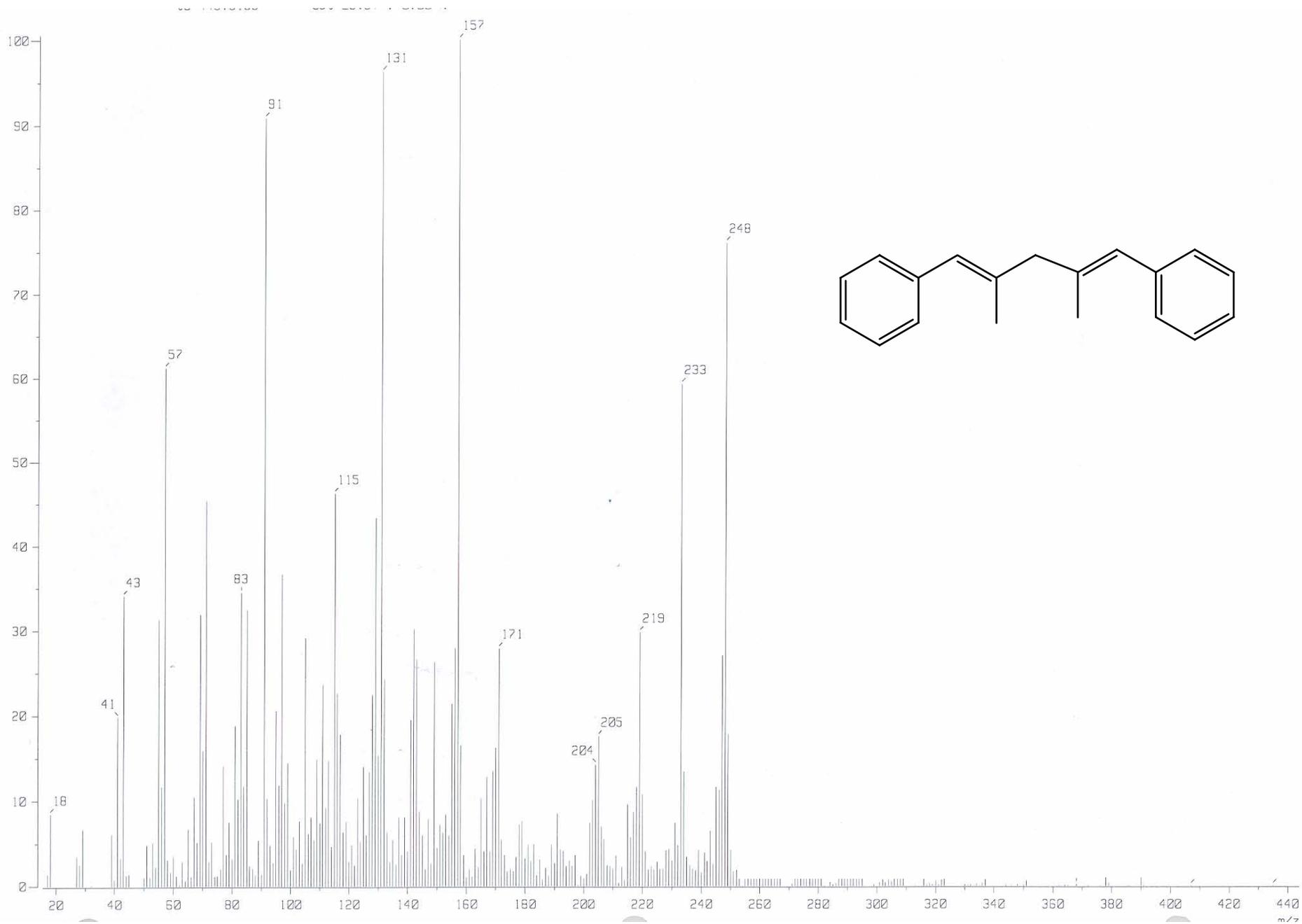


X : ppm per Million : <sup>13</sup>C

ESPECTRO 25.- (RMN <sup>13</sup>C) 1,5-difenil-2-(trans)-metil-5-isopropenil-4-oxa-1-penteno



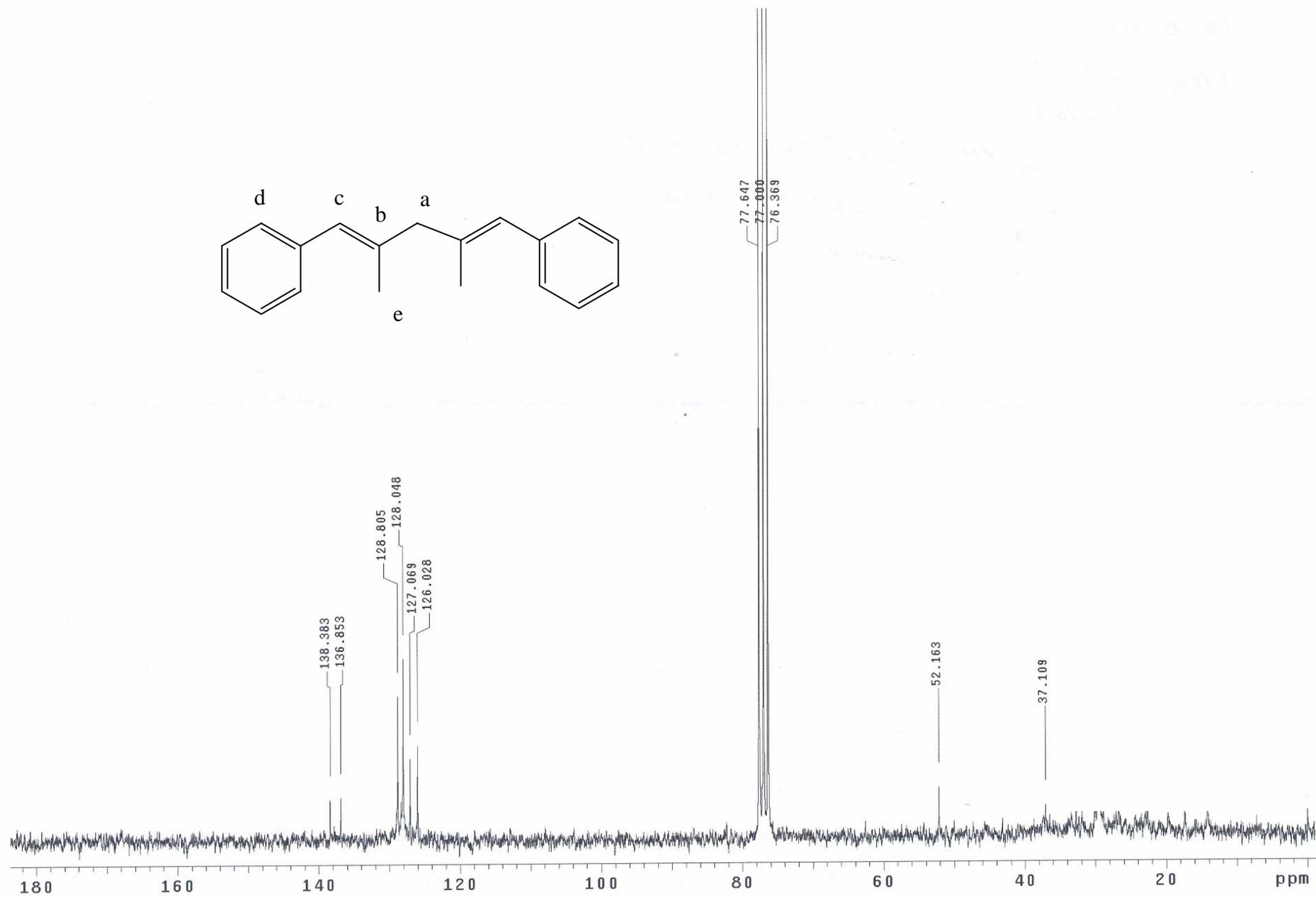
ESPECTRO 26.- (IR) 1,5-difenil-2,4-trans-dimetil-1,4-pentanodieno



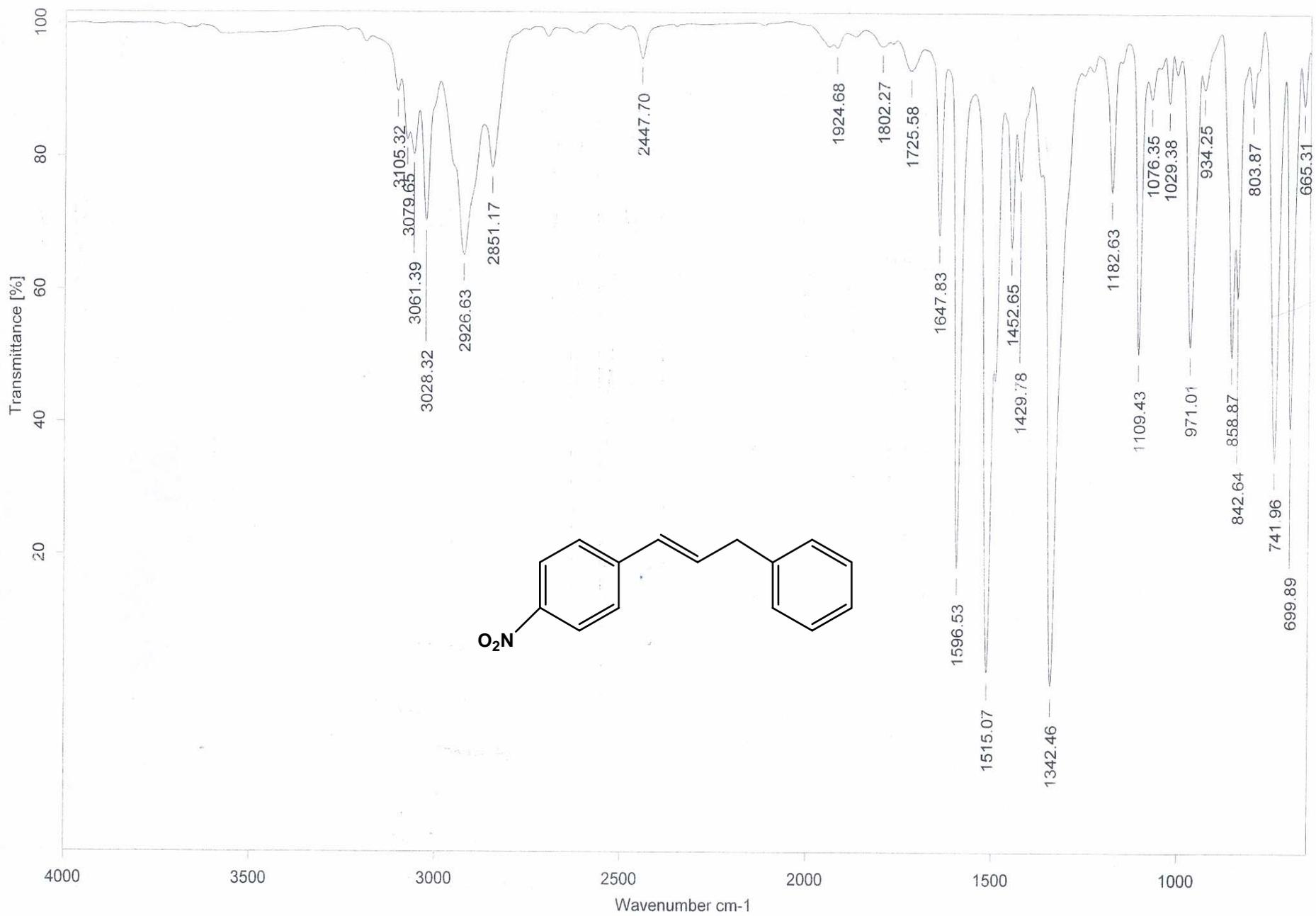
**ESPECTRO 27.- (EM) 1,5-difenil-2,4-trans-dimetil-1,4-pentanodieno**



ESPECTRO 28.- (RMN  $^1\text{H}$ ) 1,5-difenil-2,4-trans-dimetil-1,4-pentanodieno

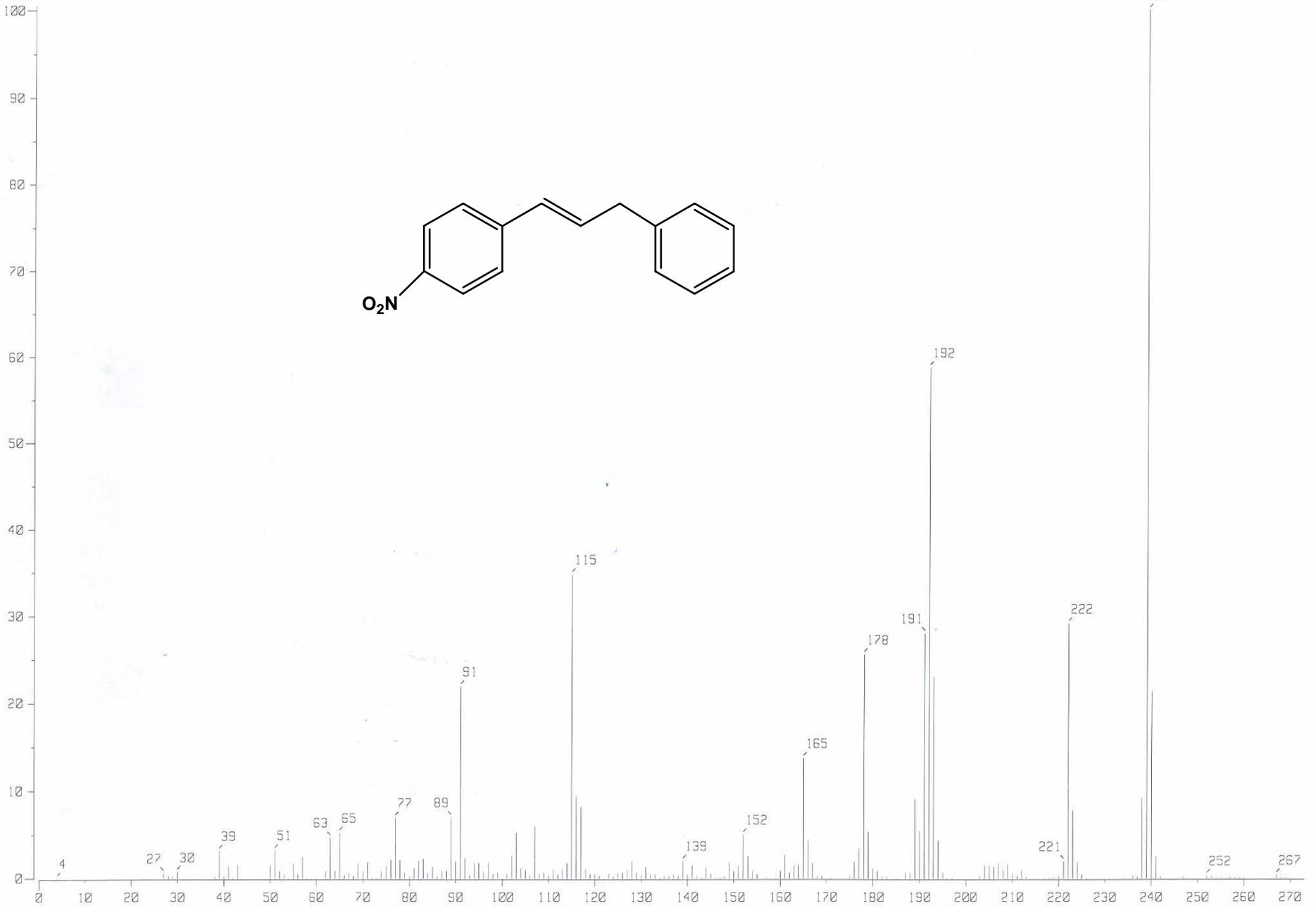


ESPECTRO 29.- (RMN  $^{13}\text{C}$ ) 1,5-difenil-2,4-trans-dimetil-1,4-pentanodieno

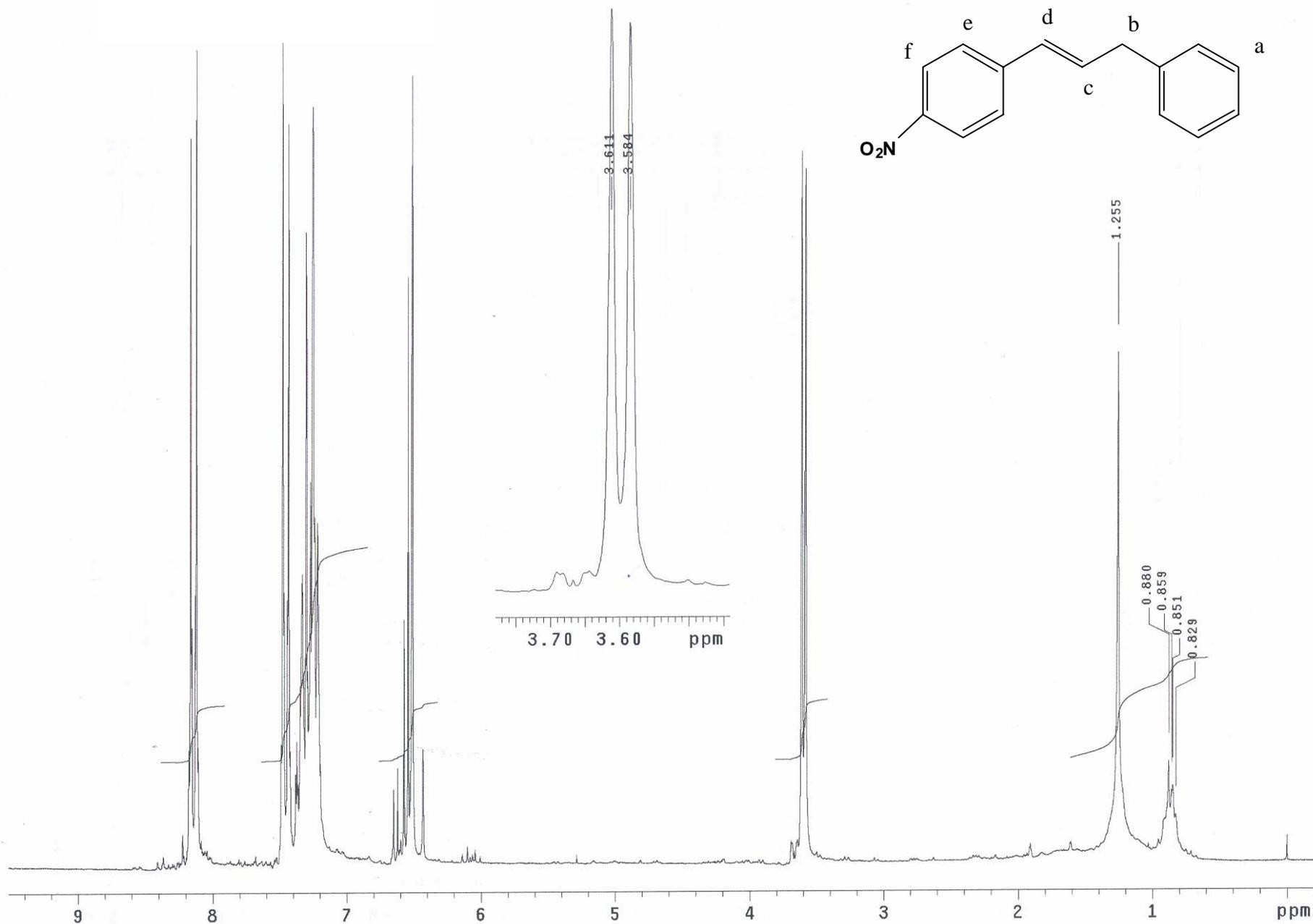


**ESPECTRO 30.- (IR) 1-(4-nitrofenil)-3-fenil-1-propeno**

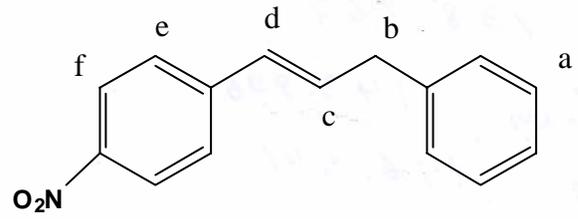
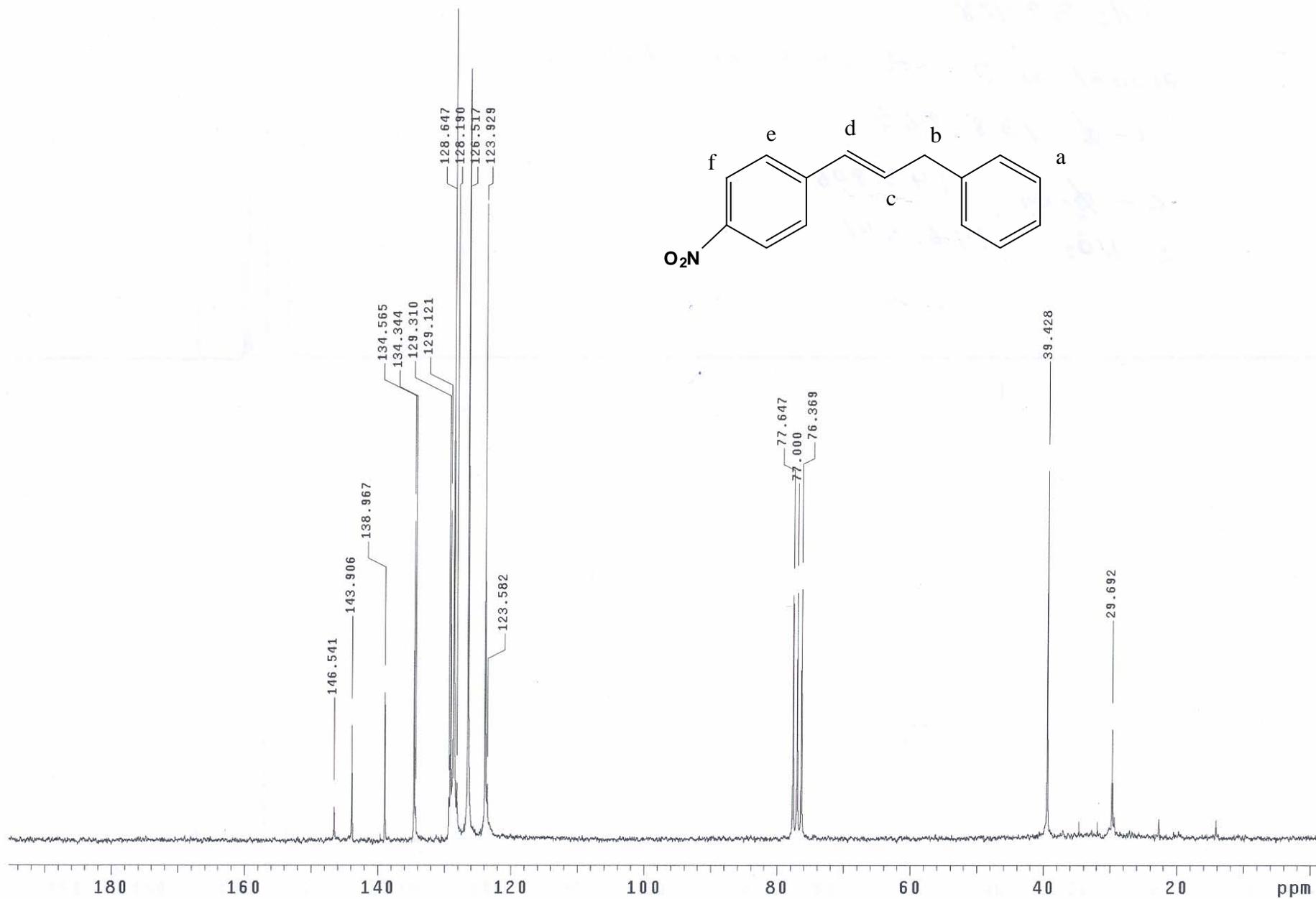
7410904



**ESPECTRO 31.- (EM) 1-(4-nitrofenil)-3-fenil-1-propeno**



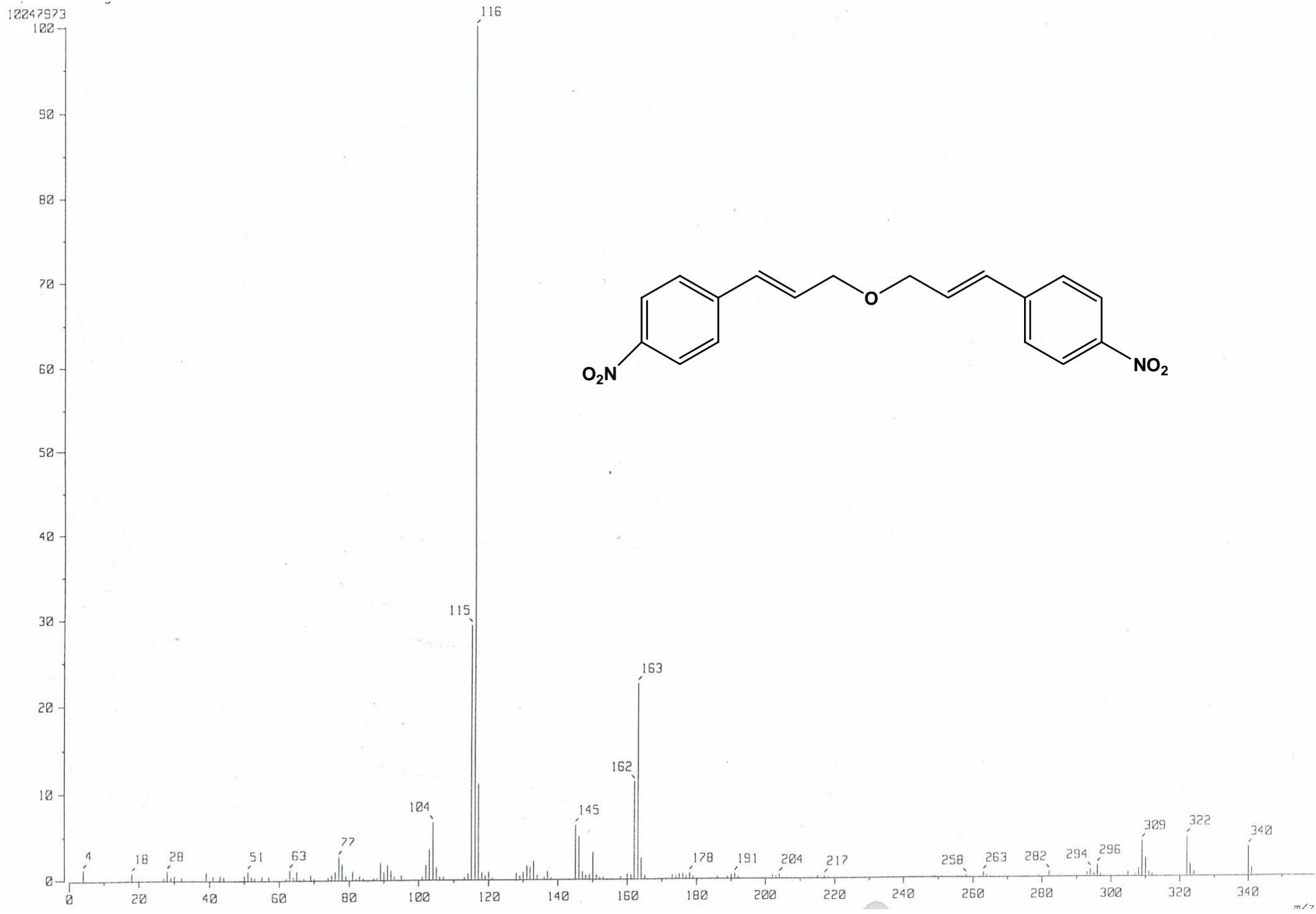
ESPECTRO 32.- (RMN <sup>1</sup>H) 1-(4-nitrofenil)-3-fenil-1-propeno



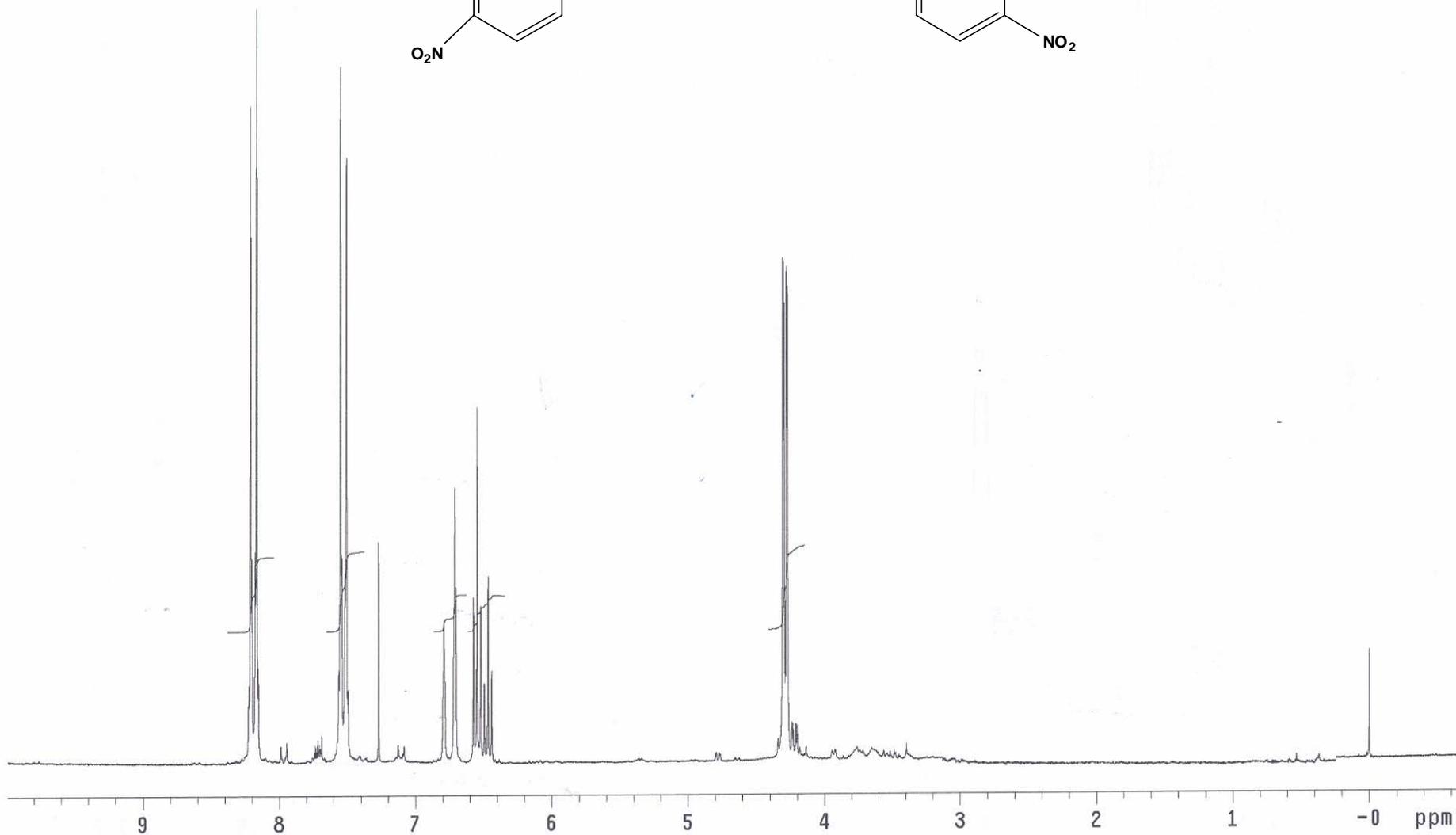
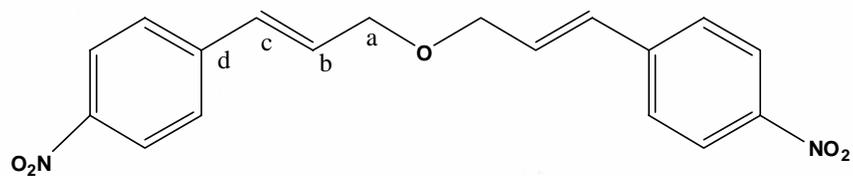
ESPECTRO 33.- (RMN  $^{13}\text{C}$ ) 1-(4-nitrofenil)-3-fenil-1-propeno



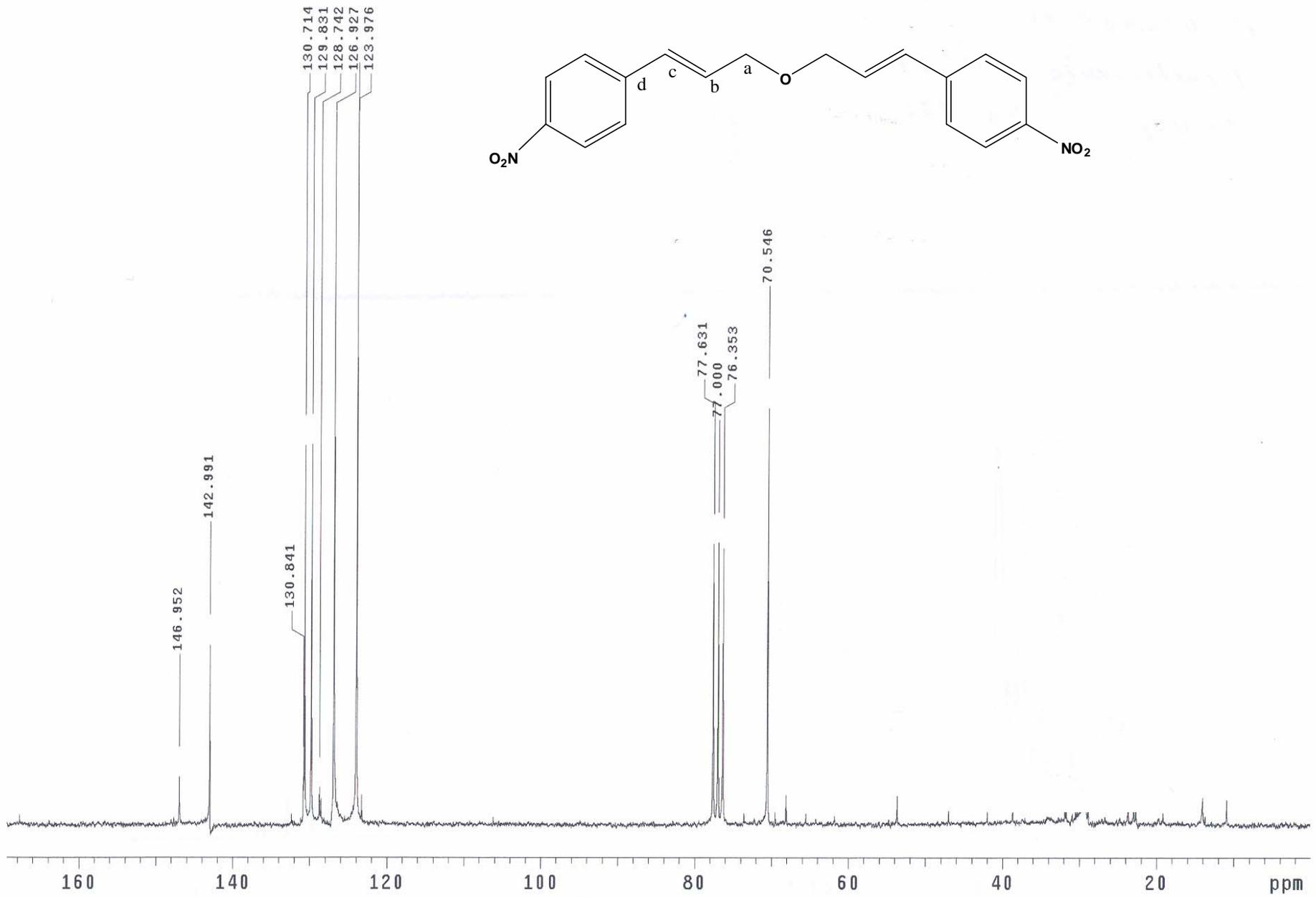
**ESPECTRO 34.-(IR) Bis-p-nitrocinnamyl éter**



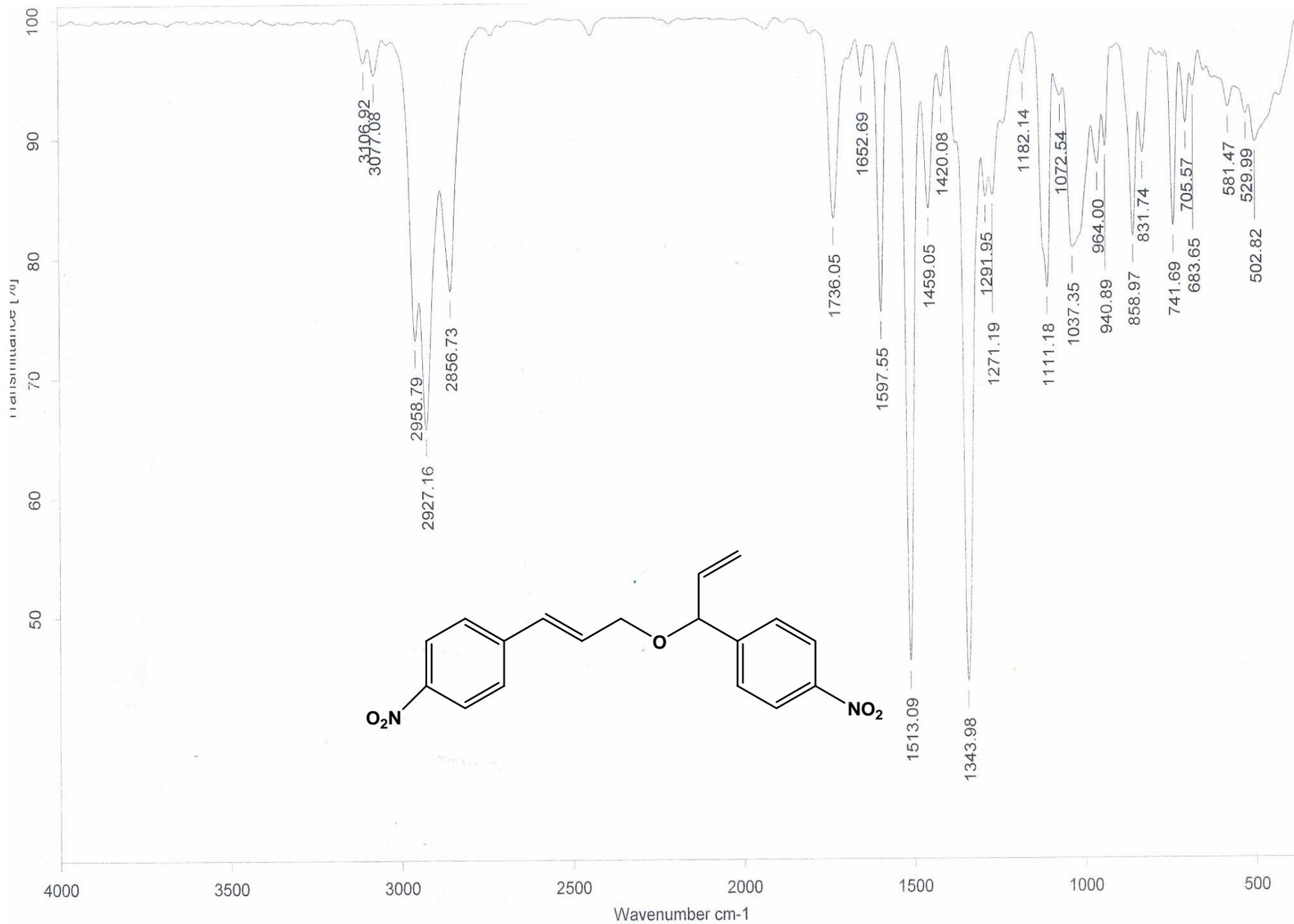
ESPECTRO 35.- (EM) Bis-p-nitrocinamil éter



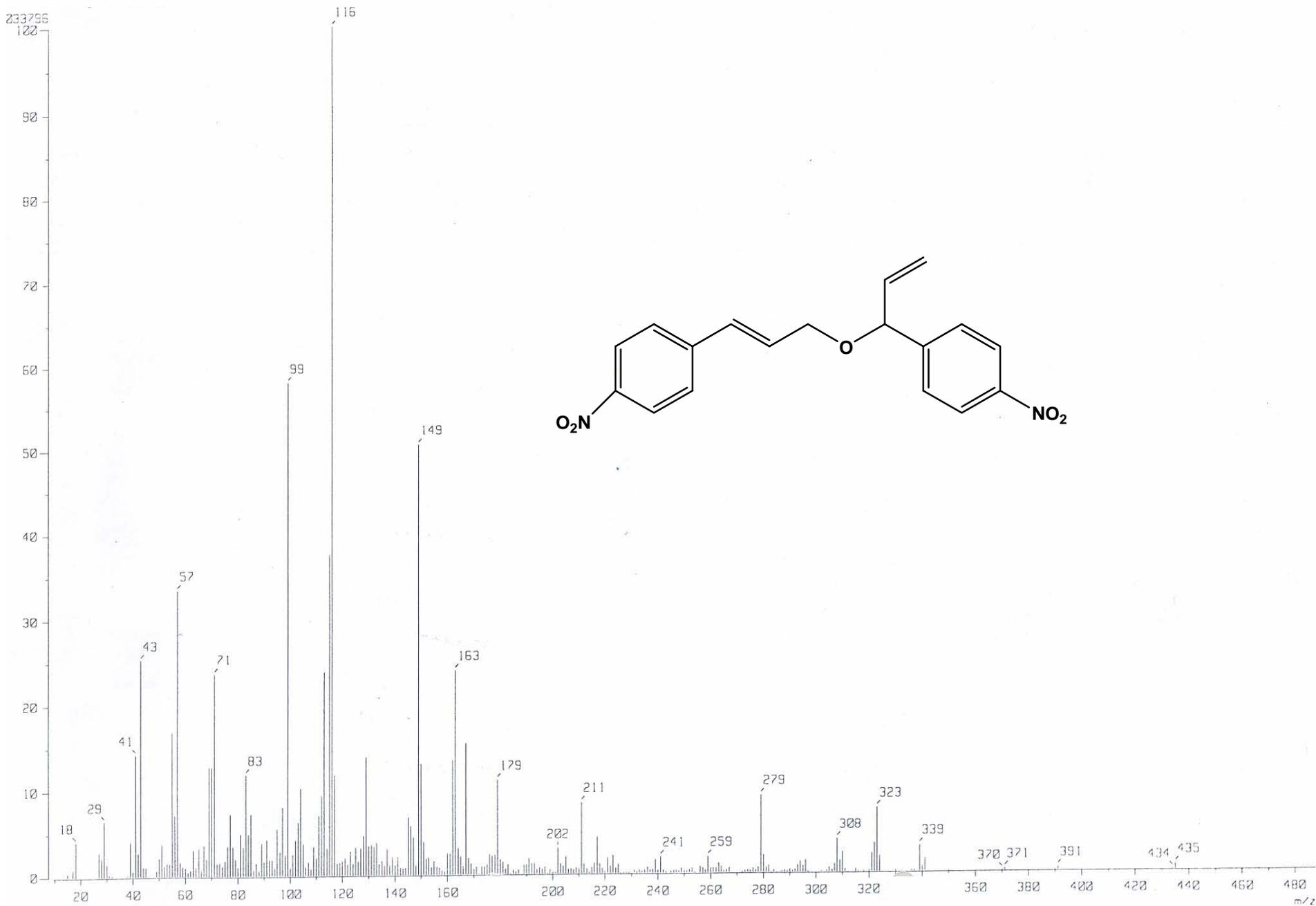
ESPECTRO 36.- (RMN <sup>1</sup>H) Bis-p-nitrocinamil éter



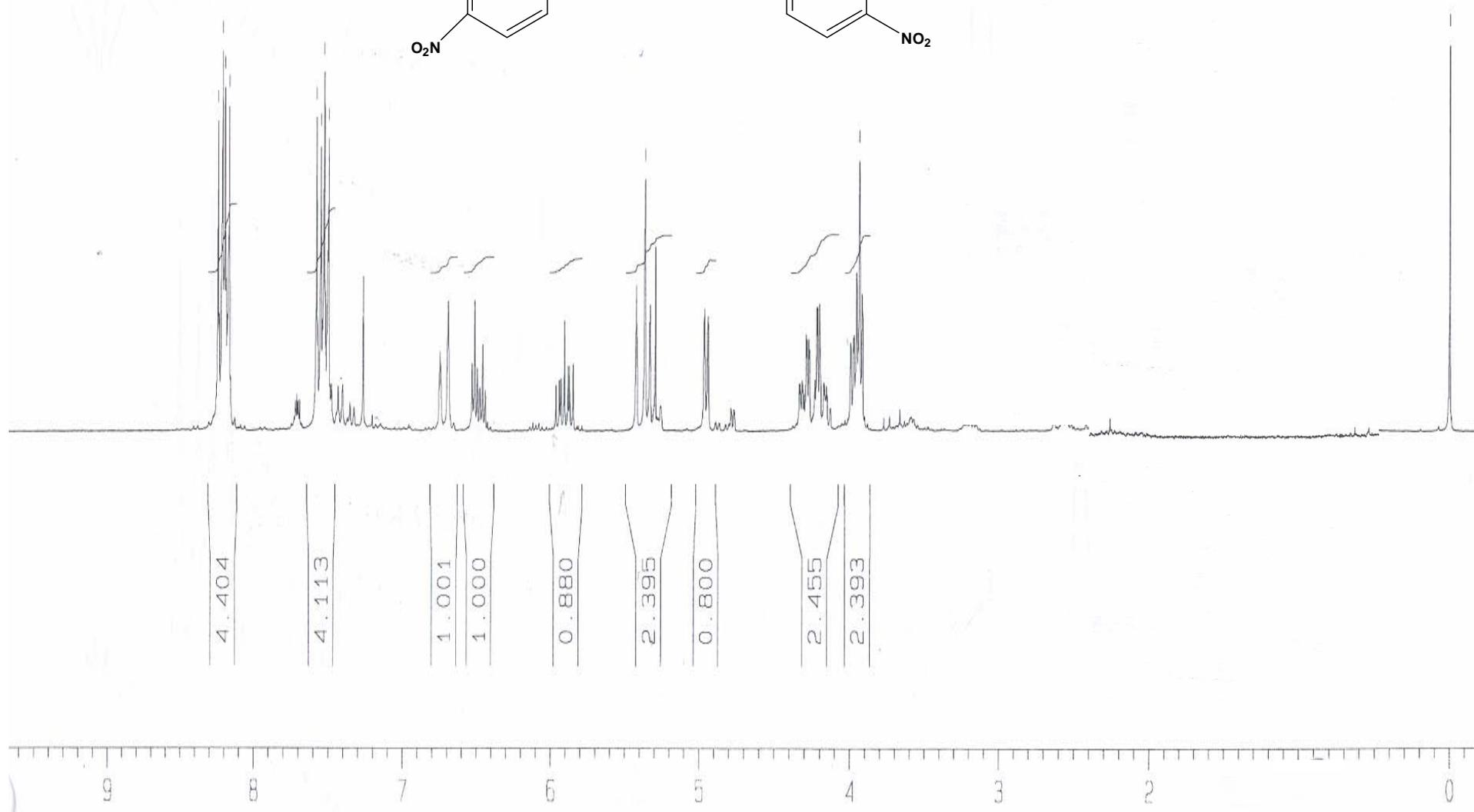
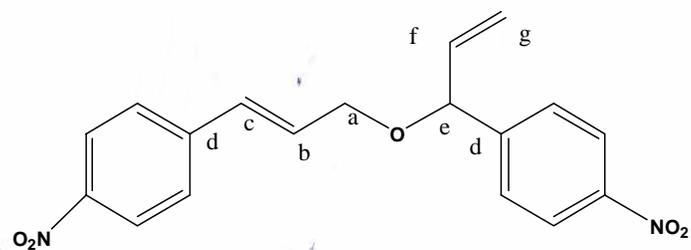
ESPECTRO 37.- (RMN <sup>13</sup>C) Bis-p-nitrocinnamyl éter



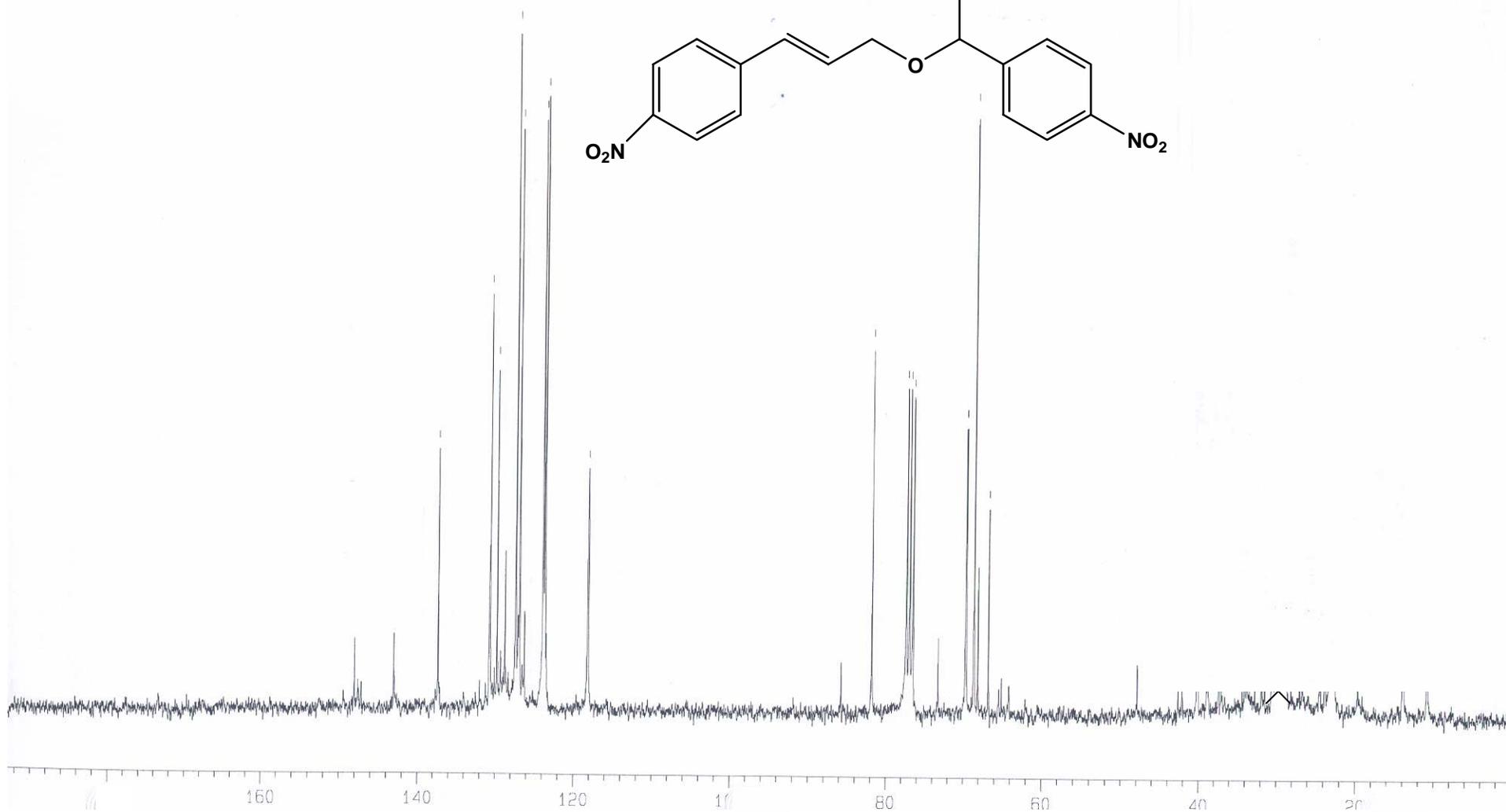
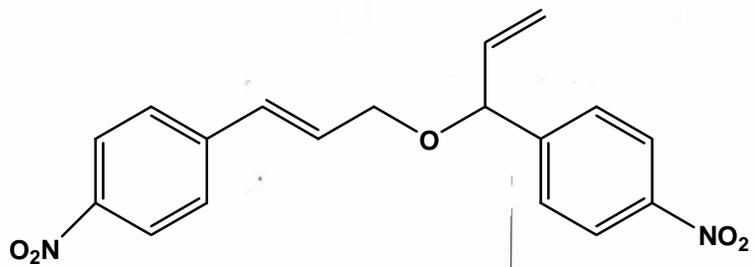
**ESPECTRO 38.- (IR)1,5-(p-nitrofenil)-5-vinil-4-oxa-1-penteno**



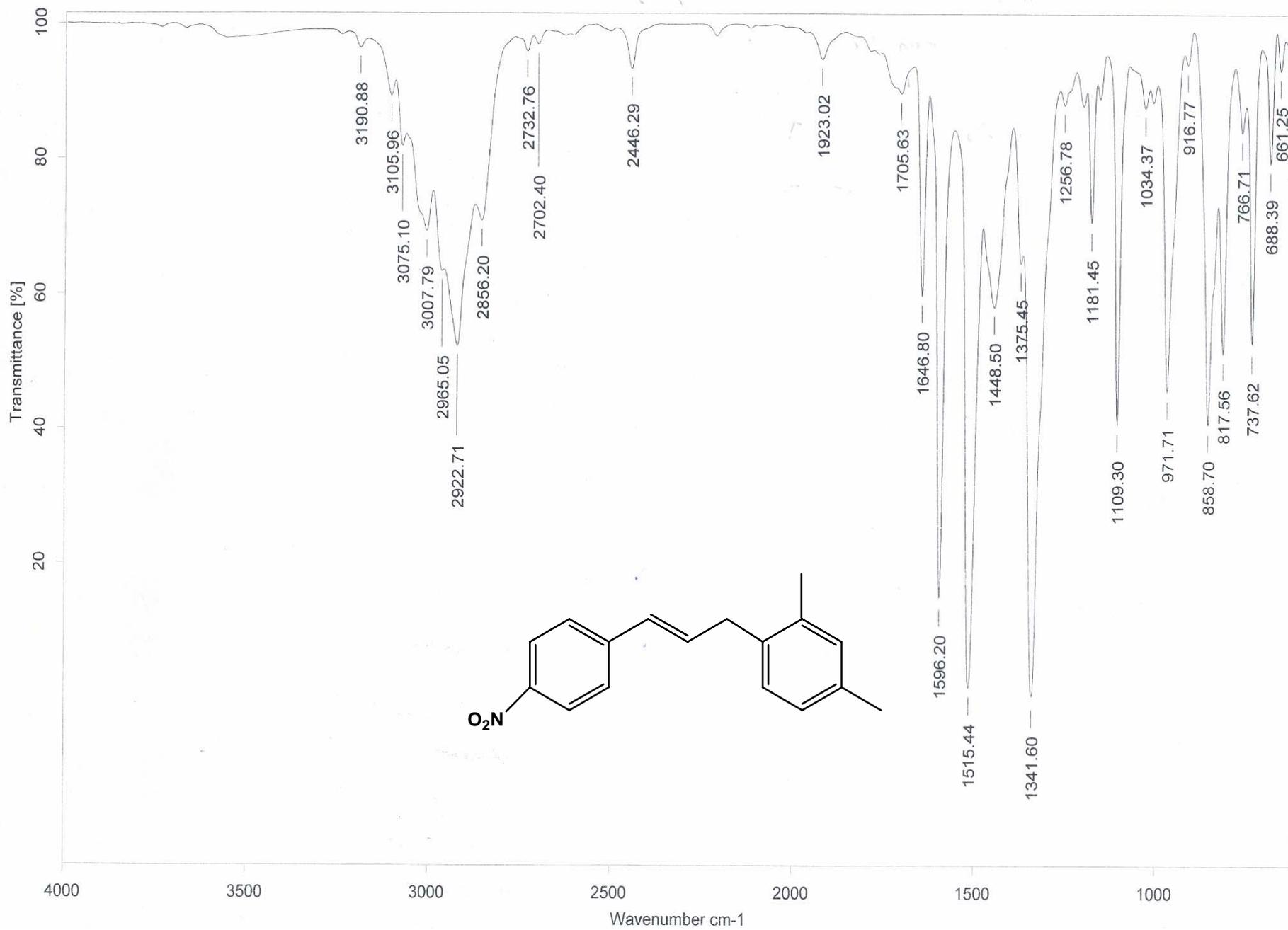
**ESPECTRO 39.- (EM)1,5-(p-nitrofenil)-5-vinil-4-oxa-1-penteno**



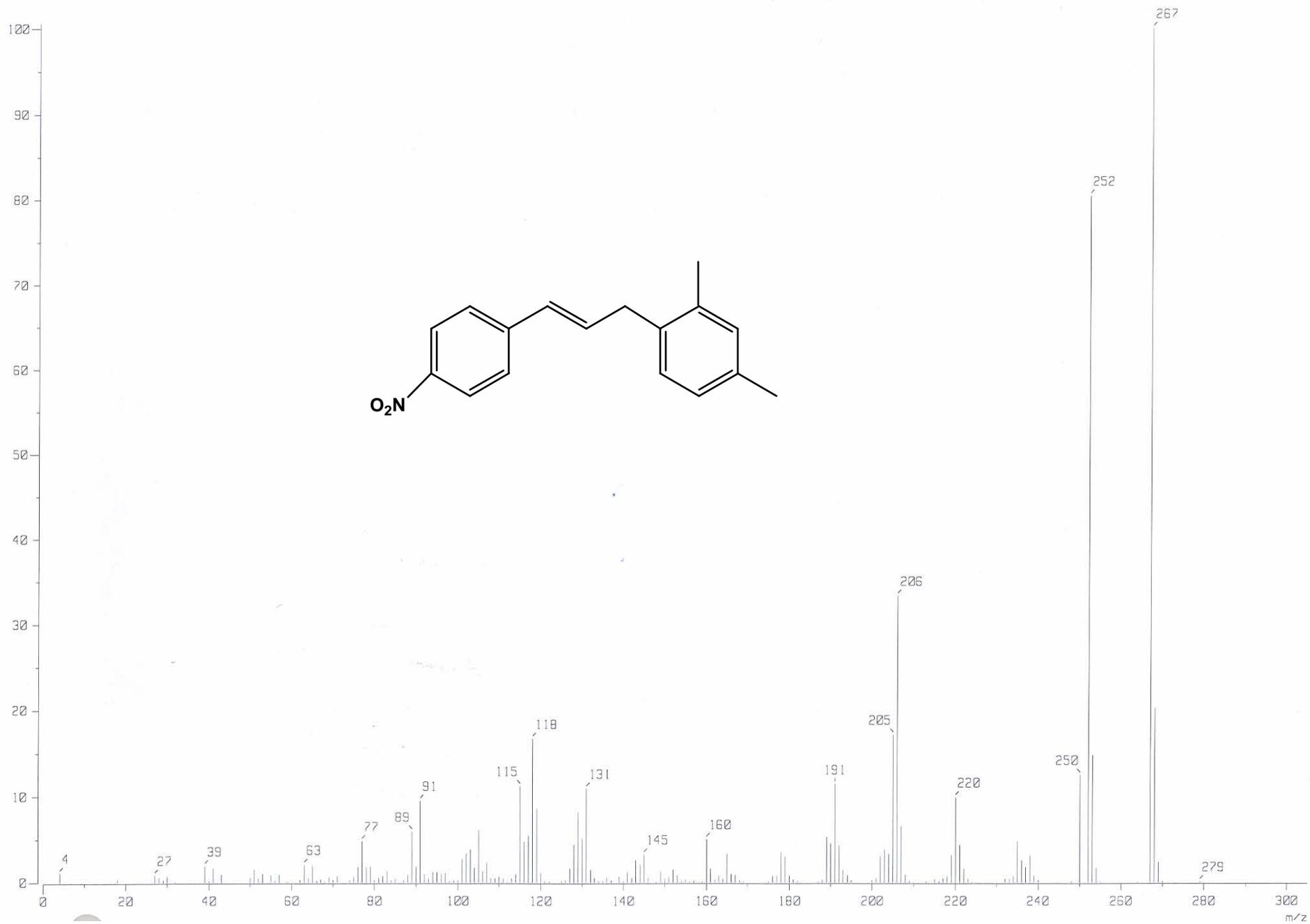
ESPECTRO 40.- (RMN  $^1\text{H}$ )1,5-(p-nitrofenil)-5-vinil-4-oxa-1-penteno



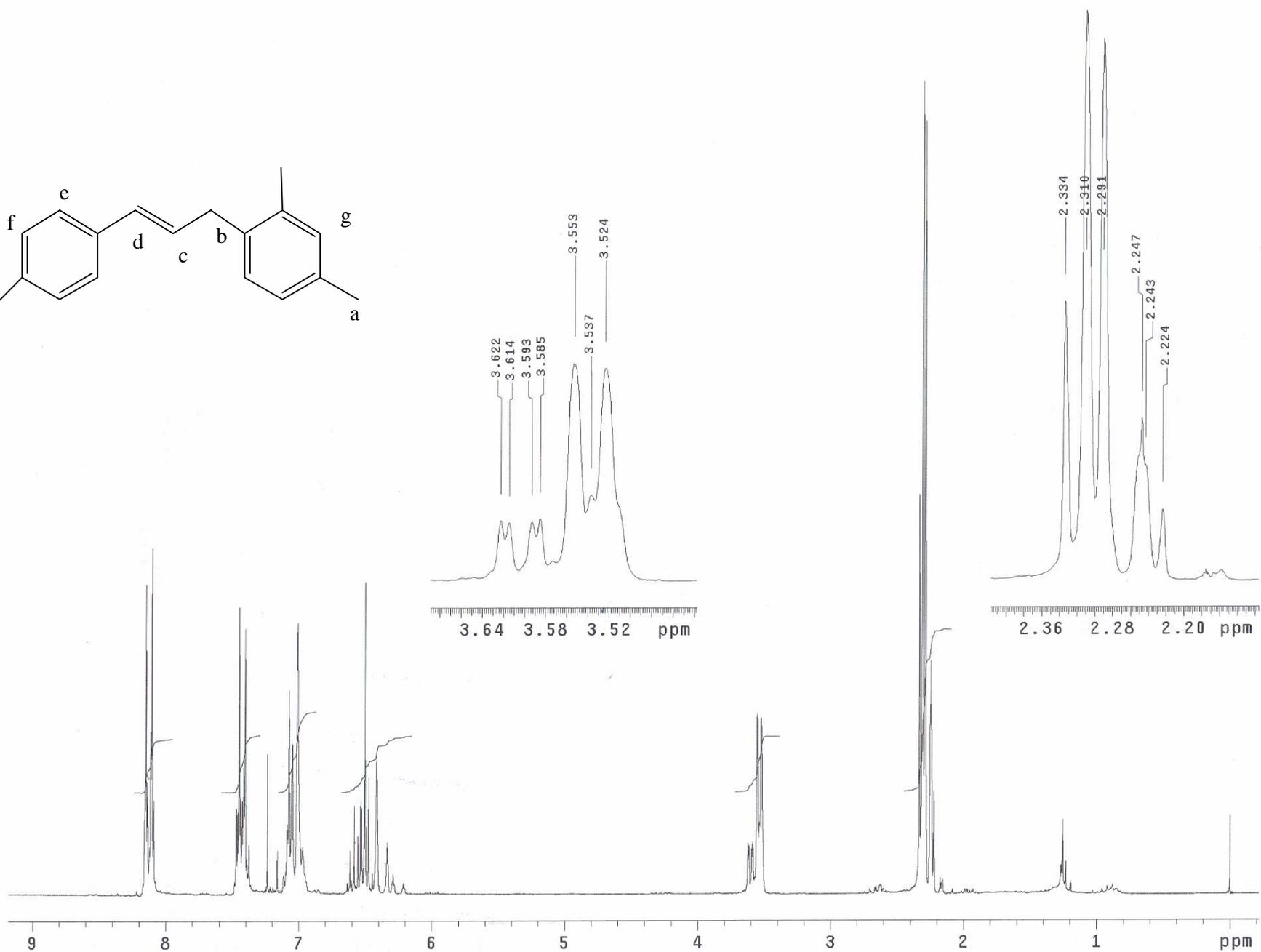
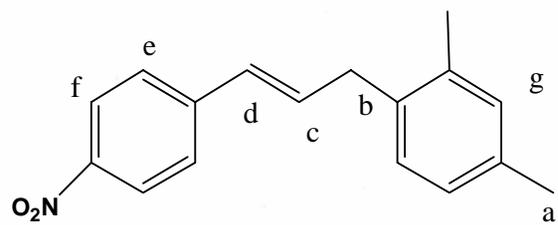
**ESPECTRO 41.- (RMN <sup>1</sup>H)1,5-(p-nitrofenil)-5-vinil-4-oxa-1-penteno**



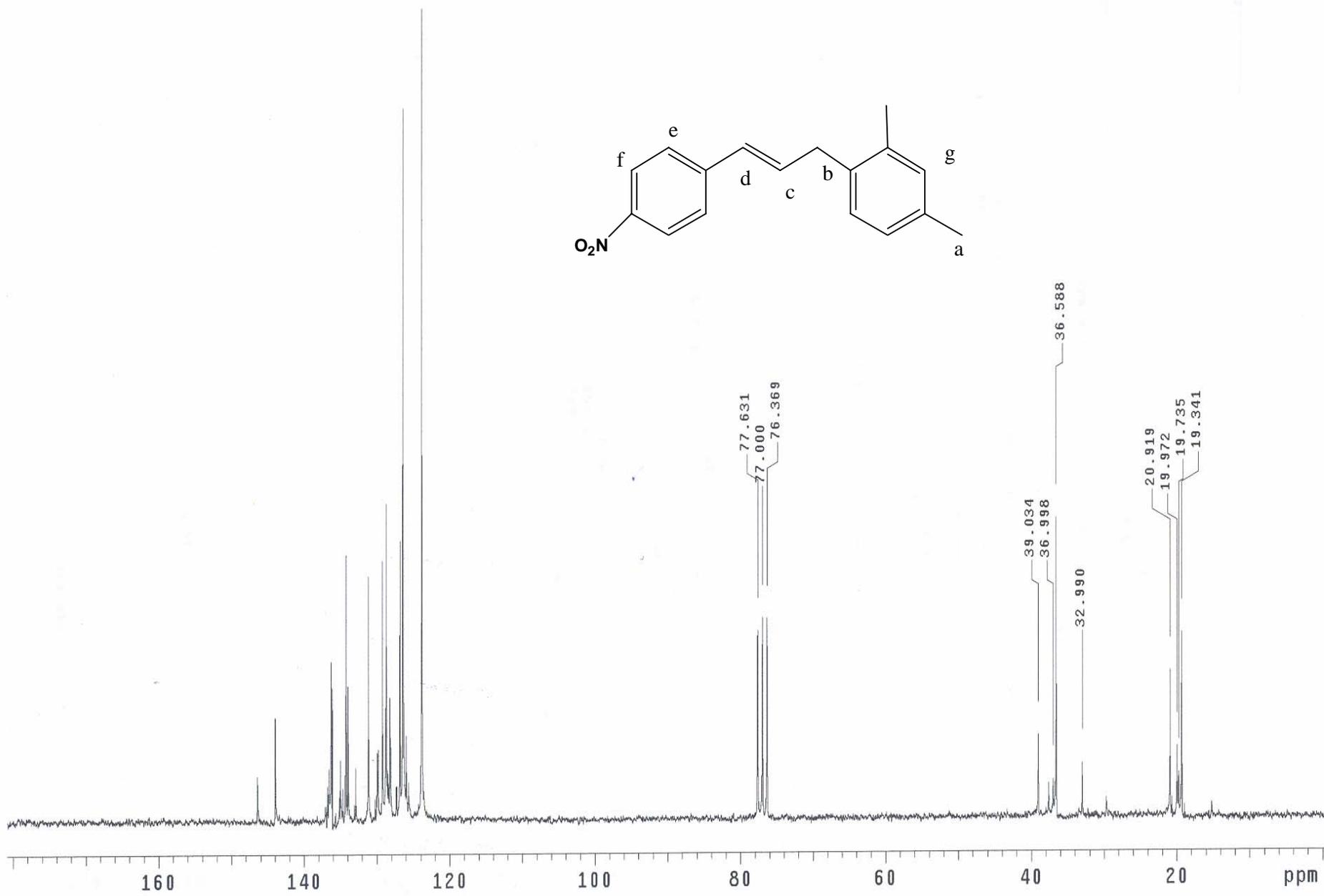
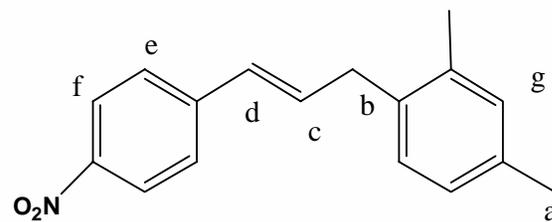
**SPECTRO 42.- (IR) 1-(4-nitrofenil)-3-(2,4-dimetilfenil)-1-propeno**



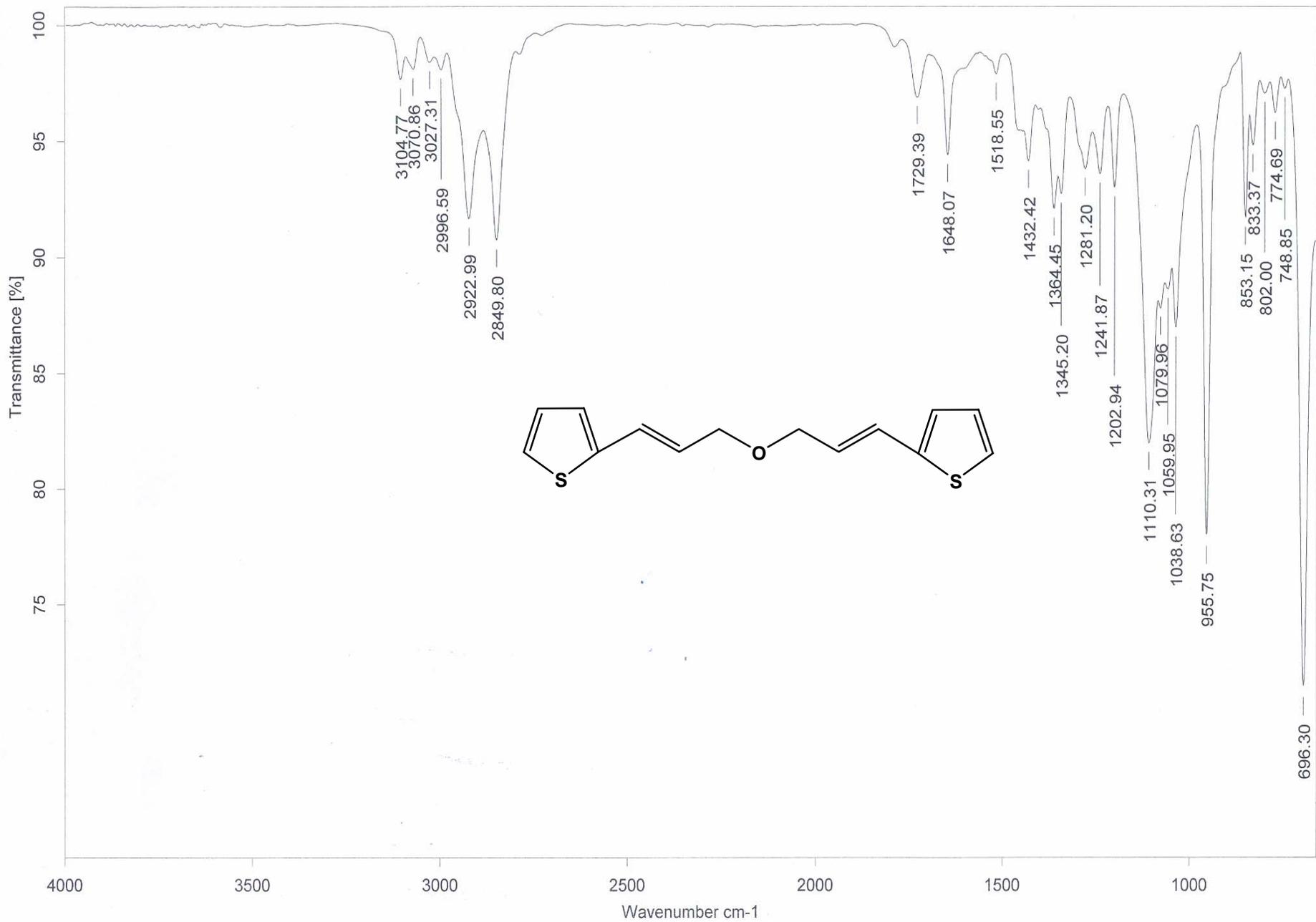
**ESPECTRO 43.- (EM) 1-(4-nitrofenil)-3-(2,4-dimetilfenil)-1-propeno**



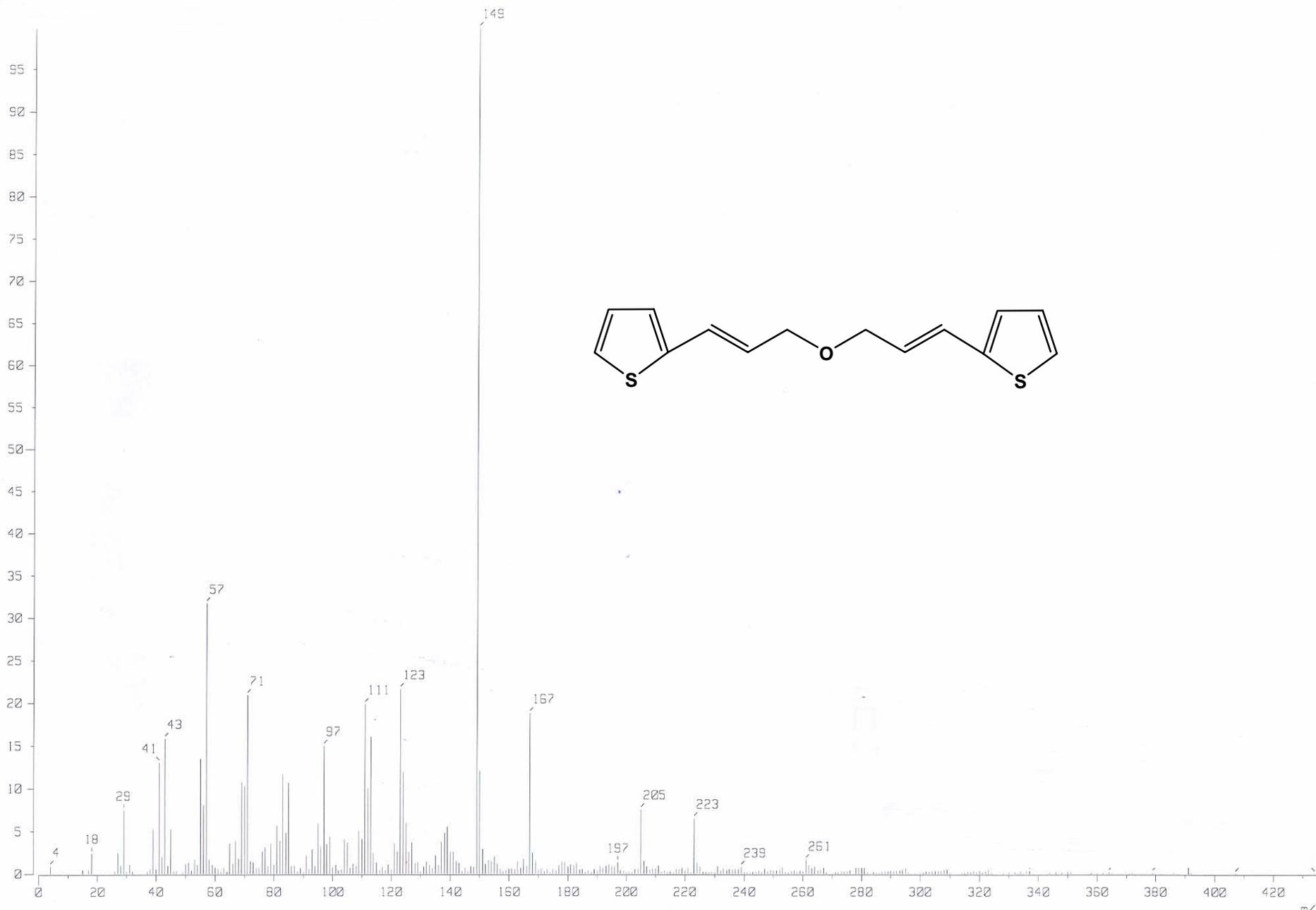
ESPECTRO 44.- (RMN  $^1\text{H}$ ) 1-(4-nitrofenil)-3-(2,4-dimetilfenil)-1-propeno



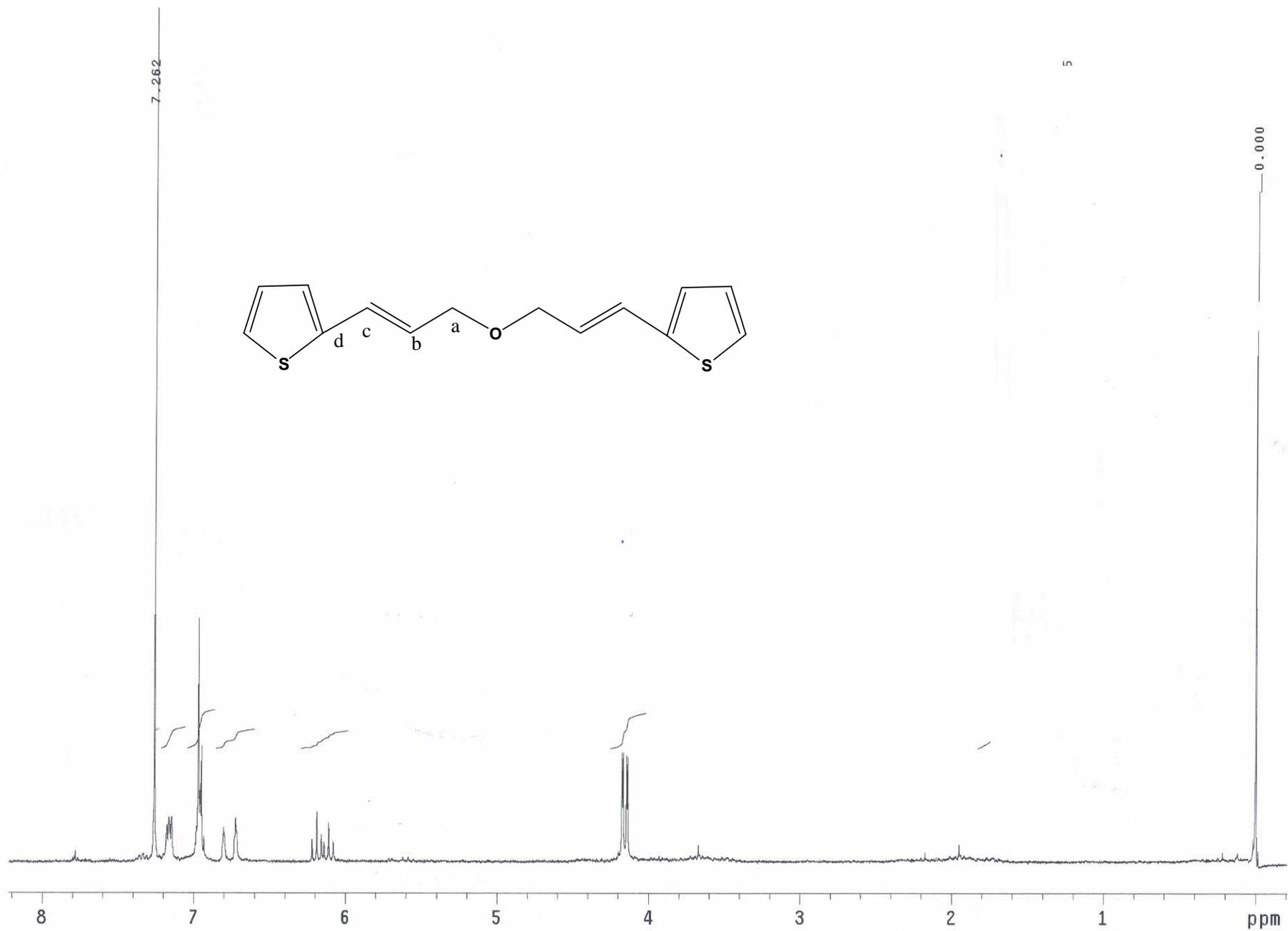
ESPECTRO 45.- (RMN <sup>13</sup>C) 1-(4-nitrofenil)-3-(2,4-dimetilfenil)-1-propeno



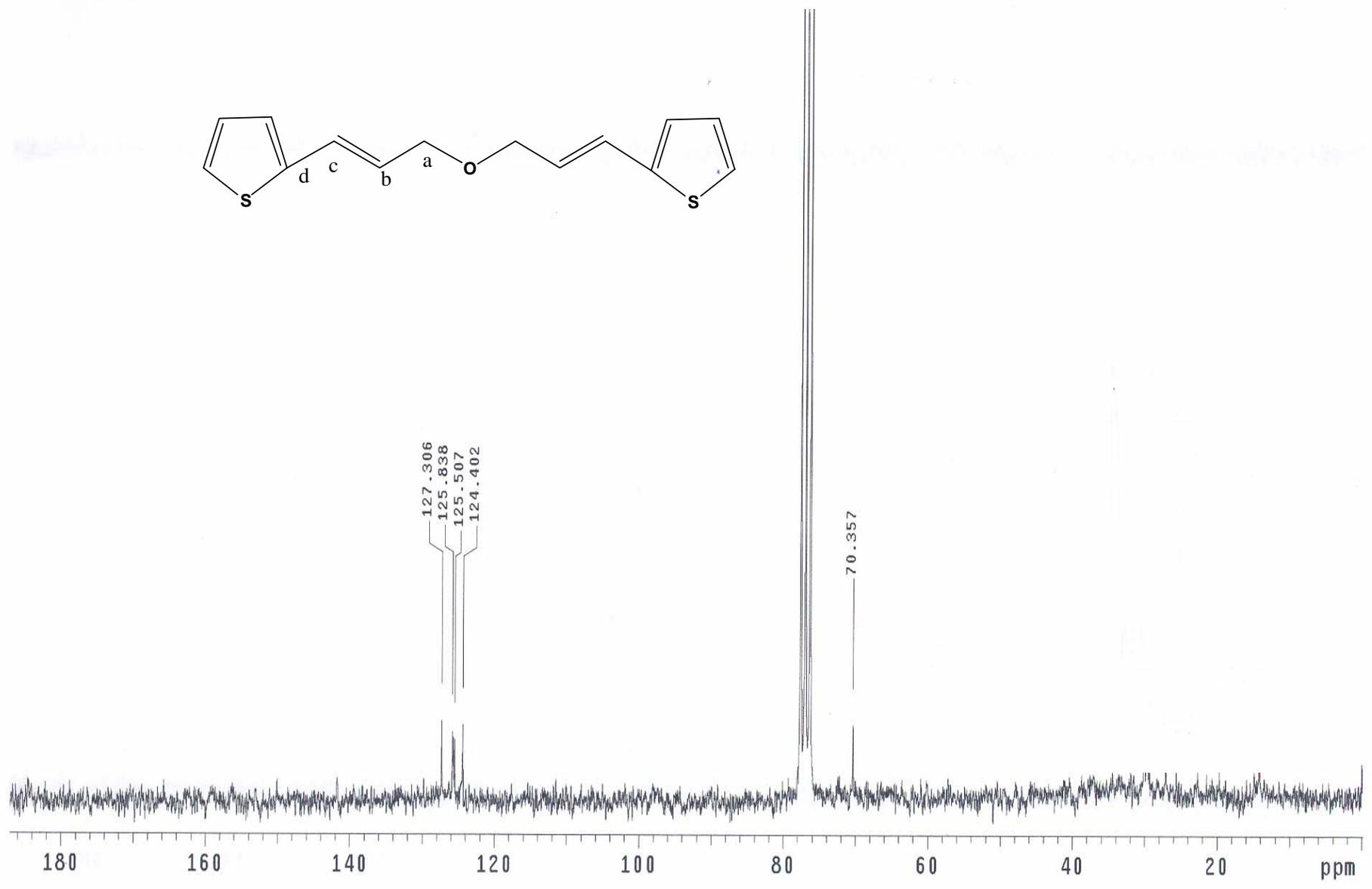
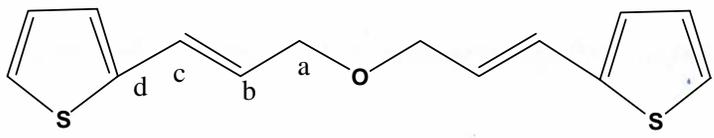
**ESPECTRO 46.- (IR) 1,7-(2-ditienil)-4-oxa-1,6-heptanodieno**



**ESPECTRO 47.- (EM)1,7-(2-ditienil)-4-oxa-1,6-heptanodieno**



ESPECTRO 48.- (RMN  $^1\text{H}$ )1,7-(2-ditienil)-4-0xa-1,6-heptanodieno



ESPECTRO 49.- (RMN  $^{13}\text{C}$ )1,7-(2-ditienil)-4-0xa-1,6-heptanodieno