



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS

“Estudio de perezona frente a mercaptanos,
considerando el empleo de irradiación de microondas e
infrarrojo como fuentes alternas de energía”

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. I. JOEL OMAR MARTÍNEZ



TUTOR: Dr. RENÉ MIRANDA RUVALCABA

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

BIÓL. FRANCISCO INCERA UGALDE
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado
Presente

Me es grato informarle que el alumno **JOEL OMAR MARTINEZ**, con número de cuenta 93079336, presentará su examen para optar por el grado de Maestro en Ciencias, quien defenderá el proyecto de investigación titulado: **"Estudio de perezona frente a mercaptanos, considerando el empleo de irradiación de microondas e infrarrojo como fuentes alternas de energía"**, ante el siguiente jurado:

Presidente	Dr. José Francisco Delgado Reyes	ENCB, IPN
Vocal	Dr. Gabriel Eduardo Cuevas González Bravo	Instituto de Química, UNAM
Secretario	M. en C. Baldomero Esquivel Rodríguez	Instituto de Química, UNAM
Primer suplente	Dr. Martín Andrés Iglesias Arteaga	Facultad de Química, UNAM
Segundo suplente	Dr. José Guillermo Penieres Carrillo	FES-Cuautitlán, UNAM

Nota: Se recuerda a los miembros del jurado que el plazo máximo para revisión de la tesis es de 30 días naturales a partir de la recepción de la misma.

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Cd. Universitaria, D.F. a 21 de abril de 2006.
Atentamente.



DR. GUILLERMO DELGADO LAMAS
Coordinador del Programa

c.c.p. Integrantes del Jurado
Alumno
Expediente
Sección Escolar de la Coordinación de Posgrados, Facultad de Química

➤ **AGRADECIMIENTOS**

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACyT**), por el apoyo otorgado para la realización del proyecto de tesis de Maestría “Estudio de perezona frente a mercaptanos, considerando el empleo de irradiación de microondas e infrarrojo como fuentes alternas de energía”, durante el período comprendido entre el 2004-2 a 2006-1.

Se agradece al Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología (**COMECyT**), por el apoyo otorgado para la realización del proyecto de tesis de Maestría “Estudio de perezona frente a mercaptanos, considerando el empleo de irradiación de microondas e infrarrojo como fuentes alternas de energía”, mediante el programa “Promoción de Becas-Tesis 2005” durante el período comprendido entre Diciembre 2005 a Junio 2006.

Al los miembros del jurado: Dr. José Francisco Delgado Reyes, al Dr. Gabriel Eduardo Cuevas González Bravo, al M. en C. Baldomero Esquivel Rodríguez, al Dr. Martín Andrés Iglesias Arteaga y al Dr. José Guillermo Penieres Carrillo por las aportaciones hechas a este trabajo.

Asimismo, agradezco a todas las personas que hicieron posible la realización de este trabajo, y en especial a los compañeros del laboratorio L-122, que han hecho que mi estancia sea agradable. Se les agradece de corazón.

A Olivia Noguez, Laura Gómez, Concepción Gómez, Benjamín Velasco y a todos los compañeros dentro de la FES-C, gracias por su apoyo.

Al Posgrado en Ciencias Químicas por brindarme esta oportunidad y a la FES-C, institución que me ha dado mucho, gracias.

Al Dr. René Miranda Ruvalcaba, mi tutor, por su apoyo incondicional, por tenerme siempre paciencia y dejarme ser dentro del laboratorio.

Este trabajo se desarrollo en el Laboratorio **L-122** de la Sección de Química Orgánica del Departamento de Ciencias Químicas bajo la dirección del **Dr. René Miranda Ruvalcaba**.

➤ ÍNDICE

	Página
➤ GLOSARIO	i
➤ RESUMEN	1
➤ ABSTRACT	2
➤ INTRODUCCIÓN	3
➤ ANTECEDENTES	
◆ Perezona	8
◆ Condiciones no convencionales de reacción	13
➤ PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	24
➤ HIPÓTESIS	25
➤ OBJETIVOS	
◆ General	26
◆ Particulares	26
➤ PARTE EXPERIMENTAL	
◆ Reactivos	27
◆ Equipo	27
◆ Metodología y Resultados	28
➤ DISCUSIÓN DE RESULTADOS	42
➤ CONCLUSIONES	53
➤ REFERENCIAS	55
➤ APÉNDICE	

➤ GLOSARIO

abs.	Absoluto
AcOEt	Acetato de etilo
Ar	Aromático
BnSH	Bencilmercaptano
°C	Grados Centígrados
<i>ccf</i>	Cromatografía en capa fina
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
CG-EM	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
CHCl ₃	Cloroformo
DEPT	Incremento de la señal sin distorsión por transferencia de polarización (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)
EMAR	Espectrometría de masas de alta resolución
EMIE	Espectroscopia de masas por impacto electrónico
EPA	Agencia de Contaminación Ambiental (Environmental Pollution Agency)
eV	Electrón volts
g	Gramo
h	Horas
<i>i</i> -PropSH	isopropanotiol
IR	Infrarrojo
kg	Kilogramo
L	Litro
M ⁺ •	Ion molecular
MeOH	Metanol
mg	Miligramo
MHz	Mega hertz

min	Minuto
mL	Mililitro
mmol	Milimol
m.o.	Microondas
m/z	Relación masa-carga
<i>n</i> -BuSH	<i>n</i> -Butanotiol
OPPT	Oficina de Prevención de la Contaminación y Sustancias Tóxicas (Office of Pollution Prevention and Toxics)
ppm	Partes por millón
p. f.	Punto de fusión
PhSH	Tiofenol
RMN ¹³ C	Resonancia magnética nuclear de carbono trece
RMN ¹ H	Resonancia magnética nuclear de hidrógeno
s	Segundo
TMS	Tetrametilsilano
uma	Unidad de masa atómica
W	Watts

➤ APÉNDICE

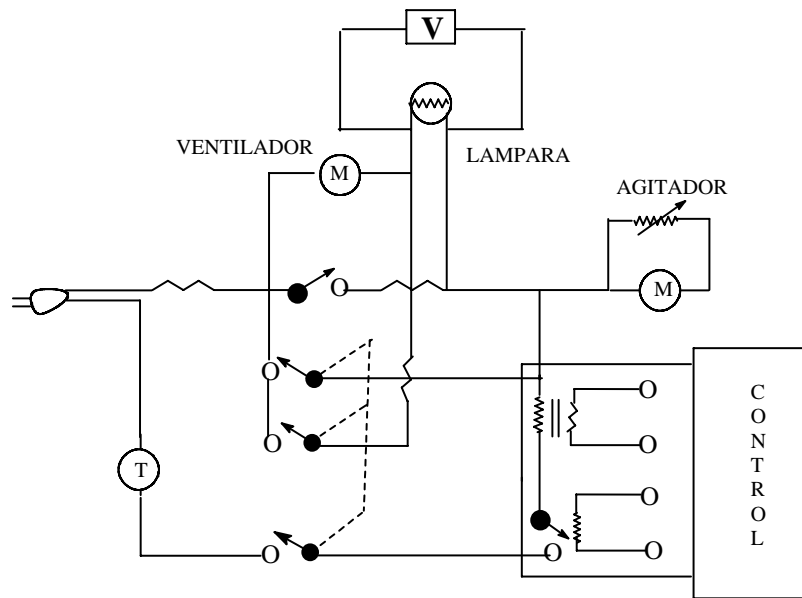


Figura 11. Diagrama electro-mecánico del reactor de radiación infrarroja



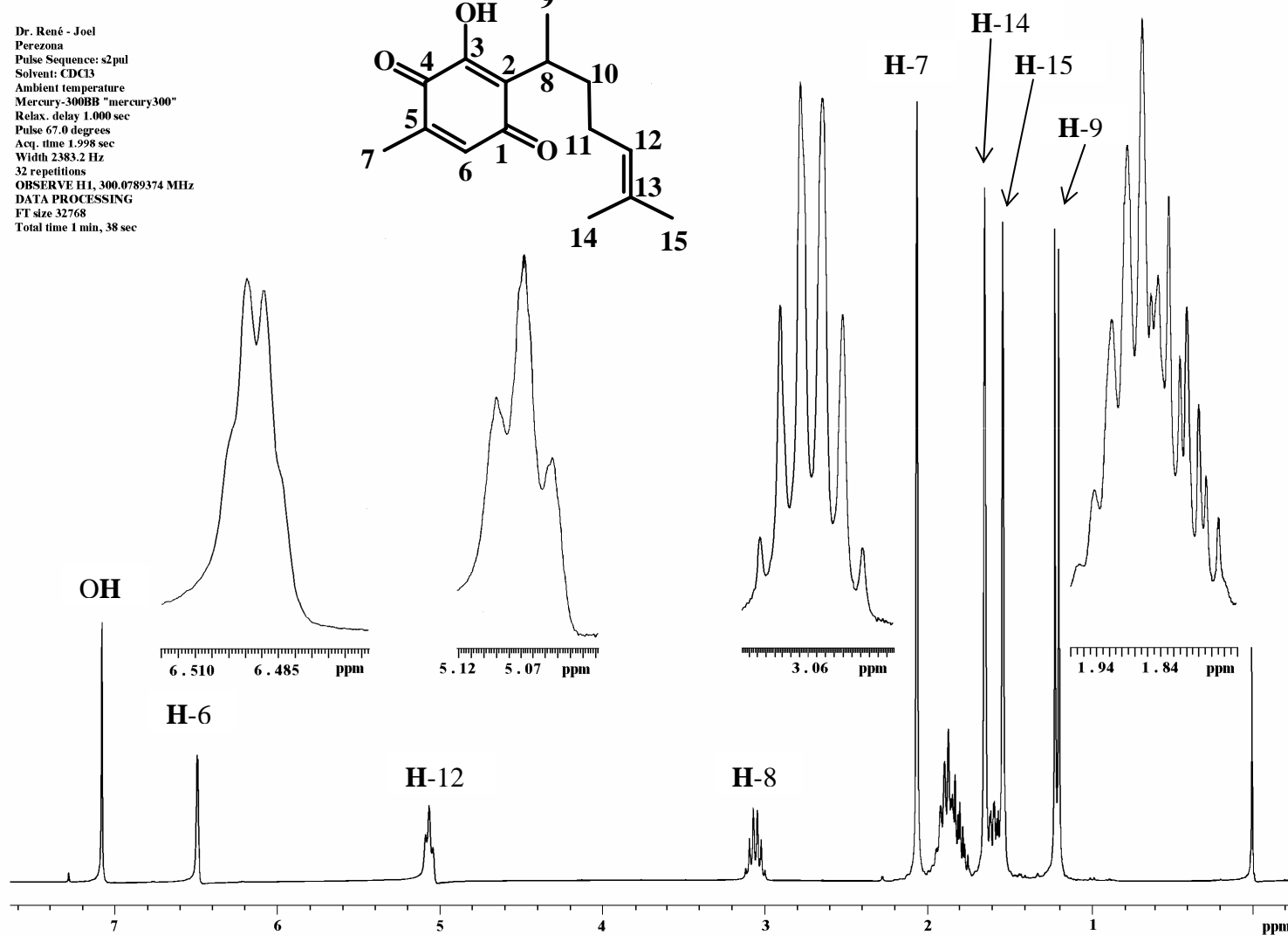
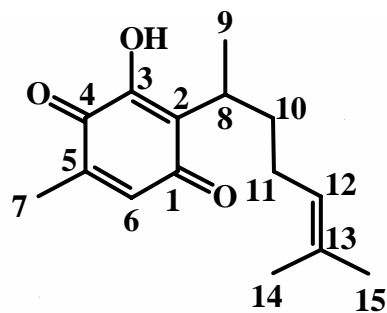
apagado



encendido

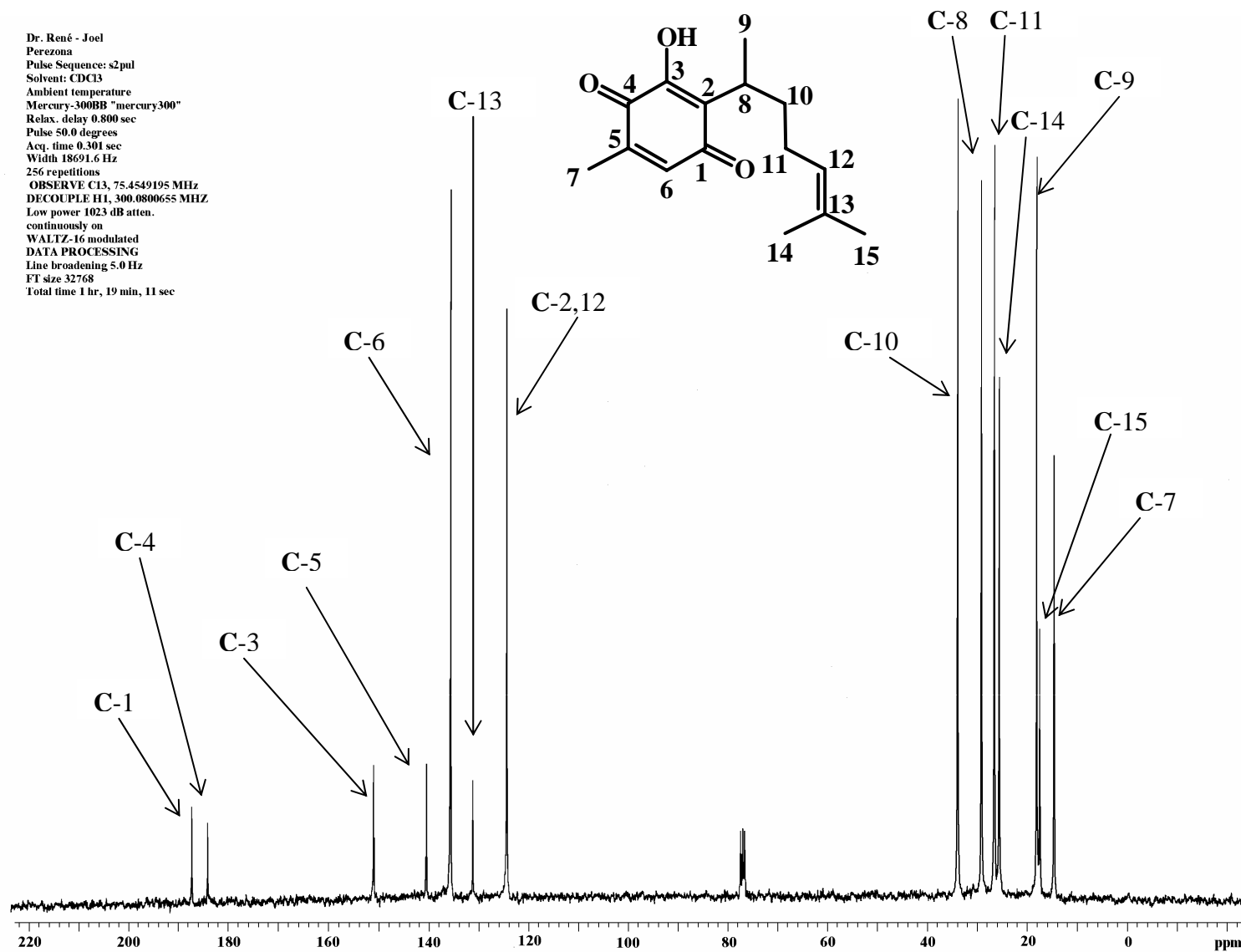
Figura 12. Dos vistas diferentes del reactor de radiación infrarroja

Dr. René - Joel
 Perezona
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay 1.000 sec
 Pulse 67.0 degrees
 Acq. time 1.998 sec
 Width 2383.2 Hz
 32 repetitions
 OBSERVE H1, 300.0789374 MHz
 DATA PROCESSING
 FT size 32768
 Total time 1 min, 38 sec



Espectro 1. RMN ¹H (CDCl₃/TMS) de 1, determinado a 300 MHz.

Dr. René - Joel
 Perezona
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay 0.800 sec
 Pulse 50.0 degrees
 Acq. time 0.301 sec
 Width 18691.6 Hz
 256 repetitions
 OBSERVE C13, 75.4549195 MHz
 DECOUPLE H1, 300.0800655 MHz
 Low power 1023 dB atten.
 continuously on
 WALTZ-16 modulated
 DATA PROCESSING
 Line broadening 5.0 Hz
 FT size 32768
 Total time 1 hr, 19 min, 11 sec



Espectro 2. RMN ¹³C (CDCl₃/TMS) de 1, determinado a 75 MHz.

Dr. René-Joel Perezona

Pulse Sequence: DEPT

Solvent: CDCl₃

Ambient temperature

Mercury-300BB "mercury300"

Reax. delay. 1.000 sec

Pulse 90.0 degrees

Acq. time 0.301 sec

Width 12135.9 Hz

32 repetitious

OBSERVE C13, 75.4547426 MHz

DECOUPLE H1, 300.0800655 MHz

Low power 1023 dB atten.

on during acquisition

off during delay

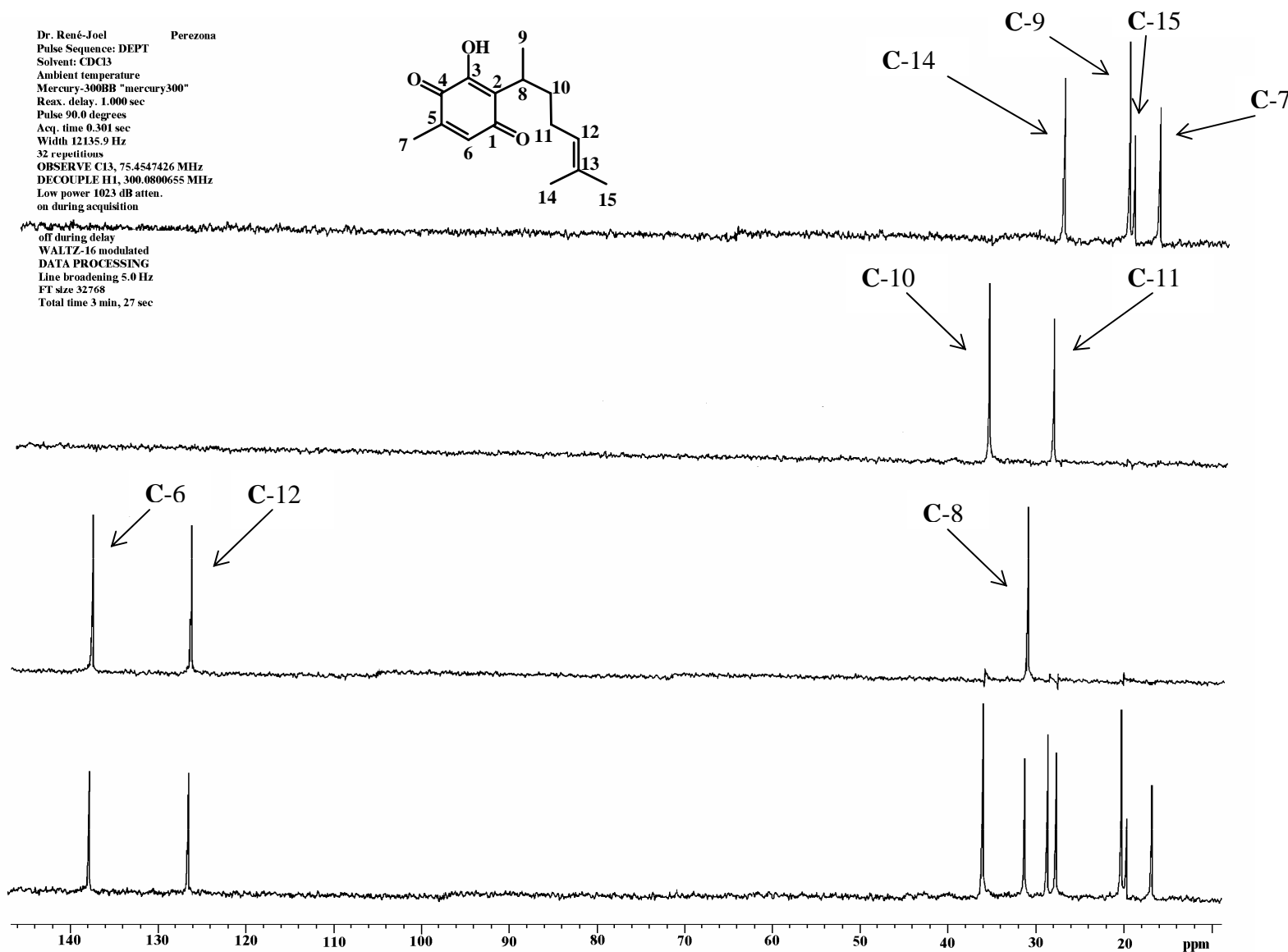
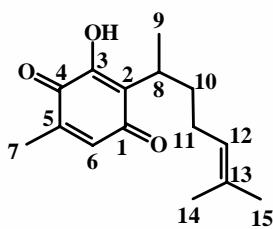
WALTZ-16 modulated

DATA PROCESSING

Line broadening 5.0 Hz

FT size 32768

Total time 3 min, 27 sec



Espectro 3. Experimento RMN ¹³C versión DEPT de 1.

Spectrum Plot

Comment: PM 248

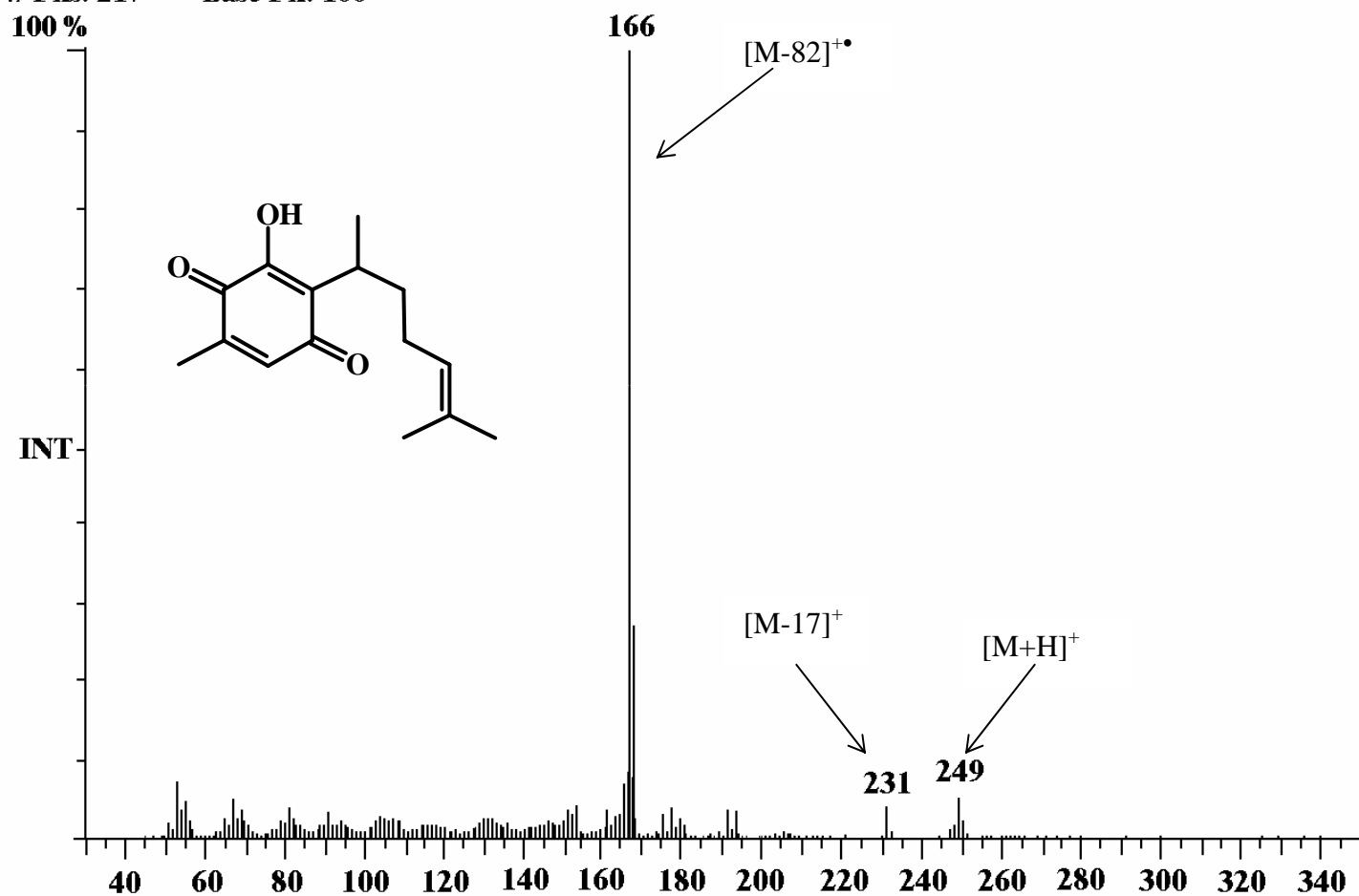
Scan: 551 Seg: 1 Group: 0

Pks: 217 Base Pk: 166

C:\SATURN\DATA\PEREZONA

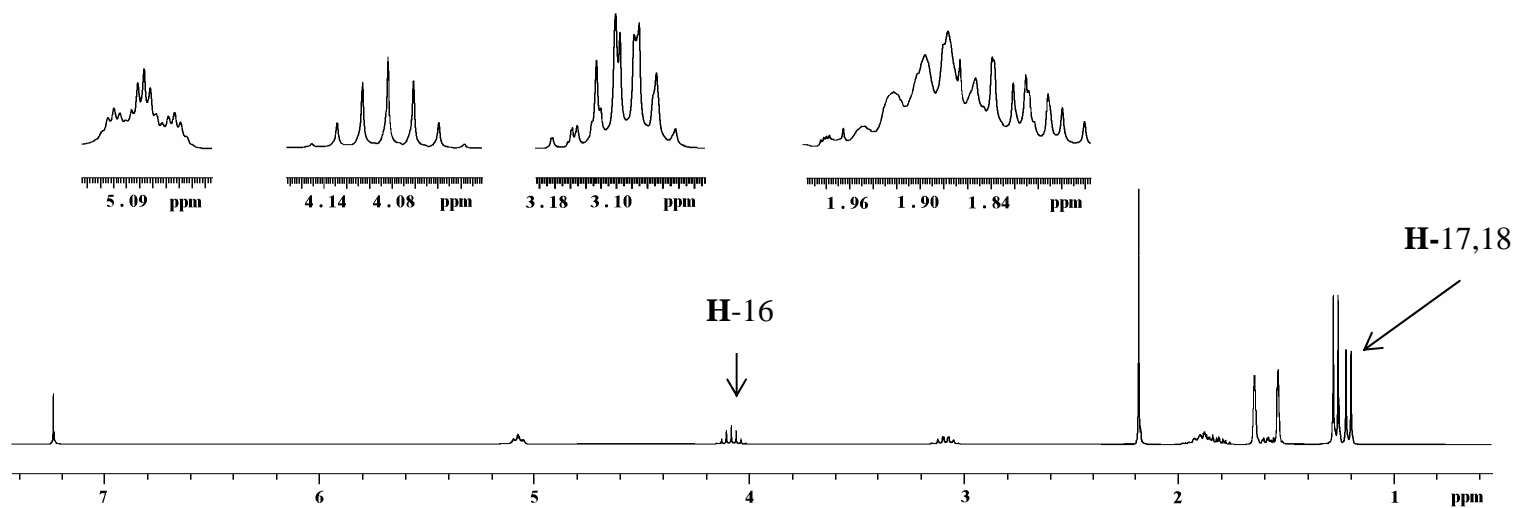
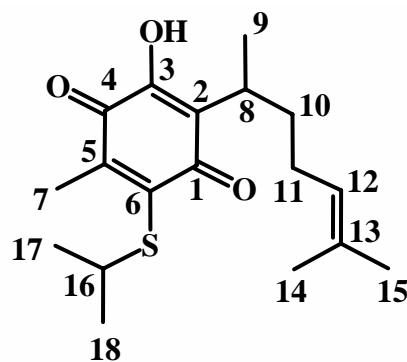
Retention: 9.18 RIC: 7724214 Masses: 44-340

Int: 2155676 100.00% = 2155676



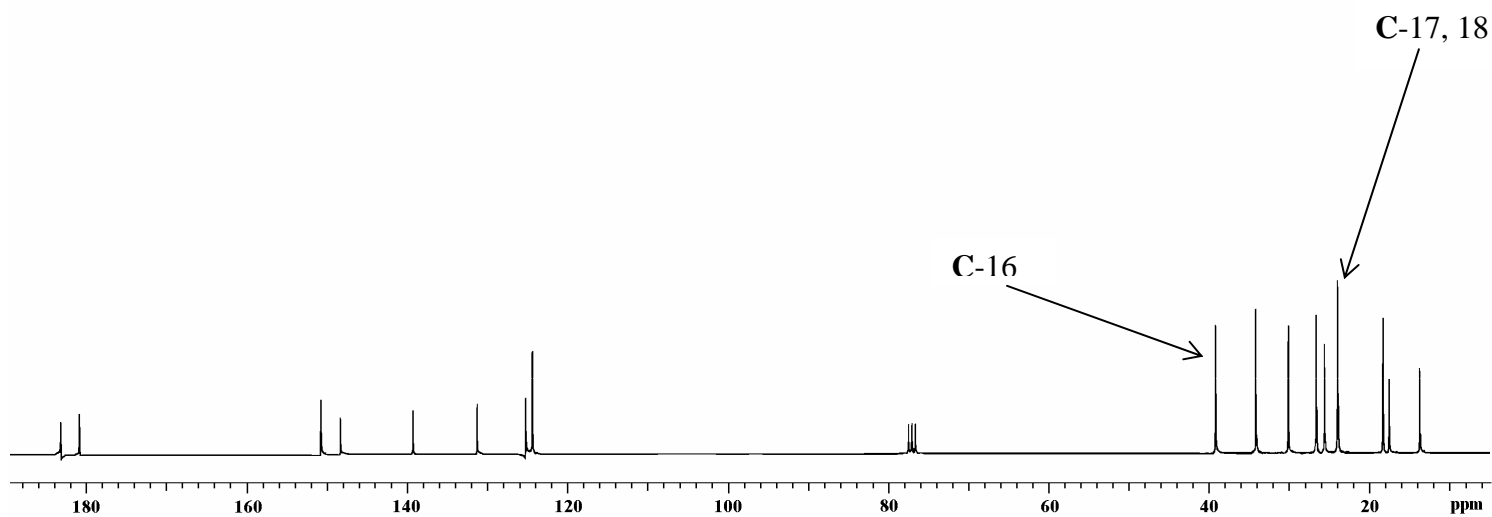
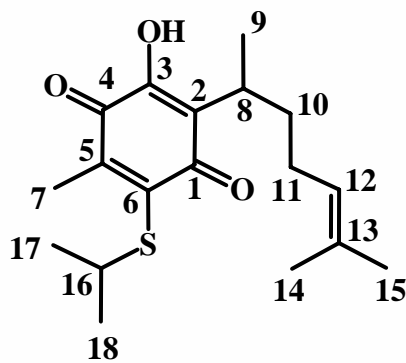
Espectro 4. EMIE de 1, potencial de ionización 70 eV.

Dr. René - Joel
 Esp 25
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay 1.000 sec
 Pulse 60.0 degrees
 Acq. time 3.000 sec
 Width 2406.7 sec
 64 repetitions
 OBSERVE H1, 300.0789369 MHz
 DATA PROCESSING
 FT size 131072
 Total time 4 min, 22 sec



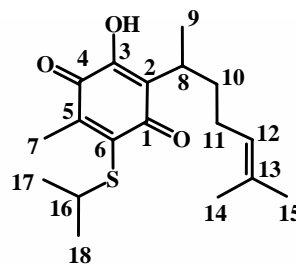
Espectro 5. RMN ¹H (CDCl₃/TMS) del compuesto **11a**, determinado a 300 MHz.

Dr. René - Joel
 Esp 25
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl3
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay 0.800 sec
 Pulse 54.9 degrees
 Acq. time 0.301 sec
 Width 18691.6 Hz
 1664 repetitions
 OBSERVE C13, 75.4549160 MHz
 DECOUPLE H1, 300.0800466 MHz
 Low power 1023 dB atten.
 continuously on
 WALTZ-16 modulated
 DATA PROCESSING
 Line broadening 3.0 Hz
 FT size 32768
 Total time 3 hr, 15 min, 35 sec

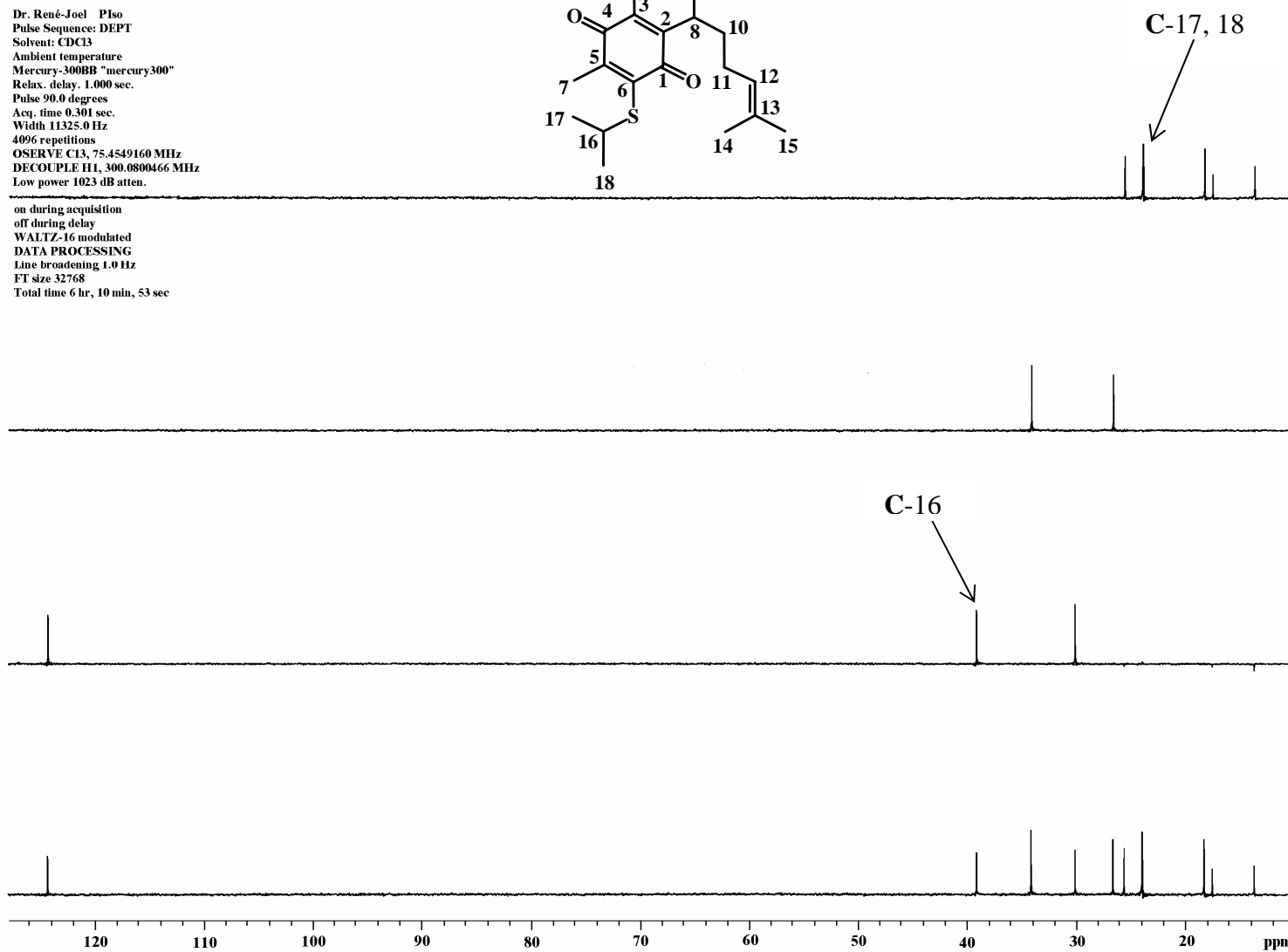


Espectro 6. RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS) del compuesto **11a**, determinado a 75 MHz.

Dr. René-Joel Plso
 Pulse Sequence: DEPT
 Solvent: CDCl3
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay. 1.000 sec.
 Pulse 90.0 degrees
 Acq. time 0.301 sec.
 Width 11325.0 Hz
 4096 repetitions
 OSERVE C13, 75.4549160 MHz
 DECOUPLE H1, 300.0800466 MHz
 Low power 1023 dB atten.



on during acquisition
 off during delay
 WALTZ-16 modulated
 DATA PROCESSING
 Line broadening 1.0 Hz
 FT size 32768
 Total time 6 hr, 10 min, 53 sec



Espectro 7. Experimento RMN ¹³C versión DEPT de 11a.

Spectrum Plot

C:\SATURN\DATA\PISO

Comment: PM 322

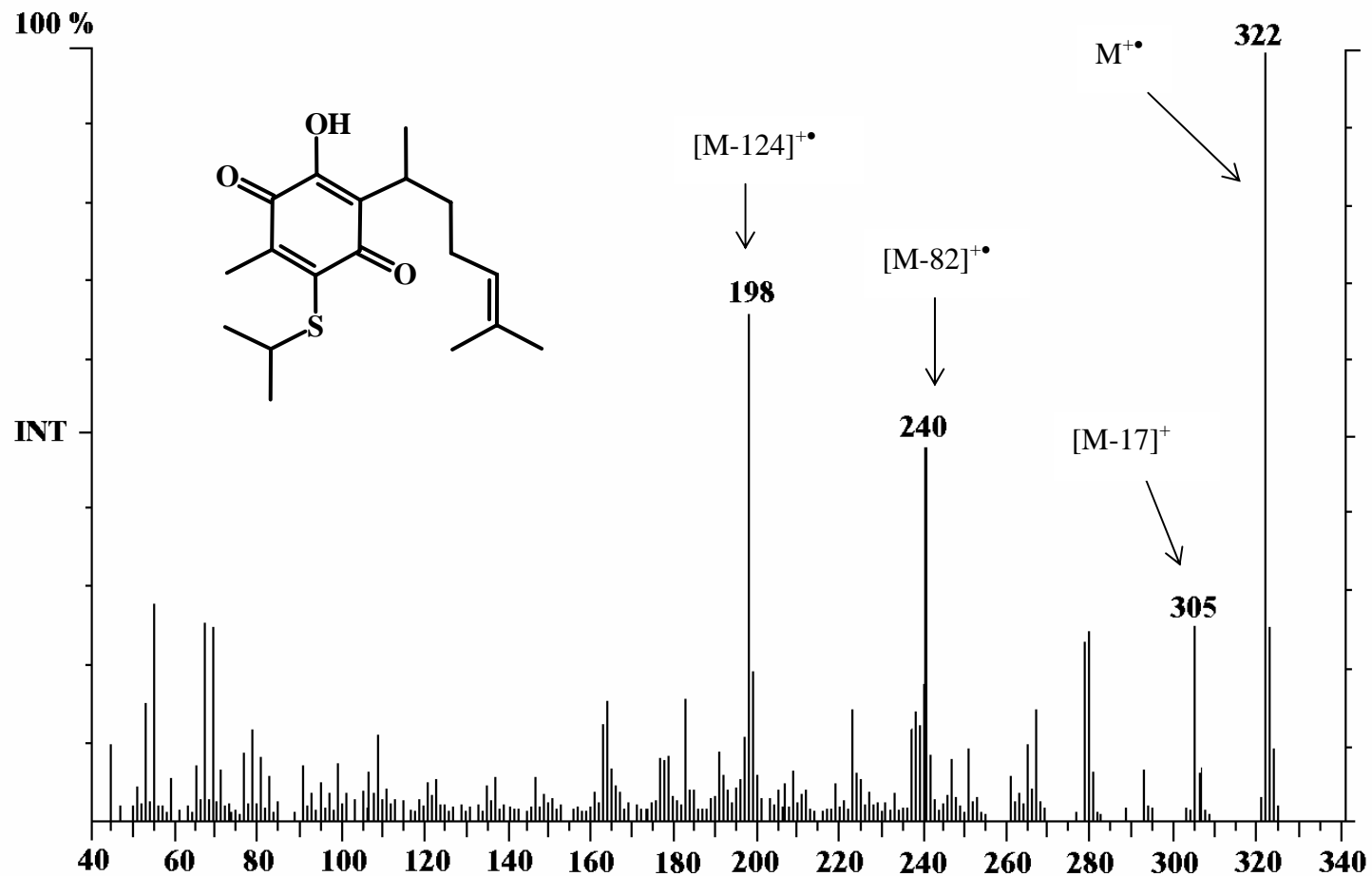
Scan: 1119 Seg: 1 Group: 0

Retention: 18.64 RIC:285716

Masses: 45-325

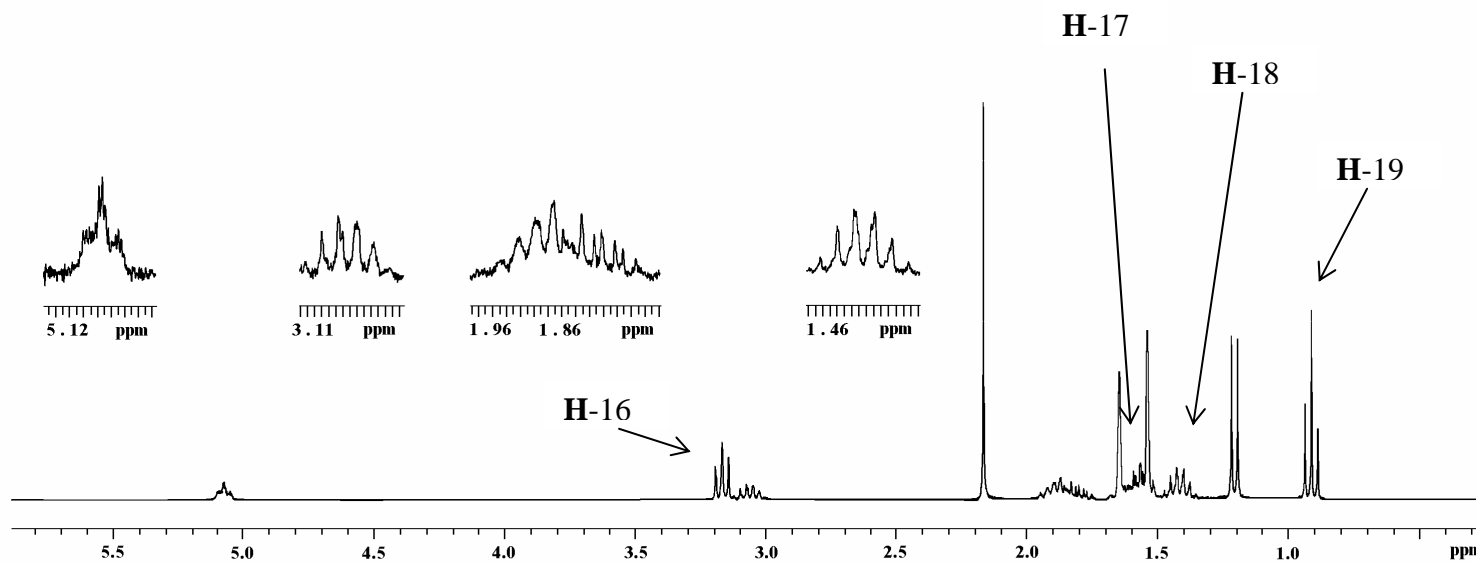
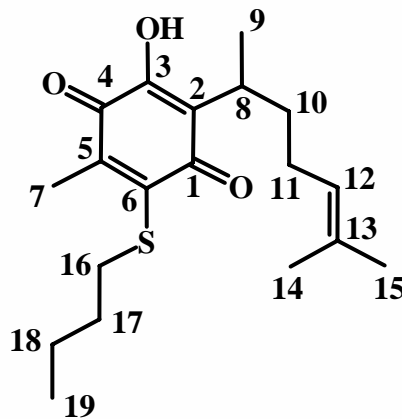
Pks: 220 Base Pk: 322

Int: 24689 100.00% = 24689



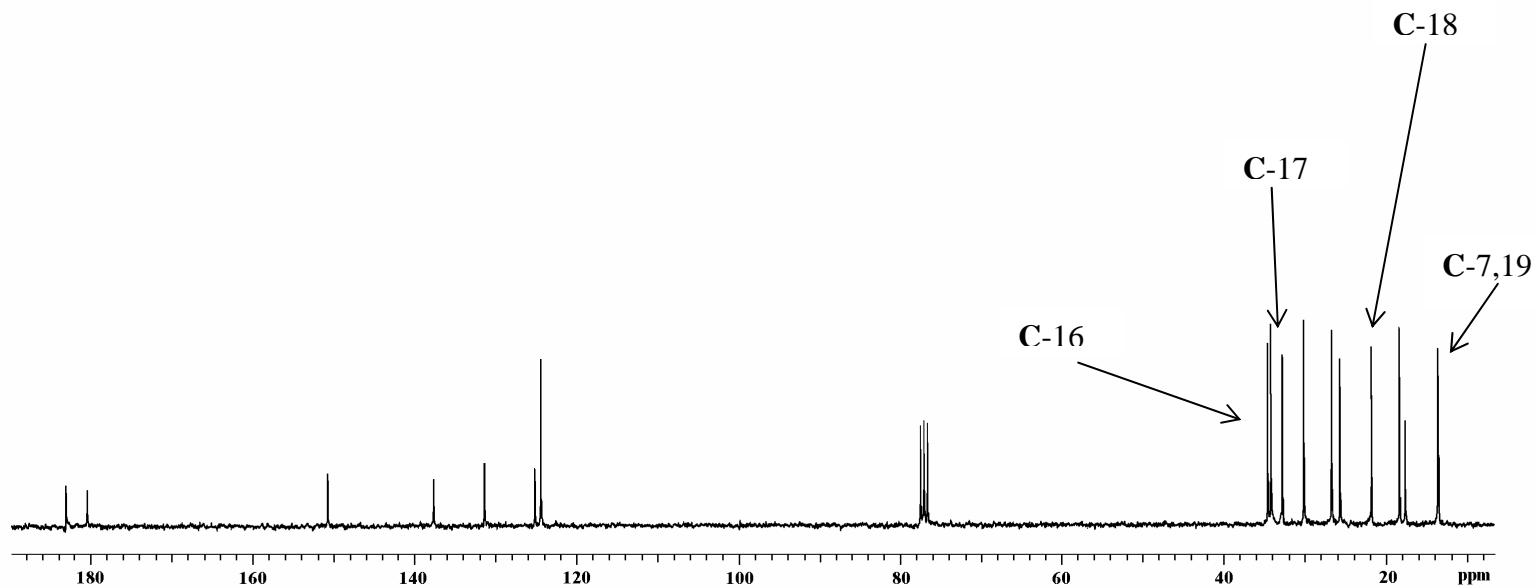
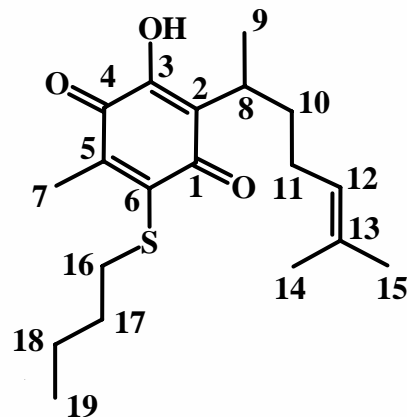
Espectro 8. EMIE de 11a, potencial de ionización 70 eV.

Dr. René - Joel
 Esp 26
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay 1.000 sec
 Pulse 5.0 usec
 Acq. time 1.998 sec
 Width 2513.2 Hz
 128 repetitions
 OBSERVE H1, 300.0789414 MHz
 DATA PROCESSING
 FT size 131072
 Total time 6 min, 54 sec



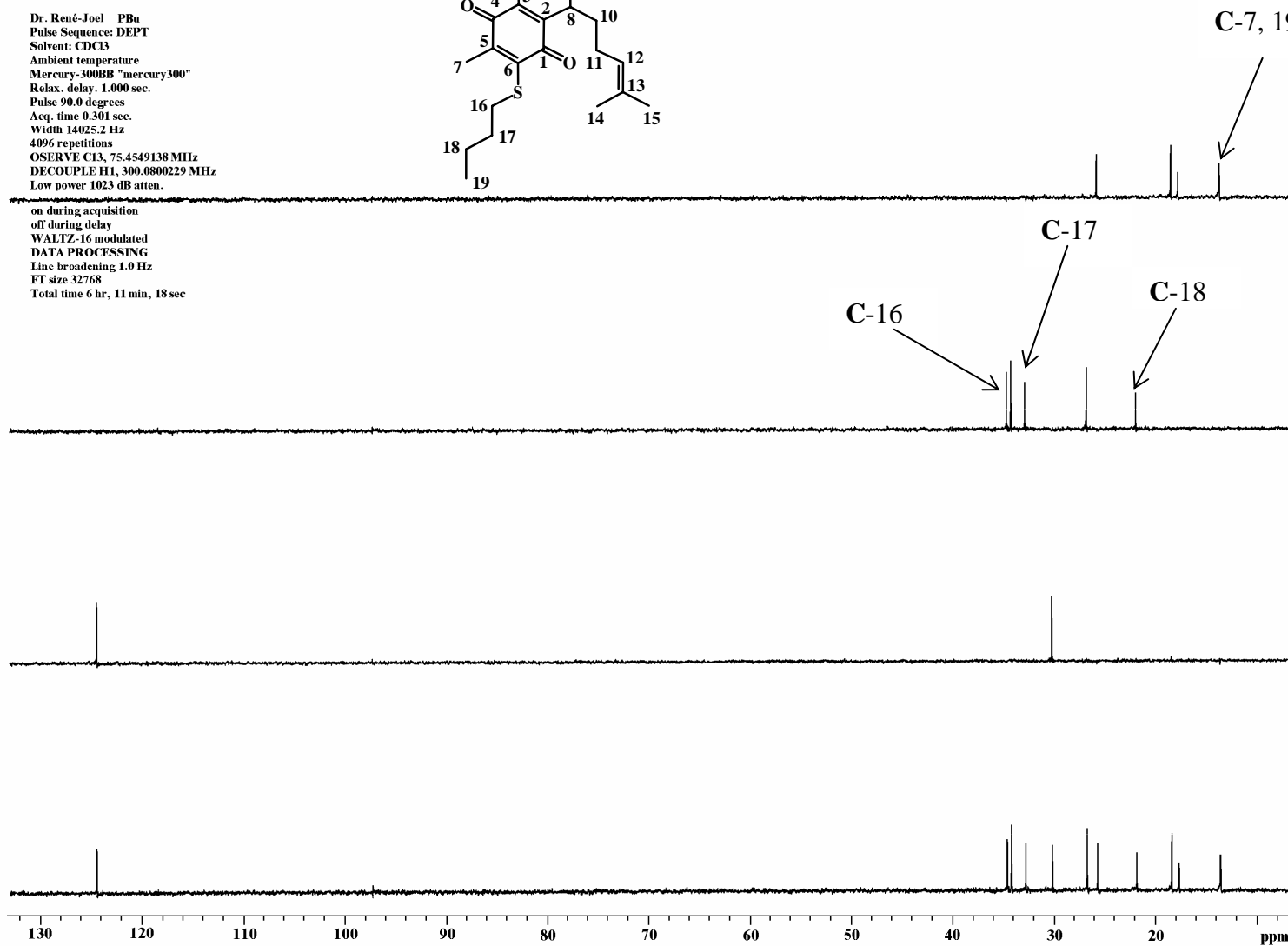
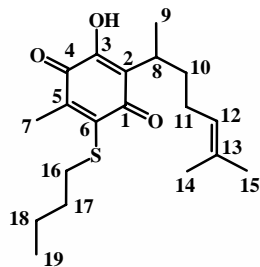
Espectro 9. RMN ¹H (CDCl₃/TMS) del compuesto **11b**, determinado a 300 MHz.

Dr. René - Joel
 Esp 26
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay 0.800 sec
 Pulse 54.9 degrees
 Acq. time 0.301 sec
 Width 18691.6 Hz
 1152 repetitions
 OBSERVE C13, 75.4549138 MHz
 DECOUPLE H1, 300.0800229 MHz
 Low power 1023 dB atten.
 continuously on
 WALTZ-16 modulated
 DATA PROCESSING
 Line broadening 3.0 Hz
 FT size 32768
 Total time 3 hr, 15 min, 35 sec



Espectro 10. RMN ¹³C (CDCl₃/TMS) del compuesto 11b, determinado a 75 MHz.

Dr. René-Joel PBU
 Pulse Sequence: DEPT
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay. 1.000 sec.
 Pulse 90.0 degrees
 Acq. time 0.301 sec.
 Width 14025.2 Hz
 4096 repetitions
 OSERVE C13, 75.4549138 MHz
 DECOUPLE H1, 300.0800229 MHz
 Low power 1023 dB atten.



Espectro 11. Experimento RMN ¹³C versión DEPT de 11b.

Spectrum Plot

C:\SATURN\DATA\PBu

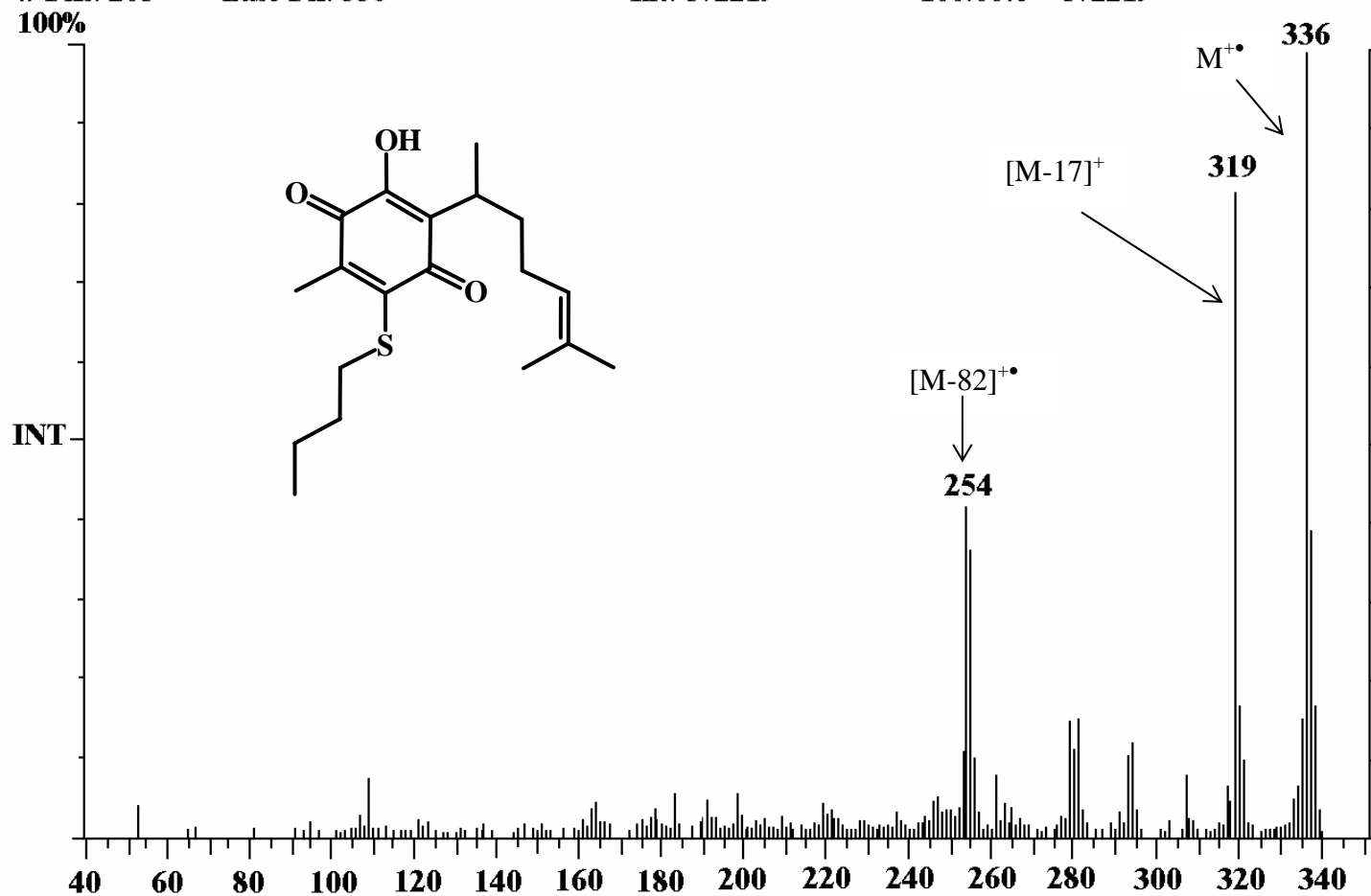
Comment: PM 336

Scan: 1281 Seg: 1 Group: 0 Retention: 21.34 RIC: 4530092 Masses: 53-340

Pks: 205 Base Pk: 336

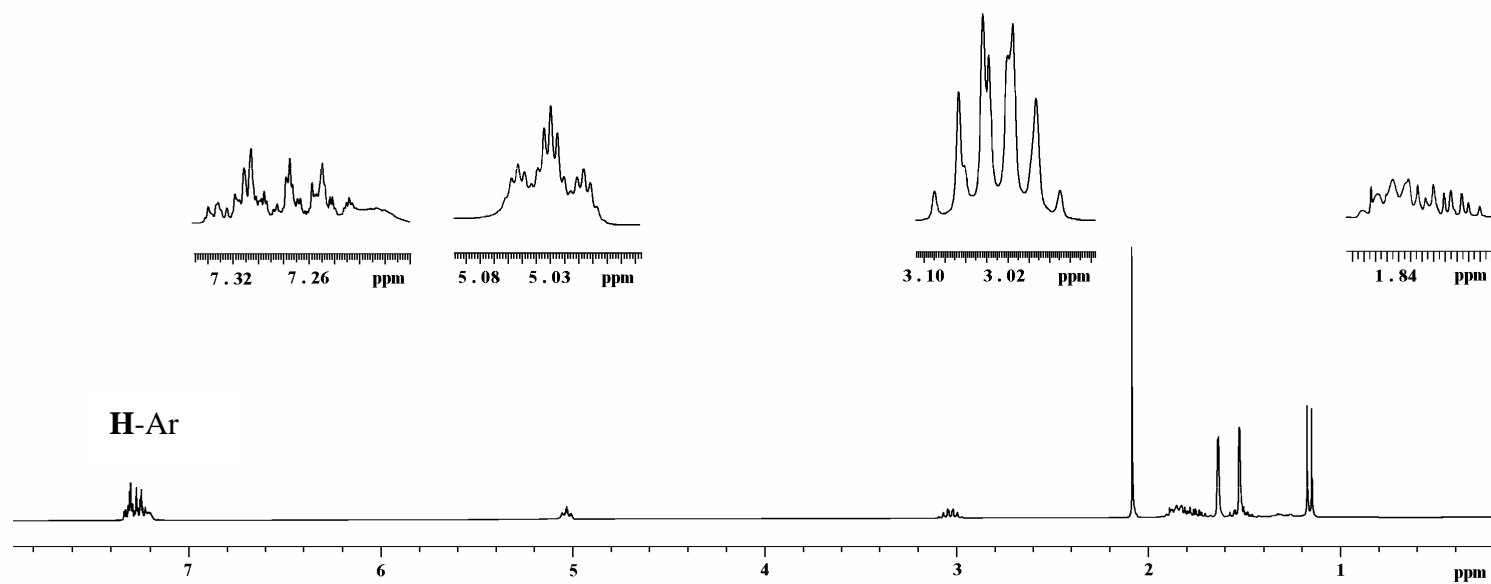
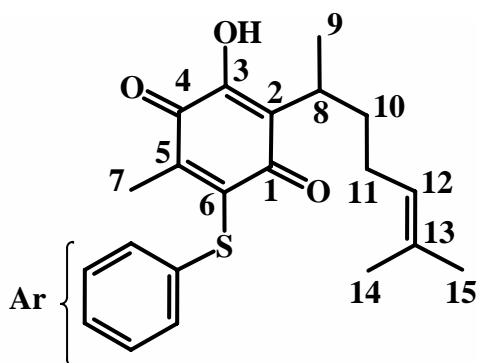
Int: 572219

100.00% = 572219



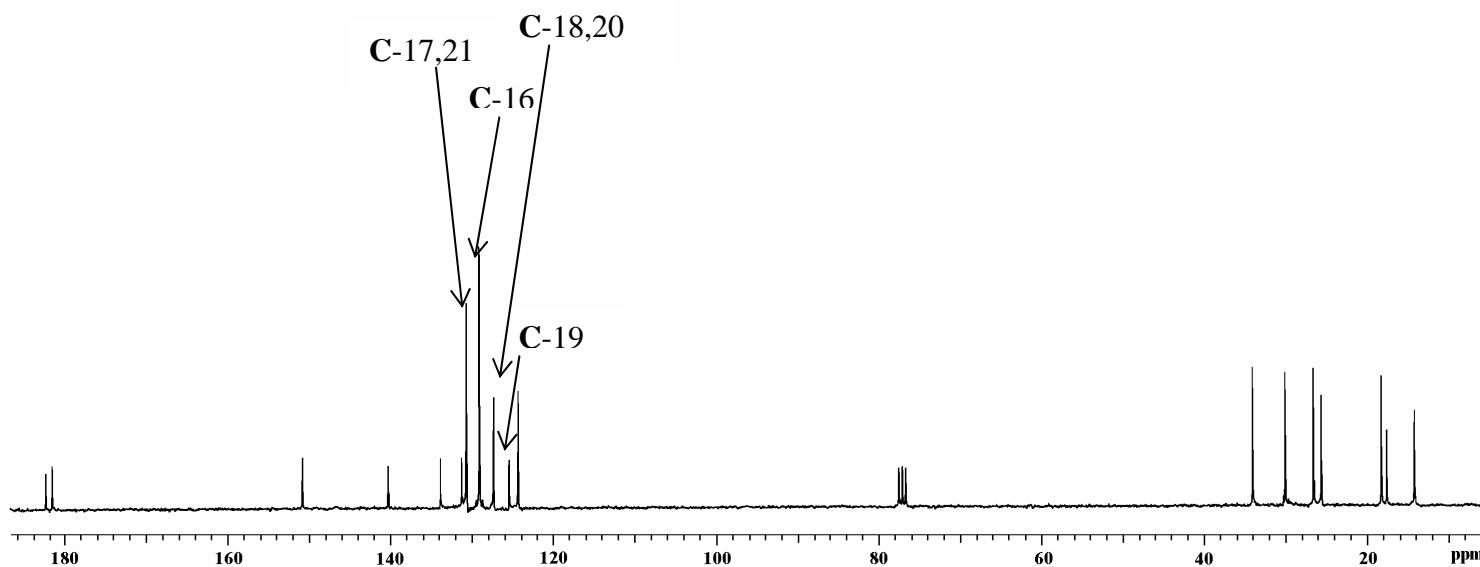
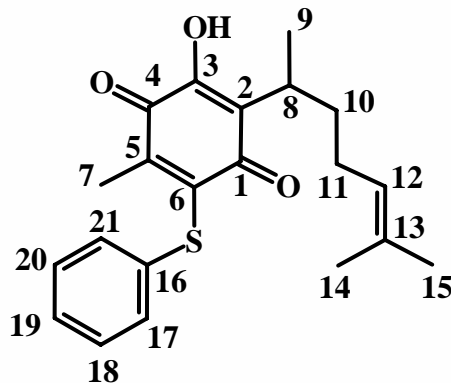
Espectro 12. EMIE de 11b, potencial de ionización 70 eV.

Dr. René - Joel
 Esp 23
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay 1.000 sec
 Pulse 42.9 degrees
 Acq. time 1.998 sec
 Width 2542.6 Hz
 32 repetitions
 OBSERVE H1, 300.0789453 MHz
 DATA PROCESSING
 FT size 131072
 Total time 1 min, 43 sec



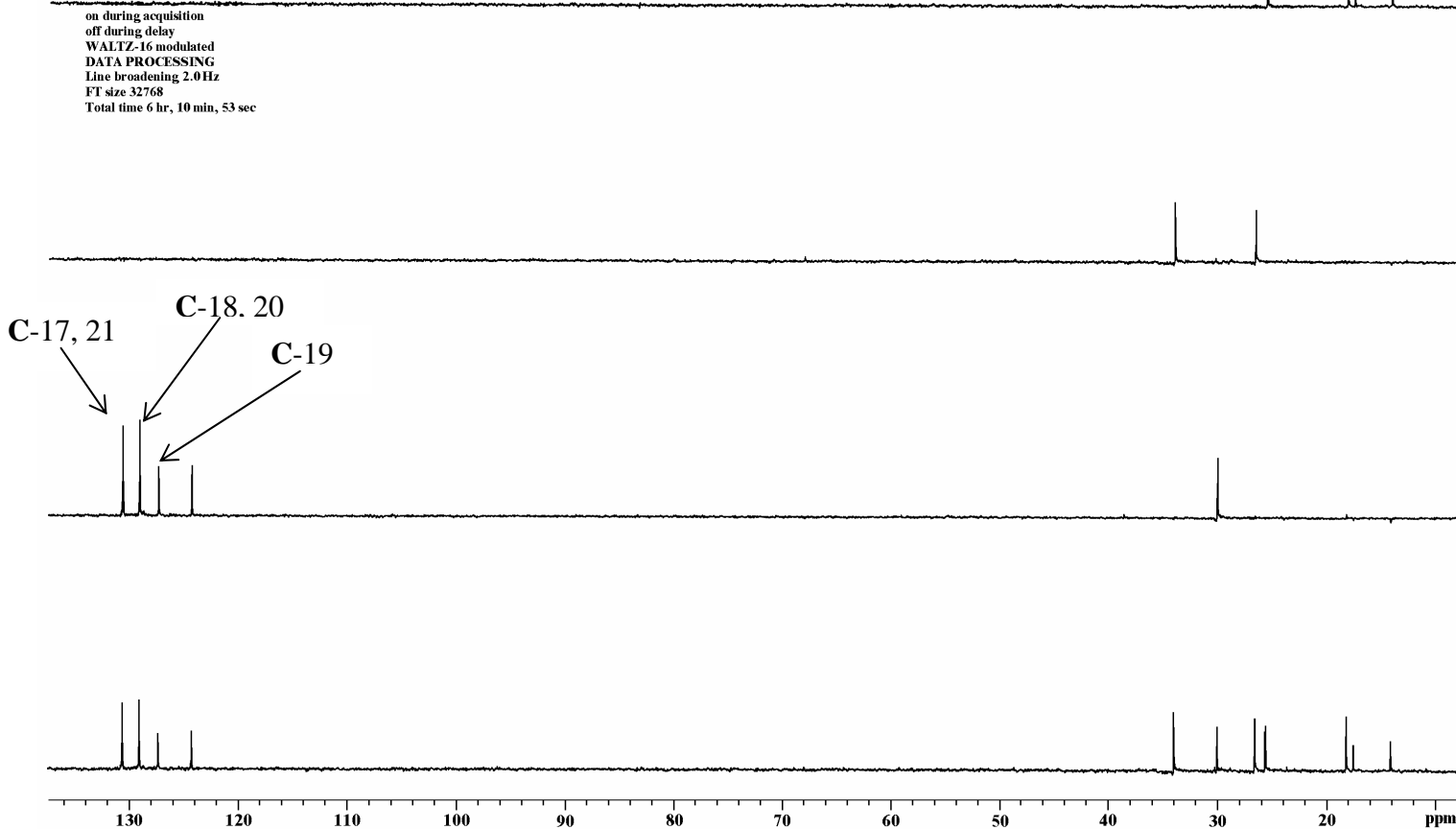
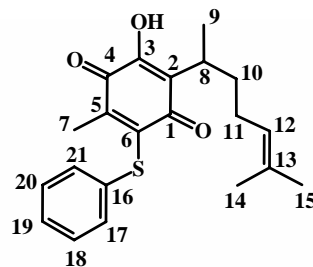
Espectro 13. RMN ¹H (CDCl₃/TMS) del compuesto **11c**, determinado a 300 MHz.

Dr. René - Joel
 Esp 23
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay 0.800 sec
 Pulse 54.9 degrees
 Acq. time 0.301 sec
 Width 18691.6 Hz
 832 repetitions
 OBSERVE C13, 75.4549195 MHz
 DECOUPLE H1, 300.0800910 MHz
 Low power 1023 dB atten.
 continuously on
 WALTZ-16 modulated
 DATA PROCESSING
 Line broadening 3.0 Hz
 FT size 32768
 Total time 3 hr, 15 min, 35 sec



Espectro 14. RMN ¹³C (CDCl₃/TMS) del compuesto **11c**, determinado a 75 MHz.

Dr. René-Joel PTio
 Pulse Sequence: DEPT
 Solvent: CDCl3
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay. 1.000 sec.
 Pulse 90.0 degrees
 Acq. time 0.304 sec.
 Width 11547.3 Hz
 4096 repetitions
 OSERVE C13, 75.4549195 MHz
 DECOUPLE H1, 300.0800910 MHz
 Low power 1023 dB atten.



Espectro 15. Experimento RMN ¹³C versión DEPT de 11c.

Spectrum Plot

C:\SATURN\DATA\PTio

Comment: PM 356

Scan: 1485

Seg: 1

Group: 0

Retention: 24.74

RIC: 21079

Masses: 45-360

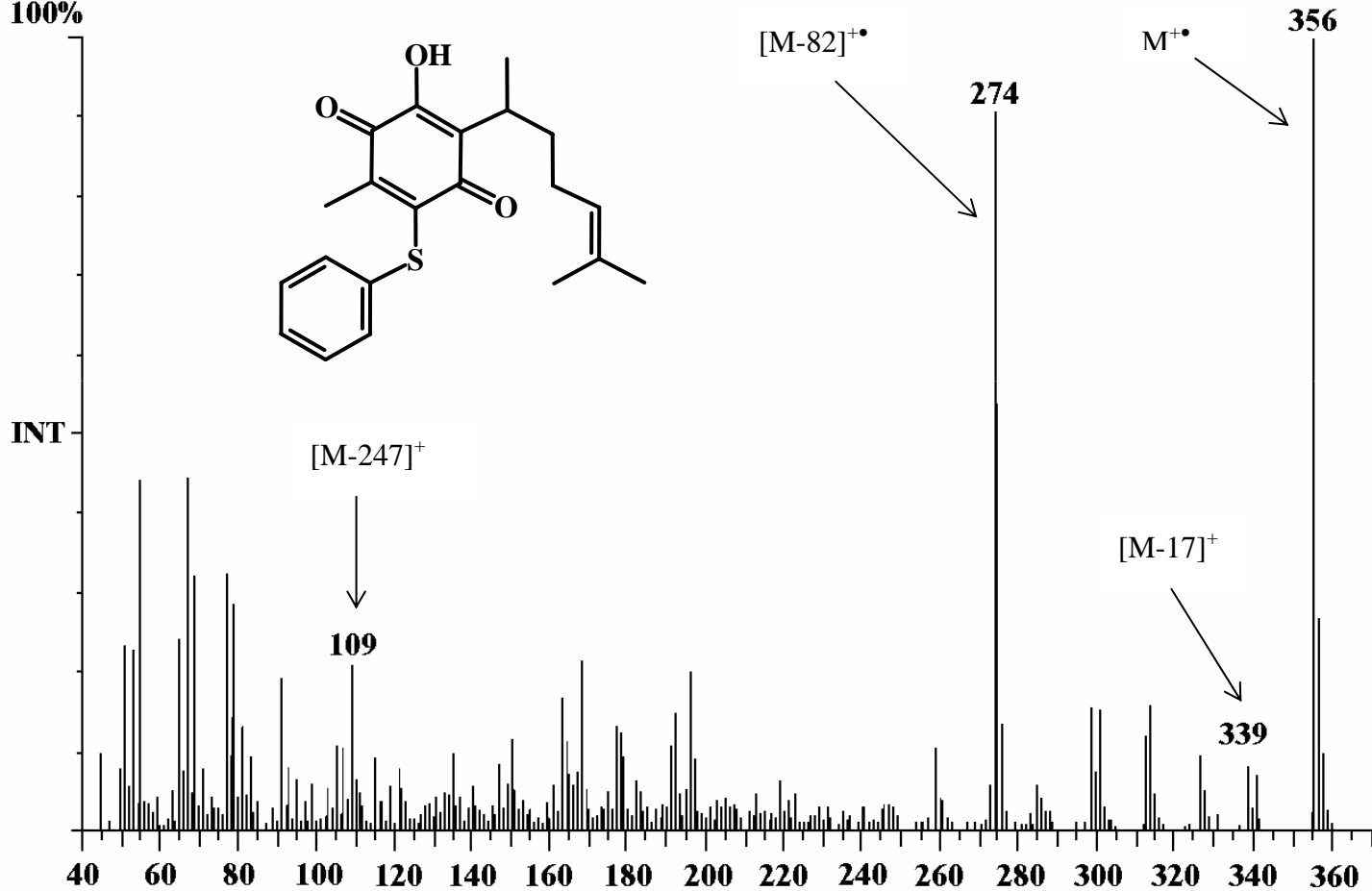
#Pk: 257

Base Pk: 356

Int: 1395

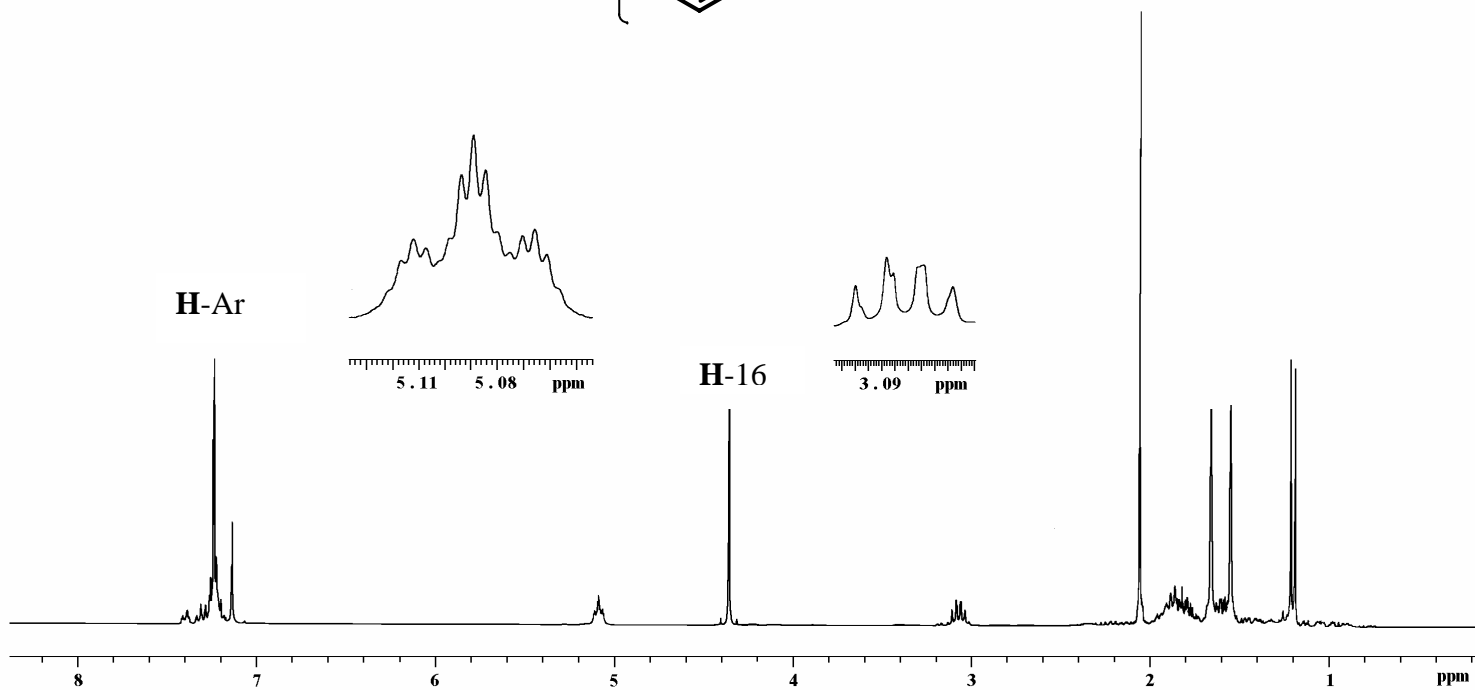
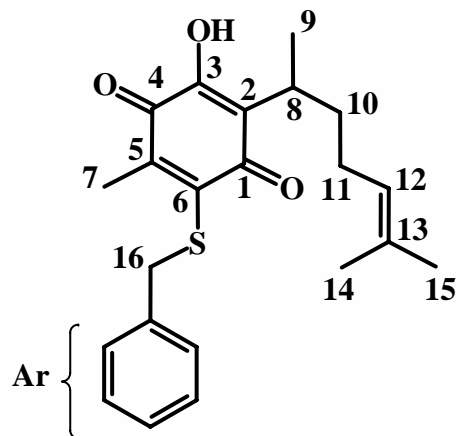
100.00% = 1395

100%



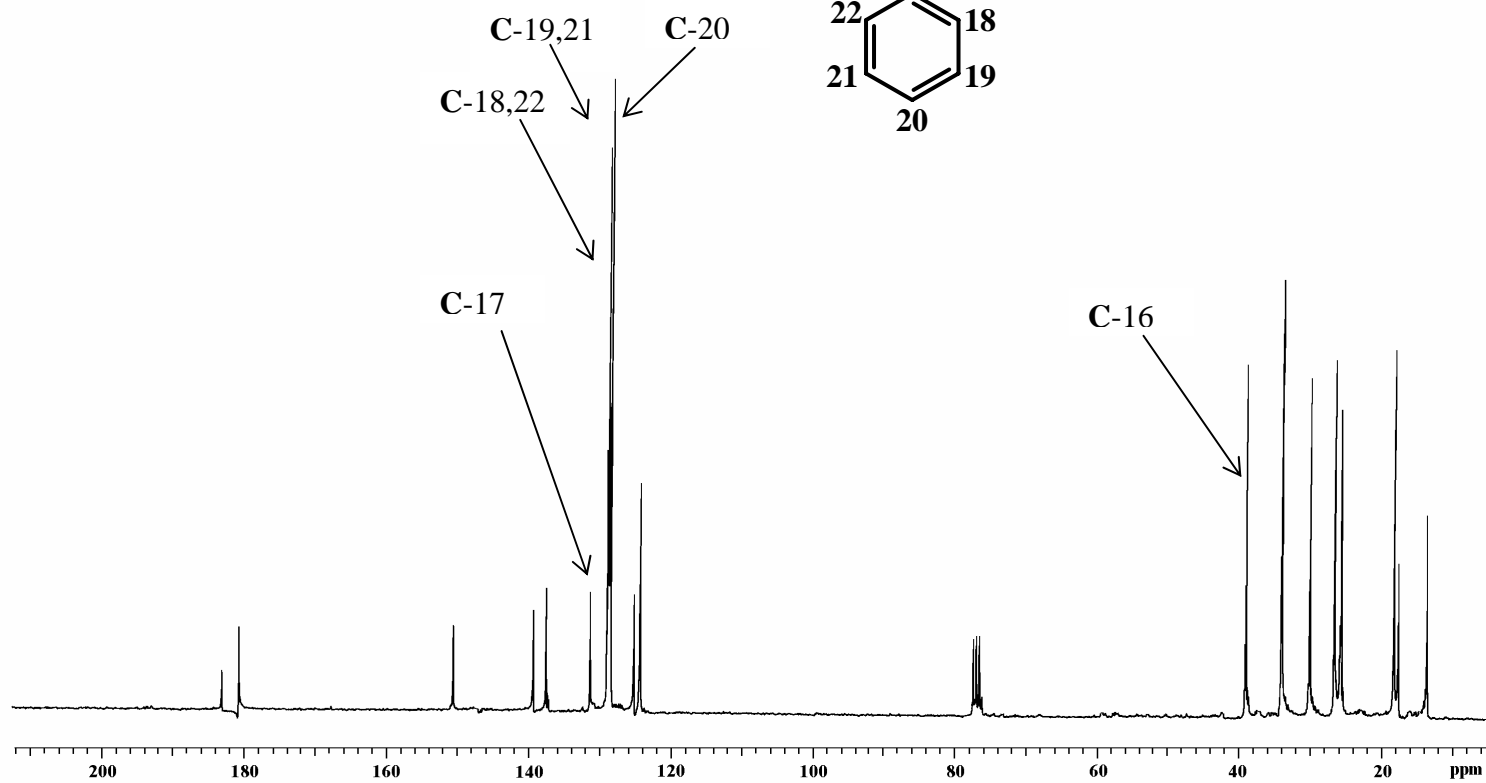
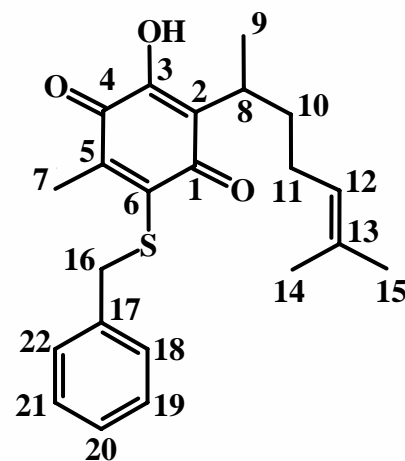
Espectro 16. EMIE de 11c, potencial de ionización 70 eV.

Dr. René - Joel
 Esp. 27
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay: 1.000 sec
 Pulse 60.0 degrees
 Acq. time 1.998 sec
 Width 3046.0 Hz
 64 repetitions
 OBSERVE H1, 300.0789490 MHz
 DATA PROCESSING
 FI size 131072
 Total time 3 min, 29 sec



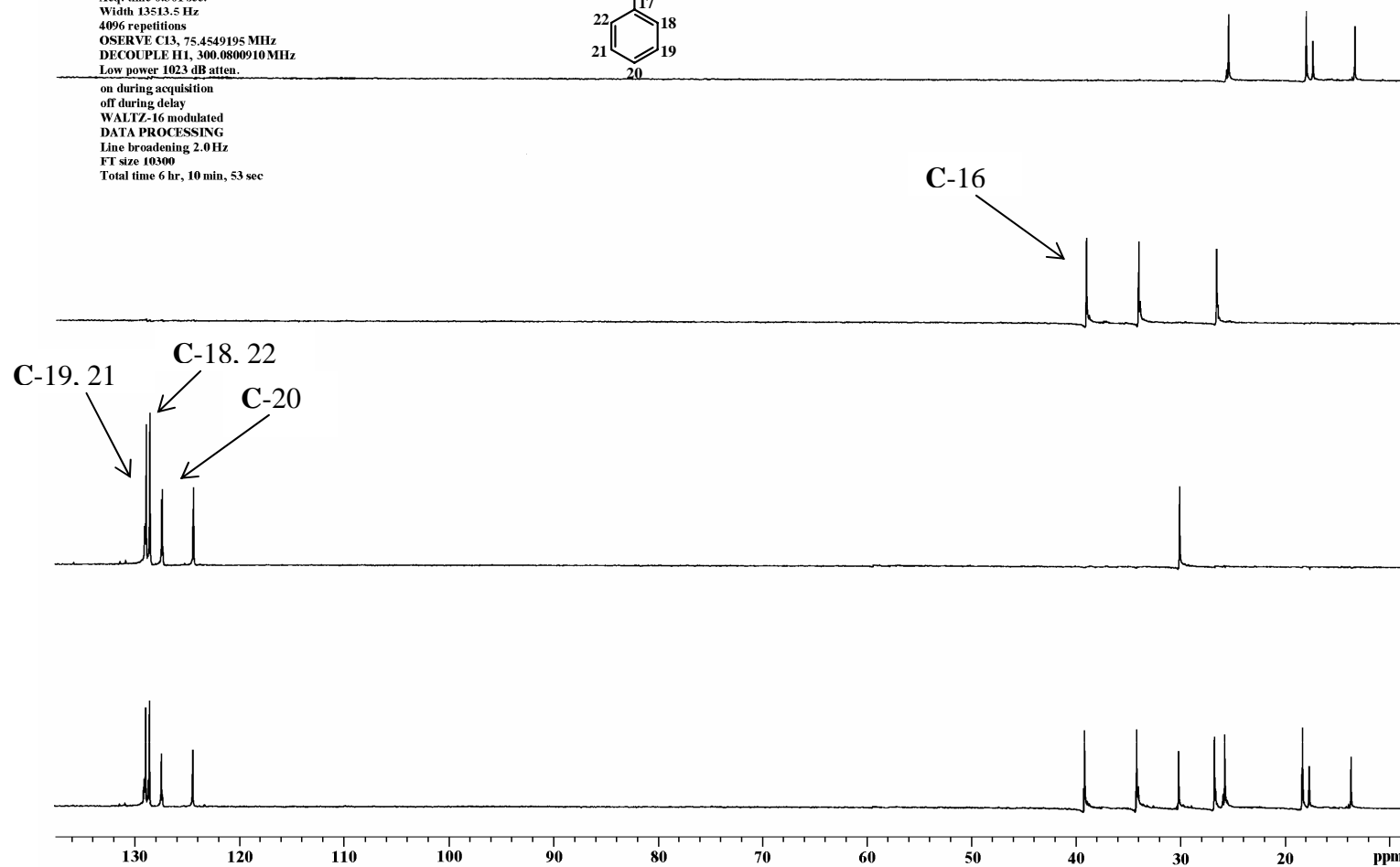
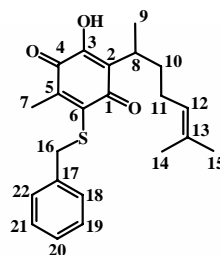
Espectro 17. RMN ¹H (CDCl₃/TMS) del compuesto **11d**, determinado a 300 MHz.

Dr. René - Joel
 Esp 27
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay. 0.800 sec
 Pulse 54.9 degrees
 Acq. time 0.301 sec
 Width 18691.6 Hz
 8896 repetitions
 OBSERVE C13, 75.4549123 MHz
 DECOUPLE H1, 300.0804132 MHz
 Low power 1023 dB atten.
 continuously on
 WALTZ-16 modulated
 DATA PROCESSING
 Line broadening 5.0 Hz
 FT size 32768
 Total time 3 hr., 15 min., 35 sec



Espectro 18. RMN ¹³C (CDCl₃/TMS) del compuesto **11d**, determinado a 75 MHz.

Dr. René-Joel PBen
 Pulse Sequence: DEPT
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay. 1.000 sec.
 Pulse 90.0 degrees
 Acq. time 0.301 sec.
 Width 13513.5 Hz
 4096 repetitions
 OBSERVE C13, 75.4549195 MHz
 DECOUPLE H1, 300.0800910 MHz
 Low power 1023 dB atten.
 on during acquisition
 off during delay
 WALTZ-16 modulated
 DATA PROCESSING
 Line broadening 2.0 Hz
 FT size 10300
 Total time 6 hr, 10 min, 53 sec



Espectro 19. Experimento RMN ¹³C versión DEPT de 11d.

Spectrum Plot

C:\SATURN\DATA\PBen

Comment: PM 370

Scan: 1093

Seg: 1 Group: 0

Retention: 18.21

RIC: 4575384

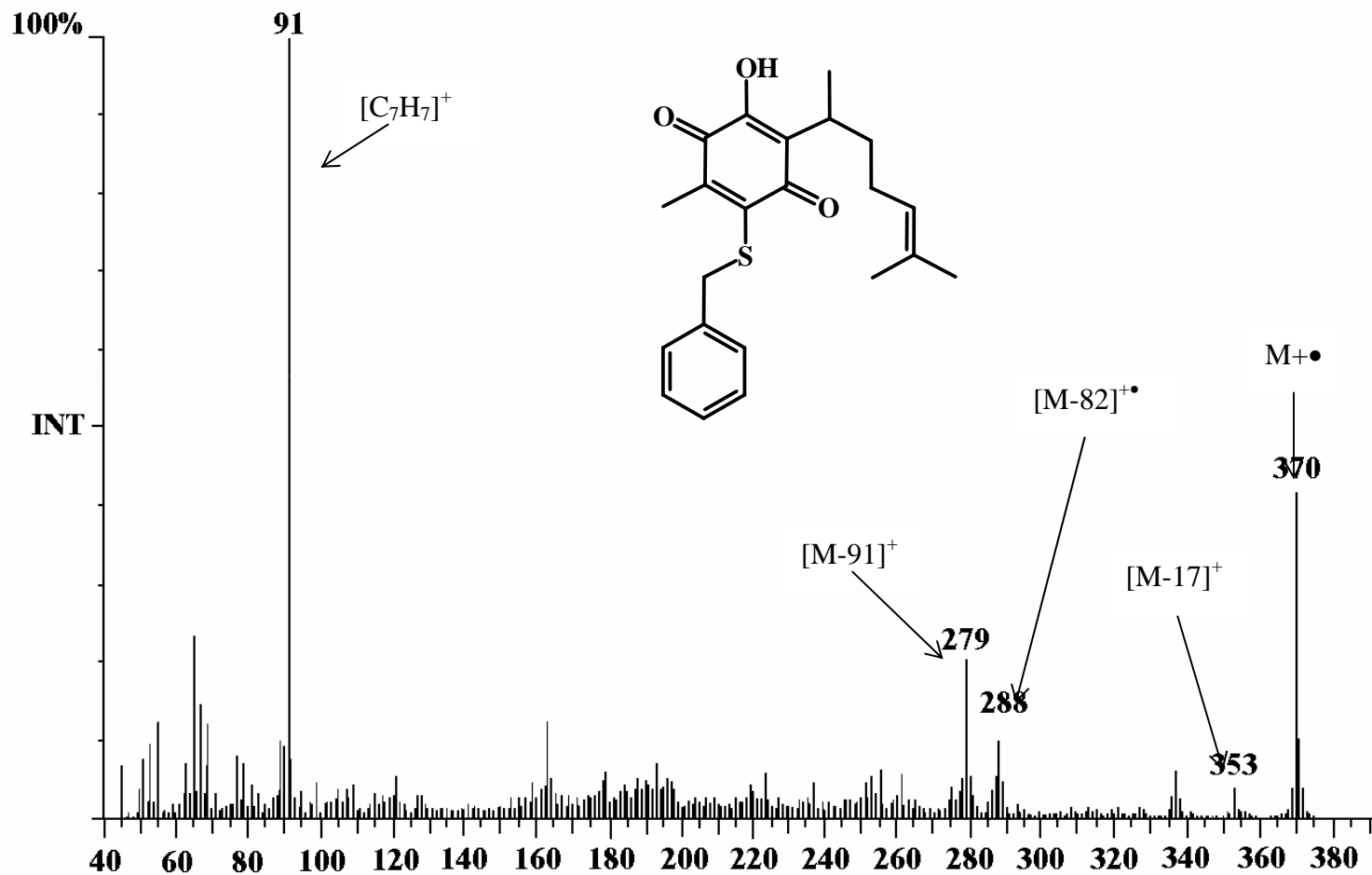
Masses: 45-375

Pks: 327

Base Pk: 91

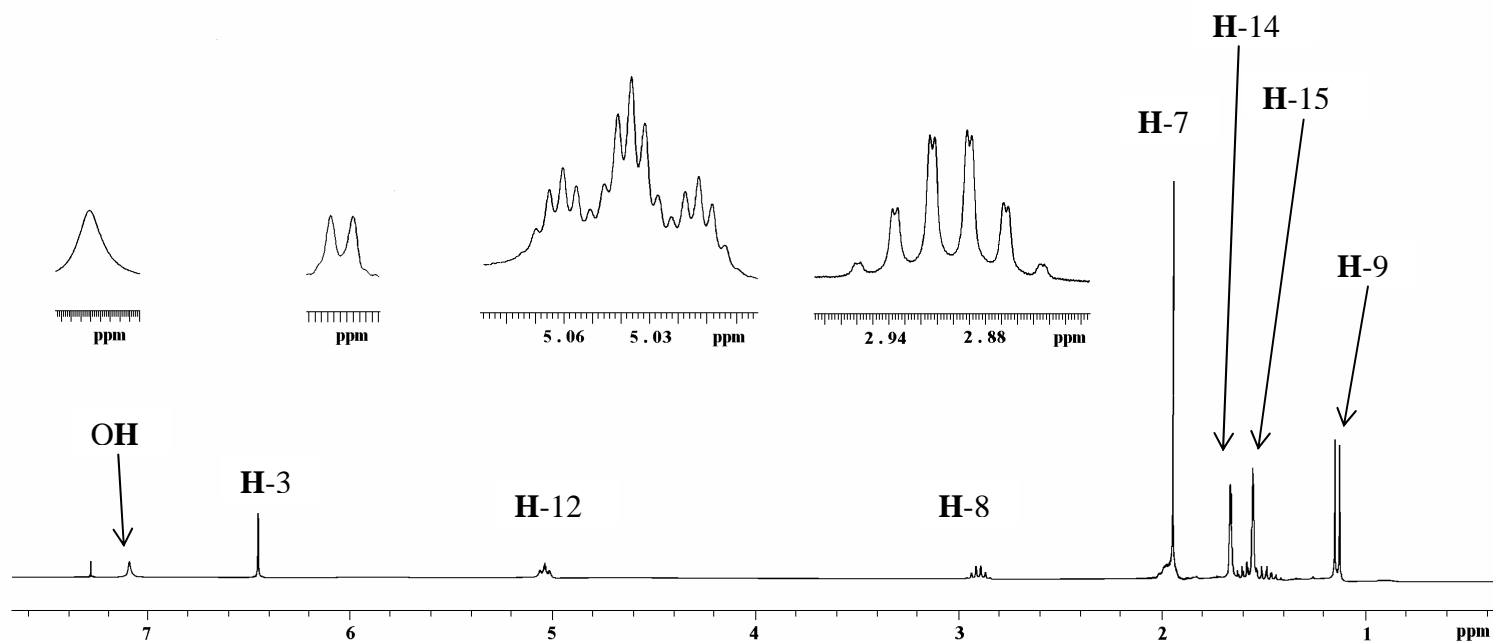
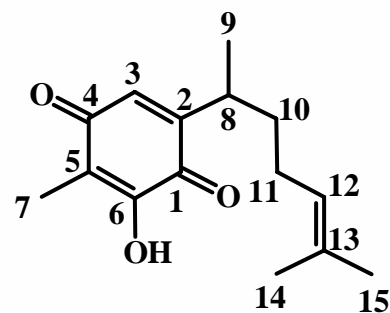
Int: 498536

100.00% = 498536



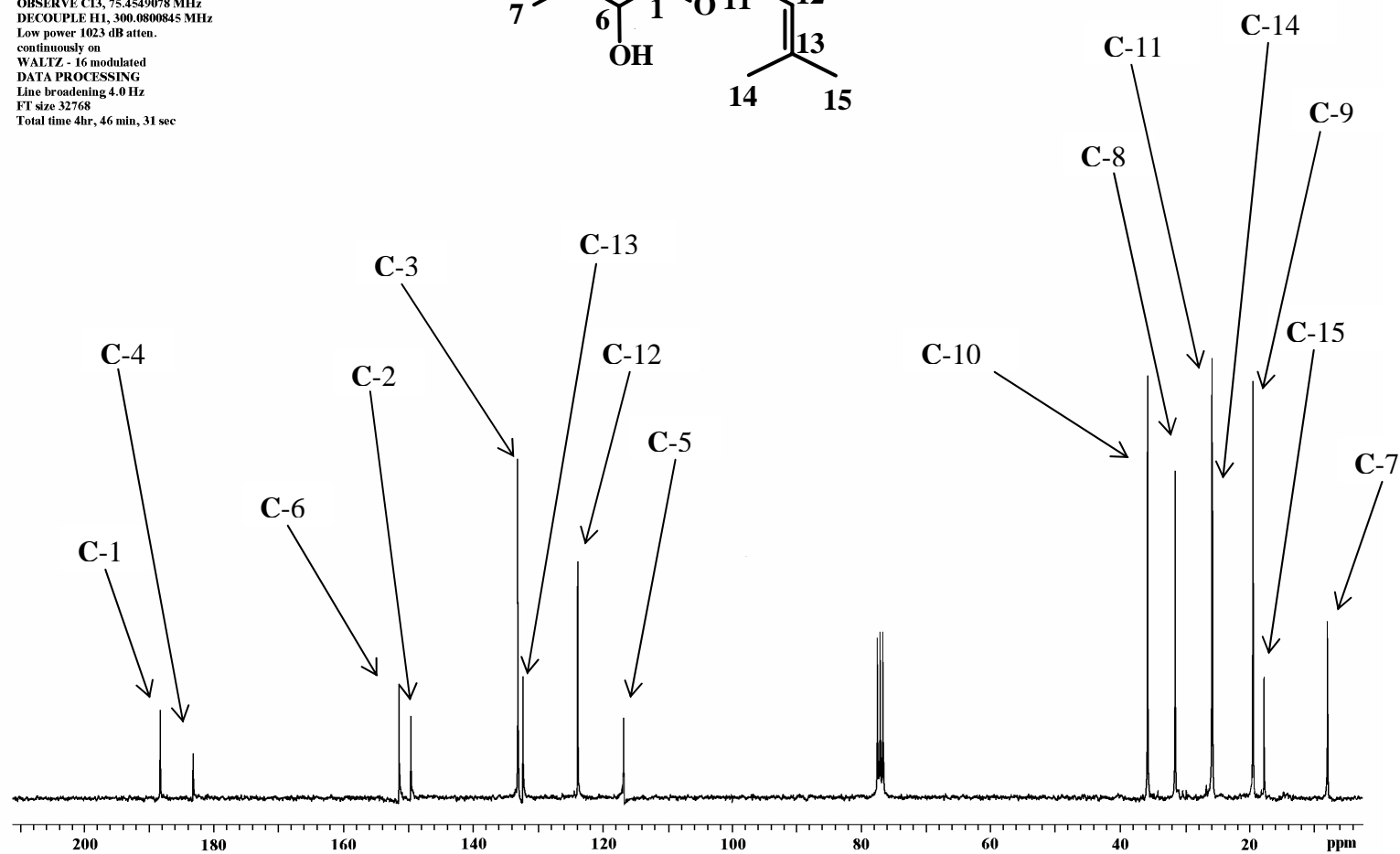
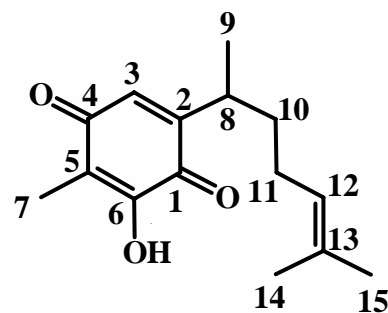
Espectro 20. EMIE de 11d, potencial de ionización 70 eV.

Dr. René - Joel
 Esp 31
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay 1.000 sec
 pulse 34.3 degrees
 Acq. time 1.988 sec
 Width 2515.1 Hz
 64 repetitions
 OBSERVE H1, 300.0789380 MHz
 DATA PROCESSING
 FT size 131072
 Total time 3 min, 17 sec

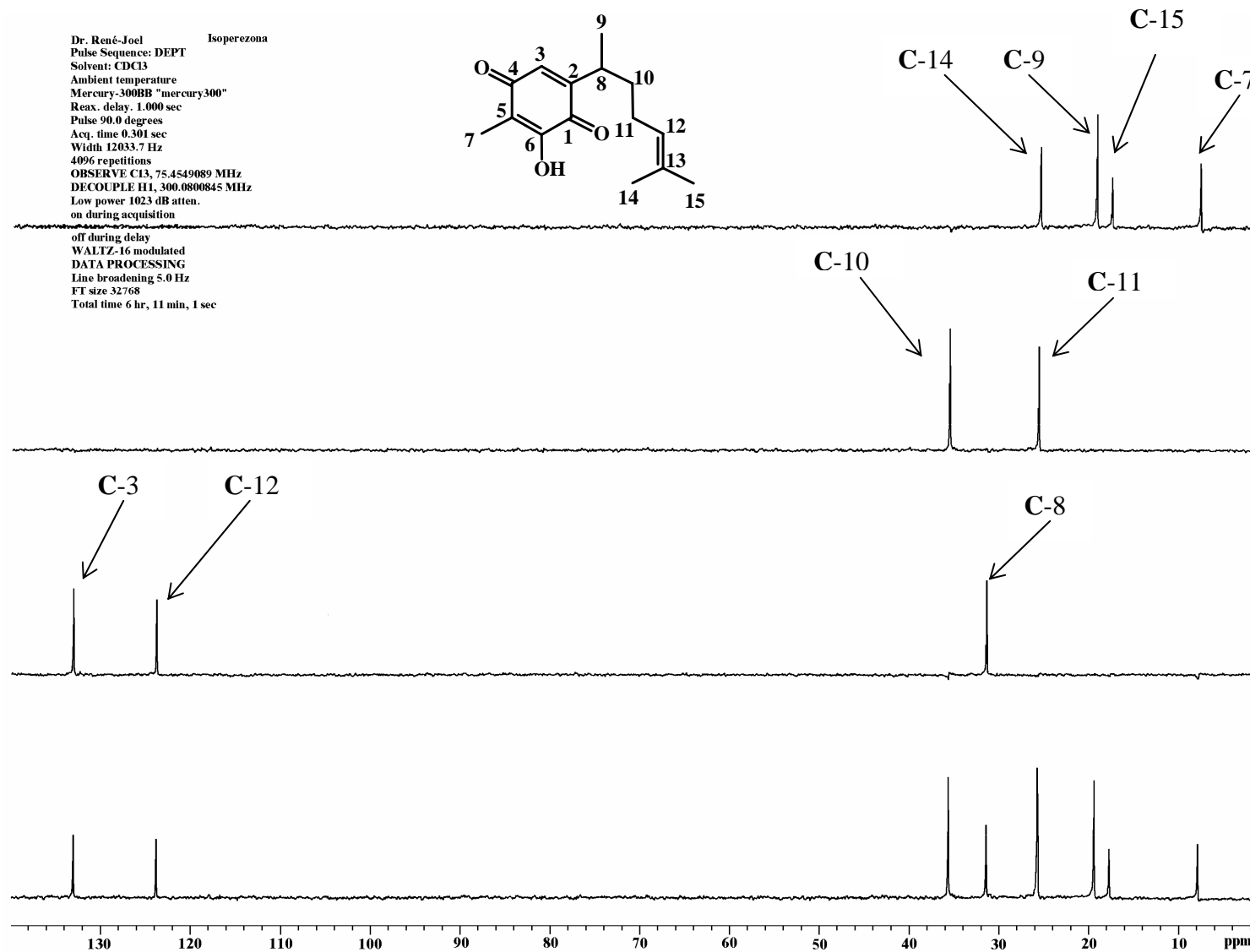


Espectro 21. RMN ¹H (CDCl₃/TMS) de 7, determinado a 300 MHz.

Dr. René - Joel
 Esp 31
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl3
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay 0.800 sec
 Pulse 54.9 degrees
 Acq. time 0.301 sec
 Width 18691.6 Hz
 5760 repetitions
 OBSERVE C13, 75.4549078 MHz
 DECOUPLE H1, 300.0800845 MHz
 Low power 1023 dB atten.
 continuously on
 WALTZ - 16 modulated
 DATA PROCESSING
 Line broadening 4.0 Hz
 FT size 32768
 Total time 4hr, 46 min, 31 sec



Espectro 22. RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS) de 7, determinado a 75 MHz.



Espectro 23. Experimento RMN ¹³C versión DEPT de 7.

Spectrum Plot

C:\SATURN\DATA\ISOPEREZONA

Comment: PM 248

Scan: 909 Seg: 1 Group: 0

Retention: 15.15

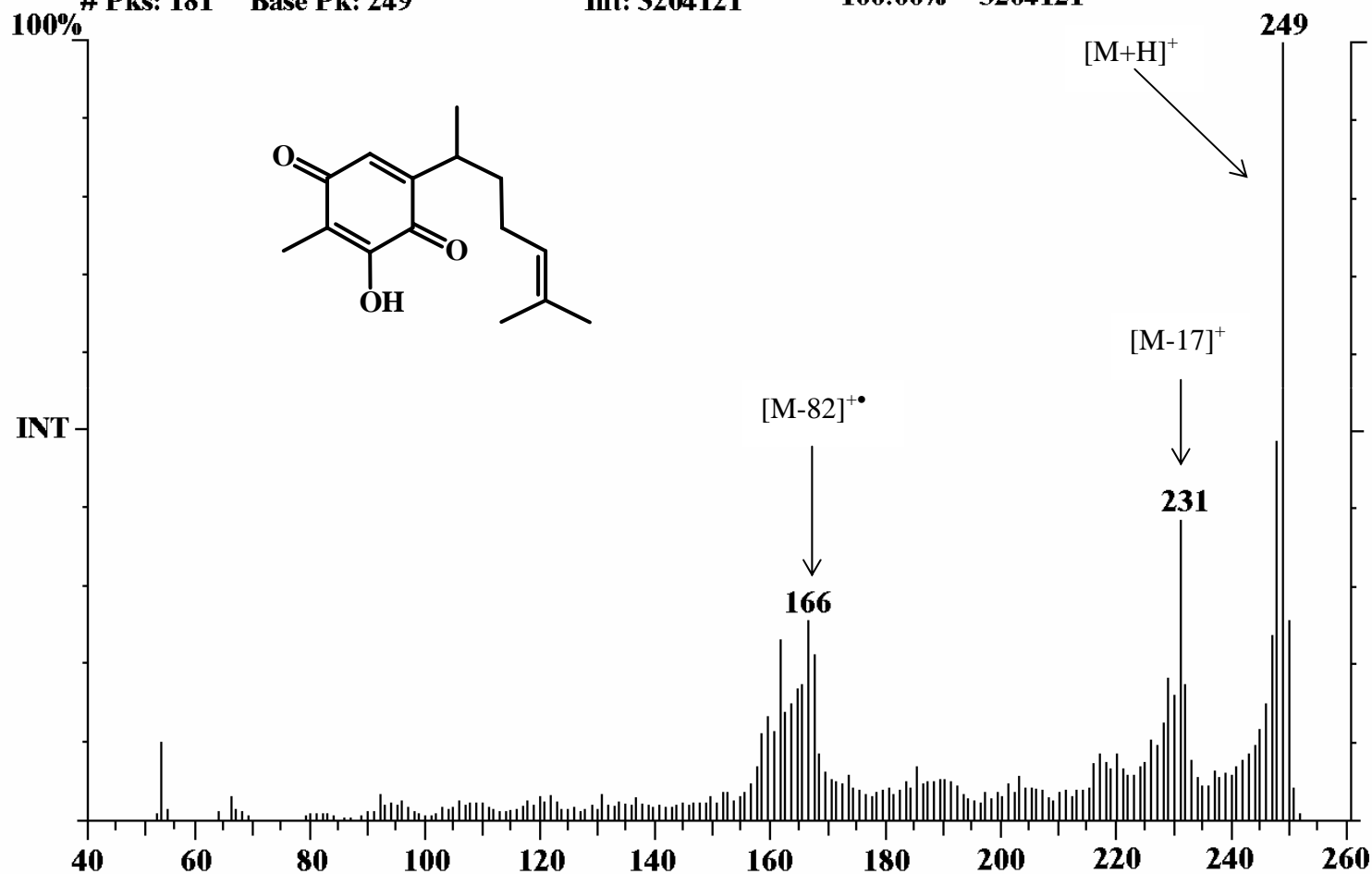
RIC: 32411374

Masses: 52-252

Pks: 181 Base Pk: 249

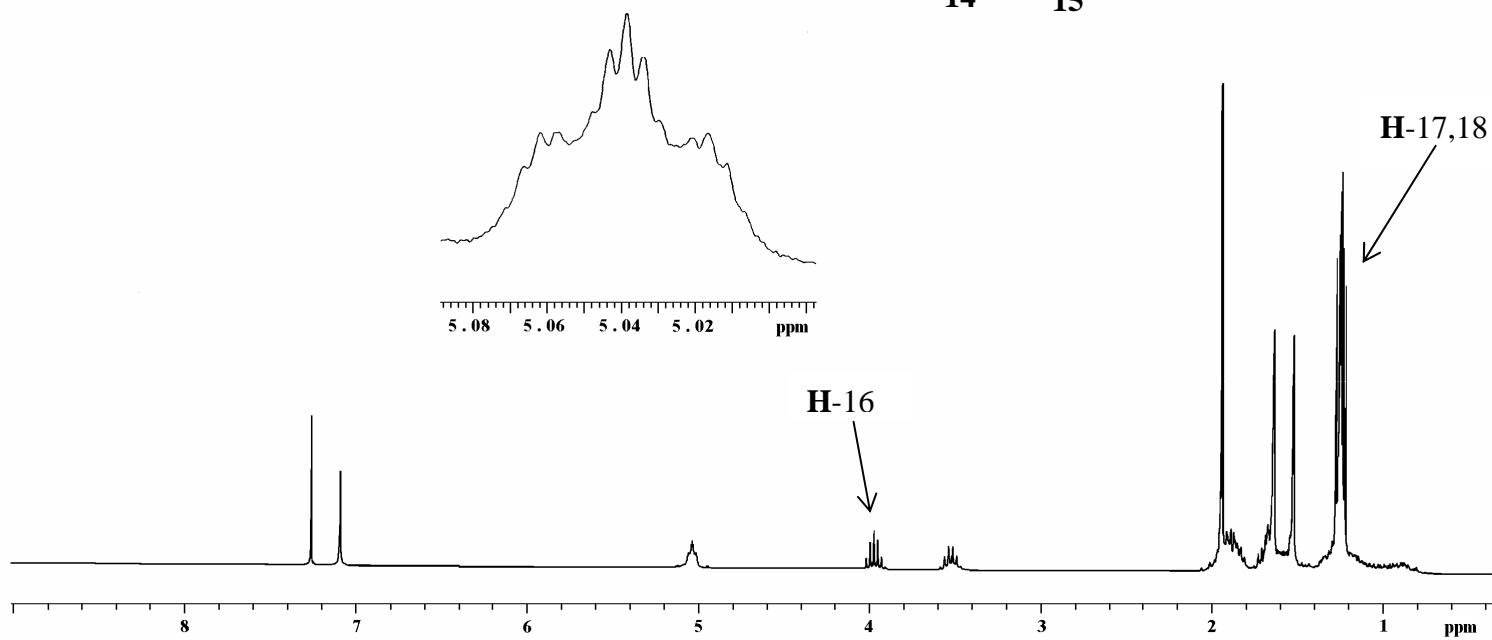
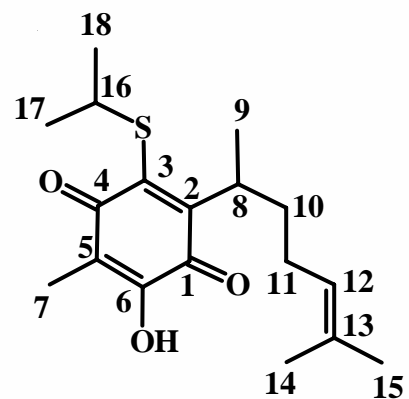
Int: 3204121

100.00% = 3204121



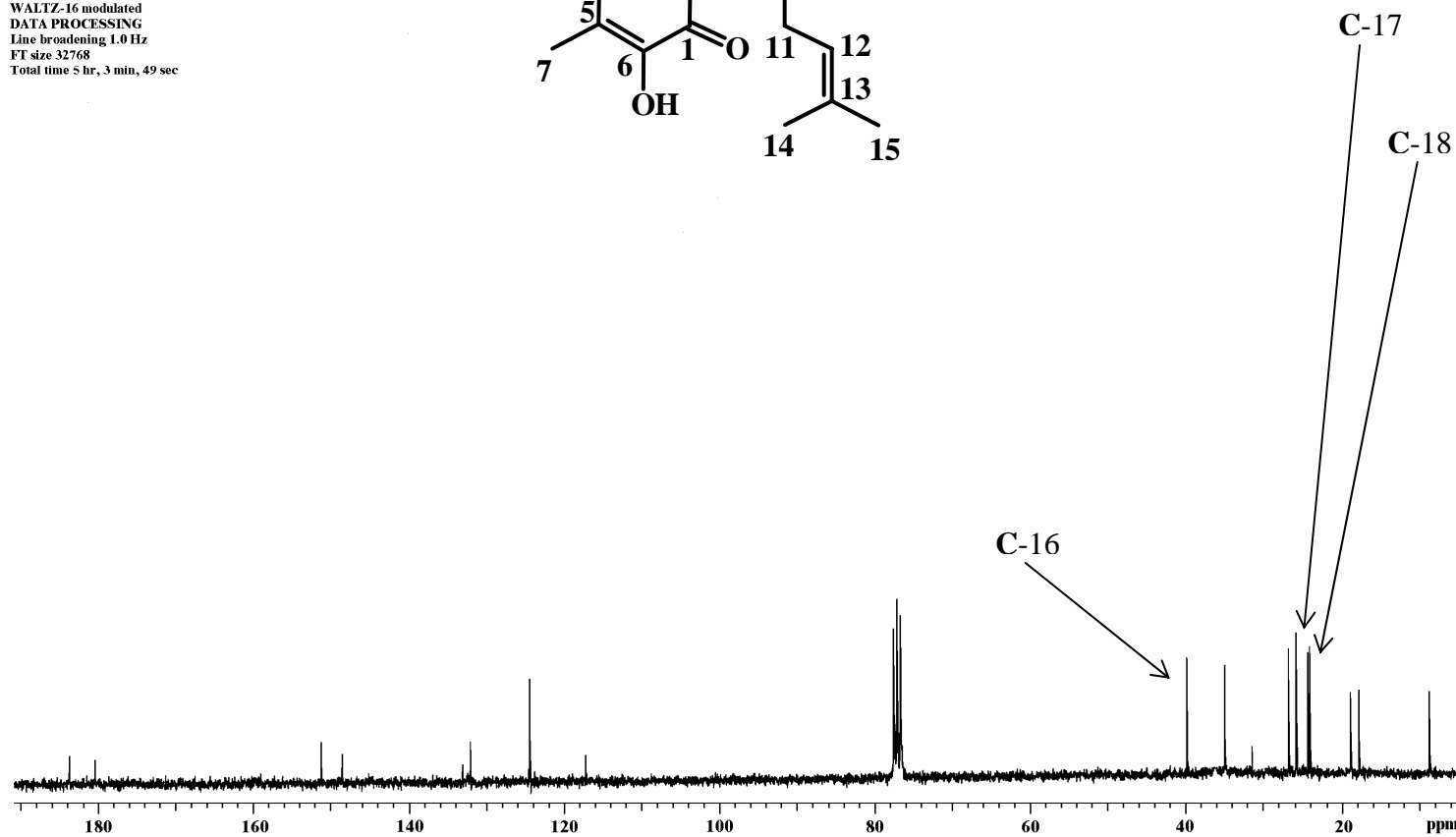
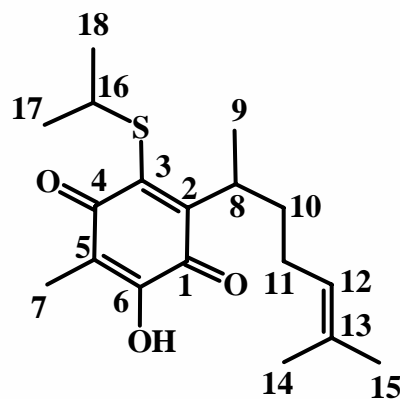
Espectro 24. EMIE de 7, potencial de ionización 70 eV.

Dr. René - Joel
 Esp 39
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay 1.000 sec
 Pulse 60.0 degrees
 Acq. time 1.998 sec
 Width 4500.5 Hz
 64 repetitions
 OBSERVE H1, 300.0789471 MHz
 DATA PROCESSING
 FT size 131072
 Total time 3 min., 19 sec



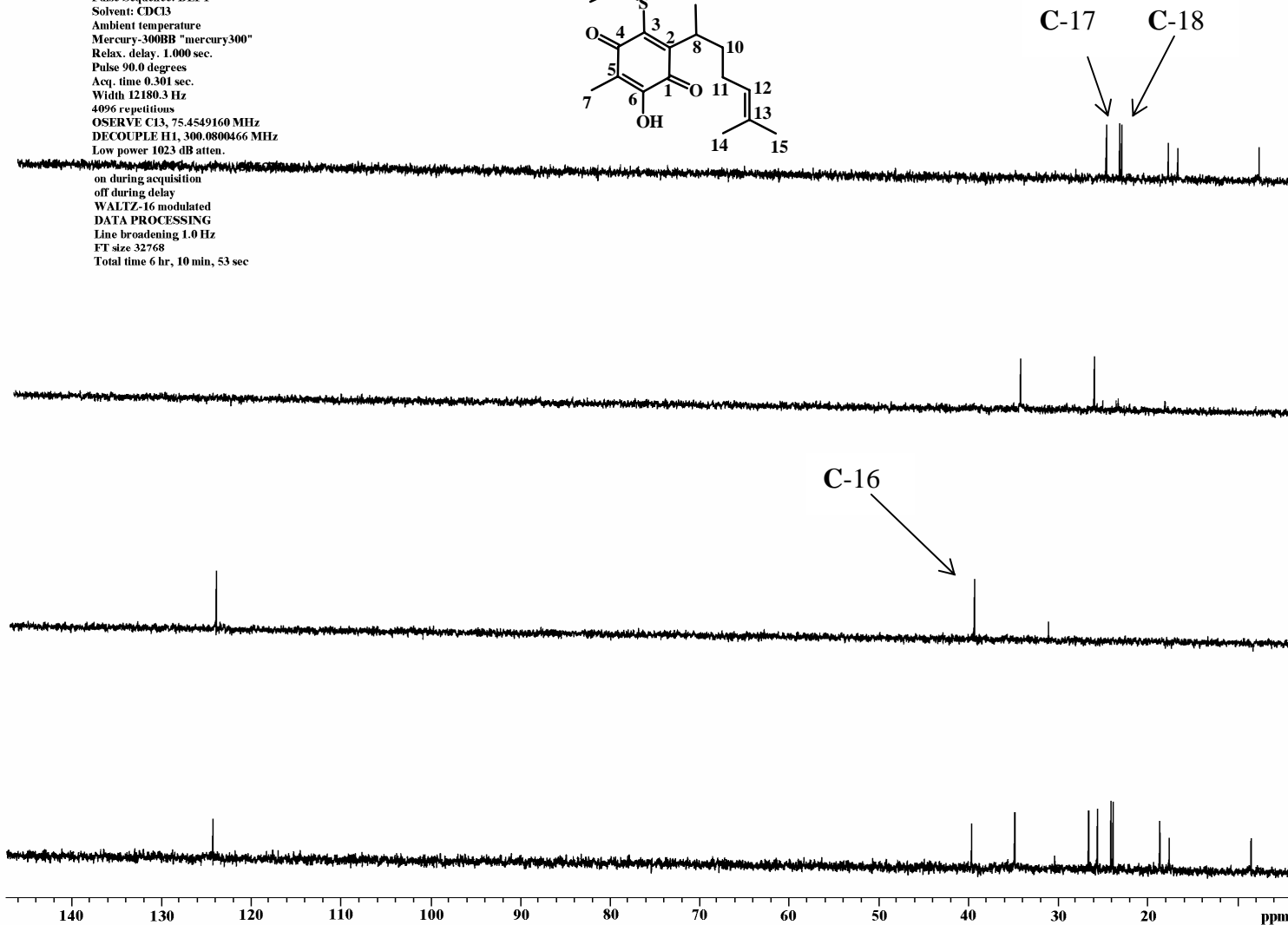
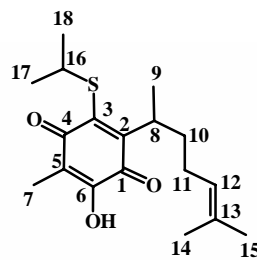
Espectro 25. RMN ¹H (CDCl₃/TMS) del compuesto **12a**, determinado a 300 MHz.

Dr. René - Joel
 Esp 39
 Pulse sequence: s2pul
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax delay: 0.800 sec
 Pulse: 54.9 degrees
 Acq. time: 0.301 sec
 Width: 18691.6 Hz
 11532 repetitions
 OBSERVE C13, 75.4549123 MHz
 DECOUPLE H1, 300.0804132 MHz
 Low power 1023 dB atten.
 continuously on
 WALTZ-16 modulated
 DATA PROCESSING
 Line broadening 1.0 Hz
 FT size 32768
 Total time 5 hr, 3 min, 49 sec



Espectro 26. RMN ¹³C (CDCl₃/TMS) del compuesto 12a, determinado a 75 MHz.

Dr. René-Joel Iiso
 Pulse Sequence: DEPT
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay. 1.000 sec.
 Pulse 90.0 degrees
 Acq. time 0.301 sec.
 Width 12180.3 Hz
 4096 repetitions
 OSERVE C13, 75.4549160 MHz
 DECOUPLE H1, 300.0800466 MHz
 Low power 1023 dB atten.
 on during acquisition
 off during delay
 WALTZ-16 modulated
 DATA PROCESSING
 Line broadening 1.0 Hz
 FT size 32768
 Total time 6 hr, 10 min, 53 sec



Espectro 27. Experimento RMN ¹³C versión DEPT de 12a.

Spectrum Plot

C:\SATURN\DATA\Iso

Comment: PM 322

Scan: 1422

Seg: 1

Group: 0

Retention: 23.69

RIC: 226523

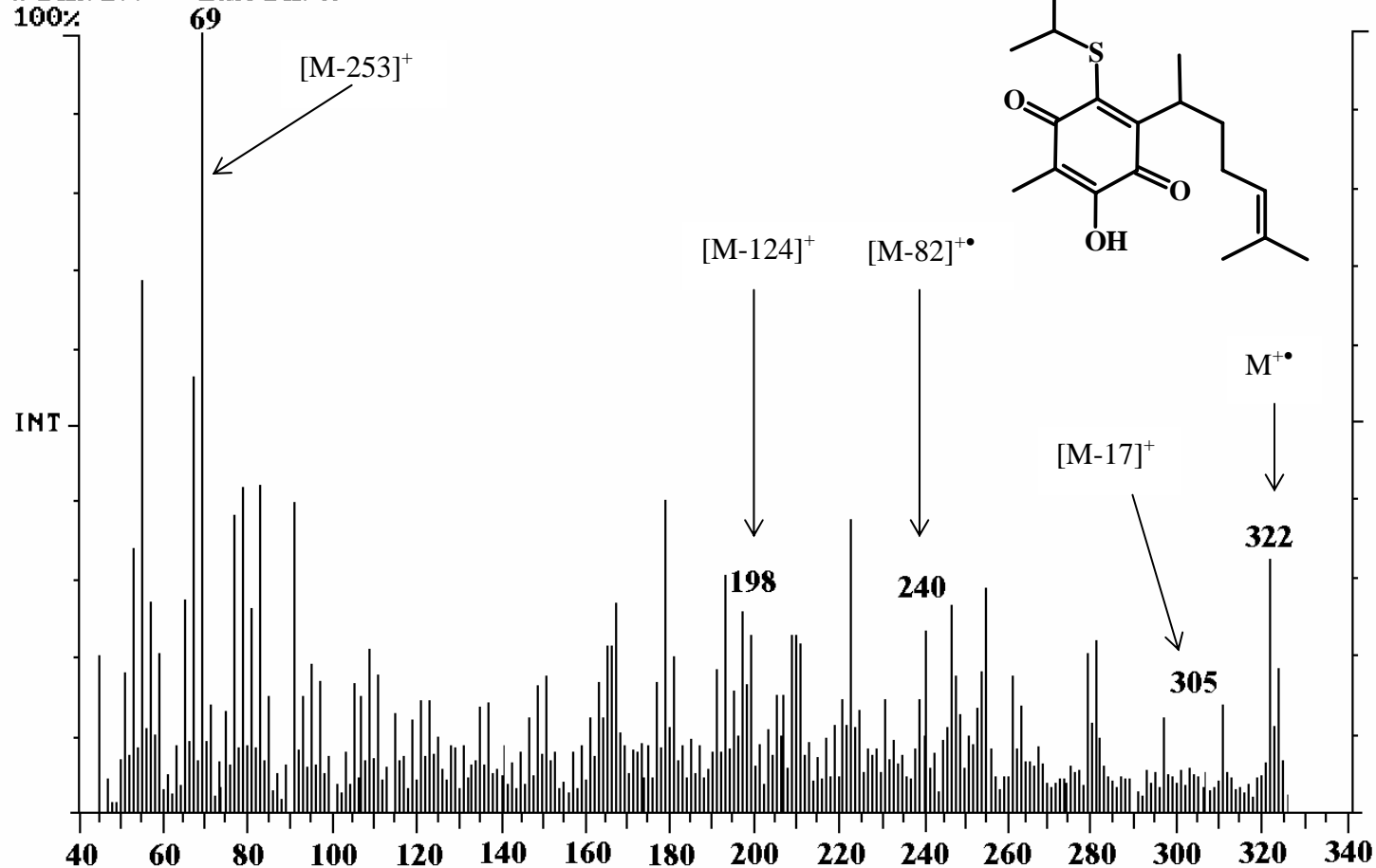
Masses: 45-326

Pks: 277

Base Pk: 69

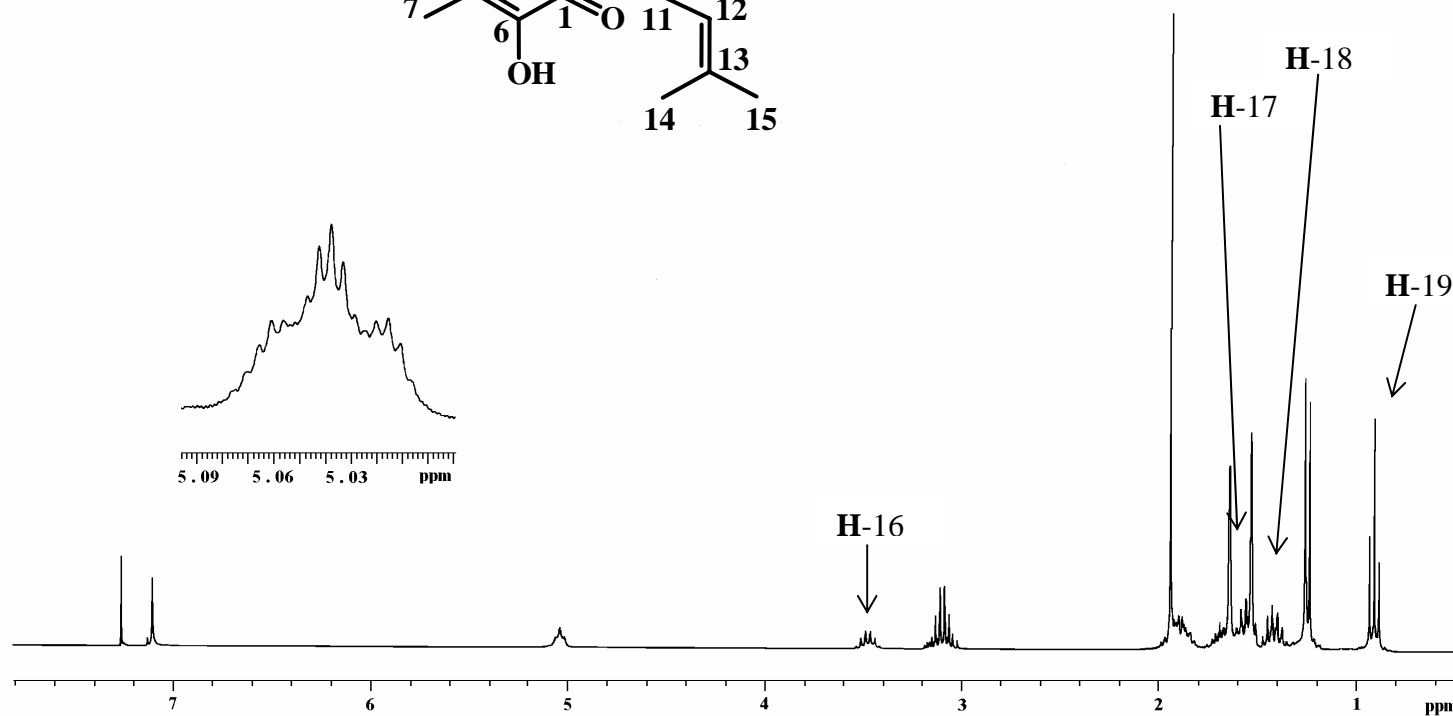
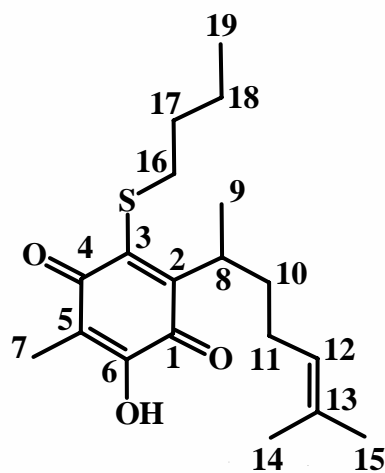
Int: 7883

100.00 = 7883



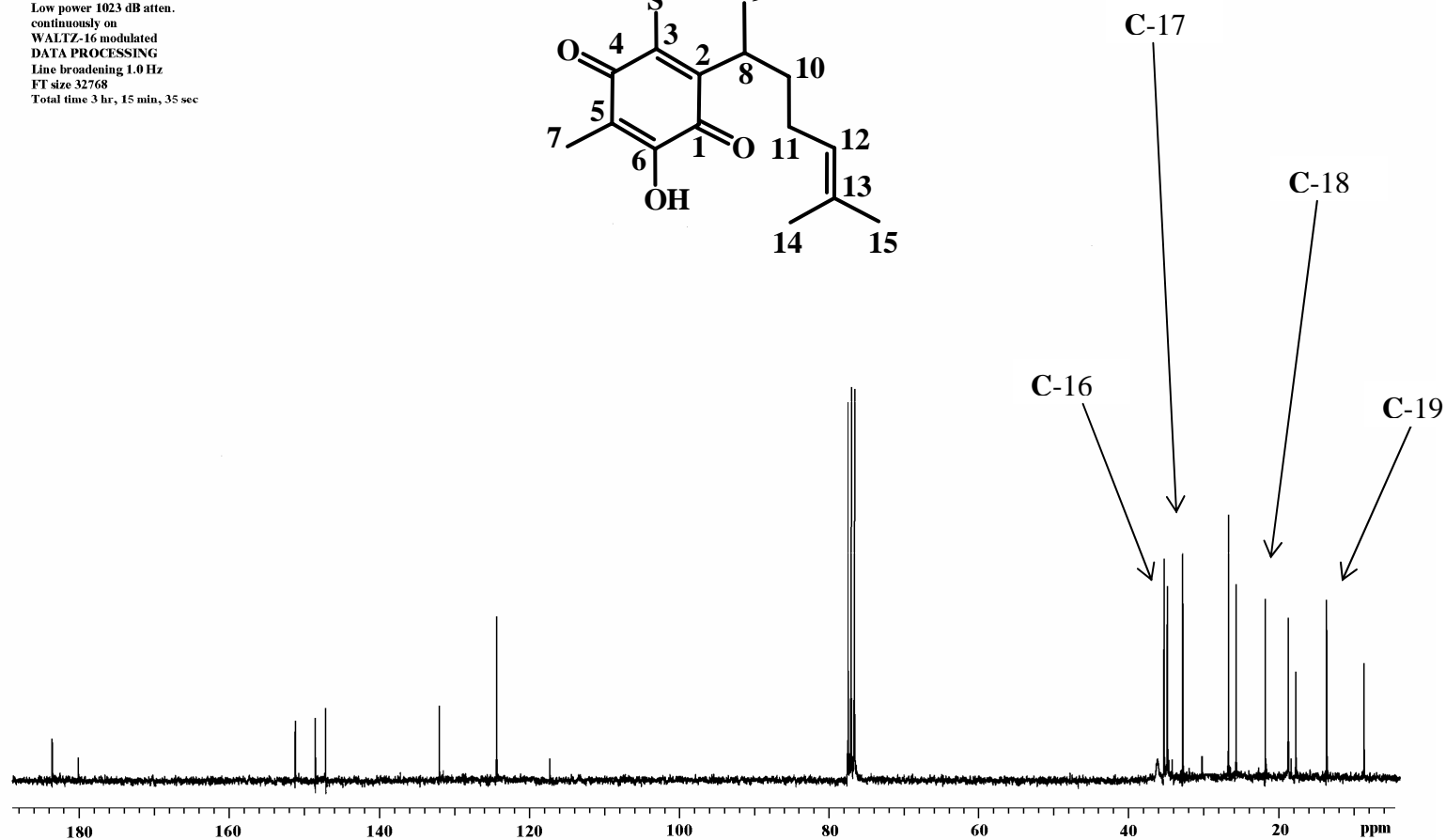
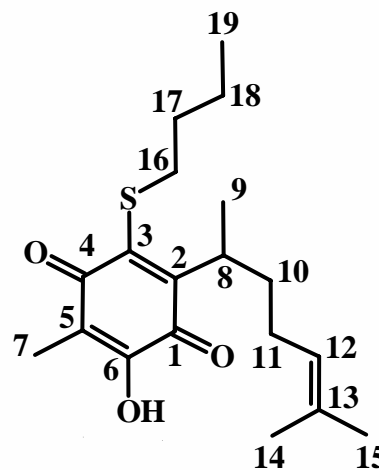
Espectro 28. EMIE de 12a, potencial de ionización 70 eV.

Dr. René - Joel
 Esp 38
 Pulse Sequence: 2spul
 Solvent: CDCl3
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay: 1.000 sec
 Pulse 60.0 degrees
 Acq. time 1.998 sec
 Width 3098.9 Hz
 64 repetitions
 OBSERVE H1, 300.0789437 MHz
 DATA PROCESSING
 FT size 131072
 Total time 3 min, 29 sec

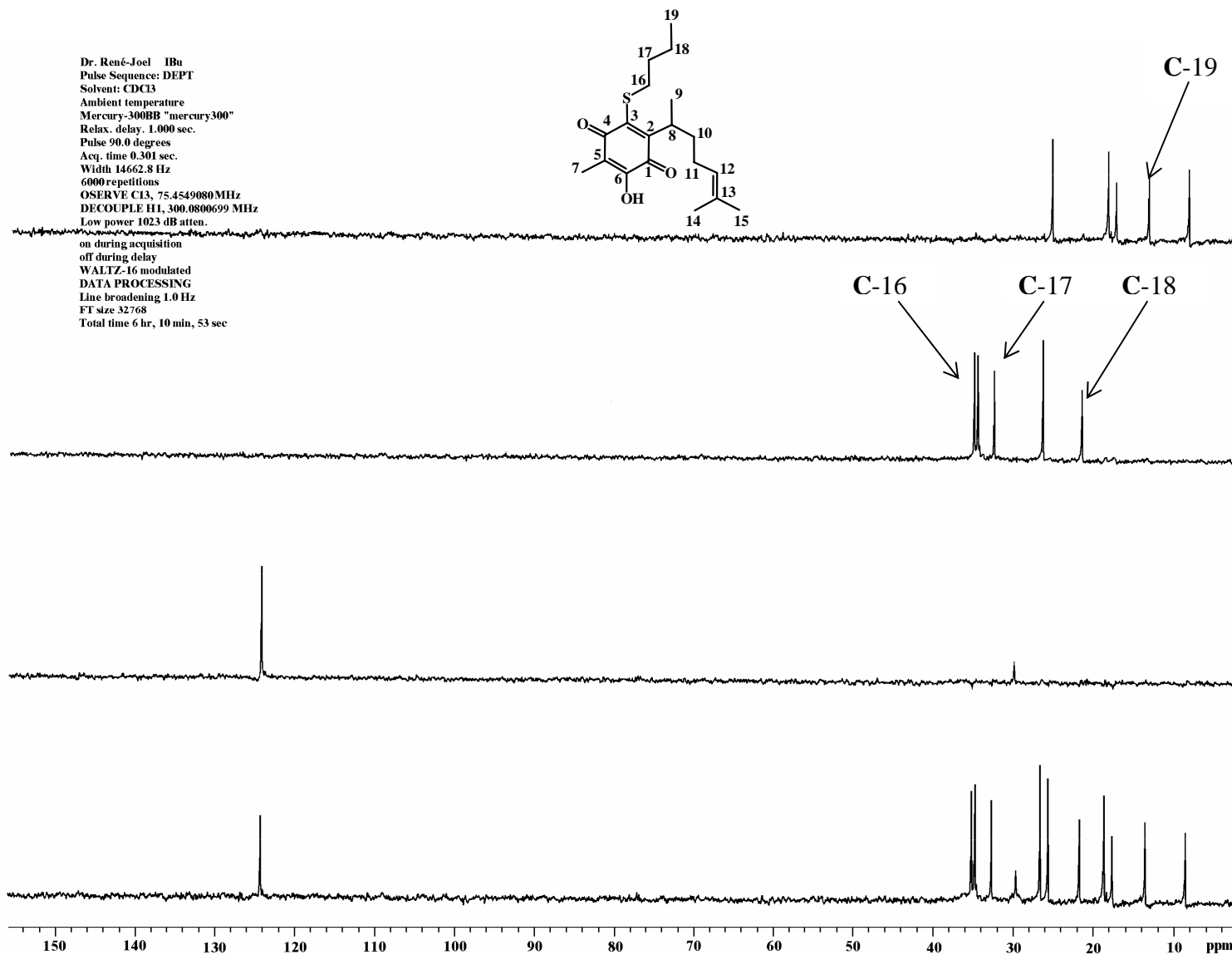


Espectro 29. RMN ^1H (CDCl_3/TMS) del compuesto **12b**, determinado a 300 MHz.

Dr. René - Joel
 Esp 38
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl3
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay 0.800 sec
 Pulse 54.9 degrees
 Acq. time 0.301 sec
 Width 18691.6 Hz
 10240 repetitions
 OBSERVE C13, 75.4549112 MHz
 DECOUPLE H1, 300.0801560 MHz
 Low power 1023 dB atten.
 continuously on
 WALTZ-16 modulated
 DATA PROCESSING
 Line broadening 1.0 Hz
 FT size 32768
 Total time 3 hr, 15 min, 35 sec



Espectro 30. RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS) del compuesto **12b**, determinado a 75 MHz.



Espectro 31. Experimento RMN ¹³C versión DEPT de **12b**.

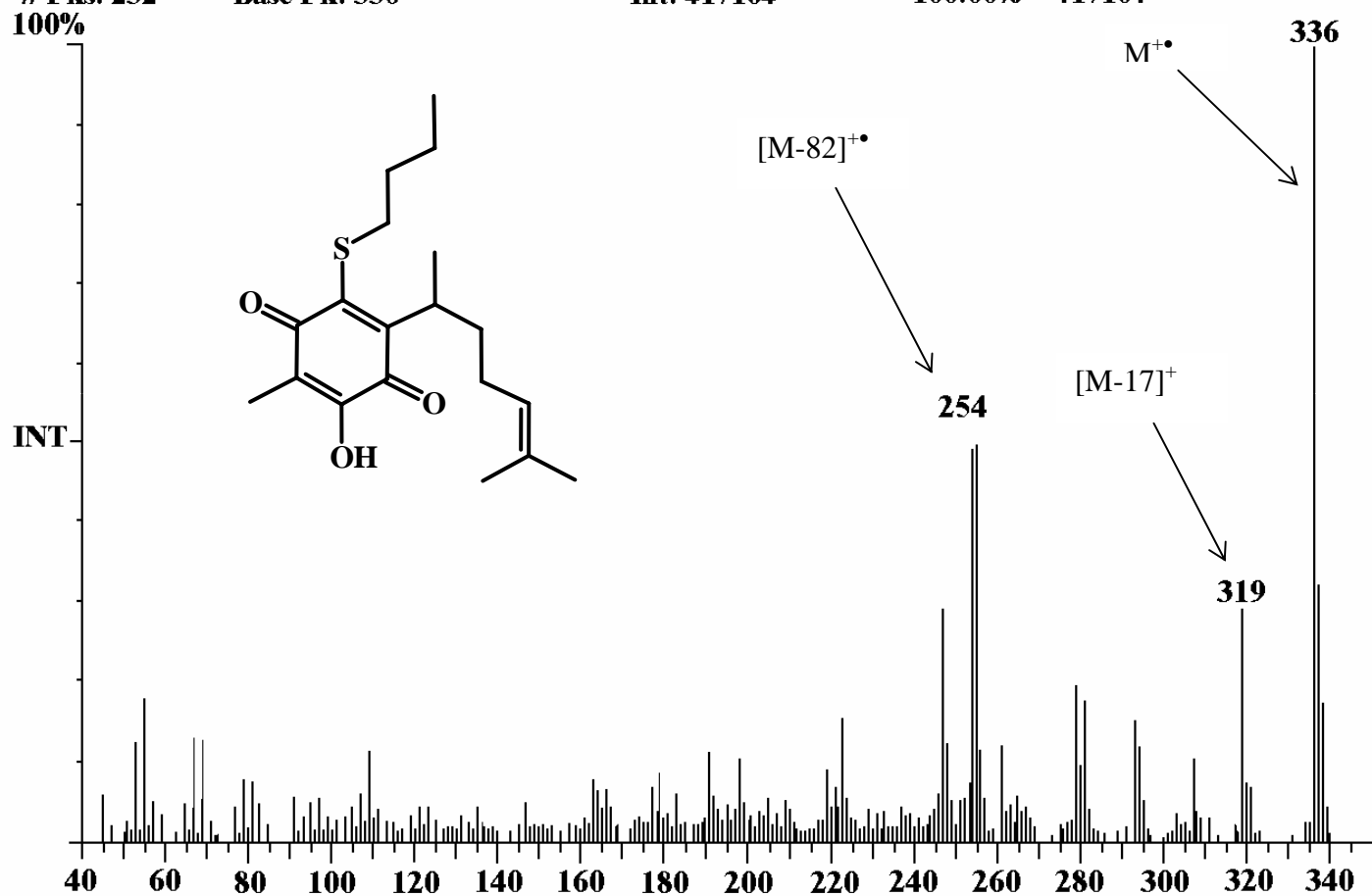
Spectrum Plot

C:\SATURN\DATA\IBu

Comment: PM 336

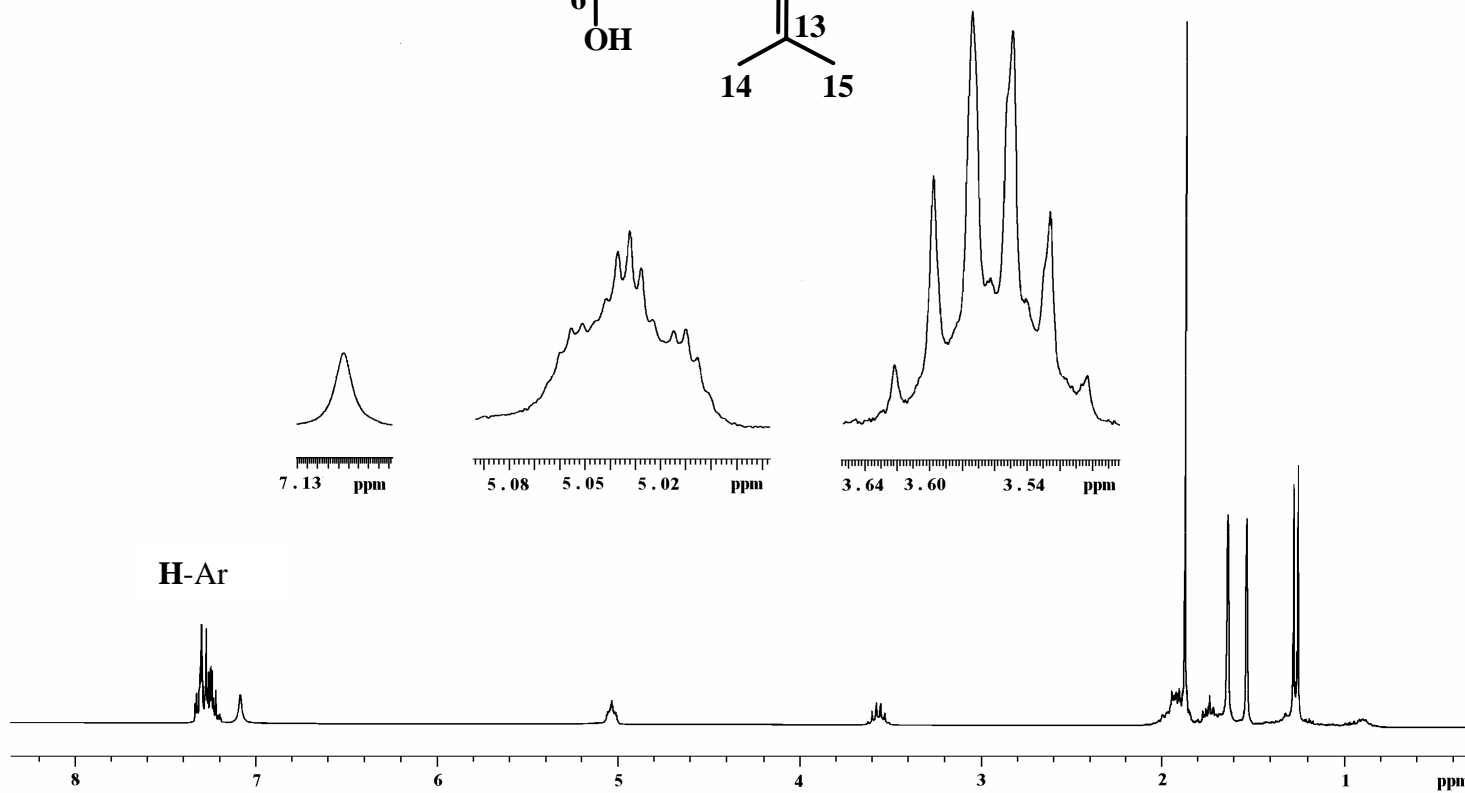
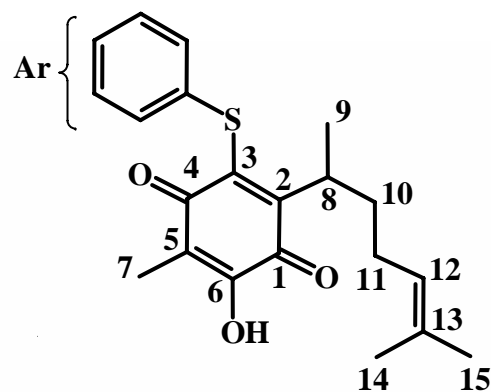
Scan: 1416 Seg: 1 Group: 0 Retention: 23.60 RIC: 4705302 Masses: 45-340

Pks: 232 Base Pk: 336 Int: 417104 100.00% = 417104



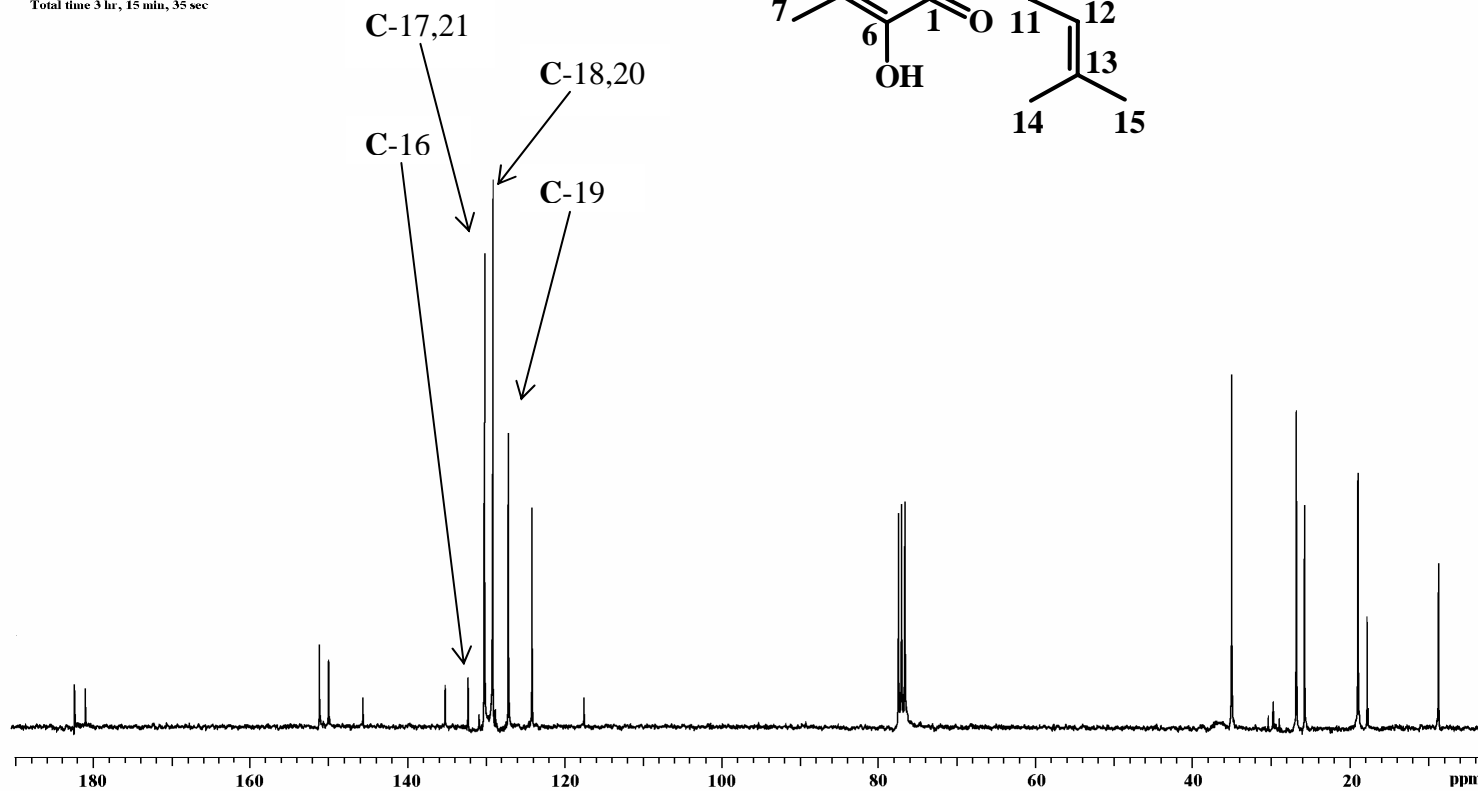
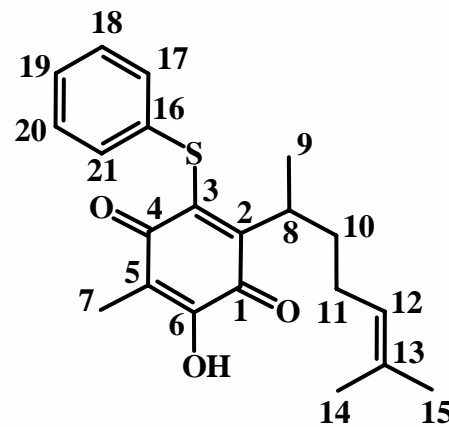
Espectro 32. EMIE de 12b, potencial de ionización 70 eV.

Dr. René - Joel
 Esp 36
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay 1.000 sec
 Pulse 60.0 degrees
 Acq. time 1.998 sec
 Width 2788.6 Hz
 64 repetitions
 OBSERVE III, 300.0789424 MHz
 DATA PROCESSING
 FT size 131072
 Total time 3 min., 17 sec



Espectro 33. RMN ¹H (CDCl₃/TMS) del compuesto **12c**, determinado a 300 MHz.

Dr. René - Joel
 Esp 36
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay 0.800 sec
 Pulse 54.9 degrees
 Acq. time 0.301 sec
 Width 186921.6 Hz
 9536 repetitions
 OBSERVE C13, 75.4549115 MHz
 DECOUPLE H1, 300.0801483 MHz
 Low power 1023 dB atten.
 continuously on
 WALTZ-16 modulated
 DATA PROCESSING
 Line broadening 3.0 Hz
 FT size 325768
 Total time 3 hr, 15 min, 35 sec



Espectro 34. RMN ¹³C (CDCl₃/TMS) del compuesto **12c**, determinado a 75 MHz.

Spectrum Plot

C:\SATURN\DATA\ITio

Comment: PM 356

Scan: 2675

Seg: 1

Group: 0

Retention: 44.58

RIC: 2501454

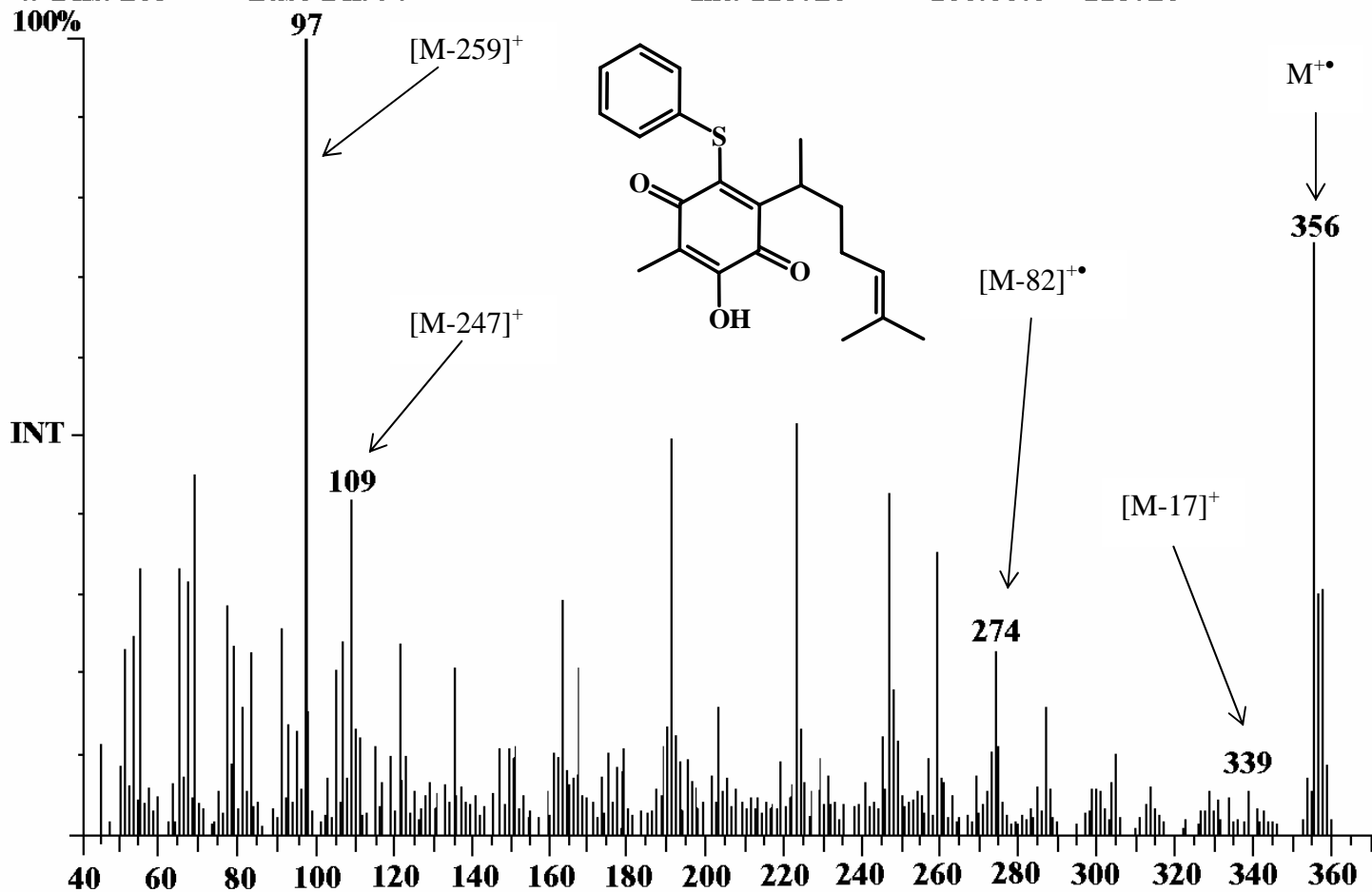
Masses: 45-360

Pks: 265

Base Pk: 97

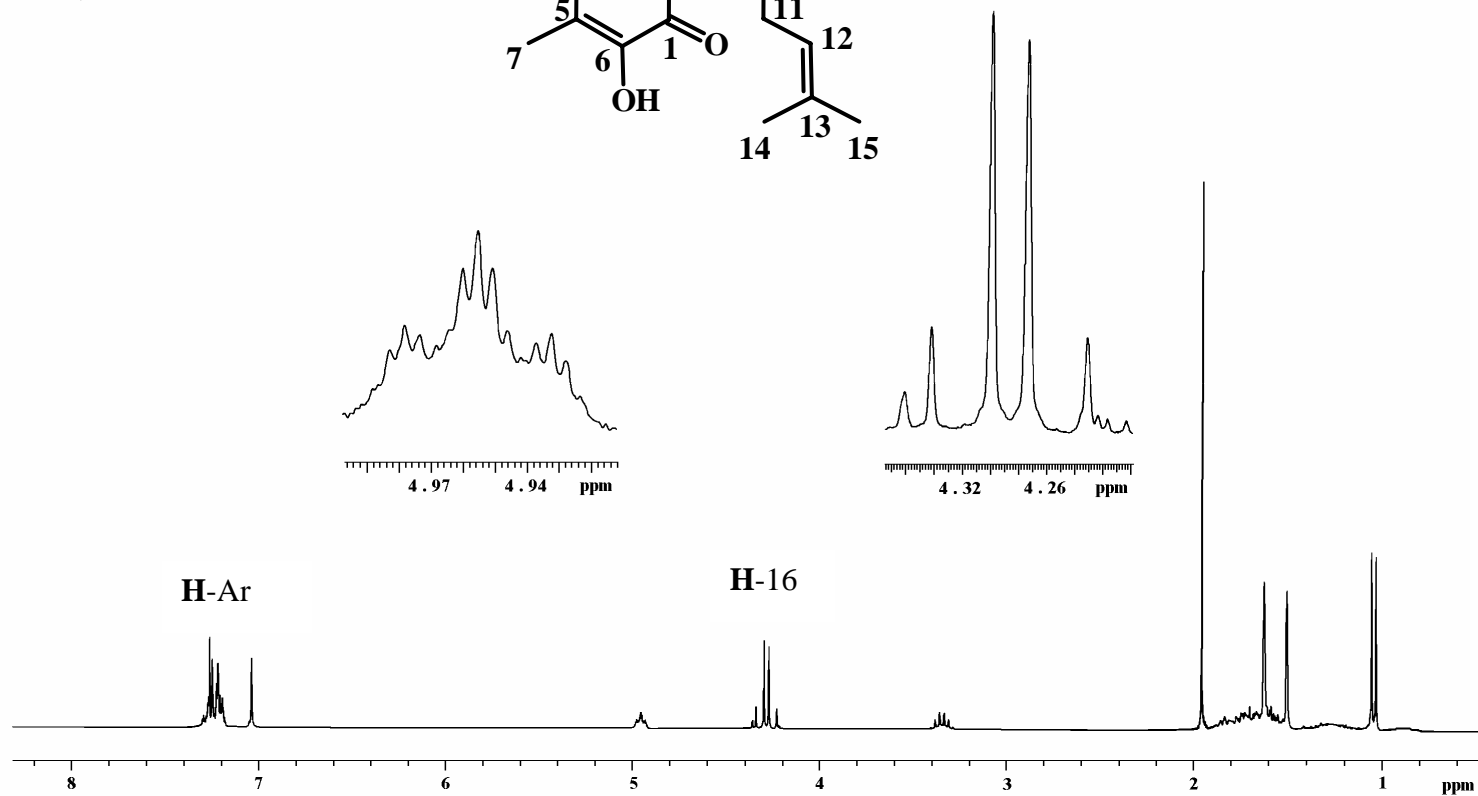
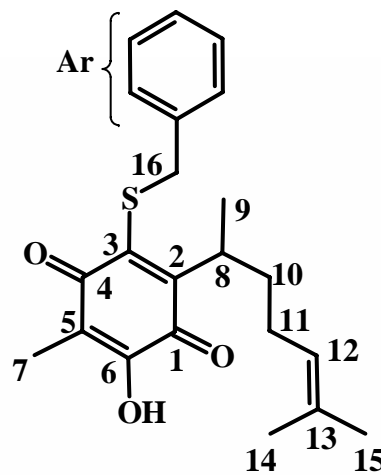
Int: 118726

100.00% = 118726



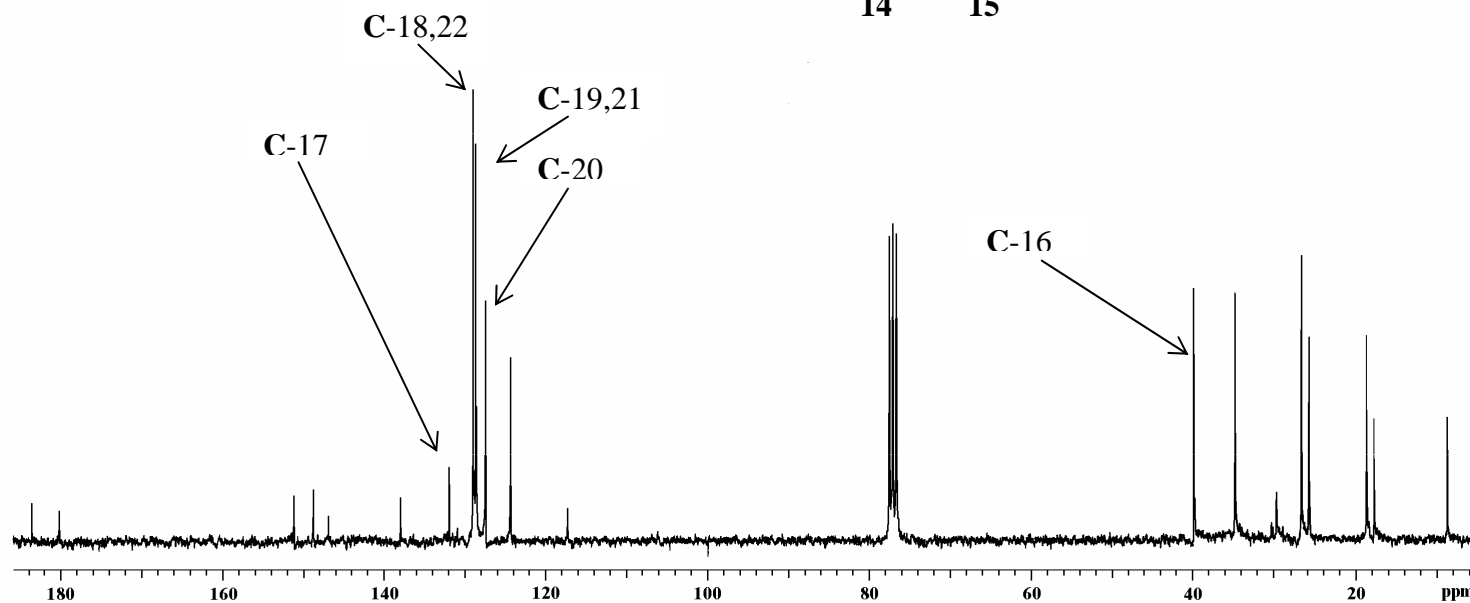
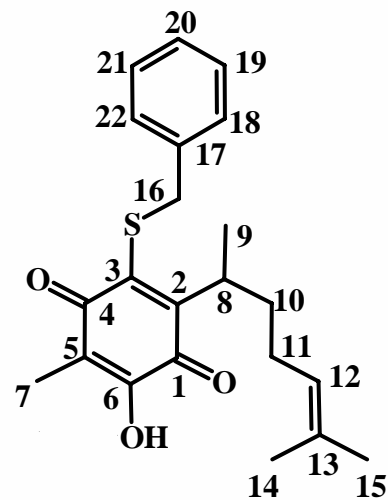
Espectro 35. EMIE de 12c, potencial de ionización 70 eV.

Dr. René - Joel
 Esp27
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl3
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay 1.000 sec
 Pulse 60.0 degrees
 Acq. time 1.998 sec
 Width 2850.6 Hz
 128 repetitions
 OBSERVE H1 300.0789470 MHz
 DATA PROCESSING
 FT size 131072
 Total time 6 min, 35 sec



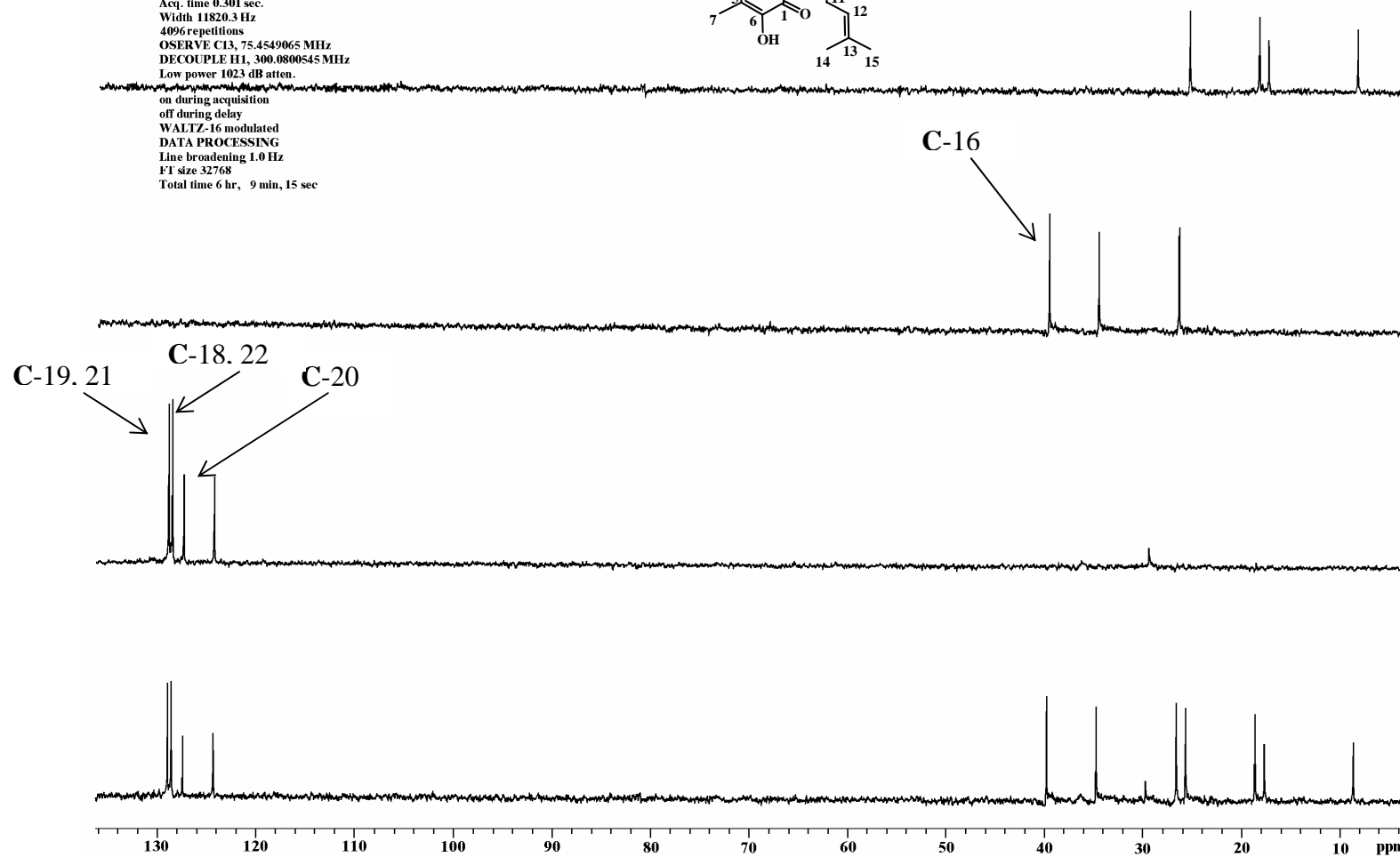
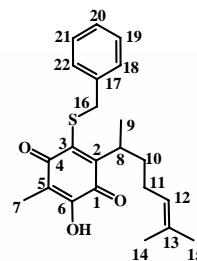
Espectro 36. RMN ^1H (CDCl_3/TMS) del compuesto **12d**, determinado a 300 MHz.

Dr. René - Joel
 Esp 37
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl3
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay 0.800 sec
 Pulse 54.9 degrees
 Acq. time 0.301 sec
 Width 18691.6 Hz
 8384 repetitions
 OBSERVE C13, 75.4549112 MHz
 DECOUPLE H1, 300.0801560 MHz
 Low power 1023 dB atten.
 continuously on
 WALTZ-16 modulated
 DATA PROCESSING
 Line broadening 3.0 Hz
 FT size 32768
 Total time 3 hr, 15 min, 35 sec



Espectro 37. RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS) del compuesto **12d**, determinado a 75 MHz.

Dr. René-Joel IBen
 Pulse Sequence: DEPT
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay. 1.000 sec.
 Pulse 90.0 degrees
 Acq. time 0.301 sec.
 Width 11820.3 Hz
 4096 repetitions
 OSERVE C13, 75.4549065 MHz
 DECOUPLE H1, 300.0800545 MHz
 Low power 1023 dB atten.
 on during acquisition
 off during delay
 WALTZ-16 modulated
 DATA PROCESSING
 Line broadening 1.0 Hz
 FT size 32768
 Total time 6 hr, 9 min, 15 sec



Espectro 38. Experimento RMN ¹³C versión DEPT de 12d.

Spectrum Plot

C:\SATURN\DATA\IBen

Comment: PM 370

Scan: 2771

Seg: 1 Group: 0

Retention: 46.18

RIC: 1815004

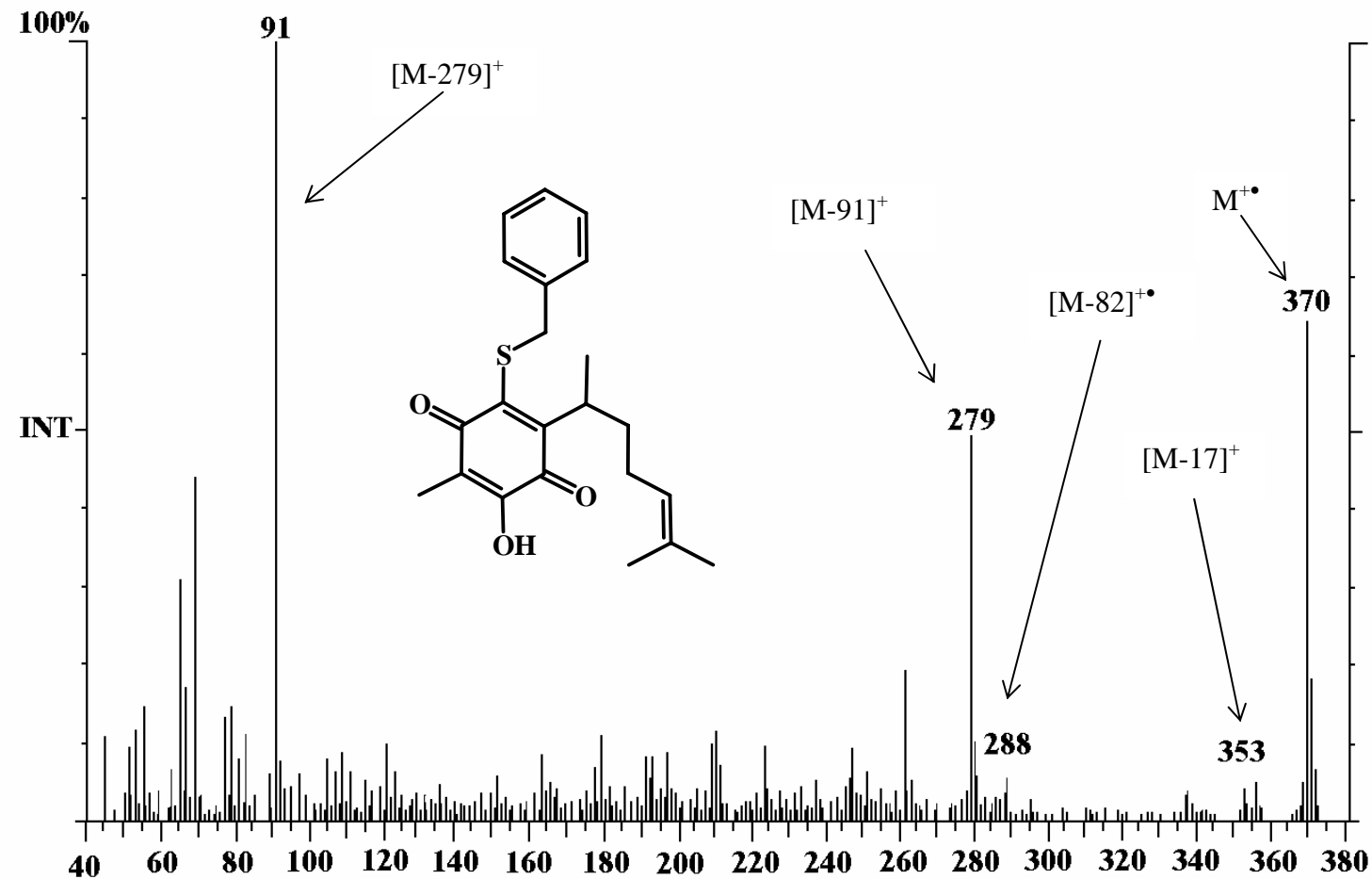
Masses: 45-373

Pks: 264

Base Pk: 91

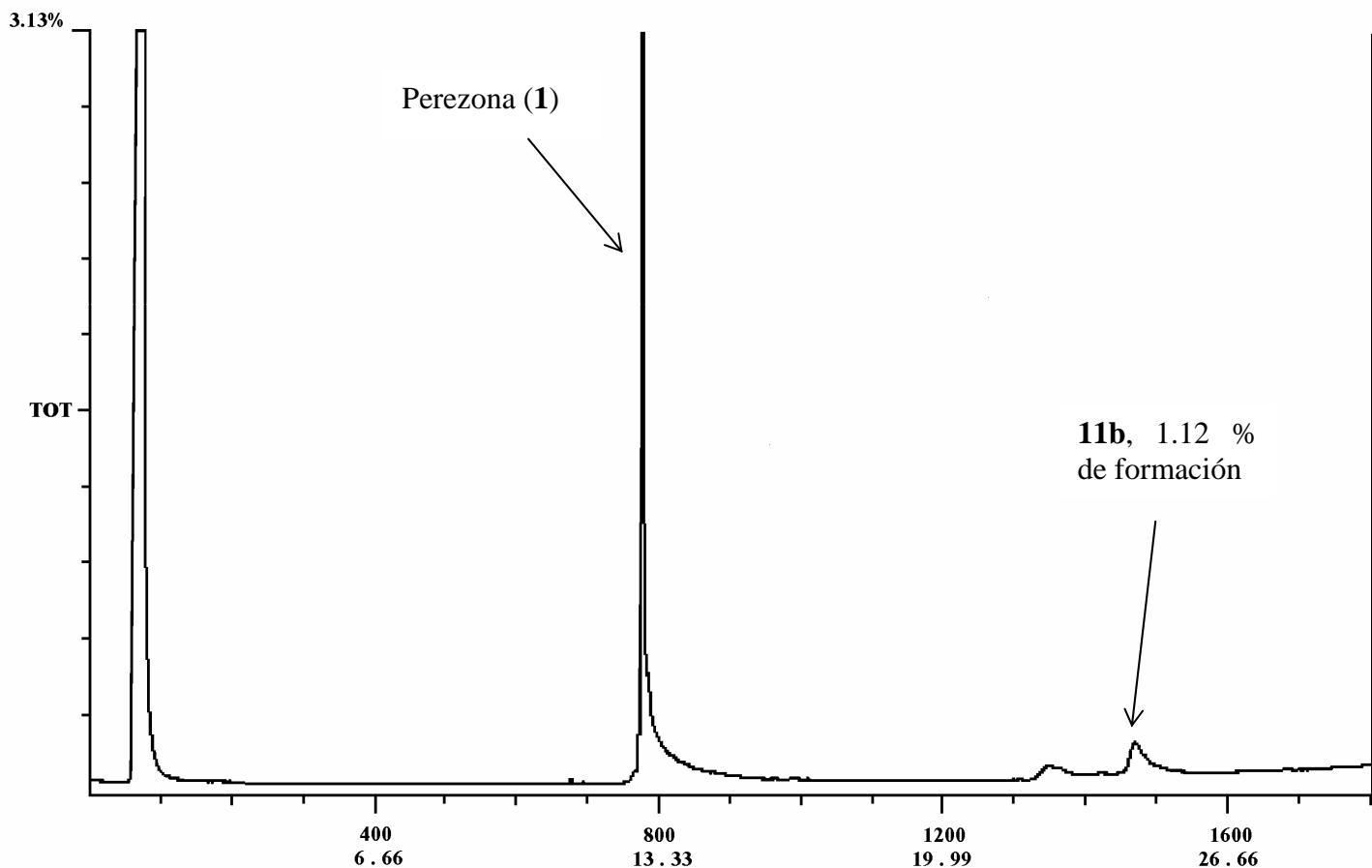
Int: 159995

100.00% = 159995



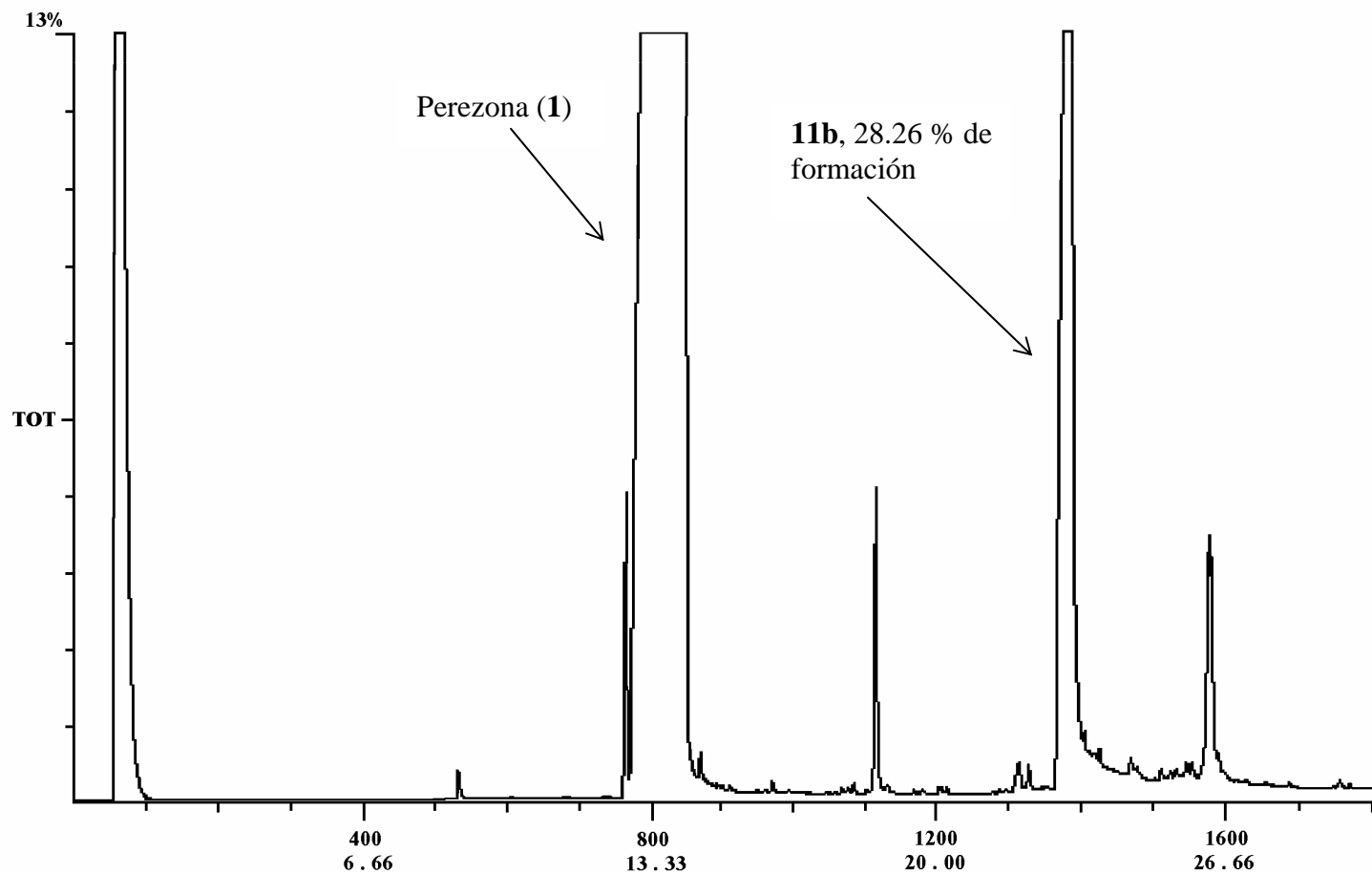
Espectro 39. EMIE de 12d, potencial de ionización 70 eV.

Chromatogram Plot C:\SATURN\DATA\MBu1/
 Comment: PM 336
 Scan: 1800 Seg: 1 Group: 0 Retention 29.99 RIC: 18073 Masses: 45-340
 Plotted: 1 to 1800 Range: 1 to 1800 100% = 15189861



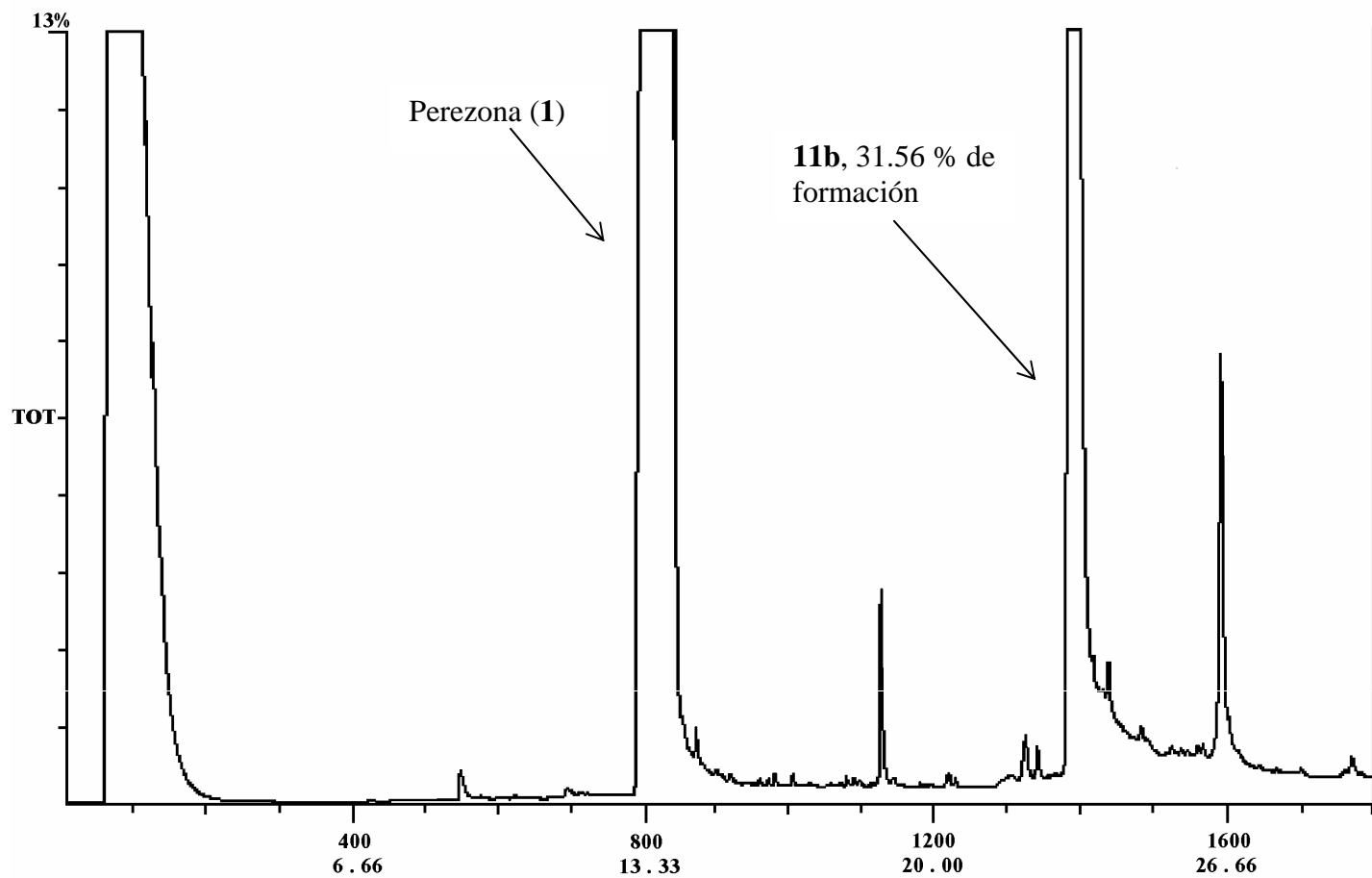
Cromatógrama 1. Cromatógrama de gases para la determinación de la presencia de **11b**, en la reacción de **1** con *n*-BuSH, MeOH abs., tiempo de irradiación de microondas 10 min.

Chromatogram Plot C:\SATURN\DATA\MBu2/
 Comment: PM 336
 Scan: 1800 Seg: 1 Group: 0 Retention: 29.99 RIC: 262467 Masses: 45-340
 Plotted: 1 to 1800 Range: 1 to 1800 100% = 108693339

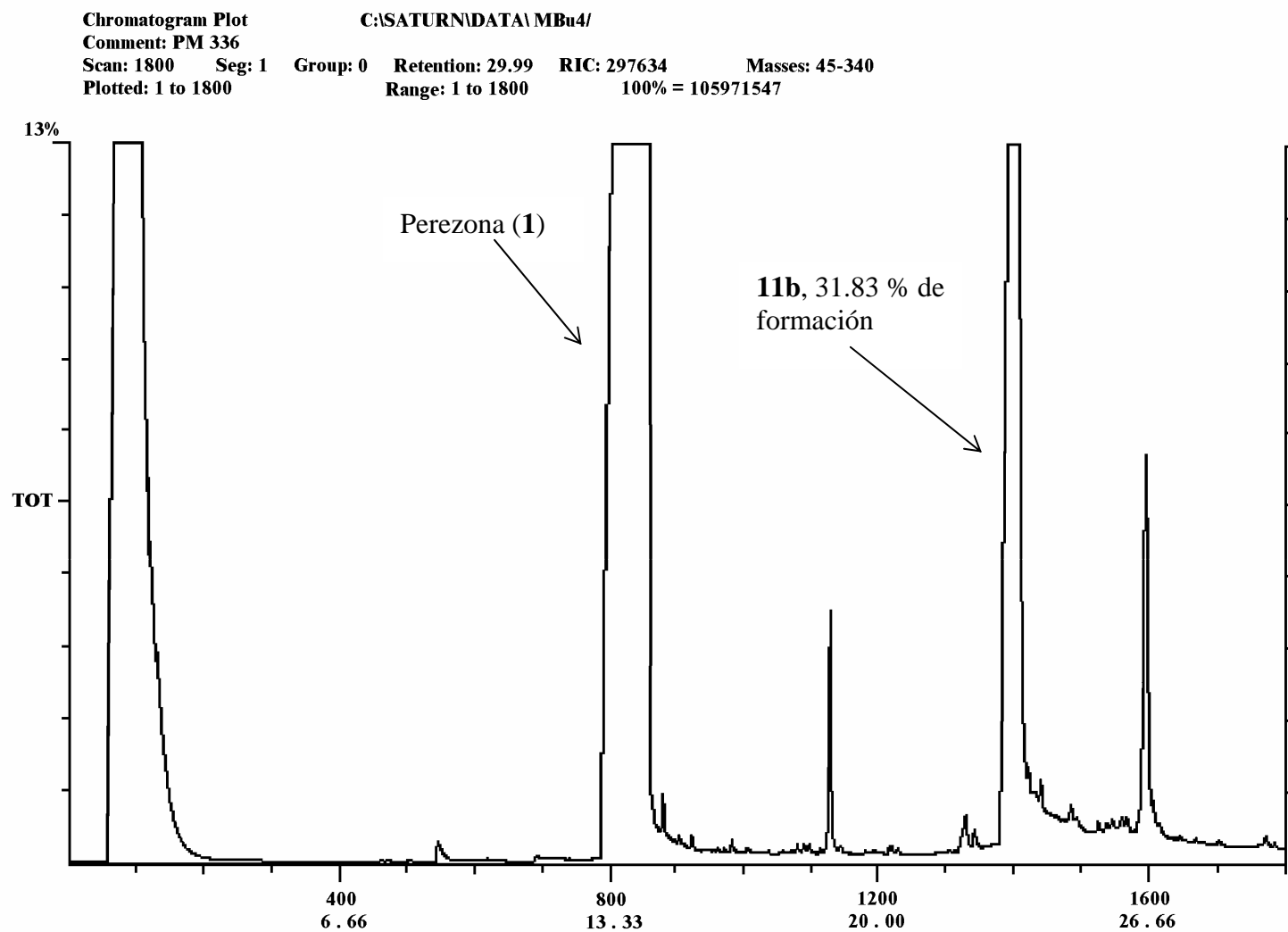


Cromatógrama 2. Cromatógrama de gases para la determinación de la presencia de **11b**, en la reacción de **1** con *n*-BuSH, MeOH abs., tiempo de irradiación de microondas 15 min.

Chromatogram Plot C:\SATURN\DATA\MBu3/
 Comment: PM 336
 Scan: 1800 Seg: 1 Group: 0 Retention: 29.99 RIC: 217189 Masses: 45-340
 Plotted: 1 to 1800 Range: 1 to 1800 100% = 106017901



Cromatógrama 3. Cromatógrama de gases para la determinación de la presencia de **11b**, en la reacción de **1** con *n*-BuSH, MeOH abs., tiempo de irradiación de microondas 20 min.



Cromatógrama 4. Cromatógrama de gases para la determinación de la presencia de **11b**, en la reacción de **1** con *n*-BuSH, MeOH abs., tiempo de irradiación de microondas 25 min.

➤ RESUMEN

El presente trabajo es una contribución al conocimiento de la reactividad química de la perezona (**1**), una quinona sesquitérpica; lo anterior, frente a una serie de mercaptanos: 3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiol (**2**), 2-propanotiol (**3**), *n*-butanotiol (**4**), tiofenol (**5**) y bencilmercaptano (**6**).

Al tratar la perezona con 3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiol (**2**), con metanol absoluto, de acuerdo a la literatura, se obtuvo la isoperezona (**7**). En el caso de los tioles restantes las moléculas finales formadas correspondieron no a productos de isomerización o de adición tipo Michael, sino a los respectivos sulfuros de perezona en C-6; resultados análogos se presentaron para la isoperezona en C-3.

Complementariamente, se realizaron los estudios anteriores con perezona en condiciones no convencionales de reacción, como es el caso de fuentes alternas de energía; esto es, empleando irradiación de infrarrojo en ausencia de disolvente, y de microondas en presencia o ausencia de disolvente.

Finalmente, los productos **11 a-d** y **12 a-d** fueron caracterizados por experimentos de RMN ^1H , ^{13}C , así como por EMIE y EMAR.



7, R = H, R₁ = OH; **11a**, R = OH, R₁ = SC₃H₇; **11b**, R = OH, R₁ = SC₄H₉; **11c**, R = OH, R₁ = SC₆H₅
11d, R = SC₇H₇, R₁ = OH. **12a**, R = SC₃H₇, R₁ = OH; **12b**, R = SC₄H₉, R₁ = OH; **12c**, R = SC₆H₅, R₁ = OH;
12d, R = SC₇H₇, R₁ = OH

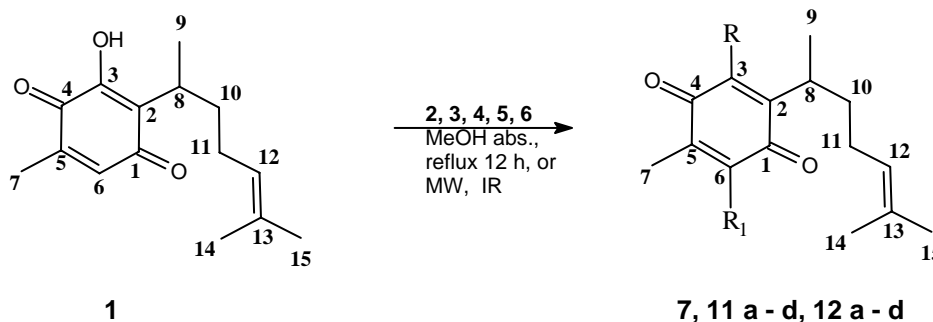
➤ ABSTRACT

This work is a contribution to the study of the reactivity of perezone (**1**), a sesquiterpene quinone, under the presence of a serie of five mercaptans: 3,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinethiol (**2**), 2-propanethiol (**3**), 1-butanethiol (**4**), thiophenol (**5**) and benzylmercaptane (**6**).

According to the literature, the treatment of **1** with 3,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinethiol (**2**) with dry methanol afforded isoperezone (**7**). However, with the other thiols, no isomerization or Michael addition-type molecules were detected; the final products, were the corresponding sulphurs of perezone in C-6. Similar results were achived with isoperezone at C-3.

With analogous experiments performed using oiler conventional conditions of reaction: infrared or microwave irradiation in the presence or absence of solvent, the same products were provided.

Finally, the obtained molecules **11 a-d** and **12 a-d** were characterized by ^1H and ^{13}C NMR as well as by EIMS and HRMS.



7, R = H, R₁ = OH; **11a**, R = OH, R₁ = SC₃H₇; **11b**, R = OH, R₁ = SC₄H₉; **11c**, R = OH, R₁ = SC₆H₅
11d, R = SC₇H₇, R₁ = OH. **12a**, R = SC₃H₇, R₁ = OH; **12b**, R = SC₄H₉, R₁ = OH; **12c**, R = SC₆H₅, R₁ = OH;
12d, R = SC₇H₇, R₁ = OH

➤ INTRODUCCIÓN

En los últimos años hay un creciente interés en el estudio de los recursos naturales para la medicina y la salud, por lo que se han multiplicado las investigaciones sobre la validación fitoquímica, farmacológica y clínica de numerosos principios activos derivados de los vegetales.

Para el ser humano los productos naturales son importantes por los beneficios que ha obtenido de ellos; así, en un análisis hecho por Cragg y col.¹ se describe que de 1031 fármacos aprobados durante el período de 1981 a 2002 (Figura 1), el 12% corresponde a compuestos de origen biológico (B), el 5% a productos naturales sin modificar (N), el 23% a productos naturales modificados (ND), el 33% a productos de origen sintético (S), el 10% a compuestos sintéticos que son miméticos de los productos naturales (S/NM), el 4% son productos de origen sintético tomando como modelo un producto natural (S*), el 10% son compuestos de origen sintético tomando como modelo un farmacóforo de origen natural que es mimético de los productos naturales (S*/NM), y el 3% son vacunas (V).

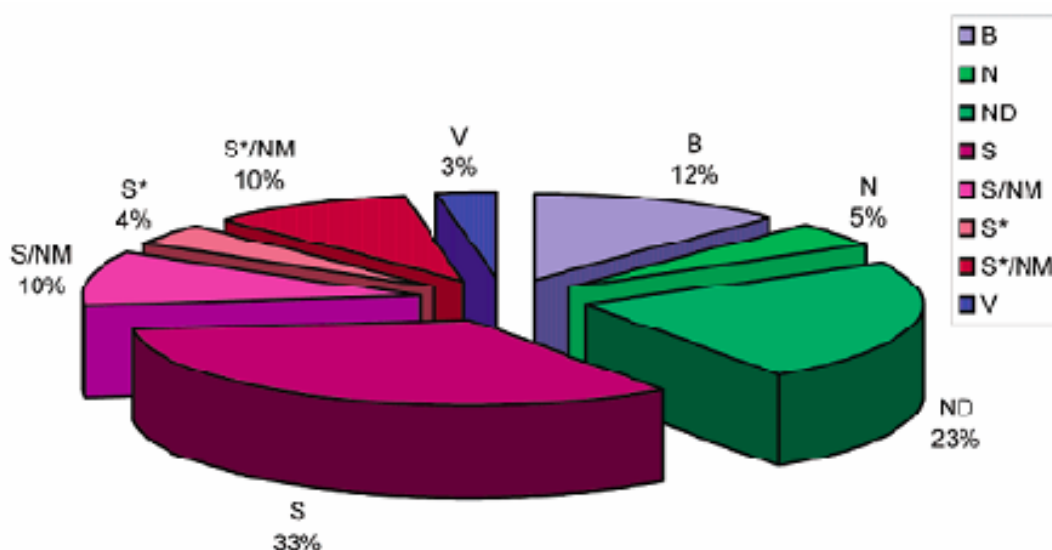
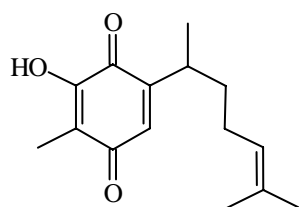


Figura 1

Con respecto a los metabolitos secundarios, la perezona es una quinona sesquitérpica natural de plantas originaria de América que posee características químicas muy particulares. Desde su descubrimiento, por el Dr. Leopoldo Río de la Loza² en 1852, ésta ha sido objeto de amplios estudios, tanto para establecer su estructura como para conocer sobre su reactividad química.

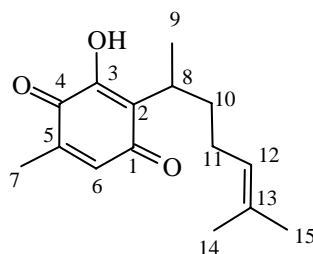
Así, con base en una serie de reacciones químicas sistemáticas, en 1935 Kögl y Boer³ propusieron una estructura aceptable para la perezona (**8**), en donde el grupo hidroxilo y el grupo metilo se asignaron en posiciones vecinas.



8

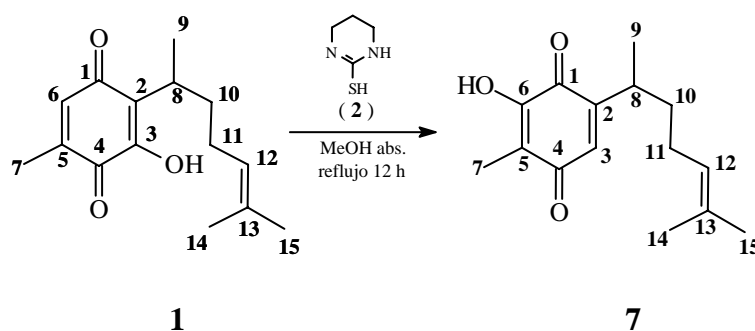
Sin embargo, fue hasta la aplicación de la Resonancia Magnética Nuclear (RMN), en el año de 1965,⁴ cuando se determinó la estructura inequívoca (**1**) de esta molécula.

En ese mismo año F. Walls y col.⁵ realizaron la síntesis total de **1**, estableciendo así la estructura correcta, con el grupo hidroxilo en C-3 y el grupo metilo en C-5.

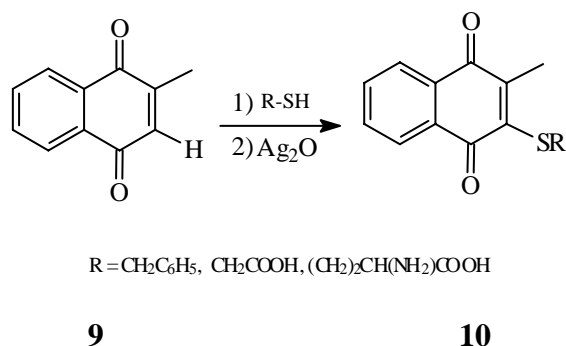


1

De particular interés para este trabajo es la reacción de transposición de **1** a isoperezona (**7**), por tratamiento con 3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiol (**2**) en metanol absoluto, a reflujo.⁶



Por otra parte, las reacciones de adición sobre quinonas continúan siendo materia de estudio para los químicos que buscan desarrollar nuevos fármacos con actividad biológica e investigan aspectos mecanísticos de la interacción de quinonas con sistemas biológicos; por ejemplo, los sulfuros (**10**) de la 2-metil-1,4-naftoquinona (**9**), que son obtenidos vía adición de Michael con mercaptanos, con una posterior oxidación con Ag_2O ,⁷ son compuestos de gran importancia médica, específicamente antihemorrágicas y de actividad bacteriostática.



En la actualidad, muchos investigadores se han dado a la tarea de generar y emplear métodos no convencionales para llevar a cabo transformaciones químicas, a efecto de minimizar tanto el empleo de materiales tóxicos como la formación de productos secundarios en una reacción. Así, se han desarrollado nuevos métodos de síntesis más amigables con el medio ambiente. En este sentido, resalta el caso del uso de disolventes, ya que estos comúnmente se emplean en forma abundante como medio de reacción; así, ha surgido como aspecto relevante su mínimo empleo,⁸ y de ser posible eliminarlos.

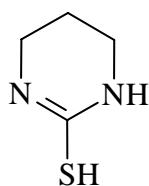
En este trabajo, se describe una serie de reacciones entre **1** con cinco diferentes mercaptanos **2-6** (Esquema 1). El producto **7** corresponde a la isomerización de la perezona con un rendimiento del 40 %, en acuerdo con la literatura, mientras que con los demás mercaptanos **3-6**, las moléculas finales formadas corresponden a productos de sustitución en C-6, **11 a-d** (Esquema 1), los rendimientos obtenidos se encuentran confinados en la Tabla 1.

A su vez, al llevar a cabo la reacción entre **7** y los tioles **3-6**, se generaron los respectivos sulfuros, **12 a-d** (Esquema 1), que corresponden a una reacción de sustitución en C-3, los rendimientos obtenidos se presentan en la Tabla 1.

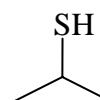
Por último, los productos **11 a-d** y **12 a-d** fueron caracterizados empleando métodos espectroscópicos comunes, RMN ^1H y ^{13}C , DEPT, así como por EM mediante impacto electrónico y alta resolución.

Tabla 1. Rendimientos de los sulfuros de **1** y **7**.

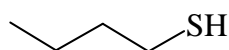
Sulfuro	Rendimiento (%)	Sulfuro	Rendimiento (%)
11a	44	12a	16
11b	36	12b	30
11c	49	12c	42
11d	33	12d	27



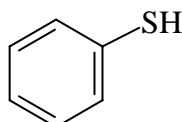
3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiol (2)



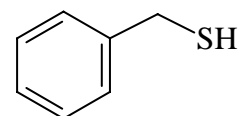
2-propanol (3)



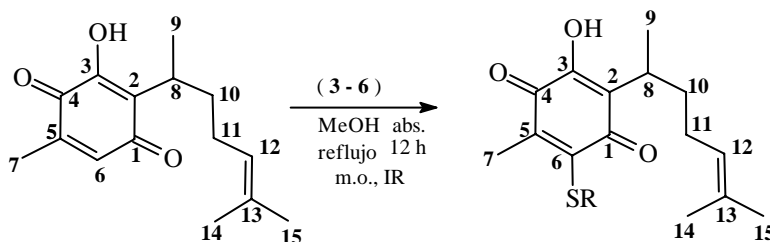
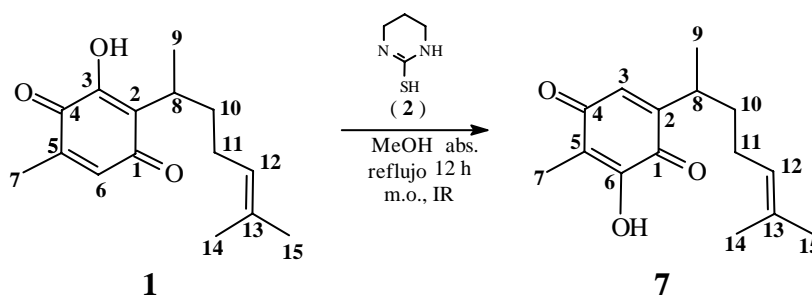
n-butanol (4)



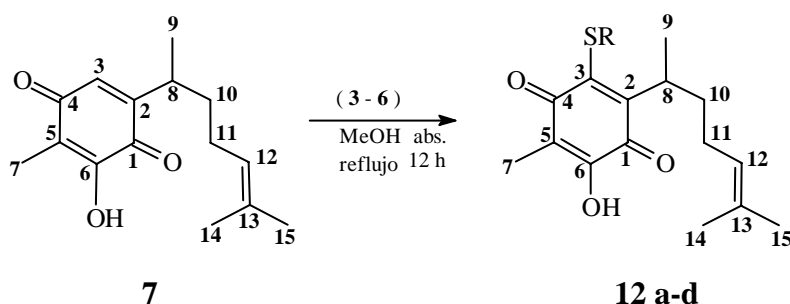
tiofenol (5)



bencilmercaptano (6)



11a, R = C₃H₇; 11b, R = C₄H₉; 11c, R = C₆H₅; 11d, R = C₇H₇



12a, R = C₃H₇; 12b, R = C₄H₉; 12c, R = C₆H₅; 12d, R = C₇H₇

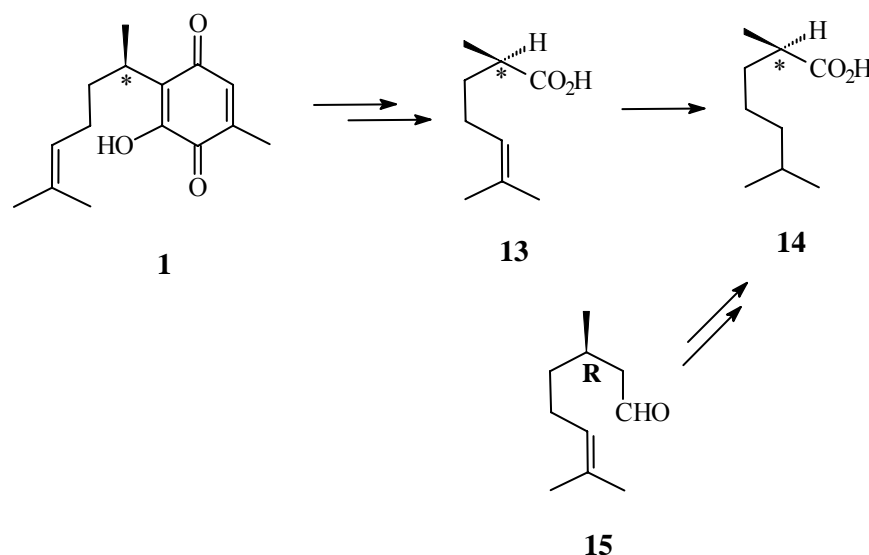
Esquema 1

➤ ANTECEDENTES

◆ Perezona

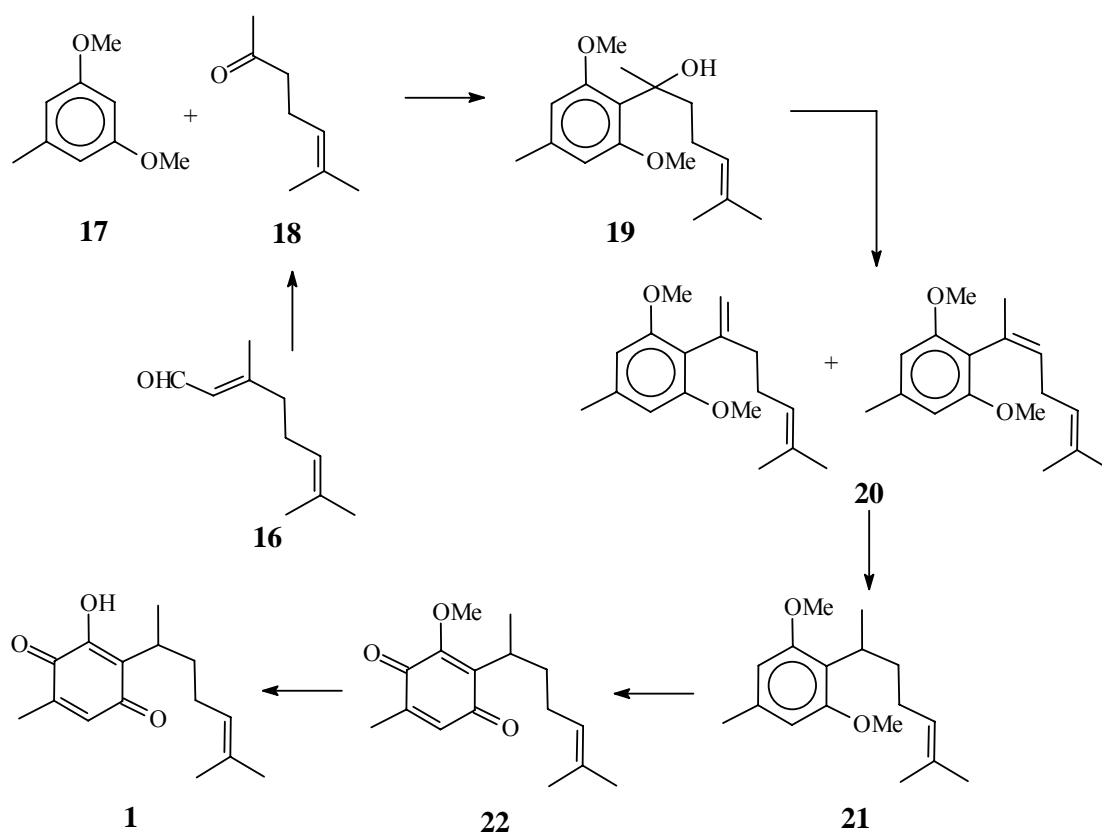
La perezona (**1**), llamada también ácido pipitzaico, es un sesquiterpeno abundante en la raíz del “pipitzáhuac”, también se encuentra en las raíces de las especies del género *Perezia*: *Perezia adnata*,^{2,9,10} *P. alamani*,¹¹ *P. coerulescens* Wedd,^{12,13} *P. cuernavacana*,^{10,14} *P. heblecada*^{11,15} y *P. runcinata*,¹⁶ entre otras. El primer informe de este compuesto fue realizado por el Dr. Leopoldo Río de la Loza,² quien señaló su aislamiento en 1852. Desde el descubrimiento de **1** hasta 1913, la molécula ha sido objeto de numerosos estudios,¹⁷⁻²³ principalmente con el objetivo de establecer, en forma correcta, su estructura.

En 1954 Arigoni y Jeger,²⁴ determinaron la configuración absoluta del centro asimétrico de **1** como *R*, vía el ácido **13**, mediante correlación química del ácido 2,6-dimetilheptanoico (**14**), obtenido de la perezona y el ácido obtenido por oxidación del (+)-citronelal (**15**), ya que el producto **14** originado de ambas rutas tiene la misma rotación levógira (Esquema 2).



Esquema 2

La conectividad correcta para la perezona se determinó en el año de 1965,⁴ con el uso de la RMN. En ese mismo año F. Walls⁵ y col. realizaron la síntesis total (Esquema 3), mediante lo cual se confirmó su estructura, en donde la señal de los hidrógenos del grupo metilo en 2.05 ppm está acoplada (d, $J=1.8$ Hz) con el protón de la quinona en 6.45 ppm (q, $J= 1.8$ Hz).

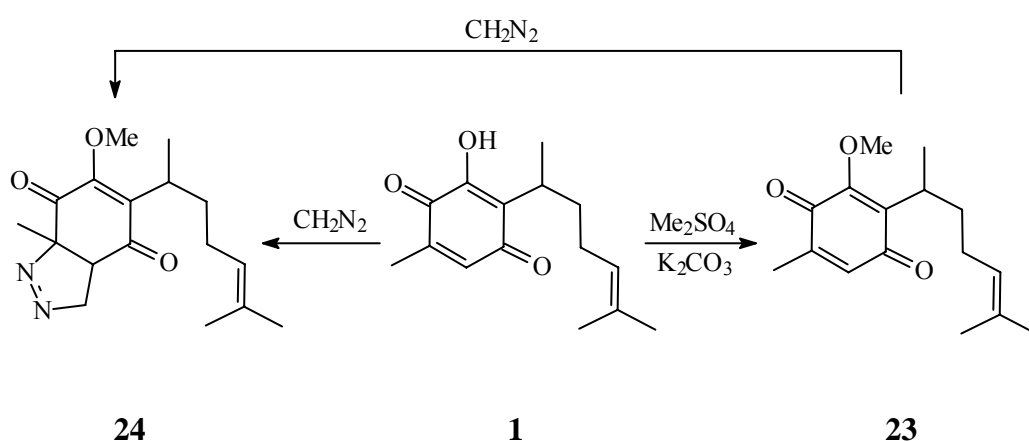


Esquema 3

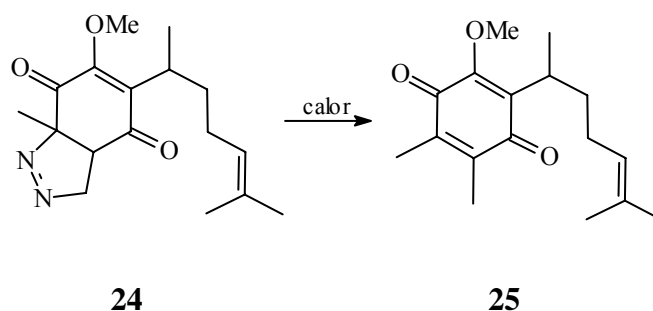
El tratamiento del citral (**16**) con carbonato de potasio en medio acuoso, produjo la 6-metil-5-hepten-2-ona (**18**), que al reaccionar con el derivado organolitado del 3,5-dimetoxitolueno (**17**), produce el alcohol bencílico correspondiente (**19**). Así, la deshidratación en sílice, formó una mezcla de olefinas (**20**). La hidrogenación del doble enlace de esta mezcla, se realizó por tratamiento con sodio metálico en amoníaco líquido, obteniéndose el compuesto **21**, que tiene la cadena lateral completa de la perezona.

La oxidación con trióxido de cromo originó la metoxiperezona (**22**) y ésta con ácido sulfúrico diluido produjo perezona.

Una evidencia adicional para elucidar la estructura de la perezona, fue obtenida al tratar ésta con $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, dando **23**, que al reaccionar con CH_2N_2 , origina la pirazolina (**24**) idéntica al producto obtenido por adición de un exceso de CH_2N_2 sobre **1**.²⁵ Este producto mostró la desaparición de la señal del protón de la quinona en 6.45 ppm y la presencia de un metilo en 1.50 ppm unido a un carbono cuaternario. Esto fue indicativo de que una de las posiciones adyacentes al grupo metilo del anillo no está sustituida.

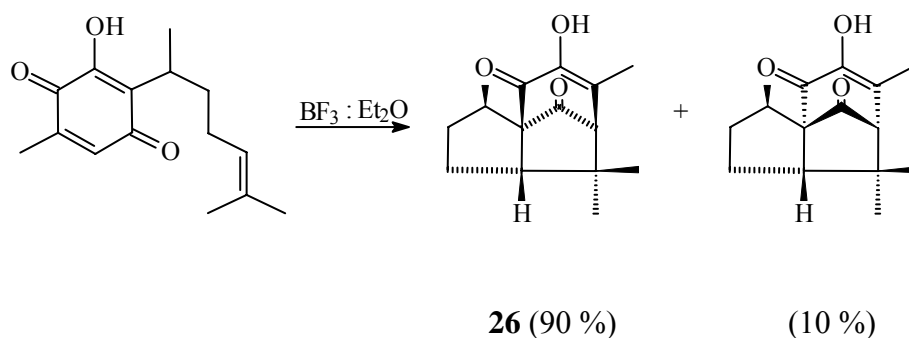


Una posterior evidencia, de la estructura de **1**, fue obtenida por tratamiento térmico de la pirazolina (**24**) que produce metilmetoxiperezona (**25**).

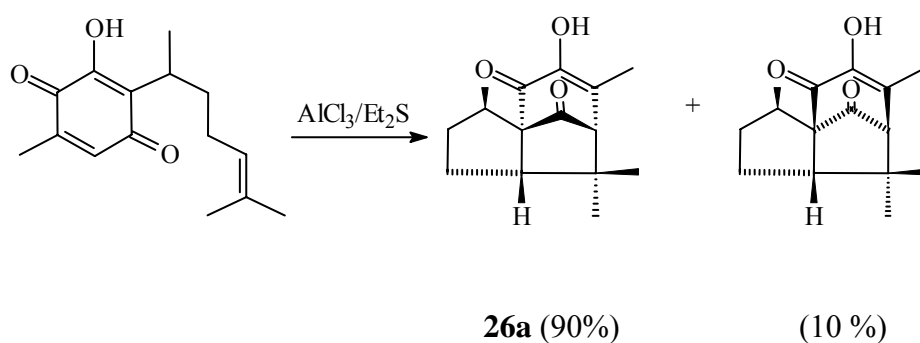


El doble enlace presente en la cadena alifática es de particular interés ya que interviene de diversas maneras en reacciones de anillación. De los estudios de la reacción de anillación, catalizada por $\text{BF}_3:\text{Et}_2\text{O}$ condujo a la primera transformación estereoselectiva de formación de pipitzoles, donde se favorece la formación del isómero α (**26**) en una

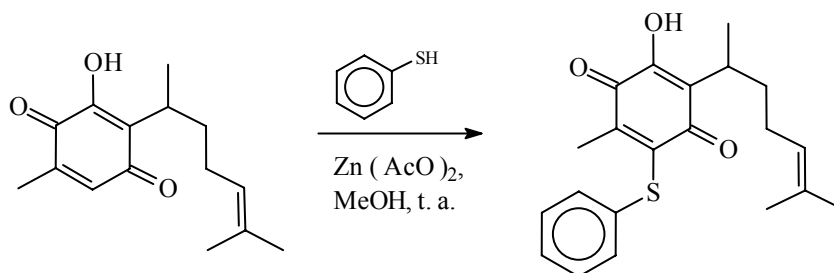
relación 9:1, bajo condiciones apropiadas de temperaturas y concentración de reactivo,²⁶ como se ilustra a continuación:



Como complemento de las reacciones estereoselectivas de formación de α -pipitzol, poco después se informó sobre la cicloadición estereoselectiva de **1** con predominancia de efectos termodinámicos por reacción con AlCl_3 en etiltioéter produciendo β -pipitzol (**26a**) con una relación invertida.²⁷

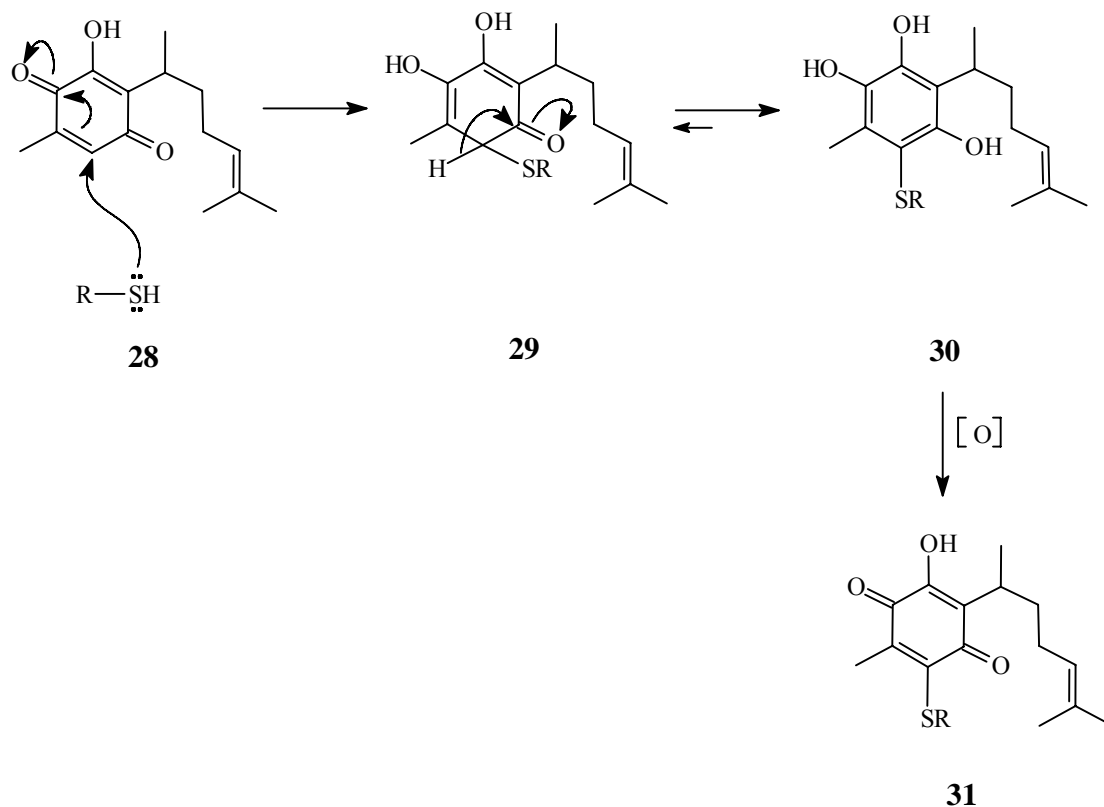


En 1997,²⁸ fue que se inició la exploración de las reacciones de la perezona dirigidas a obtener derivados de ésta con aminoácidos; al respecto, los resultados indican los primeros derivados nitrogenados de sustitución con la perezona. De especial interés en el trabajo antes mencionado fue el caso particular de la reacción de tiofenol (**5**) con **1**, obteniéndose el derivado **27**, mediante una sustitución aparente, y no el producto esperado de adición tipo Michael o de isomerización.



27

En relación a la molécula **27**, es importante mencionar mediante el apoyo del Esquema 4, que primeramente se origina una adición 1,4-tipo Michael (**28**) del mercaptano para formar la especie intermedia **29**; está, mediante un proceso de tautomería conduce a un sistema aromático **30**, seguido por un proceso de oxidación que regenera la quinona inicial **31**. El uso de MeOH y Zn(AcO)₂, como medio de reacción, promovió la oxidación del derivado correspondiente.



Esquema 4

◆ Condiciones no convencionales de reacción

Química Verde

En el último siglo, la urbanización, el avance tecnológico y la contaminación derivada de la actividad humana han dado como resultado una rápida transformación del planeta, alterando la vida misma. Asimismo, se entiende por contaminación a la introducción de agentes biológicos, químicos o físicos a un medio al que no pertenecen causando una modificación indeseable en la composición natural de éste,²⁹ dicha problemática se manifiesta típicamente en tres medios: aire, agua y suelo.

Así, en 1991, la Oficina de Prevención de la Contaminación y Sustancias Tóxicas (*Office of Pollution Prevention and Toxics*, **OPPT**) de la EPA (*Environmental Pollution Agency*) puso en marcha el programa modelo de subvenciones a la investigación “Rutas Sintéticas, Alternativas para la Prevención de la Contaminación”. Este programa proporcionó, por primera vez, ayuda para proyectos de investigación que incluyesen la prevención de la contaminación en la síntesis de sustancias químicas. Así nació el concepto de **Química Verde**, que se rige por doce principios establecidos:³⁰

- Es mejor prevenir la generación de un residuo, que tratarlo o eliminarlo después de haberlo formado.
- Los métodos de síntesis deben diseñarse de manera que se incorporen al máximo, al producto final, todos los materiales usados durante el proceso.
- Los métodos de síntesis deberán realizarse para utilizar y generar sustancias que presentan poca o ninguna toxicidad, tanto para el hombre como para el medio ambiente.
- Los productos químicos se diseñarán de manera que mantengan su eficacia y baja toxicidad.
- Evitar el empleo de sustancias auxiliares como disolventes, reactivos de separación, etc., y en caso de ser empleadas que sean lo más inocuos posible.

- Los requerimientos energéticos se catalogan por su impacto al medio ambiente y económico, reduciéndose todo lo posible. Se sugiere llevar a cabo los métodos de síntesis a temperatura y presión ambiente.
- La materia prima debe ser preferiblemente renovable en lugar de agotable, siempre que sea técnica y económicamente viable.
- Evitar la formación de derivados de reactivos o productos (protección / desprotección, modificación temporal de los procesos físicos y químicos) para no generar residuos.
- Considerar el empleo de catalizadores, lo más selectivos posible y de preferencia de origen natural.
- Los productos químicos se diseñarán de tal manera que al finalizar su función no persistan en el medio ambiente y que sean degradables.
- Las metodologías analíticas serán desarrolladas en el momento de la reacción para permitir un seguimiento y control en tiempo real del proceso, previo a la formación de sustancias peligrosas.
- Es importante elegir las sustancias adecuadas para los procesos químicos y reducir el riesgo de accidentes químicos incluyendo las emanaciones, explosiones e incendios.

La Química Verde es el diseño de productos o procesos que reducen o eliminan el uso o la producción de sustancias peligrosas para el humano y el medio ambiente. Ofrece alternativas de mayor compatibilidad ambiental, comparadas con los productos o procesos disponibles actualmente, cuya peligrosidad es mayor y que son usados tanto por el consumidor como en aplicaciones industriales.

La investigación básica se apoya dentro del programa de Química Verde de la EPA. Así, es posible disponer de los métodos y las herramientas necesarias para el desarrollo de productos y procesos químicos benignos con el medio ambiente; las tecnologías tipo Química Verde se constituyen del empleo de rutas sintéticas alternativas, uso de

condiciones de reacción alternativas y diseño de sustancias químicas menos tóxicas que las disponibles actualmente o inherentemente más seguras respecto a su potencial de accidentes.

La Química Orgánica es una ciencia que aporta una incuestionable contribución a la mejora de la calidad de vida y al bienestar del hombre, ideando soluciones en campos tan diferentes como la salud, la higiene, o la preparación de nuevos materiales,³¹ entre otros. Dentro de este campo, el objetivo de la Química Verde consiste en prevenir o minimizar la contaminación desde su origen, tanto a escala industrial como en los laboratorios de investigación o de carácter docente, además de la implementación de fuentes de energía alternas a la térmica y el reemplazo de reactivos que dañan al medio ambiente.

Por último, es conveniente mencionar que después de una profunda revisión en la literatura, se detectó que durante los últimos años ha surgido el interés por el uso de fuentes alternas de energía, con respecto a la térmica.³² Entre los aspectos ponderables para recurrir a nuevas fuentes de energía resaltan los siguientes: no se requiere disolvente, en general las condiciones son más suaves, suelen resultar mejores rendimientos, además de que las reacciones también resultan ser más limpias en muchos casos.

Microondas

La irradiación con microondas es una fuente de energía no convencional cuyo renombre y utilidad sintética en química orgánica han aumentado considerablemente en los últimos años.³³ El rápido calentamiento inducido por tal radiación evita condiciones ásperas y la descomposición clásica de los reactivos, conduciendo a la formación de productos bajo condiciones suaves de la reacción, aumentando así su producción, este efecto se debe a que las microondas involucran directamente la absorción de energía en moléculas que presentan un dipolo bien definido.³⁴

Las microondas son un tipo de radiación electromagnética que causa movimiento molecular por migración de iones y rotación de dipolos, su intervalo de frecuencia es del orden de 300–300,000 MHz, lo cual, en términos de longitud de onda es de $1-10^{-2}$

m. La frecuencia de 2450 MHz es la utilizada en hornos convencionales, siendo la energía producida del orden de 600–900 W. Precisamente, el instrumento de microondas comúnmente empleado para llevar a cabo reacciones químicas es un horno doméstico.

En el contexto químico, el uso de microondas conduce a considerar algunos aspectos de importancia: elección adecuada del recipiente de reacción, evaluación de la presión y temperatura generadas en la reacción, y sobre todo, lo inherente a la seguridad.

En el empleo de las microondas, una de las limitantes es el uso de disolventes, debido a que éstos pueden generar temperaturas elevadas y, en consecuencia, altas presiones dentro del sistema, lo cual puede conducir a explosiones violentas; lo anterior ha derivado en el uso de la microescala para llevar a cabo diversos experimentos aunque es preferente no emplear disolvente alguno. Así, en 1989, Villemin³⁵ y col., aplicaron la técnica de microondas por primera vez para realizar reacciones orgánicas en ausencia de disolvente, evitando así las limitaciones antes descritas.

La mayoría de las reacciones se realizan en envases de cristal abiertos (tubos de ensayo, cubiletes y frascos cilíndricos) usando reactivos limpios bajo condiciones libres de disolvente en un horno de microondas casero sin modificar o en un horno enfocado de microondas que funciona a 2450 MHz. En muchos casos, se hace la comparación de reacciones aceleradas por microondas con reacciones realizadas en un baño de aceite a la misma temperatura. A efecto de ejemplificar lo antes mencionado, se presentan a continuación, de manera descriptiva, algunos casos tomados de la literatura primaria.

Un caso interesante es el uso de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ impregnado en arcilla K10 en presencia de H_2O_2 (*claycop-H₂O₂*), un reactivo eficaz para la oxidación de una variedad de sustratos, mediante el empleo de microondas (Figura 2).³⁶

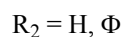
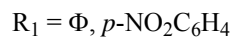
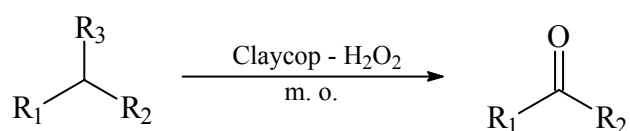


Figura 2

Asimismo, se encuentra publicada la reacción entre etilenglicol y el PTSA, con una serie de cetonas y aldehídos formándose los correspondientes dioxolanos (Figura 3).³⁷

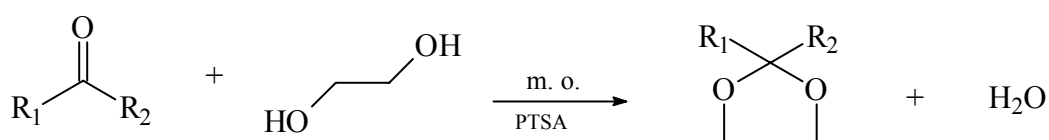


Figura 3

Un ejemplo adecuado es la condensación de Knoevenagel, mediante la cual, se ha logrado la condensación de creatinina con una serie de aldehídos, utilizando irradiación de microondas (40–60 W) en ausencia de disolvente (Figura 4).³⁸

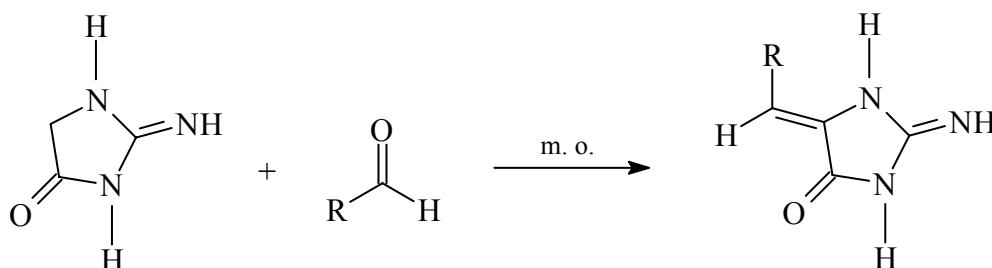


Figura 4

Otro ejemplo claro es la oxidación de alcoholes a las correspondientes cetonas con *IBD* (diacetato de yodobenceno) soportado en alúmina bajo condiciones libres de disolvente e irradiación con microondas (Figura 5).³⁹

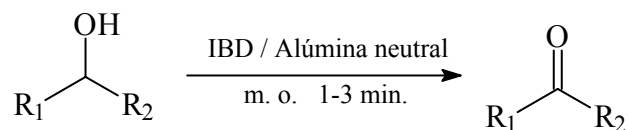


Figura 5

Por otro lado, se ha desarrollado un método alternativo para la reducción de aldehídos y cetonas con NaBH_4 soportado en alúmina neutra que proporciona los beneficios del estado sólido, bajo condiciones de microondas (Figura 6).⁴⁰

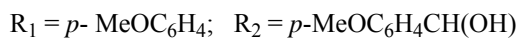
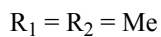
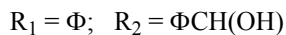
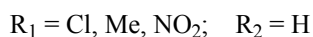
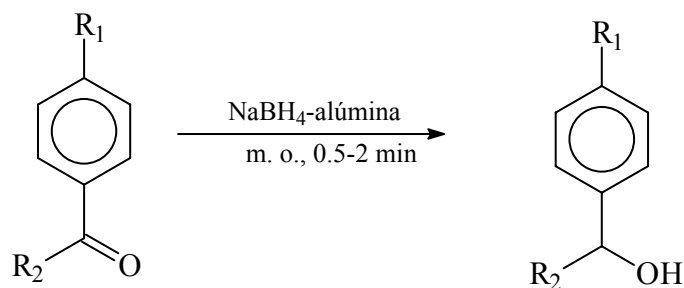


Figura 6

Infrarrojo

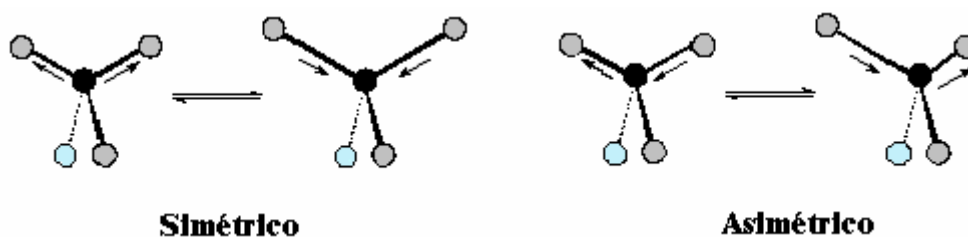
La radiación infrarroja se localiza en el espectro electromagnético entre la de radiación visible y de la región de microondas; sus ondas presentan longitudes más largas que las de la luz visible, pero más cortas que las microondas y sus frecuencias son menores que las de la luz visible y mayores que las de las microondas. La fuente primaria de la radiación infrarroja es el calor o radiación térmica. Todos los objetos irradian ondas infrarrojas.

Al irradiar una molécula con infrarrojo, ésta absorbe la radiación que a su vez provoca un movimiento vibratorio y como consecuencia cambia el momento dipolar de ésta. Es conveniente saber que una excitación pronunciada en la región del infrarrojo, puede producir la ruptura de enlaces químicos; y complementariamente saber que moléculas homonucleares como: O₂, N₂ y Cl₂, entre otras, no absorben radiación infrarroja.⁴¹

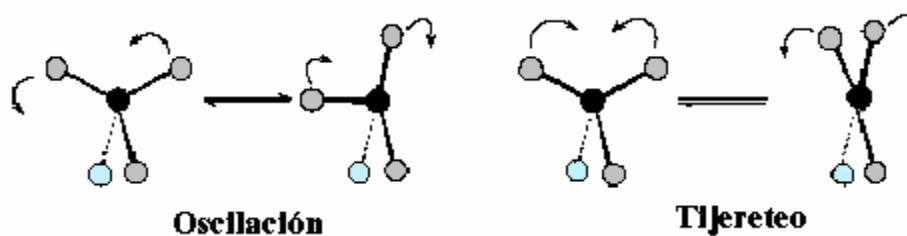
Además, es necesario tener conocimiento de que los núcleos de los átomos enlazados por uniones covalentes, experimentan vibraciones u oscilaciones de modo similar a dos pelotas unidas por un resorte, y que cuando las moléculas absorben radiación infrarroja, la energía adquirida causa una modificación de las vibraciones entre los átomos unidos: la molécula se sitúa en estado vibracional excitado. Esta energía absorbida, posteriormente se disipa en forma de calor, al regresar la molécula al estado basal. La longitud de onda a la que cierto tipo de enlace presenta absorción depende de la energía requerida para realizar esa vibración.

Por lo tanto, diferentes tipos de enlace (C–H, C–C, C–O, O–H, etc.) absorben radiación infrarroja a diferentes longitudes de onda. Dicho de otra manera, un enlace dentro de una molécula puede experimentar tipos diferentes de oscilación y, por consiguiente, éste observará energía a más de una longitud de onda; por ende, para una molécula grande con varios átomos, es posible que existan tres tipos de vibración:

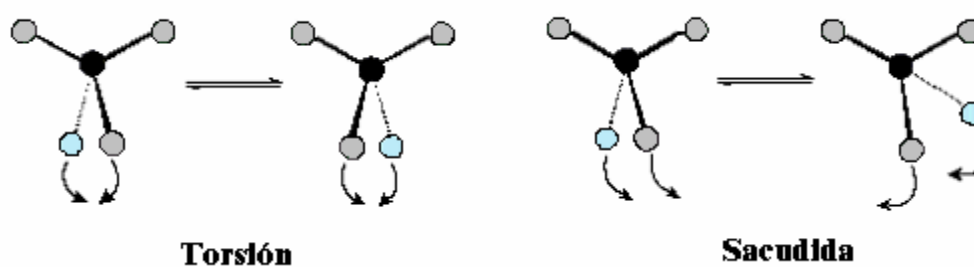
1. Estiramiento: Átomos conectados a un átomo central se mueven acercándose y alejándose uno del otro y estos movimientos pueden ser simétricos o asimétricos.



2. Flexiones sobre el plano: La unidad estructural se inclina alternativamente de un lado hacia el otro en el plano de simetría de la molécula. Estos movimientos se conocen como oscilación y tijereteo.



3. Flexiones fuera del plano: La unidad estructural se inclina alternativamente de un lado hacia el otro en forma perpendicular al plano de simetría de la molécula. A éste tipo de movimientos se les denomina sacudida y torsión.



Es conveniente aclarar que existen de manera comercial equipos especializados de microondas y ultrasonido para llevar a cabo transformaciones orgánicas; sin embargo, los trabajos publicados que utilizan irradiación infrarroja como fuente de energía no

describen a ningún equipo en específico, así, para llevar a cabo las reacciones químicas dadas las necesidades de trabajo, y al no existir en el mercado este tipo de equipo, nuestro grupo recientemente se dio a la tarea de diseñar y construir un reactor teniendo como base un equipo casero de microondas en el cual, se sustituyó la fuente de microondas por una lámpara de irradiación infrarroja, aprovechando los otros componentes: agitador, ventilador, gabinete, sistemas de control de tiempo y potencia, y complementariamente se instaló un voltímetro a efecto de tener control sobre la corriente eléctrica,^{42,43} (ver apéndice). La utilidad del equipo ha sido finalmente validada, mediante una serie de reacciones recientemente publicadas, que implican irradiación infrarroja como fuente de energía.⁴⁴⁻⁴⁸ A continuación, de manera resumida se presentan algunos estudios publicados en la literatura con respecto al empleo de irradiación infrarroja, como método alternativo de energía.

La síntesis de 1,3,5-trioxanos a partir de aldehídos en la cual se registra un tiempo de reacción sumamente reducido (Figura 7).⁴⁴

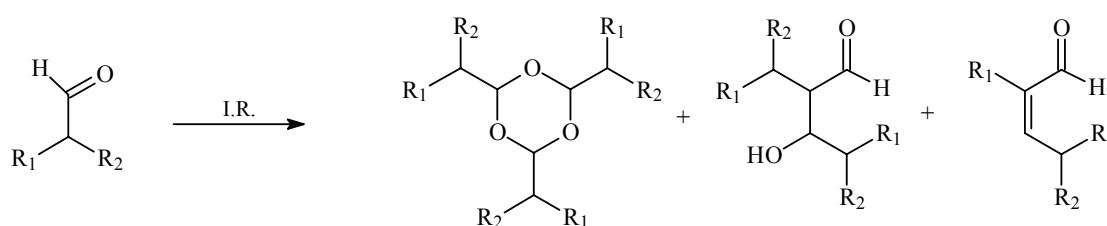


Figura 7

Se han llevado a cabo otras reacciones importantes como la de Biginelli,⁴⁵ en la cual se obtienen dihidropirimidinas al utilizar benzaldehído, urea y acetoacetato de etilo, registrándose tiempos de reacción de alrededor de 4h (Figura 8).

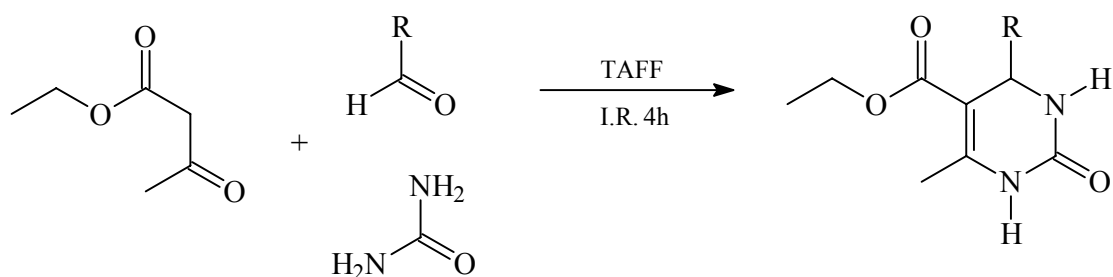


Figura 8

Asimismo, se han publicado diversos casos que ilustran la condensación de Knoevenagel, entre los que resaltan la síntesis de bencilidenmalonatos de dietilo (**a**),⁴⁶ malononitrilos (**b**)⁴⁷ y ácidos bencilidenbarbitúricos (**c**)⁴⁸ (Figura 9).

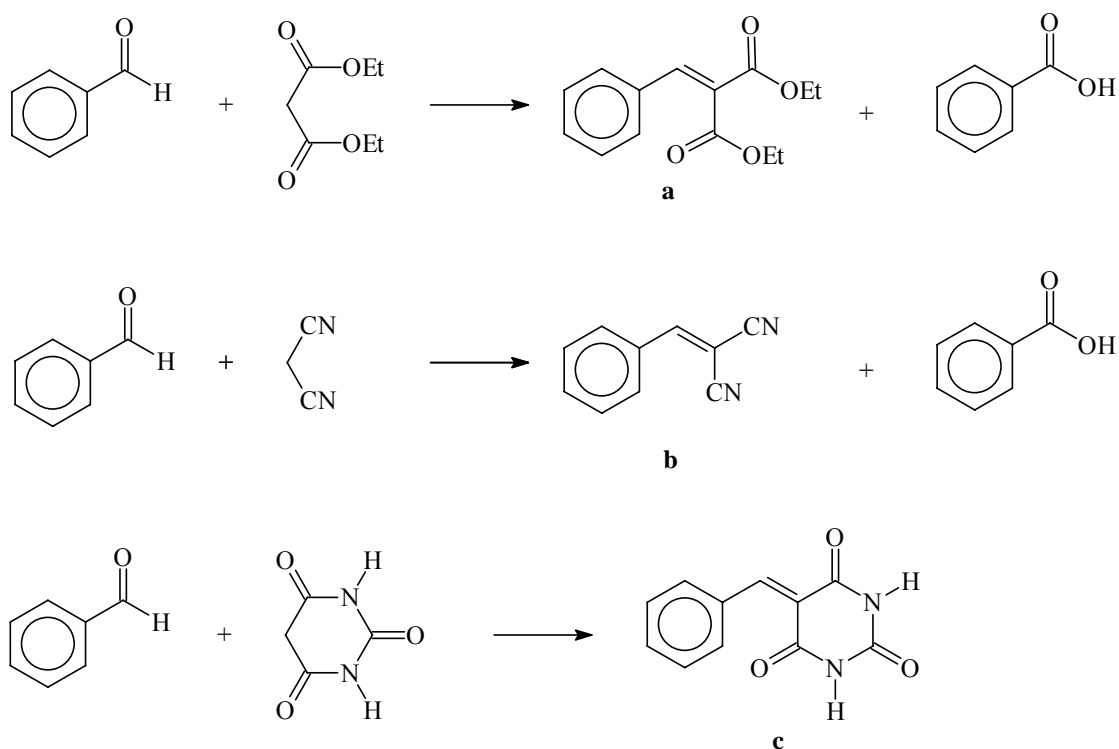


Figura 9

También, se ha informado de la síntesis de diindolilmetanos⁴⁹ a partir de benzaldehídos e indol (Figura 10).

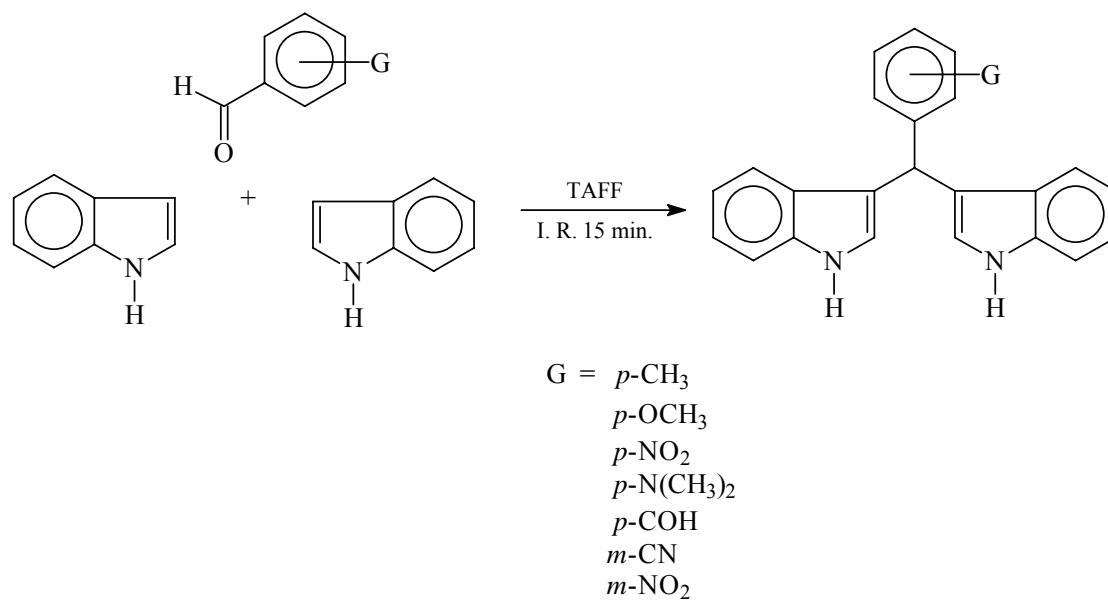


Figura 10

➤ **PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

Entre los principales antecedentes, relacionados a la perezona, se conoce que esta molécula reacciona con 3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiol generando la correspondiente isoperezona; asimismo, es sabido que la reacción de tiofenol con perezona no conduce a la isomerización ni a la reacción de adición tipo Michael, sino que se genera un producto de sustitución aparente, el respectivo sulfuro en C-6.

Por otro lado, nuestro grupo de trabajo se ha estado involucrando últimamente, como su principal línea de investigación, en el protocolo de la Química Verde mediante el empleo de condiciones no convencionales de reacción, particularmente el empleo de radiaciones de microondas e infrarrojo como fuentes alternas de energía, con respecto a la energía térmica.

De acuerdo a lo comentado en los dos párrafos anteriores, resulta entonces interesante, el llevar a cabo un estudio sistematizado mediante las reacciones de perezona e isoperezona con diferentes tioles, tanto en condiciones convencionales como es el uso de disolvente y el uso de energía térmica, como mediante el empleo de radiaciones de microondas e infrarrojo en ausencia de disolvente.

➤ HIPÓTESIS

Se ha informado que la perezona se transforma en isoperezona al reaccionar con el 3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiol. Asimismo, se sabe que los mercaptanos son buenos nucleófilos. Por otro lado, se tiene conocimiento en la actualidad de la Química Verde y del uso de diferentes fuentes de energía con respecto a la térmica. En consecuencia, si se hace reaccionar a la perezona con una serie de mercaptanos en condiciones convencionales y no convencionales de reacción, se podrá generar un estudio sistematizado de la reactividad de la perezona, tanto en medios comunes como no clásicos de transformaciones químicas.

➤ OBJETIVOS

◆ Objetivo General

- Llevar a cabo un estudio de la reactividad de la perezona y de la isoperezona, frente a una serie de cinco mercaptanos, empleando tanto condiciones clásicas de reacción como no convencionales; y de esta manera contribuir al estudio de la reactividad de estas dos moléculas isoméricas.

◆ Objetivos Particulares

- Realizar, de manera sistemática, una serie de reacciones de la perezona con cinco diferentes mercaptanos (3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiol; 2-propanotiol; *n*-butanotiol; tiofenol y bencilmercaptano) en condiciones de reflujo de metanol, a efecto de determinar casos de isomerización o de adición tipo Michael, entre otras.
- Comparar la reactividad de la isoperezona y la perezona con cuatro de los mercaptanos, también empleando temperatura y metanol como disolvente.
- Llevar a cabo, de forma complementaria las diferentes reacciones entre la perezona y los cinco tioles, usando irradiación infrarroja o de microondas, como fuentes alternas de energía, considerando también la ausencia o presencia de disolvente.
- Caracterizar, estructuralmente, los productos obtenidos empleando métodos espectroscópicos comunes (RMN, EM).

➤ PARTE EXPERIMENTAL

◆ Reactivos

Los reactivos: 3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiol (**2**), 2-propanotiol (**3**), *n*-butanotiol (**4**), tiofenol (**5**) y bencilmercaptano (**6**) fueron adquiridos de la compañía Aldrich; éstos fueron empleados sin tratamiento previo. El metanol anhidro se obtuvo de acuerdo al método informado en la literatura.⁵⁰ Los otros disolventes, *n*-hexano, AcOEt, CHCl₃ y acetona, fueron grado analítico siendo utilizados sin tratamiento alguno. Las cromatografías en capa fina se efectuaron utilizando aluminofolios con gel de sílice 60 F₂₅₄, utilizando como fase móvil el sistema *n*-hexano-AcOEt (95:5); el revelado de éstas se llevó a cabo por diferentes métodos: luz ultravioleta, con una lámpara UVP (modelo UVLS-24) y con vapores de yodo. La purificación de la mayoría de los productos se realizó por cromatografía en columna usando gel de sílice, Merck 60 con tamaño de partícula de 0.063 mm (malla 230 ASTM) como fase estacionaria, y como eluyente el sistema *n*-hexano-AcOEt (95:5).

◆ Equipos

Los espectros de RMN ¹H y ¹³C fueron registrados en un espectrómetro Varian Unity 300, a 300 MHz para ¹H y a 75 MHz para ¹³C, en disolución de CDCl₃ usando TMS como referencia interna. Los espectros de masas se obtuvieron utilizando un espectrómetro de masas MStation MJS-700 JEOL (con potencial de ionización de 70 eV). Los estudios de CG-EM se realizaron en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas Varian Saturn 4D GC/MS/MS (modelo 3300 GC/Star 3400 CXGC). Los puntos de fusión, sin corregir, se determinaron en un aparato Fisher-Johns, de la marca Fisher Scientific. Para las reacciones con microondas se utilizó un horno convencional, marca SHARP (modelo MW 1040 WA), de 2450 MHz, a una potencia de 900 W. En relación a la irradiación infrarroja, se utilizó un reactor que fue diseñado por

el grupo de investigación perteneciente a la Sección de Química Orgánica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, teniendo como base un equipo casero de microondas, en el cual se sustituyó la fuente de microondas por una lámpara de irradiación infrarroja (marca OSRAM de 250 W).

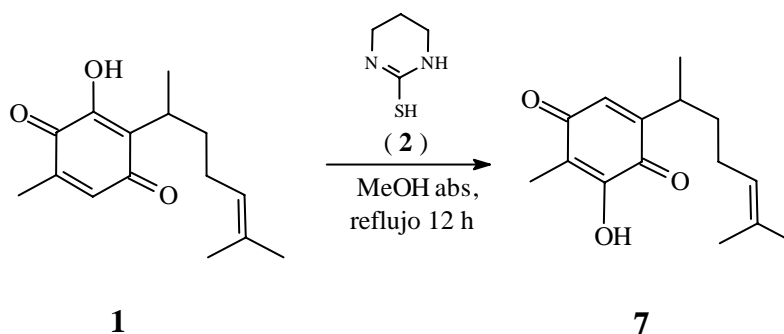
◆ Metodología y Resultados

Obtención de la perezona (1)

La raíz seca y molida del espécimen vegetal, *Perezia cuernavacana* (2 kg), se colocó en un matraz de fondo redondo de 5 L y se le agregaron 3.5 L de *n*-hexano; posteriormente la mezcla se refluxó por un tiempo de 3 h. A continuación se filtró la mezcla, y la fase orgánica se concentró a presión reducida, obteniéndose 220 g de un polvo anaranjado el cual con tres recristalizaciones subsecuentes con *n*-hexano proporciono 210 g de producto puro, identificado como perezona mediante comparación con una muestra autentica, el punto de fusión de **1** fue de 102-103 °C. A su vez, los datos espectroscópicos de esta molécula (RMN ¹H, ¹³C) se compararon con los informados en la literatura y se muestran en forma resumida en las Tablas 2 y 3, asimismo, los datos de espectrometría de masas (EM) se presentan en la Tabla 5.

Obtención de isoperezona (7)

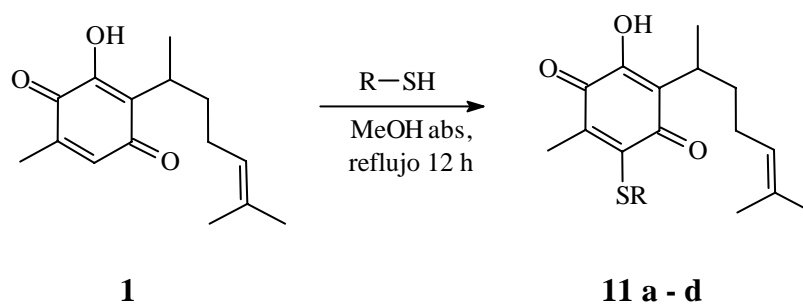
Se colocaron en un matraz de fondo redondo 4.03 mmol (1000 mg) de **1** y 4.43 mmol (520 mg) de 3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiol (**2**) en 60 mL de MeOH abs., la mezcla anterior se refluxó por 12 h; después de evaporar el disolvente, el residuo resultante fue macerado en frío con 250 mL de *n*-hexano, agitándose éste por 30 min. El sólido fue filtrado y el producto cristalizado en dos ocasiones de *n*-hexano. De esta manera se obtuvieron 400 mg de isoperezona para un rendimiento del 40 %.⁶



Se obtuvieron cristales amarillos con un punto de fusión de 105-107 °C. Los correspondientes datos espectroscópicos (RMN ^1H y ^{13}C) se compararon con los informados en la literatura⁵¹ y se encuentran confinados en las Tablas 6 y 7, así como los de espectrometría de masas (EM) que se muestran en la Tabla 5.

Obtención de los sulfuros de perezona, en MeOH abs. a reflujo, 11 a-d.

Se colocó en un matraz de fondo redondo, una mezcla de 1 mmol (250 mg) de **1** y 1 mmol de *i*-PropSH (76.77 mg, 0.10 mL, **3**), *n*-BuSH (90.92 mg, 0.11 mL, **4**), PhSH (111.67 mg, 0.11 mL, **5**) ó BnSH (125.20 mg, 0.13 mL, **6**) en presencia de 15 mL de MeOH abs.; ésta se reflujo por 12 h, el avance de las reacciones se siguió por medio de *ccf* en intervalos de una hora; al respecto, la fase móvil utilizada fue *n*-hexano-AcOEt (95:5). Transcurrido el tiempo de reacción, se evaporó el disolvente a presión reducida. Posteriormente, el crudo de reacción se soportó en gel de sílice para su purificación en columna usando la misma fase móvil empleada para la *ccf* (Esquema 5).



(a) *i*-Prop, (b) *n*-Bu, (c) Ph, (d) Bn

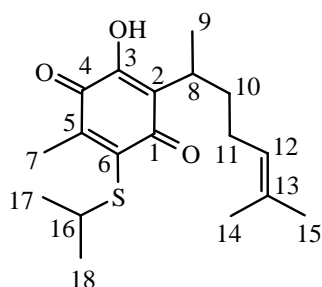
Esquema 5

Los productos, **11 a-d**, fueron obtenidos con rendimientos del 44, 36, 49 y 33 %, respectivamente; éstos se presentaron como aceites de color rojo. En relación a la caracterización de las moléculas obtenidas, sus respectivos datos espectroscópicos de resonancia magnética nuclear se muestran en las Tablas 2 y 3, y los respectivos datos de espectrometría de masas se encuentran confinados en las Tablas 4 y 5.

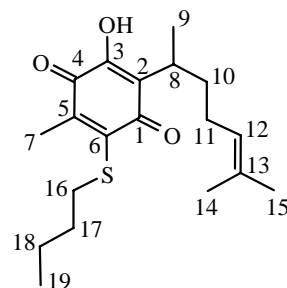
Tabla 2. Datos de RMN ¹H para perezona y sus sulfuros.

Hidrógeno	1	11a	11b	11c	11d
6	6.49 (s, 1H)	–	–	–	–
7	2.06 (s, 3H)	2.18 (s, 3H)	2.17 (s, 3H)	2.08 (s, 3H)	2.06 (s, 3H)
8	3.06 (m, 1H)	3.08 (m, 1H)	3.06 (m, 1H)	3.03 (m, 1H)	3.07 (m, 1H)
9	1.20 (d, 3H)	1.21 (d, 3H)	1.20 (d, 3H)	1.16 (d, 3H)	1.20 (d, 3H)
10,11	1.92 – 1.78 (m, 4H)	1.96 – 1.76 (m, 4H)	1.92 – 1.78 (m, 4H)	1.88 – 1.73 (m, 4H)	1.91 – 1.76 (m, 4H)
12	5.07 (t, 1H)	5.07 (t, 1H)	5.07 (t, 1H)	5.03 (t, 1H)	5.09 (t, 1H)
14	1.64 (s, 3H)	1.65 (s, 3H)	1.65 (s, 3H)	1.63 (s, 3H)	1.66 (s, 3H)
15	1.53 (s, 3H)	1.54 (s, 3H)	1.54 (s, 3H)	1.52 (s, 3H)	1.55 (s, 3H)
16	–	4.08 (m, 1H)	3.17 (t, 2H)	7.32 – 7.23 (m, 5H)*	4.36 (s, 2H)
17	–	1.27 (d, 3H)	1.56 (m, 2H)	–	7.26 – 7.22 (m, 5H) *
18	–	1.27 (d, 3H)	1.41 (m, 2H)	–	–
19	–	–	0.91 (t, 3H)	–	–

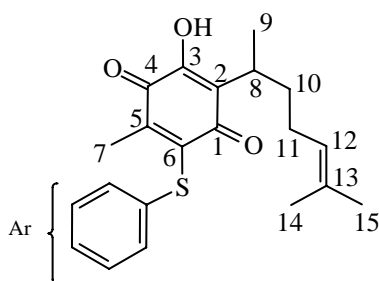
*Ar



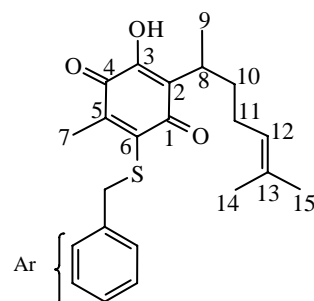
11a



11b



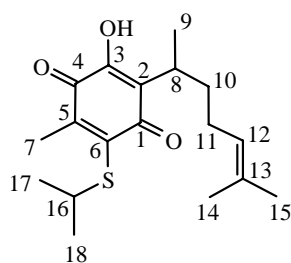
11c



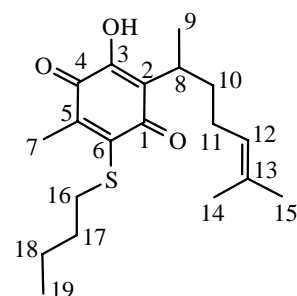
11d

Tabla 3. Datos de RMN ^{13}C para perezona y los correspondientes sulfuros.

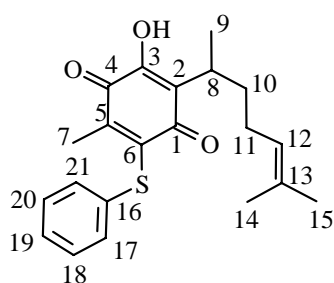
Carbono	1	11a	11b	11c	11d
1	187.3 (s, 0H)	183.2 (s, 0H)	183.1 (s, 0H)	182.4 (s, 0H)	183.2 (s, 0H)
2	124.2 (s, 0H)	125.2 (s, 0H)	124.4 (s, 0H)	124.3 (s, 0H)	125.3 (s, 0H)
3	151.0 (s, 0H)	150.7 (s, 0H)	150.7 (s, 0H)	150.8 (s, 0H)	150.7 (s, 0H)
4	184.2 (s, 0H)	180.9 (s, 0H)	180.5 (s, 0H)	181.6 (s, 0H)	180.8 (s, 0H)
5	140.5 (s, 0H)	148.3 (s, 0H)	137.7 (s, 0H)	140.3 (s, 0H)	139.4 (s, 0H)
6	135.6 (d, 1H)	139.3 (s, 0H)	131.4 (s, 0H)	133.9 (s, 0H)	137.6 (s, 0H)
7	14.6 (q, 3H)	13.7 (q, 3H)	13.6 (q, 3H)	14.1 (q, 3H)	13.6 (q, 3H)
8	29.1 (d, 1H)	30.1 (d, 1H)	30.1 (d, 1H)	30.0 (d, 1H)	30.1 (d, 1H)
9	18.1 (q, 3H)	18.3 (q, 3H)	18.3 (q, 3H)	18.2 (q, 3H)	18.3 (q, 3H)
10	33.9 (t, 2H)	34.1 (t, 2H)	34.1 (t, 2H)	34.0 (t, 2H)	34.2 (t, 2H)
11	26.5 (t, 2H)	26.6 (t, 2H)	26.7 (t, 2H)	26.6 (t, 2H)	26.7 (t, 2H)
12	124.4 (d, 1H)	124.3 (d, 1H)	124.4 (d, 1H)	124.3 (d, 1H)	124.5 (d, 1H)
13	131.2 (s, 0H)	131.3 (s, 0H)	125.2 (s, 0H)	131.3 (s, 0H)	131.4 (s, 0H)
14	25.5 (q, 3H)	25.6 (q, 3H)	25.7 (q, 3H)	25.6 (q, 3H)	25.7 (q, 3H)
15	17.5 (q, 3H)	17.5 (q, 3H)	17.6 (q, 3H)	17.6 (q, 3H)	17.7 (q, 3H)
16	–	39.1 (d, 1H)	34.5 (t, 2H)	129.1 (s, 0H)	39.2 (t, 2H)
17	–	23.9 (q, 3H)	32.7 (t, 2H)	130.7 (d, 1H)	129.1 (s, 0H)
18	–	23.9 (q, 3H)	21.7 (t, 2H)	127.4 (d, 1H)	128.9 (d, 1H)
19	–	–	13.5 (q, 3H)	125.4 (d, 1H)	128.8 (d, 1H)
20	–	–	–	127.4 (d, 1H)	128.6 (d, 1H)
21	–	–	–	130.7 (d, 1H)	128.8 (d, 1H)
22	–	–	–	–	128.9 (d, 1H)



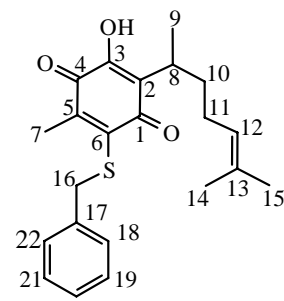
11a



11b



11c



11d

Tabla 4. Datos de EMAR de los sulfuros de perezona e isoperezona.

Sulfuro	Composición elemental	Masa exacta calculada (uma)	Masa exacta experimental (uma)	Error [ppm]
11a	C ₁₈ H ₂₆ O ₃ S	322.1603	322.1601	-0.5
11b	C ₁₉ H ₂₈ O ₃ S	336.1759	336.1768	+2.8
11c	C ₂₁ H ₂₄ O ₃ S	356.1446	356.1444	-0.7
11d	C ₂₂ H ₂₆ O ₃ S	370.1603	370.1593	-2.6
12a	C ₁₈ H ₂₆ O ₃ S	322.1603	322.1608	+1.6
12b	C ₁₉ H ₂₈ O ₃ S	336.1759	336.1750	-2.6
12c	C ₂₁ H ₂₄ O ₃ S	356.1446	356.1443	-0.9
12d	C ₂₂ H ₂₆ O ₃ S	370.1603	370.1592	-2.9

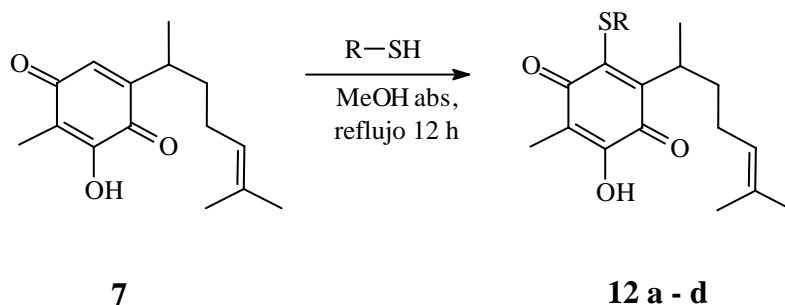
Tabla 5. Datos de EMIE de **1**, **7** y sus respectivos sulfuros **11 a-d**, **12 a-d**.

	M ⁺ m/z (ar %)	Pico base m/z (ar %) [*]	Otros fragmentos m/z (ar %) [*]
1	248 (3)	166 (100) [M-82] ⁺ *	249 (8) [M+H] ⁺ , 231 (7) [M-17] ⁺
11a	322 (100)	322 (100) [M ⁺]	305 (25) [M-17] ⁺ , 240 (48) [M-82] ⁺ *, 198 (65) [M-124] ⁺ *
11b	336 (100)	336 (100) [M ⁺]	319 (82) [M-17] ⁺ , 254 (42) [M-82] ⁺ *
11c	356 (100)	356 (100) [M ⁺]	339 (8) [M-17] ⁺ , 274 (90) [M-82] ⁺ *, 109 (21) [M-247] ⁺
11d	370 (41)	91 (100) [C ₇ H ₇] ⁺	353 (4) [M-17] ⁺ , 288 (10) [M-82] ⁺ *, 279 (20) [M-91] ⁺
7	248 (76)	249 (100) [M+H] ⁺	231 (41) [M-17] ⁺ , 166 (26) [M-82] ⁺ *
12a	322 (32)	69 (100) [M-253] ⁺	305 (5) [M-17] ⁺ , 240 (22) [M-82] ⁺ *, 198 (17) [M-124] ⁺ *
12b	336 (100)	336 (100) [M ⁺]	319 (29) [M-17] ⁺ , 254 (49) [M-82] ⁺ *
12c	356 (75)	97 (100) [M-259] ⁺	339 (6) [M-17] ⁺ , 274 (23) [M-82] ⁺ *, 109 (42) [M-247] ⁺
12d	370 (65)	91 (100) [C ₇ H ₇] ⁺	353 (4) [M-17] ⁺ , 288 (3) [M-82] ⁺ *, 279 (50) [M-91] ⁺

[*] = asignaciones

Obtención de los sulfuros de isoperezona, en MeOH abs. a reflujo, 12 a-d.

Se colocó en un matraz de fondo redondo, 1 mmol (250 mg) de **7** y 1 mmol de *i*-PropSH (76.77 mg, 0.10 mL, **3**), *n*-BuSH (90.92 mg, 0.11 mL, **4**), PhSH (111.67 mg, 0.11 mL, **5**) ó BnSH (125.20 mg, 0.13 mL, **6**) en presencia de 15 mL de MeOH abs. La mezcla correspondiente se reflujo por 12 h, el avance de las reacciones se siguió por medio de *ccf* en intervalos de una hora, al respecto la fase móvil utilizada fue *n*-hexano-AcOEt (95:5). Transcurrido el tiempo de reacción, se evaporó el disolvente a presión reducida. Posteriormente, el crudo de reacción se soportó en gel de sílice para su purificación en columna usando la misma fase móvil del experimento de *ccf* (Esquema 6).



(a) *i*-Prop, (b) *n*-Bu, (c) Ph, (d) Bn

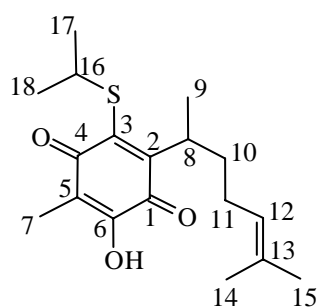
Esquema 6

Los productos, **12 a-d**, fueron obtenidos con rendimientos del 16, 30, 42 y 27 %, respectivamente; éstos se presentaron como aceites de color rojo. En relación a la caracterización de las moléculas obtenidas, sus respectivos datos espectroscópicos de resonancia magnética nuclear se muestran en las Tablas 6 y 7; lo correspondiente a la espectrometría de masas se presenta en las Tablas 4 y 5.

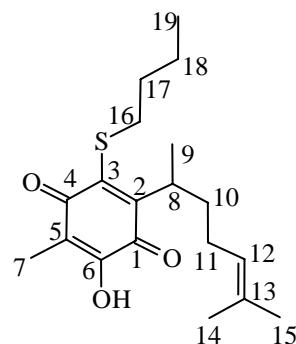
Tabla 6. Datos RMN ^1H para isoperezona y los correspondientes sulfuros.

Hidrógeno	7	12a	12b	12c	12d
3	6.45 (s, 1H)	–	–	–	–
7	1.94 (s, 3H)	1.94 (s, 3H)	1.94 (s, 3H)	1.87 (s, 3H)	1.96 (s, 3H)
8	2.90 (m, 1H)	3.53 (m, 1H)	3.11 (m, 1H)	3.56 (m, 1H)	3.35 (m, 1H)
9	1.14 (d, 3H)	1.25 (d, 3H)	1.25 (d, 3H)	1.26 (d, 3H)	1.04 (d, 3H)
10,11	–	–	–	–	–
12	5.04 (t, 1H)	5.04 (t, 1H)	5.03 (t, 1H)	5.03 (t, 1H)	4.96 (t, 1H)
14	1.66 (s, 3H)	1.64 (s, 3H)	1.64 (s, 3H)	1.64 (s, 3H)	1.63 (s, 3H)
15	1.55 (s, 3H)	1.53 (s, 3H)	1.53 (s, 3H)	1.53 (s, 3H)	1.50 (s, 3H)
16	–	3.97 (m, 1H)	3.48 (m, 2H)	7.31 – 7.25 (m, 5H) *	4.30 (q, 2H)
17	–	1.26 (d, 6H)	1.58 (m, 2H)	–	7.26 – 7.04 (m, 5H) *
18	–	1.26 (d, 6H)	1.41 (m, 2H)	–	–
19	–	–	0.91 (t, 3H)	–	–

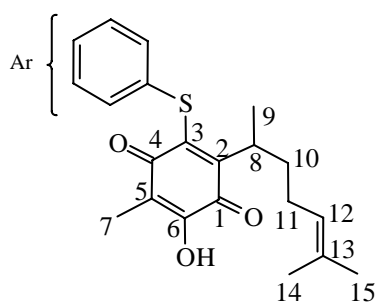
*Ar



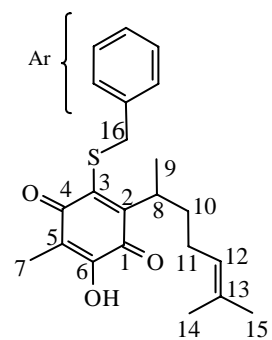
12a



12b



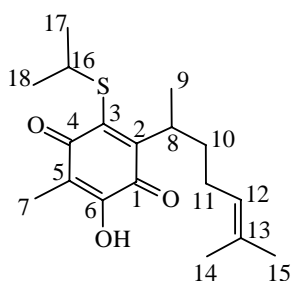
12c



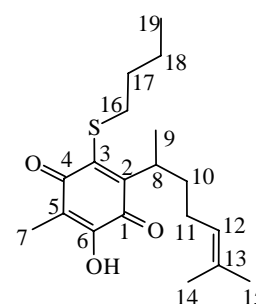
12d

Tabla 7. Datos RMN ^{13}C para isoperezona y los sulfuros correspondientes.

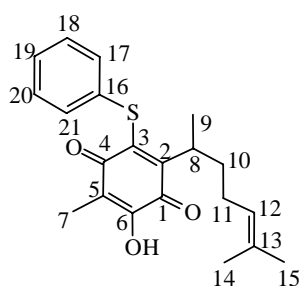
Carbono	7	12a	12b	12c	12d
1	183.2 (s, 0H)	180.4 (s, 0H)	180.1 (s, 0H)	181.0 (s, 0H)	180.2 (s, 0H)
2	149.6 (s, 0H)	149.0 (s, 0H)	148.4 (s, 0H)	150.0 (s, 0H)	148.7 (s, 0H)
3	133.0 (d, 1H)	133.0 (s, 0H)	147.1 (s, 0H)	145.7 (s, 0H)	146.8 (s, 0H)
4	188.2 (s, 0H)	187.7 (s, 0H)	183.5 (s, 0H)	182.4 (s, 0H)	183.6 (s, 0H)
5	116.7 (s, 0H)	117.2 (s, 0H)	117.1 (s, 0H)	117.7 (s, 0H)	117.2 (s, 0H)
6	151.4 (s, 0H)	151.2 (s, 0H)	151.1 (s, 0H)	151.2 (s, 0H)	151.1 (s, 0H)
7	7.9 (q, 3H)	8.6 (q, 3H)	8.6 (q, 3H)	8.7 (q, 3H)	8.6 (q, 3H)
8	31.4 (d, 1H)	31.4 (d, 1H)	30.1 (d, 1H)	30.3 (d, 1H)	29.7 (d, 1H)
9	19.4 (q, 3H)	18.8 (q, 3H)	18.7 (q, 3H)	18.9 (q, 3H)	18.6 (q, 3H)
10	35.7 (t, 2H)	34.9 (t, 2H)	34.8 (t, 2H)	35.0 (t, 2H)	34.7 (t, 2H)
11	25.8 (t, 2H)	26.7 (t, 2H)	26.7 (t, 2H)	26.7 (t, 2H)	26.6 (t, 2H)
12	123.8 (d, 1H)	124.3 (d, 1H)	124.3 (d, 1H)	124.1 (d, 1H)	124.3 (d, 1H)
13	132.3 (s, 0H)	132.0 (s, 0H)	132.0 (s, 0H)	135.3 (s, 0H)	137.9 (s, 0H)
14	25.7 (q, 3H)	25.7 (q, 3H)	25.7 (q, 3H)	25.7 (q, 3H)	25.7 (q, 3H)
15	17.7 (q, 3H)	17.7 (q, 3H)	17.7 (q, 3H)	17.8 (q, 3H)	17.7 (q, 3H)
16	–	39.7 (d, 1H)	35.3 (t, 2H)	132.3 (s, 0H)	39.8 (t, 2H)
17	–	24.2 (q, 3H)	32.8 (t, 2H)	130.2 (d, 1H)	131.9 (s, 0H)
18	–	24.0 (q, 3H)	21.8 (t, 2H)	129.2 (d, 1H)	129.0 (d, 1H)
19	–	–	13.6 (q, 3H)	127.1 (d, 1H)	128.6 (d, 1H)
20	–	–	–	129.2 (d, 1H)	127.4 (d, 1H)
21	–	–	–	130.2 (d, 1H)	128.6 (d, 1H)
22	–	–	–	–	129.0 (d, 1H)



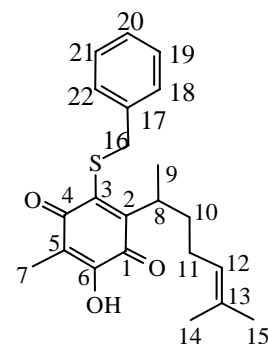
12a



12b



12c

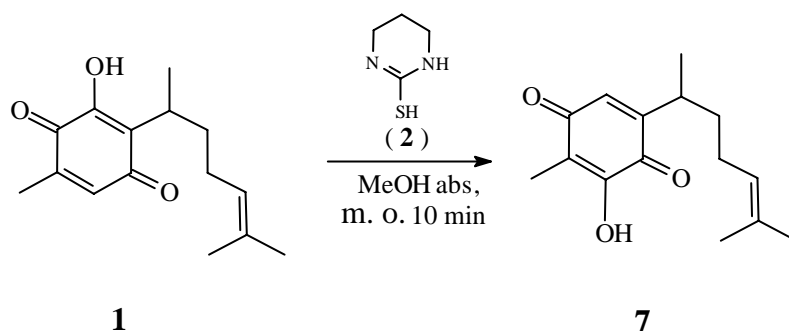


12d

➤ **Condiciones no convencionales de reacción**

Obtención de isoperezona, por medio de irradiación de microondas.

Se colocó en un contenedor de vidrio 0.81 mmol (200 mg) de **1** y 0.86 mmol (110.75 mg) de 3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiol (**2**) en 3 mL de MeOH abs., La mezcla se sometió a irradiación de microondas, con tiempos desde 3 hasta 10 min, el avance de las reacciones se siguió por medio de *ccf*, la fase móvil utilizada fue *n*-hexano-AcOEt (95:5). Transcurrido el tiempo de reacción, se evaporó el disolvente a presión reducida, (Esquema 7); después de evaporar el disolvente, el residuo resultante fue macerado en frío con 50 mL de *n*-hexano, agitándose éste por 30 min. El sólido fue filtrado y el producto cristalizado en dos ocasiones de *n*-hexano. De esta manera se obtuvieron 50 mg de isoperezona para un rendimiento del 25 %.



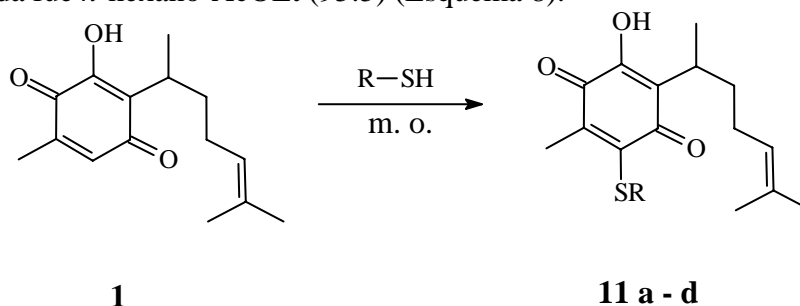
Esquema 7

Se obtuvieron cristales amarillos con un punto de fusión de 105-107 °C. Los correspondientes datos espectroscópicos (RMN ^1H y ^{13}C) se compararon con los informados en la literatura y se encuentran confinados en las Tablas 6 y 7.

Obtención de los sulfuros de la perezona, en ausencia de disolvente, por medio de microondas, 11 a-d.

Se colocó en un contenedor de vidrio 0.2 mmol (50 mg) de **1** y 0.2 mmol *i*-PropSH (15.35 mg, 0.02 mL, **3**), *n*-BuSH (18.18 mg, 0.03 mL, **4**), PhSH (22.33 mg, 0.02 mL, **5**) y BnSH (25.04 mg, 0.03 mL, **6**) en ausencia total de disolvente. La mezcla se sometió a irradiación de microondas, con tiempos desde 30 s hasta 30 min dependiendo del

mercaptano utilizado, el avance de las reacciones se siguió por medio de *ccf*, la fase móvil utilizada fue *n*-hexano-AcOEt (95:5) (Esquema 8).



(a) *i*-Prop, (b) *n*-Bu, (c) Ph, (d) Bn

Esquema 8

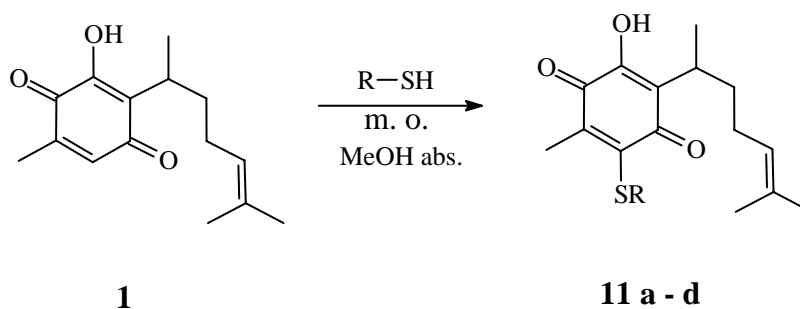
Las correspondientes mezclas de reacción, con el objetivo de determinar la presencia de **11 a-d**, se analizaron por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM), pudiéndose establecer los respectivos porcentajes de formación mostrados en la Tabla 8.

Tabla 8. Sulfuros de perezona determinados mediante CG-EM, utilizando irradiación de m.o., en ausencia de disolvente.

Sulfuro	Tiempo de irradiación de m.o	Formación de sulfuro (%)
11a	10 min	0.25
	15 min	0.11
	20 min	0.35
	25 min	0.20
	30 min	0.22
11b	10 min	0
	15 min	1.23
	20 min	3.70
	25 min	1.2
	30 min	7.50
11c	30 s	9.55
	1 min	28.72
	1 min 30 s	30.82
	2 min	30.52
11d	10 min	29.46
	15 min	37.78
	20 min	40.15
	25 min	42.24
	30 min	35.10

Obtención de los derivados azufrados de la perezona, en MeOH abs., por medio de irradiación de microondas, 11 a-d.

Se colocaron en un contenedor de vidrio 0.2 mmol (50 mg) de **1** y 0.2 mmol *i*-PropSH (15.35 mg, 0.02 mL, **3**), *n*-BuSH (18.18 mg, 0.03 mL, **4**), PhSH (22.33 mg, 0.02 mL, **5**) y BnSH (25.04 mg, 0.03 mL, **6**) en 3 mL de MeOH abs. La mezcla se sometió a irradiación de microondas, con tiempos desde 15 s hasta 25 min dependiendo del mercaptano utilizado, el avance de las reacciones se siguió por medio de *ccf*, la fase móvil utilizada fue *n*-hexano-AcOEt (95:5). Transcurrido el tiempo de reacción, se evaporó el disolvente a presión reducida, (Esquema 9).



(a) *i*-Prop, (b) *n*-Bu, (c) Ph, (d) Bn

Esquema 9

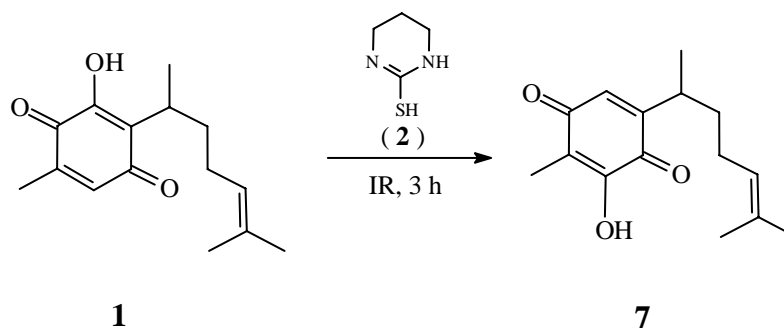
Los crudos de reacción con los productos **11 a-d**, se analizaron mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM), determinándose los porcentajes de formación mostrados en la Tabla 9.

Tabla 9. Sulfuros de perezona determinados mediante CG-EM, utilizando irradiación de m.o., en presencia de MeOH abs.

Sulfuro	Tiempo de irradiación de m.o.	Formación del sulfuro (%)
11a	10 min	0
	15 min	16.61
	20 min	18.20
	25 min	11.65
11b	10 min	1.12
	15 min	28.26
	20 min	31.56
	25 min	31.83
11c	15 s	23.17
	30 s	15.31
	2 min	38.11
11d	30 s	8.65
	1 min	12.96
	5 min	11.76
	10 min	12.16

Obtención de isoperezona, por medio de irradiación infrarroja.

Se colocó en un matraz de fondo redondo 0.81 mmol (200 mg) de **1** y 0.86 mmol (110.75 mg) de 3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiol (**2**) en ausencia total de disolvente. La mezcla se sometió a irradiación de infrarrojo, con tiempos desde 1 hasta 3 h, el avance de las reacciones se siguió por medio de *ccf*, la fase móvil utilizada fue *n*-hexano-AcOEt (95:5) (Esquema 10), el residuo resultante fue macerado en frío con 50 mL de *n*-hexano, agitándose éste por 30 min. El sólido fue filtrado y el producto cristalizado en dos ocasiones de *n*-hexano. De esta manera se obtuvieron 20 mg de isoperezona para un rendimiento del 10 %.

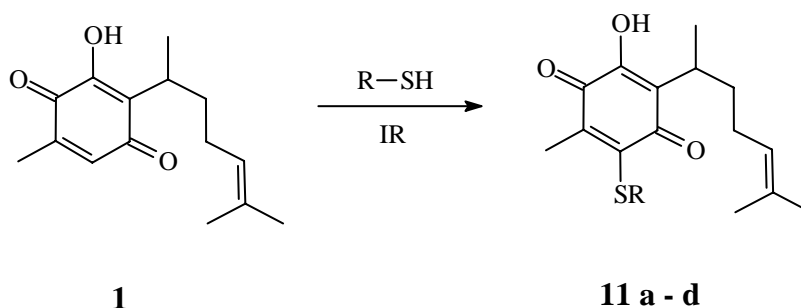


Esquema 10

Se obtuvieron cristales amarillos con un punto de fusión de 105-107 °C. Los correspondientes datos espectroscópicos (RMN ^1H y ^{13}C), comparados con los informados en la literatura, se encuentran confinados en las Tablas 6 y 7.

Obtención de los sulfuros de perezona, en ausencia de disolvente , por medio de irradiación infrarroja, 11 a-d.

Se colocó en un matraz de fondo redondo 0.2 mmol (50 mg) de **1** y 0.2 mmol *i*-PropSH (15.35 mg, 0.02 mL, **3**), *n*-BuSH (18.18 mg, 0.03 mL, **4**), PhSH (22.33 mg, 0.02 mL, **5**) y BnSH (25.04 mg, 0.03 mL, **6**) en ausencia total de disolvente. La mezcla se sometió a irradiación de infrarrojo, con tiempos desde 5 min hasta 10 h, dependiendo del mercaptano utilizado, el avance de las reacciones se siguió por medio de *ccf*, la fase móvil utilizada fue *n*-hexano-AcOEt (95:5) (Esquema 11).



(a) *i*-Prop, (b) *n*-Bu, (c) Ph, (d) Bn

Esquema 11

Los correspondientes crudos de reacción con los productos **11 a-d**, se analizaron por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM), determinándose los porcentajes de formación mostrados en la Tabla 10.

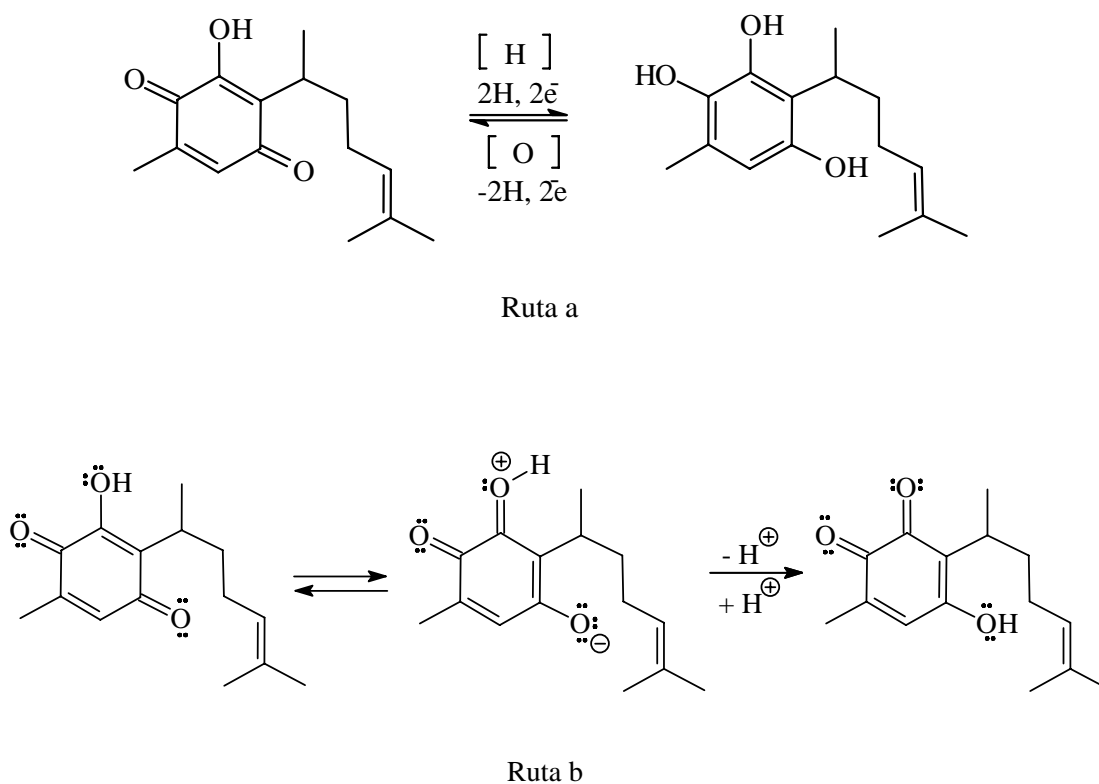
Tabla 10. Sulfuros de perezona determinados mediante CG-EM, utilizando irradiación infrarroja, en ausencia de disolvente.

Sulfuro	Tiempo de irradiación de infrarrojo	Formación del sulfuro (%)
11a	1 h	0.38
	3 h	1.75
	5 h	0.39
	7 h	1.07
	10 h	0.88
11b	1 h	30.87
	3 h	32.17
	5 h	30.27
	7 h	44.64
	10 h	32.57
11c	5 min	20.44
	7 min	16.83
	11 min	23.23
	13 min	10.03
	15 min	33.79
11d	30 min	6.98
	35 min	14.69
	38 min	21.57
	40 min	16.09
	1 h	17.73

➤ DISCUSIÓN DE RESULTADOS

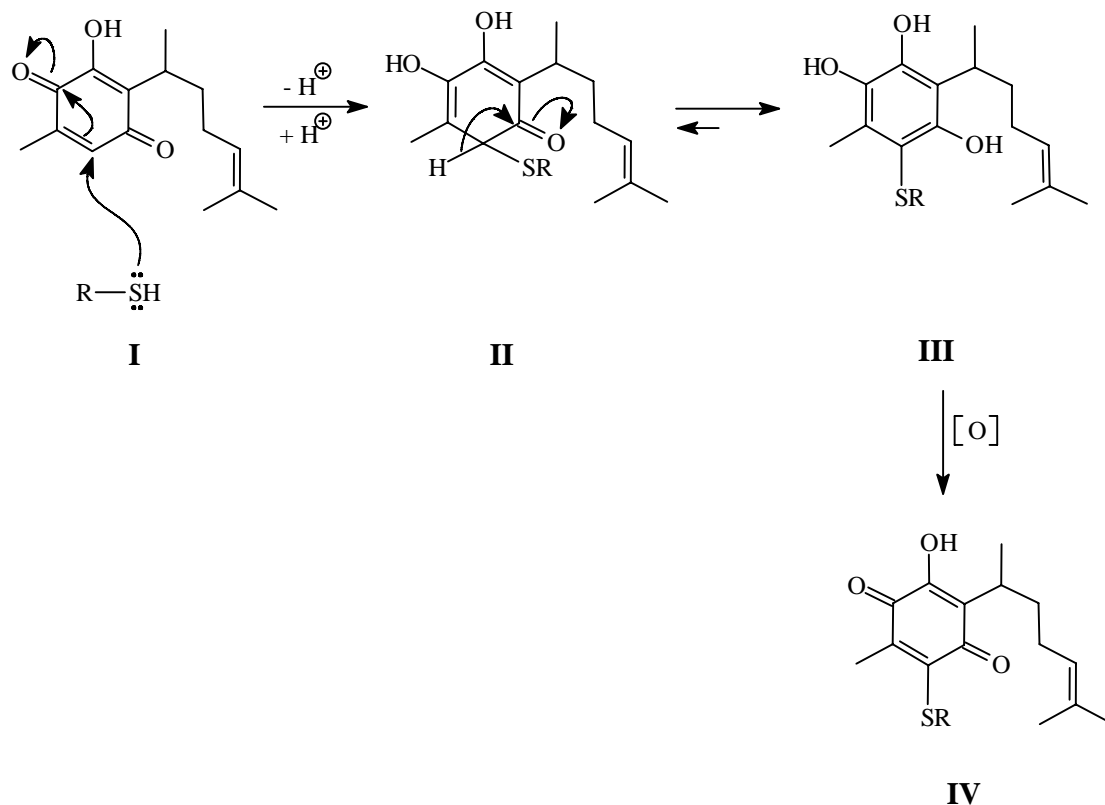
Formación de sulfuros en MeOH abs. a reflujo

Con este trabajo se busca contribuir a la química de la perezona, mediante él se encontró que la reactividad con las condiciones estudiadas se da principalmente en el anillo de la quinona, el cual de acuerdo a la literatura presenta dos posibles caminos de reacción (Esquema 12): por un proceso de oxidación-reducción, ruta a, ó a través de un equilibrio tautomérico, ruta b.



Esquema 12

Así, en este caso, la reactividad de **1** frente a los cuatro mercaptanos empleados, se manifestó vía el sistema carbonílico α,β -insaturado; la formación de los productos de la perezona se puede explicar, en parte, mediante el mecanismo indicado en el Esquema 13, y de manera análoga para los sulfuros de isoperezona.



Esquema 13

En relación, al sistema carbonílico α,β -insaturado es adecuado resaltar la deficiencia electrónica ocasionada por el efecto electroattractor del grupo carbonilo, situación que implica la posibilidad de una adición nucleofílica tipo Michael (I) del mercaptano para dar origen al intermediario II, mediante el cual se puede proponer un equilibrio tautomérico cetona-enol que conduce a un sistema aromático III, seguido por un proceso de oxidación que permite explicar el sistema quinónico IV.

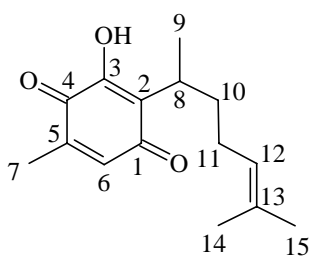
Como puede observarse, en el anillo quinónico de 1 se presenta un lugar no sustituido, en C-6, una región adecuada para reaccionar con los nucleófilos. Al respecto, al llevar a cabo la reacción de 1 con *i*-PropSH (3), *n*-BuSH (4), PhSH (5) y BnSH (6), se esperaba obtener el producto de isomerización 7, esto de acuerdo a lo informado en la literatura con el 3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiol (2), o en su caso que se presentara un proceso

de adición tipo Michael; sin embargo, los productos finales obtenidos corresponden a reacciones de “sustitución aparente” sobre C-6. Asimismo, es conveniente tener en cuenta que la única reacción reportada en la literatura de **1** con un mercaptano (PhSH) fue la realizada con Zn(AcO)₂ empleando MeOH como medio de reacción, en donde el proceso de oxidación se lleva a cabo mediante el acetato de zinc.²⁸

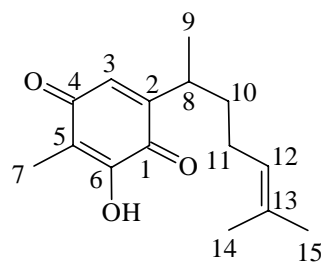
En relación a este trabajo los sulfuros obtenidos (**11 a-d** / **12 a-d**) se dieron con el empleo de MeOH abs. sin el uso de un oxidante, de esta manera el proceso de oxidación se puede considerar que fue dado por una interacción directa con el oxígeno del aire o por la quinona misma. En forma complementaria, al llevar a cabo las reacciones de **7** con *i*-PropSH (**3**), *n*-BuSH (**4**), PhSH (**5**) y BnSH (**6**), también se esperaba obtener los respectivos productos de adición, sin embargo de manera análoga a las reacciones realizadas con **1**, se formaron finalmente los sulfuros correspondientes en C-3.

De acuerdo a lo comentado anteriormente, para la reacción de **1** con los diferentes mercaptanos en MeOH abs., sin el uso de algún oxidante a reflujo por 12 h, los sulfuros obtenidos se formaron con los siguientes rendimientos (Tabla 1), 44, 36, 49 y 33 %, para **11a**, **11b**, **11c** y **11d**, respectivamente; asimismo, para la reacción de **7** con los cuatro mercaptanos se obtuvieron rendimientos (Tabla 1) del 16, 30, 42 y 27 % para **12a**, **12b**, **12c** y **12d**, de manera correspondiente. Cabe resaltar que todos los productos obtenidos presentan una coloración roja así como una consistencia aceitosa y, asimismo, se recupera materia prima.

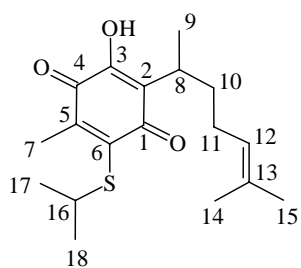
A continuación se presentan las estructuras de perezona (**1**) e isoperezona (**7**) así como de los correspondientes sulfuros (**11 a-d** / **12 a-d**).



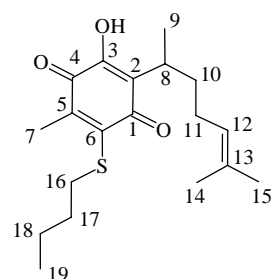
1



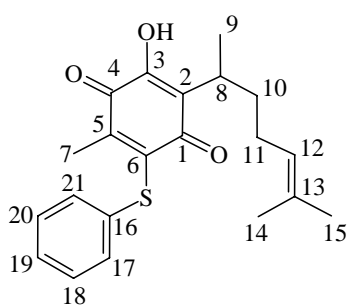
7



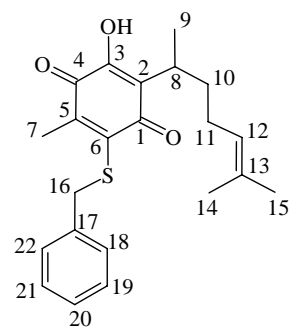
11a



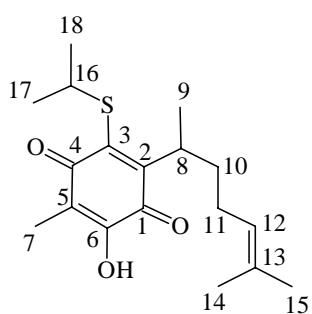
11b



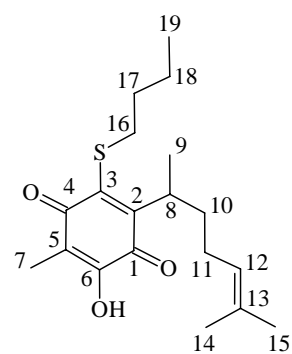
11c



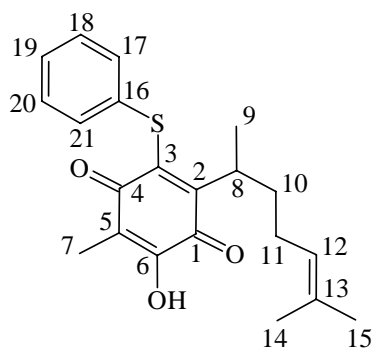
11d



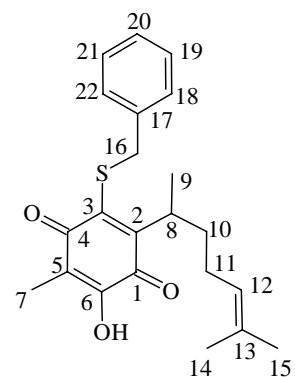
12a



12b



12c



12d

Caracterización de los productos

RMN ^1H : En los espectros de RMN ^1H de la reacción de **1** con los diferentes mercaptanos (*i*-PropSH (**3**), *n*-BuSH (**4**), PhSH (**5**) y BcSH (**6**)), se puede observar como en el espectro de **1** (Espectro 1, Tabla 2), la señal sencilla del hidrógeno ubicado en 6.49 ppm (1H, **H-6**), desaparece en los espectros de los sulfuros obtenidos, las demás señales de la perezona presentan cambios ligeros, sobre todo en el anillo quinónico. En el espectro del sulfuro **11a** (Espectro 5, Tabla 2), se observa una señal múltiple en 4.08 ppm, que corresponde al **H-16** (1H), y a campo alto se tiene una señal doble para **H-17** (3H) y **H-18** (3H) a 1.27 ppm; para el sulfuro **11b** (Espectro 9, Tabla 2), se tiene una señal triple centrada en 3.17 ppm que corresponde al **H-16** (2H) que es el hidrógeno base de azufre, así mismo se ve otra señal triple centrada en 0.91 ppm asignada para **H-19** (3H), dos señales múltiples en 1.56 y 1.41 ppm para **H-17** (2H) y **H-18** (2H) respectivamente; con respecto al derivado **11c** (Espectro 13, Tabla 2), se presentan señales múltiples en la región de los aromáticos de 7.32 a 7.23 ppm que corresponden al fenilo unido al azufre (5H), y para el sulfuro **11d** (Espectro 17, Tabla 2), se da la aparición de una señal sencilla en 4.36 que corresponde al metileno del bencilmercaptano, (2H, **H-16**), así como una señal múltiple en la región aromática que va de 7.26 a 7.22 ppm, para los hidrógenos del anillo aromático (5H).

A su vez, en los espectros de RMN ^1H de la reacción de **7** con los diferentes mercaptanos, se puede observar como en el espectro de RMN ^1H para **7** (Espectro 21, Tabla 6), la señal sencilla del hidrógeno ubicado en 6.45 ppm (1H, **H-3**), no se observa en los espectros de las moléculas obtenidas, teniendo ligeros desplazamientos sobre el anillo quinónico. Para **12a** (Espectro 25, Tabla 6), se presenta, de manera similar a **11a**, una señal múltiple en 3.97 ppm que corresponde al hidrógeno base de azufre (1H, **H-16**), así como una señal doble a campo alto, en 1.25 ppm, que corresponde a los hidrógenos del isopropilo, **H-17** (3H) y **H-18** (3H); en el espectro de **12b** (Espectro 29, Tabla 6), se aprecia la aparición de una señal séxtuple centrada en 3.48 ppm que corresponde al **H-16** (2H), posiblemente la forma de la señal es debido a una interacción directa a través del espacio con **C-9**, así mismo se ve otra señal triple centrada en 0.91 ppm asignada para **H-19** (3H), dos señales múltiples en 1.58 y 1.41 ppm para **H-17** (2H) y **H-18** (2H), respectivamente; para la RMN ^1H de **12c** (Espectro 33, Tabla 6), se presentan un conjunto de señales múltiples en la región de los aromáticos de 7.31 a 7.25

ppm que corresponden al anillo aromático unido al azufre (5H) y para el sulfuro **12d** (Espectro 36, Tabla 6), se observa la aparición de una señal cuádruple centrada en 4.30 ppm que corresponde al metileno del mercaptano (2H, **H-16**), en donde, la señal posiblemente tiene una interacción directa a través del espacio con **C-9**; además, se presenta una señal múltiple en la región aromática que va de 7.26 a 7.04 ppm, para los hidrógenos del anillo aromático (5H).

RMN ¹³C: En los espectros obtenidos de RMN ¹³C de la reacción de **1** (Espectro 2 y 3, Tabla 3) con los diferentes reactivos (*i*-PropSH (**3**), *n*-BuSH (**4**), PhSH (**5**) y BnSH (**6**)), se puede observar como en el espectro de **11a** (Espectro 6, Tabla 3), aparece una señal a 39.1 ppm asignada para **C-16** (1H), asimismo, la señal en 23.9 ppm es para **C-17** (3H) y **C-18** (3H), estos datos se corroboraron con el experimento DEPT (Espectro 7), en donde se tiene la pérdida de la señal de **C-6**; para el derivado **11b** (Espectro 10, Tabla 3), se observan cuatro señales de tipo alifático a 34.5 (2H, **C-16**), 32.7 (2H, **C-17**), 21.7 (2H, **C-18**) y 13.5 (3H, **C-19**) ppm que corresponde a la cadena alifática unida al átomo de azufre, además, en un experimento DEPT (Espectro 11), se observan tres señales de metilenos que corresponden a **C-16**, **C-17** y **C-18** y una señal de metilo para **C-19**. Respecto al sulfuro **11c** (Espectro 14, Tabla 3), se observa la señal de tres grupos metino de tipo aromático a 130.7, 127.4 y 125.4 ppm, las cuales se corroboraron mediante un experimento DEPT (Espectro 15) y se asignan para **C-17** (1H) y **21** (1H), **C-18** (1H) y **20** (1H) y **C-19** (1H), de manera correspondiente; finalmente, en el espectro de **11d** (Espectro 18, Tabla 3), se revelan tres señales de grupo metino a 128.9, 128.8 y 128.6 que corresponden a los carbonos del anillo aromático **C-18** (1H) y **22** (1H), **C-19** (1H) y **21** (1H) y **C-20** (1H), respectivamente, así como un metileno a 39.2 ppm, que es asignado para **C-16** (2H), señales que se corroboraron con su correspondiente experimento DEPT (Espectro 19). En todos los casos las señales que se encuentran en el anillo quinónico tienen un ligero cambio, mientras que las demás señales permanecen sin cambio significativo.

En los espectros obtenidos de RMN ¹³C de la reacción de **7** (Espectro 22 y 23, Tabla 7), con los diferentes mercaptanos (*i*-PropSH (**3**), *n*-BuSH (**4**), PhSH (**5**) y BnSH (**6**)), se puede observar como en el espectro de **12a** (Espectro 26, Tabla 7) aparecen dos señales de metilo a 24.2 y 24.0 ppm asignadas para **C-17** (3H) y **C-18** (3H), además de una

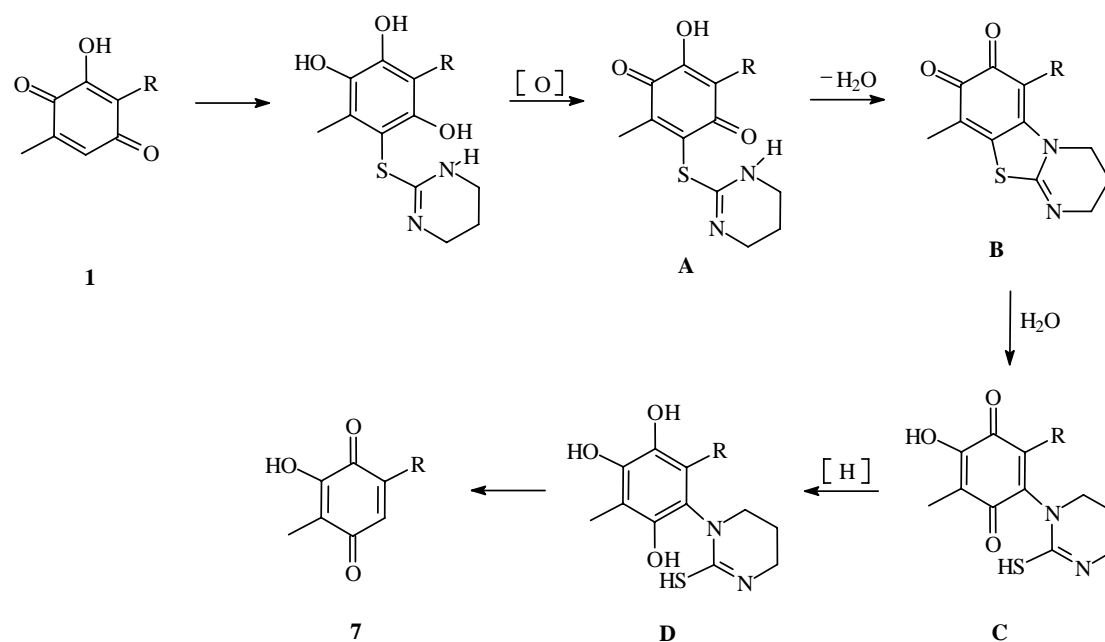
señal de tipo metino, base de azufre, para **C-16** (1H) en 39.7 ppm, datos que se corroboraron con un experimento DEPT (Espectro 27), en donde se da la desaparición de la señal de C-3. En las asignaciones para el sulfuro **12b** (Espectro 30, Tabla 7), se tienen cuatro señales de tipo alifático a 35.3 (2H, **C-16**), 32.8 (2H, **C-17**), 21.8 (2H, **C-18**) y 13.6 (3H, **C-19**) ppm, que corresponde a la cadena unida al átomo de azufre, los datos se corroboraron con un experimento DEPT (Espectro 31); los datos del derivado **12c** (Espectro 34, Tabla 7), presentan a tres grupos metino de tipo aromático a 130.2, 129.2 y 127.1 ppm, que se asignan para **C-17** (1H) y 21 (1H), **C-18** (1H) y 20 (1H) y **C-19** (1H), respectivamente; finalmente, para **12d** (Espectro 37, Tabla 7), se revelan tres señales de grupo metino a 129.0, 128.6 y 127.4 ppm, que corresponden a los carbonos del anillo aromático **C-18** (1H) y 22 (1H), **C-19** (1H) y 21 (1H) y **C-20** (1H), respectivamente, así como una señal del metileno en 39.8 ppm, que es asignado para **C-16** (2H), señales que se corroboraron con un experimento DEPT (Espectro 38).

Espectrometría de Masas: La caracterización por medio de los espectros de EMIE, de acuerdo a la literatura, en la fragmentación presentada para **1** (Espectro 4, Tabla 5), se tienen las asignaciones siguientes: m/z 248 (3) $M^{+\bullet}$, 166 (100) $[M-82]^{+\bullet}$, 249 (8) $[M+H]^+$ y 231 (7) $[M-17]^+$. En relación a los sulfuros obtenidos, se observa un patrón de fragmentación consistente con **1**, tal como se muestra de manera resumida a continuación: para **11a** (Espectro 8, Tabla 5), m/z 322 (100) $M^{+\bullet}$, 305 (25) $[M-17]^+$, 240 (48) $[M-82]^{+\bullet}$, 198 (65) $[M-124]^{+\bullet}$; para **11b** (Espectro 12, Tabla 5), m/z 336 (100) $M^{+\bullet}$, 319 (82) $[M-17]^+$, 254 (48) $[M-82]^{+\bullet}$; en **11c** (Espectro 16, Tabla 5), m/z 356 (100) $M^{+\bullet}$, 339 (8) $[M-17]^+$, 274 (90) $[M-82]^{+\bullet}$, 109 (21) $[M-247]^+$ y por último para el sulfuro **11d** (Espectro 20, Tabla 5), se presenta m/z 370 (41) $M^{+\bullet}$, 91 (100) $[C_7H_7]^+$, 353 (4) $[M-17]^+$, 288 (10) $[M-82]^{+\bullet}$, 279 (20) $[M-91]^+$. Con respecto a la identificación de **7** (Espectro 24, Tabla 5), ésta se dio de acuerdo a una correlación con lo informado en la literatura mediante los iones siguientes: m/z 248 (76) $M^{+\bullet}$, 249 (100) $[M+H]^+$, 231 (41) $[M-17]^+$ y 166 (26) $[M-82]^{+\bullet}$. A su vez, para la caracterización de los respectivos sulfuros se pudo establecer un patrón común de fragmentación: **12a** (Espectro 28, Tabla 5), m/z 322 (32) $M^{+\bullet}$, 69 (100) $[M-253]^+$, 305 (5) $[M-17]^+$, 240 (22) $[M-82]^{+\bullet}$, 198 (17) $[M-124]^{+\bullet}$; asimismo, para **12b** (Espectro 32, Tabla 5), se tiene m/z 336 (100) $M^{+\bullet}$, 319 (29) $[M-17]^+$, 254 (49) $[M-82]^{+\bullet}$; para el sulfuro **12c** (Espectro 35, Tabla 5), se tiene m/z

356 (75) $M^{+\bullet}$, 97 (100) $[M-259]^+$, 339 (6) $[M-17]^+$, 274 (23) $[M-82]^{+\bullet}$, 109 (42) $[M-247]^+$ y por último para el sulfuro **12d** (Espectro 39, Tabla 5), se presenta m/z 370 (65) $M^{+\bullet}$, 91 (100) $[C_7H_7]^+$, 353 (4) $[M-17]^+$, 288 (3) $[M-82]^{+\bullet}$, 279 (50) $[M-91]^+$.

En complemento para la caracterización por espectrometría de masas, en la Tabla 4 se presentan los valores obtenidos por EMAR para los sulfuros de **1** y de **7**. En primera instancia es necesario indicar que los errores entre los valores teóricos y experimentales no rebasan la tolerancia de ± 10 ppm. Al respecto, para las moléculas **11a** y **12^a**, se tiene una composición elemental de $C_{18}H_{26}O_3S$ y un peso exacto de 322.1601 y 322.1608 (uma), respectivamente; para **11b** y **12b**, se determinó como composición elemental $C_{19}H_{28}O_3S$ de acuerdo a los pesos exactos de 336.1768 y 336.1750 (uma), de manera correspondiente. A su vez, para **11c** y **12c**, se asignaron composiciones elementales de $C_{21}H_{24}O_3S$ para pesos exactos de 356.1444 y 356.1443 (uma), respectivamente. Finalmente, para **11d** y **12d**, se dió como fórmula $C_{22}H_{26}O_3S$ como consecuencia de pesos exactos de 370.1593 y 370.1592 (uma), de manera correspondiente.

Con respecto a la obtención del producto de isomerización, al efectuar la reacción de **1** con *i*-PropSH (**3**), *n*-BuSH (**4**), PhSH (**5**) y BnSH (**6**), se esperaba formar isoperezona (**7**), la cual no se llevo a cabo debido a que los tioles utilizados no promueven la transposición, de acuerdo a la literatura (Esquema 14).



Esquema 14

Mediante este esquema, es posible explicar, como es que los tioles no poseen, en su estructura, otro heteroátomo que pueda promover la ciclodeshidratación intramolecular para poder pasar del intermediario **A** al intermediario **B**, en donde posteriormente se regenera la quinona **C**, la cual es reducida a la hidroquinona **D** y la eliminación de **2** produce finalmente **7**.

Condiciones no convencionales de reacción

◆ Microondas, en ausencia de disolvente.

Al llevar a cabo la reacción de **1** con 3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiol (**2**), ésta no se realizó debido a que bajo las condiciones estudiadas este mercaptano se piroliza, aun a baja potencia del equipo, 200 W, y tiempos cortos (aproximadamente 1 min) de reacción.

Sin embargo, al realizar la reacción de **1** con los diferentes mercaptanos (*i*-PropSH (**3**), *n*-BuSH (**4**), PhSH (**5**) y BnSH (**6**)), se obtuvieron también los sulfuros **11 a-d**, los cuales se identificaron y cuantificaron por medio de los datos obtenidos de la Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM), los resultados de masas presentaron las siguientes relaciones de m/z 322 $M^{+\bullet}$ para **11a**, 336 $M^{+\bullet}$ para **11b**, 356 $M^{+\bullet}$ para **11c** y 370 $M^{+\bullet}$ para **11d**. Para los datos de cromatografía de gases, Tabla 8, se observa que los porcentajes de formación para **11a** y **11b** son muy bajos, 0.35 y 7.50 %, respectivamente, para los sulfuros **11c** y **11d**, se tiene valores de 30.82 y 42.24 %, de manera correspondiente. Es adecuado, hacer notar que los tiempos indicados para llevar a cabo las reacciones están optimizados. Como ejemplo del seguimiento mediante CG-EM para determinar la presencia de los sulfuros, por medio de condiciones no convencionales de reacción, se presentan en el apéndice los cromatogramas 1-4.

◆ Microondas, en presencia de MeOH.

Al llevar a cabo la reacción de **1** con 3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiol (**2**), en presencia de MeOH abs., por medio de irradiación de microondas, se obtiene **7**, en un tiempo de 10 min, con un rendimiento de la reacción del 25 %, debe de tenerse en cuenta que el rendimiento es menor al reportado, debido a la pirolisis del 3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiol (**2**).

Al llevar a cabo la reacción de **1** con los diferentes mercaptanos se generaron los productos esperados (**11 a-d**); éstos se identificaron y cuantificaron por medio de los datos obtenidos de la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM), los resultados de masas presentaron las siguientes relaciones de m/z : 322 $M^{+\bullet}$ para

11a, 336 M⁺ para **11b**, 356 M⁺ para **11c** y 370 M⁺ para **11d**. Para los datos de cromatografía de gases, Tabla 9, se observa que los porcentajes de formación para **11a** y **11d** son bajos, 18.20 y 12.96 %, respectivamente, para los sulfuros **11b** y **11c**, se tiene valores de 31.83 y 38.11 %, de manera correspondiente.

◆ **Infrarrojo, en ausencia de disolvente.**

A su vez, al llevar a cabo la reacción de **1** con 3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiol (**2**), en ausencia de MeOH abs., empleando irradiación de infrarrojo, como fuente de energía y ausencia de disolvente, se obtuvo **7**, en un tiempo de 3 h, con rendimiento del 10 %, éste se puede explicar, en parte, al tiempo de irradiación de manera continua y a que este tipo de energía es menos potente con relación a la de m.o.

Al respecto, al realizar la reacción de **1** los diferentes mercaptanos se generaron los productos esperados (**11 a-d**), estos se identificaron y cuantificaron por medio de los datos obtenidos de la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM), los resultados de masas presentaron las siguientes relaciones de m/z: 322 M⁺ para **11a**, 336 M⁺ para **11b**, 356 M⁺ para **11c** y 370 M⁺ para **11d**. En los datos de cromatografía de gases, Tabla 10, se observa que los porcentajes de formación para **11a** y **11d** son bajos, 1.75 y 21.57 % de manera correspondiente, para los sulfuros **11b** y **11c**, se tiene valores de formación de 44.64 y 33.79 %, respectivamente.

➤ CONCLUSIONES

- En primera instancia, es conveniente resaltar que tanto la Hipótesis, como los objetivos originalmente propuestos, para esta tesis, donde se planteó la reacción de perezona con una serie de mercaptanos en condiciones convencionales y no convencionales de reacción y donde se buscó tener un estudio sistematizado de la perezona, así como, una comparación entre ésta y la isoperezona, fueron cubiertos satisfactoriamente.
- De la reacción de la perezona (**1**) con los diferentes mercaptanos, en condiciones de reflujo con metanol, se obtuvieron los sulfuros correspondientes (**11 a-d**), esto implica en cierta forma, para los productos finales, una sustitución en C-6; asimismo, de la reacción análoga con isoperezona (**7**) se formaron los respectivos sulfuros (**12 a-d**), pero dándose la sustitución sobre C-3.
- Con respecto al punto anterior, se sugiere que las moléculas **11 a-d** y **12 a-d** se generan mediante un proceso de sustitución en el sentido global, ésta puede explicarse con el mecanismo propuesto en el Esquema 13, en dos etapas: una adición 1,4-Michael y una oxidación.
- Una parte considerable de la experimentación se realizó dentro del contexto de la Química Verde, así como mediante el empleo de fuentes alternas de energía:
 - Se llevó a cabo la reacción de **1** con el 3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiol (**2**), empleando irradiación de microondas, en presencia de disolvente, se obtuvo el producto de isomerización **7**, lo cual implica un método alternativo para su obtención.
 - Al respecto, al llevar a cabo la reacción **1** con *i*-PropSH (**3**), *n*-BuSH (**4**), PhSH (**5**) y BnSH (**6**), en condiciones no convencionales de reacción, esto es, mediante

irradiación de microondas y ausencia de disolvente, se obtuvieron los sulfuros (**11 a-d**), mostrando así una ruta sintética alternativa para la generación de estos productos.

- Asimismo, al efectuar la reacción de **1** con *i*-PropSH (**3**), *n*-BuSH (**4**), PhSH (**5**) y BnSH (**6**), mediante irradiación de microondas y presencia de disolvente, la mínima cantidad posible, también se obtuvieron los sulfuros (**11 a-d**), lo que implica otro proceso sintético alterno.
 - Siguiendo con el protocolo de la Química Verde, al efectuar la reacción de **1** con el 3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidintiol (**2**), empleando irradiación infrarroja, en ausencia total de disolvente, se obtuvo el producto de isomerización **7**, lo cual implica un método alterno para su obtención.
 - Al respecto, al llevar a cabo las reacciones de **1** con *i*-PropSH (**3**), *n*-BuSH (**4**), PhSH (**5**) y BnSH (**6**), se obtuvieron los sulfuros (**11 a-d**), en condiciones no convencionales de reacción, esto es, mediante irradiación de infrarrojo y ausencia de disolvente, generando una ruta sintética alterna para su obtención.
- Finalmente, y en lo general, de las diferentes reacciones de **1** y **7** con *i*-PropSH (**3**), *n*-BuSH (**4**), PhSH (**5**) y BnSH (**6**), se generaron ocho moléculas nuevas, las cuales fueron caracterizadas con los datos correspondientes de RMN ¹H , RMN ¹³C, EMAR, EMIE y CG-EM.

➤ REFERENCIAS

1. Cragg M. G.; Newman D. J.; Snader K. M. *J. Nat. Prod.* **66**, (2003), 1022.
2. Río de la Loza L. Discurso pronunciado por el catedrático de Química de la Escuela de Medicina (23 de Noviembre de 1852), en J. M. Noriega (compilador), *Escritos de Leopoldo Río de la Loza*, Imprenta Escalante, México, (1911), 94.
3. Kögl F.; Boer G. *Rec. Trav. Chim.* **54**, (1935), 779.
4. Wagner E. R.; Moss R. D.; Brooker R. M.; Heeschen J. P.; Potts W. J.; Dilling M. L. *Tetrahedron Lett.* **47**, (1965), 4233. Archer D. A.; Thomson R. H. *Chem. Commun.* **15**, (1965), 354. Bates R. B.; Paknicar S. K.; Thalacker V. P. *Chem. Ind.* (1965), 1793.
5. Walls F.; Salmón M.; Padilla J.; Joseph-Nathan P.; Romo J. *Bol. Inst. Quím. UNAM*, **17**, (1965), 19.
6. Rodríguez-Hernández A.; Barrios H.; Collera O.; Enríquez R. G.; Ortiz B.; Sánchez-Obregón R.; Walls F.; Yuste F.; Reynolds W. F.; Yu M. *Nat. Prod. Lett.* **4**, (1994), 133.
7. Fieser L. F.; Turner R. B. *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, (1947), 2335.
8. Tanaka K.; Toda F. *Chem. Rev.* **100**, (2000), 1025.
9. Walls F.; Padilla J.; Joseph-Nathan P.; Giraldo F.; Romo J. *Tetrahedron Lett.* (1965), 1577.
10. Walls F.; Salmón M.; Padilla J.; Joseph-Nathan P.; Romo J. *Bol. Inst. Quím. UNAM*, **17**, (1965), 3.
11. García T.; Domínguez E.; Romo J. *Bol. Inst. Quím. UNAM*, **17**, (1965), 16.
12. Angeles L. R.; Lock de Ugaz O.; Salkeld Salazar C.; Joseph-Nathan P. *Phytochemistry* **23**, (1984), 2095.
13. Lock de Ugaz O.; Salkeld Salazar C. *Bol. Soc. Quím. del Perú*, **48**, (1982), 139.
14. Walls F.; Salmón M.; Padilla J.; Joseph-Nathan P.; Giraldo F.; Escobar M.; Romo J. *Tetrahedron* **22**, (1966), 2387.
15. Joseph-Nathan P.; González M. P.; Rodríguez V. M. *Phytochemistry* **11**, (1972), 1802.

16. Joseph-Nathan P.; García G. E.; Mendoza V. *Phytochemistry* **16**, (1977), 1.
17. Vigener H. A. *Ges Bonn.* **86**, (1884).
18. Mylius F. *Chem. Ber.* **18**, (1885), 480, **18** (1885), 936.
19. Anschütz R. *Chem. Ber.* **18**, (1885), 709.
20. Anschütz R.; Leather W. *Chem. Ber.* **18**, (1885), 715.
21. Connell Sanders J. Mc. *Proc. Chem. Soc.* **22**, (1906), 134.
22. Fichter Fr.; Jetzer M.; Leepin R. *Liebigs Ann. Chem.* **395**, (1913), 1.
23. Remfly F. G. P. *J. Chem. Soc.* **103**, (1913), 1076.
24. Arigoni D.; Jeger O. *Helv. Chim. Acta.* **37**, (1954), 881.
25. Enríquez R. G.; Gyves J.; Queré A. *Congreso Mexicano de Química Tijuana, Baja California Norte*, (1978).
26. Sánchez I. H.; Yánez R.; Enríquez R.; Joseph-Nathan P. *J. Org. Chem.* **46**, (1981), 2818.
27. Sánchez I. H.; Basurto F.; Joseph-Nathan P. *J. Nat. Prod.*, **47**, (1984), 382.
28. Alducín Suárez J. R. Tesis de Maestría “*Estudio analítico de la reactividad de perezona. Nuevos derivados heterocíclicos de azufre y nitrógeno y su caracterización por resonancia magnética nuclear bidimensional*”, Facultad de Química, UNAM, México D. F., (1997).
29. Albert L. A.; López-Moreno J. F. *Diccionario de la contaminación*, 1ª. ed., Centro de Ecología y Desarrollo (CECODES), México D. F., (1997).
30. Anastas P. T.; Warner J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, (1998).
31. <http://www.ugr.es/~quiorred/qverde/intro.htm>
32. Varma R. S. *J. Green Chem.* **43**, (1999). Radoiu M. T.; Hájek M. *J. Mol. Cat.* **186**, (2002), 121. Mason P. T. *Chem. Rev. Soc.* **26**, (1997), 443.
33. Caddick S. *Tetrahedron* **52**, (1995), 10403.
34. Martínez A.; García O.; Delgado F.; Álvarez C.; Patiño R. *Tetrahedron Lett.* **34**, (1993), 52.
35. Villemin D.; Labiad B.; Ouhilal Y. *Chem. and Ind.* **18**, (1989).
36. Villemin D.; Alloum A. B.; Thibault-Starzyk F. *Synth. Commun.* **22**, (1992), 1359.
37. Perio B.; Dozias M. J.; Jacquault P.; Hamelin J. *Tetrahedron Lett.* **38**, (1997), 7867.
38. Varma R. S.; Dahiya R. *Tetrahedron Lett.* **39**, (1998), 1307.
39. Varma R. S.; Dahiya R.; Saini R. K. *Tetrahedron Lett.* **38**, (1997), 7029.

-
40. Varma R. S.; Saini R. K. *Tetrahedron Lett.* **38**, (1997), 4337.
 41. Morcillo R. J. *Espectroscopia Infrarroja*. Organización de los Estados Unidos Americanos, Washington, USA., (1974), 11.
 42. Francisco B.; Riovalle F.; Velasco B.; Arroyo G.; Torres J. M.; Delgado F.; Miranda R. *Rev. Soc. Quim. Mex.* **48**, (2004), 131.
 43. Camarena R.; Cano A. C.; Delgado F.; Zúñiga N.; Álvarez C. *Tetrahedron Lett.* **43**, (1993), 6857.
 44. Salmón M.; Osnaya R.; Gómez L.; Arroyo G.; Delgado F.; Miranda R. *Synth. Commun.* **45**, (2001), 206.
 45. Salmón M.; Osnaya R.; Gómez L.; Arroyo G.; Delgado F.; Miranda R. *Rev. Soc. Quím. Méx.* **45**, (2001), 206. Osnaya R.; Arroyo G.; Parada L.; Delgado F.; Trujillo F.; Salmón M.; Miranda R. *Arkivoc* (xi), (2003), 112.
 46. Delgado F.; Tamariz J.; Zepeda G.; Landa M.; Miranda R. *Synth. Commun.* **25**, (1995), 753.
 47. Obrador E.; Castro, M.; Tamariz J.; Zepeda G.; Miranda R.; Delgado F. *Synth. Commun.* **28**, (1998), 4649.
 48. Alcerreca G.; Sanabria R.; Miranda R.; Arroyo G.; Tamariz J.; Delgado F. *Synth. Commun.* **30**, (2000), 1295.
 49. Penieres Carrillo G.; García-Estrada J. G.; Gutiérrez-Ramírez J. L.; Álvarez-Toledano C. *Green Chemistry.* **5**, (2003), 337.
 50. Casey M. *Advanced Practical Organic Chemistry*, Chapman and Hall, USA, (1990), 38.
 51. Burgeño T. E. Tesis de Doctorado “*Estudio químico de quinonas derivadas de la perezona y de quinoles de Senecio madagascariensis*”, CINVESTAV, IPN, México D. F., (2001).

➤ APÉNDICE

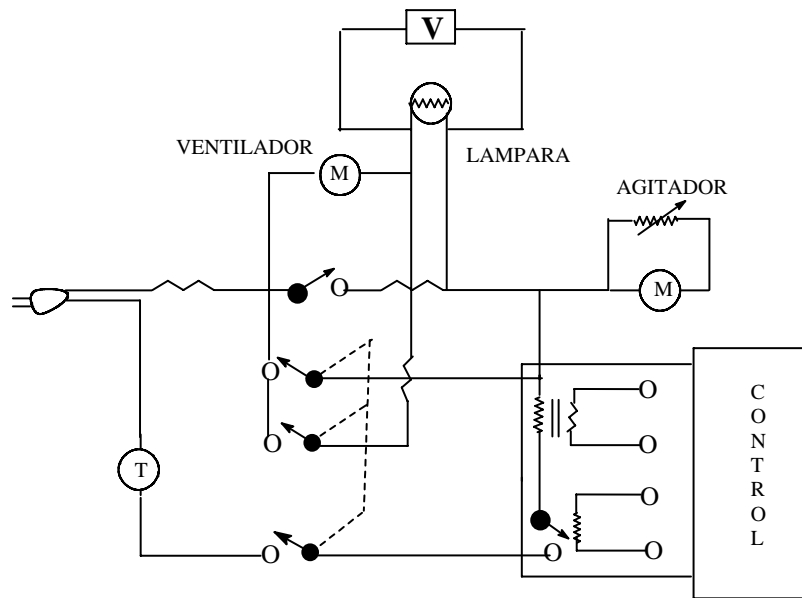


Figura 11. Diagrama electro-mecánico del reactor de radiación infrarroja



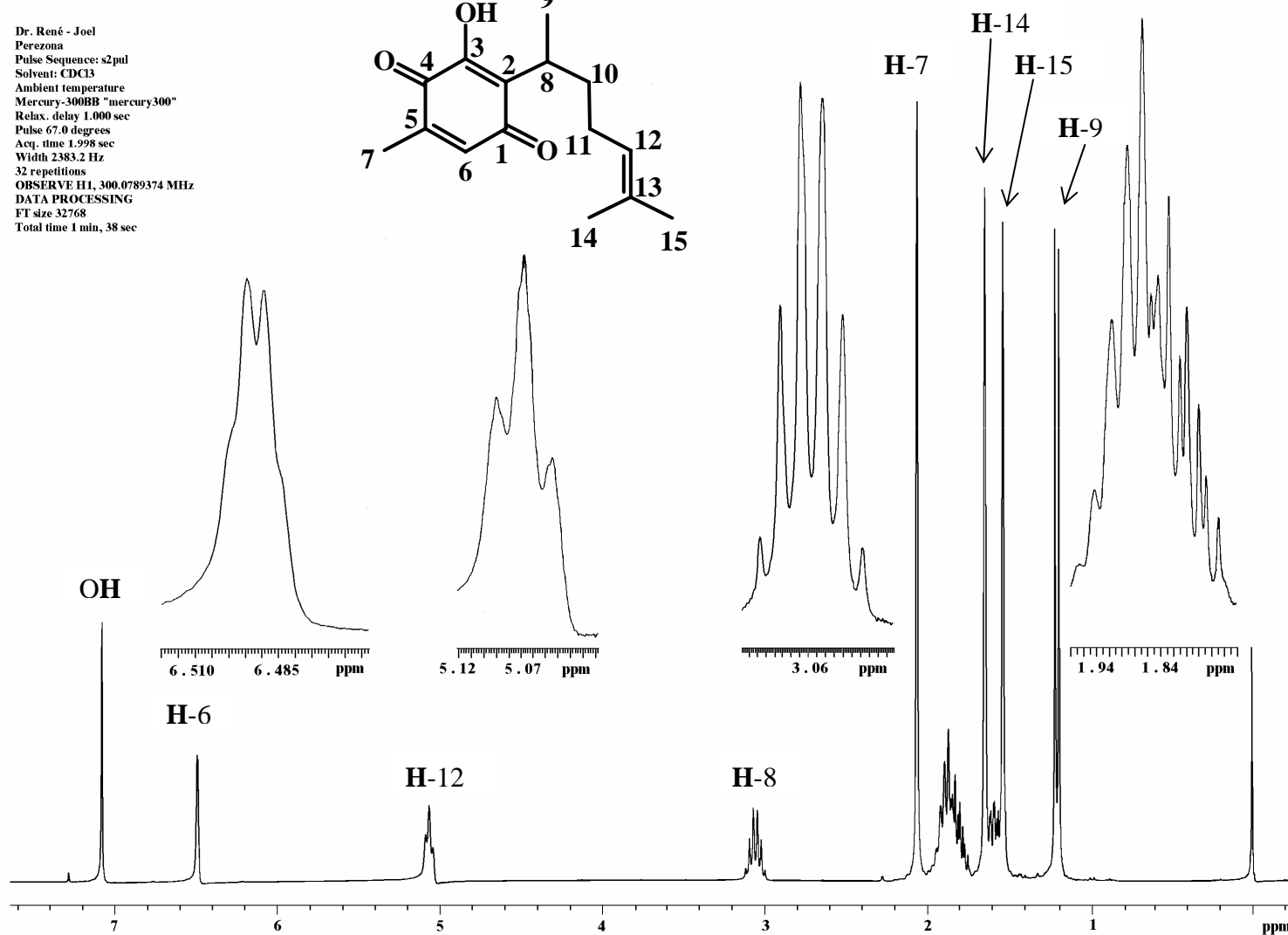
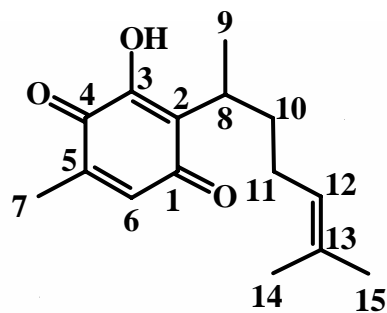
apagado



encendido

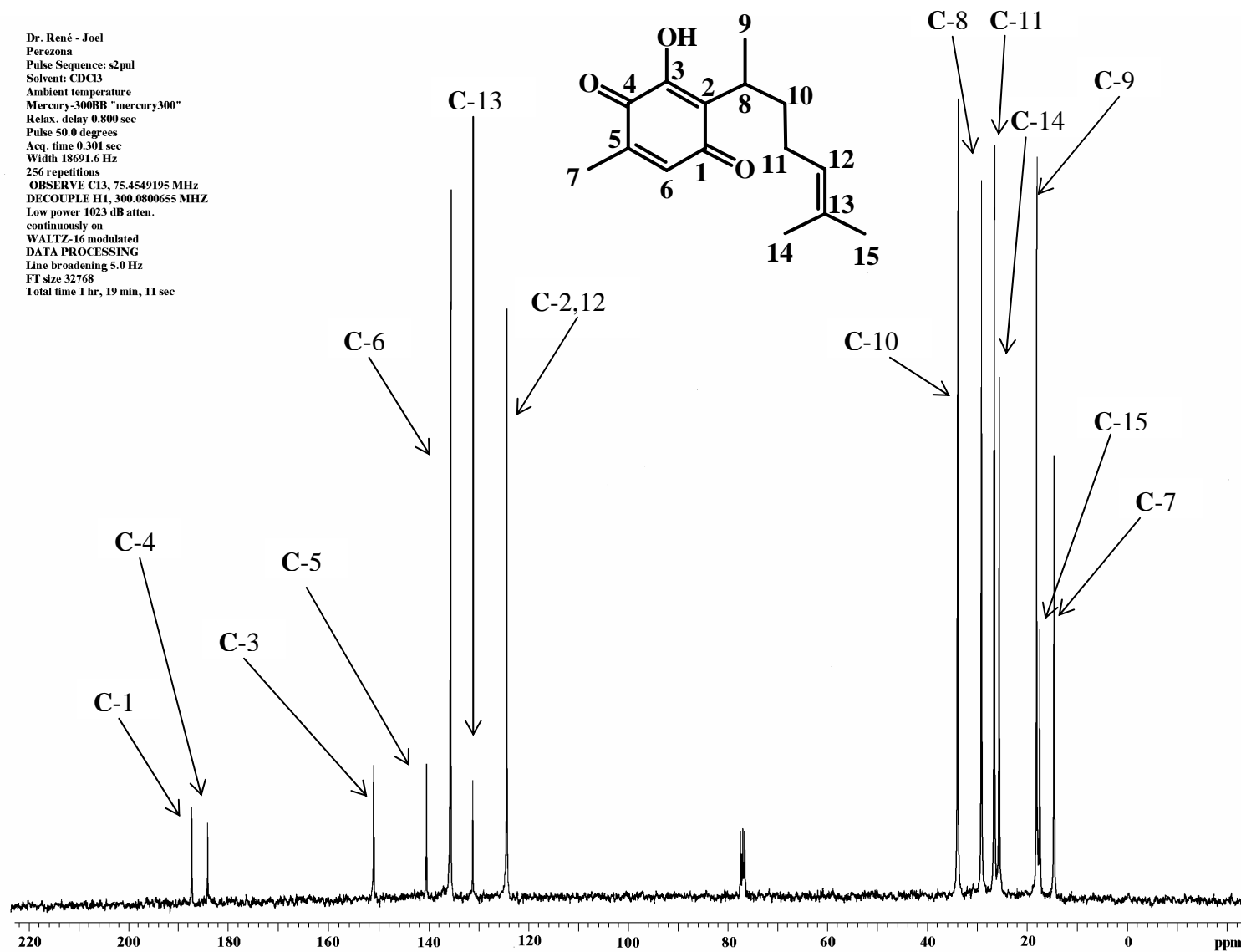
Figura 12. Dos vistas diferentes del reactor de radiación infrarroja

Dr. René - Joel
 Perezona
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay 1.000 sec
 Pulse 67.0 degrees
 Acq. time 1.998 sec
 Width 2383.2 Hz
 32 repetitions
 OBSERVE H1, 300.0789374 MHz
 DATA PROCESSING
 FT size 32768
 Total time 1 min, 38 sec



Espectro 1. RMN ¹H (CDCl₃/TMS) de 1, determinado a 300 MHz.

Dr. René - Joel
 Perezona
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay 0.800 sec
 Pulse 50.0 degrees
 Acq. time 0.301 sec
 Width 18691.6 Hz
 256 repetitions
 OBSERVE C13, 75.4549195 MHz
 DECOUPLE H1, 300.0800655 MHz
 Low power 1023 dB atten.
 continuously on
 WALTZ-16 modulated
 DATA PROCESSING
 Line broadening 5.0 Hz
 FT size 32768
 Total time 1 hr, 19 min, 11 sec



Espectro 2. RMN ¹³C (CDCl₃/TMS) de 1, determinado a 75 MHz.

Dr. René-Joel Perezona

Pulse Sequence: DEPT

Solvent: CDCl₃

Ambient temperature

Mercury-300BB "mercury300"

Reax. delay. 1.000 sec

Pulse 90.0 degrees

Acq. time 0.301 sec

Width 12135.9 Hz

32 repetitious

OBSERVE C13, 75.4547426 MHz

DECOUPLE H1, 300.0800655 MHz

Low power 1023 dB atten.

on during acquisition

off during delay

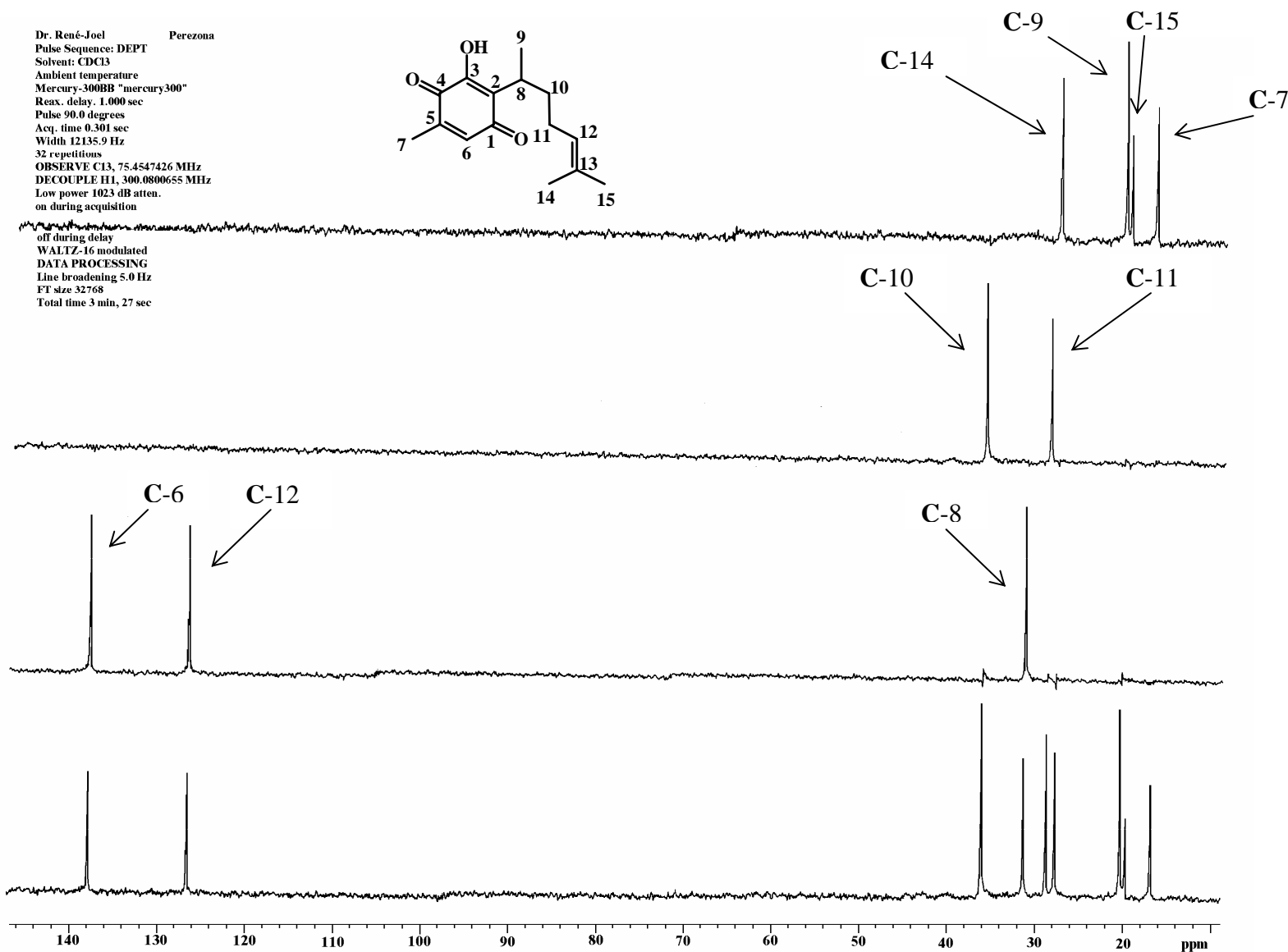
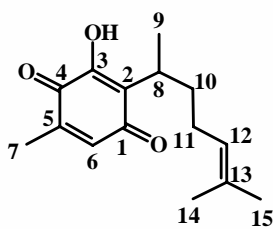
WALTZ-16 modulated

DATA PROCESSING

Line broadening 5.0 Hz

FT size 32768

Total time 3 min, 27 sec



Espectro 3. Experimento RMN ¹³C versión DEPT de 1.

Spectrum Plot

Comment: PM 248

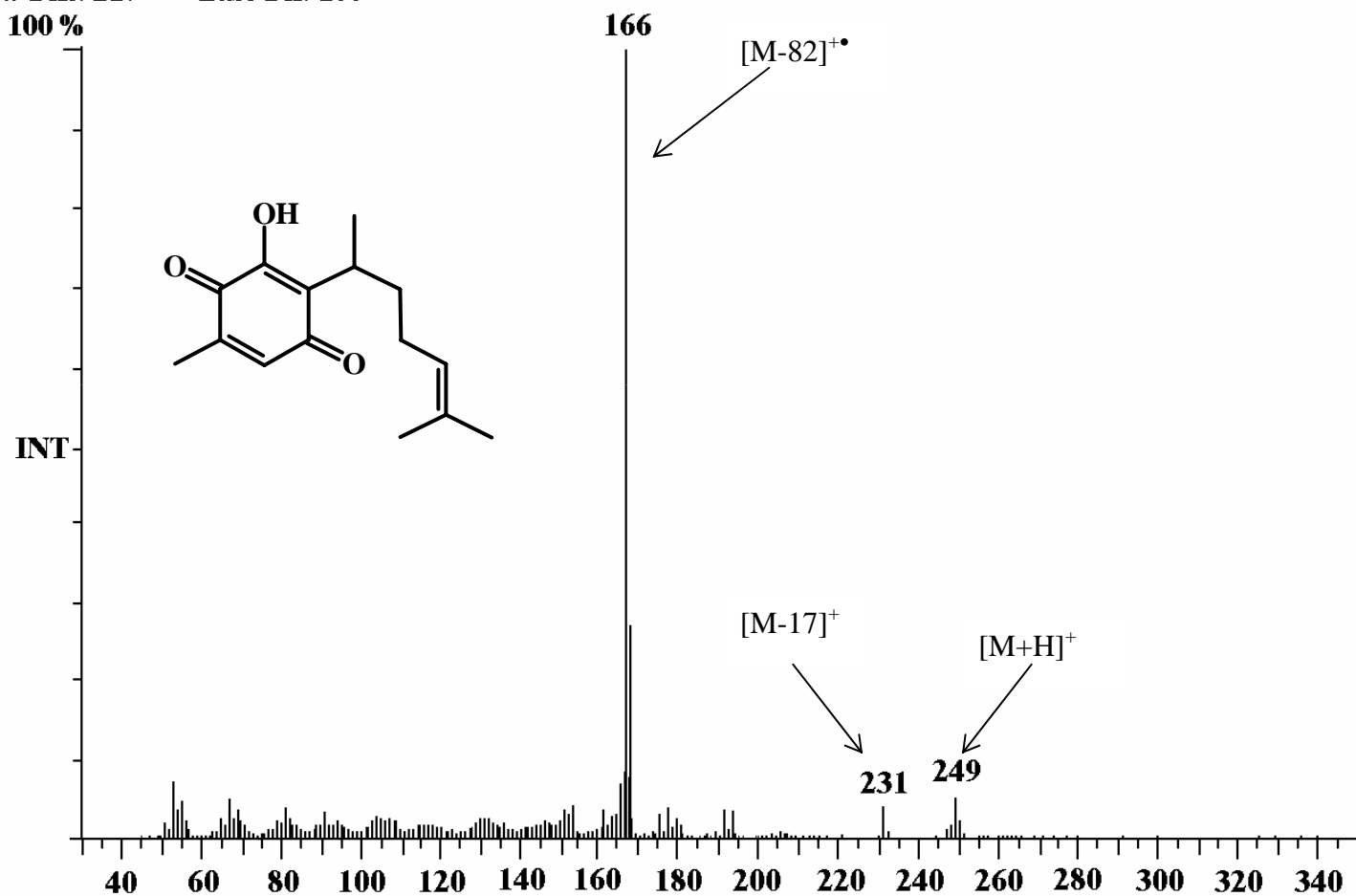
Scan: 551 Seg: 1 Group: 0

Pks: 217 Base Pk: 166

C:\SATURN\DATA\PEREZONA

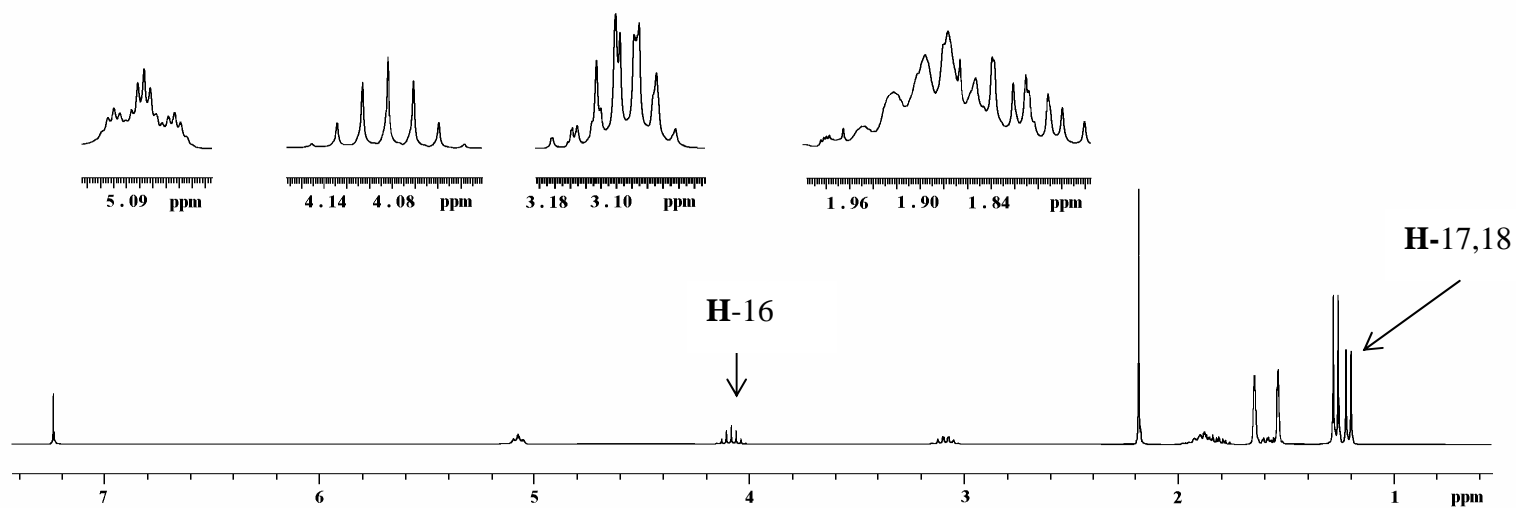
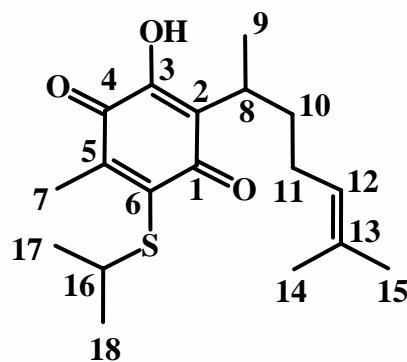
Retention: 9.18 RIC: 7724214 Masses: 44-340

Int: 2155676 100.00% = 2155676



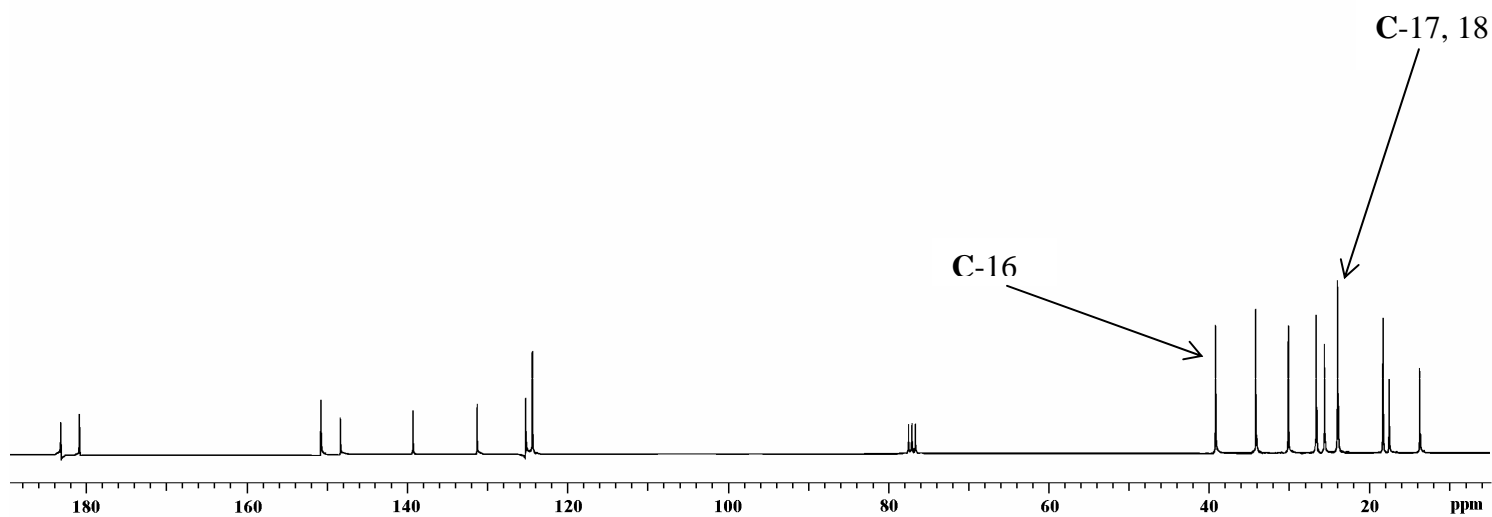
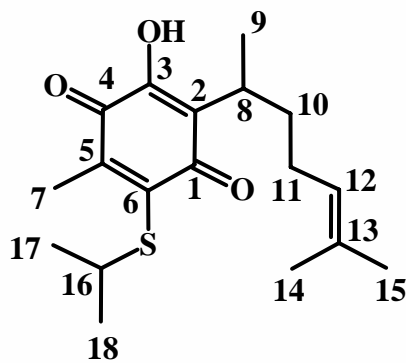
Espectro 4. EMIE de 1, potencial de ionización 70 eV.

Dr. René - Joel
 Esp 25
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay 1.000 sec
 Pulse 60.0 degrees
 Acq. time 3.000 sec
 Width 2406.7 sec
 64 repetitions
 OBSERVE H1, 300.0789369 MHz
 DATA PROCESSING
 FT size 131072
 Total time 4 min, 22 sec



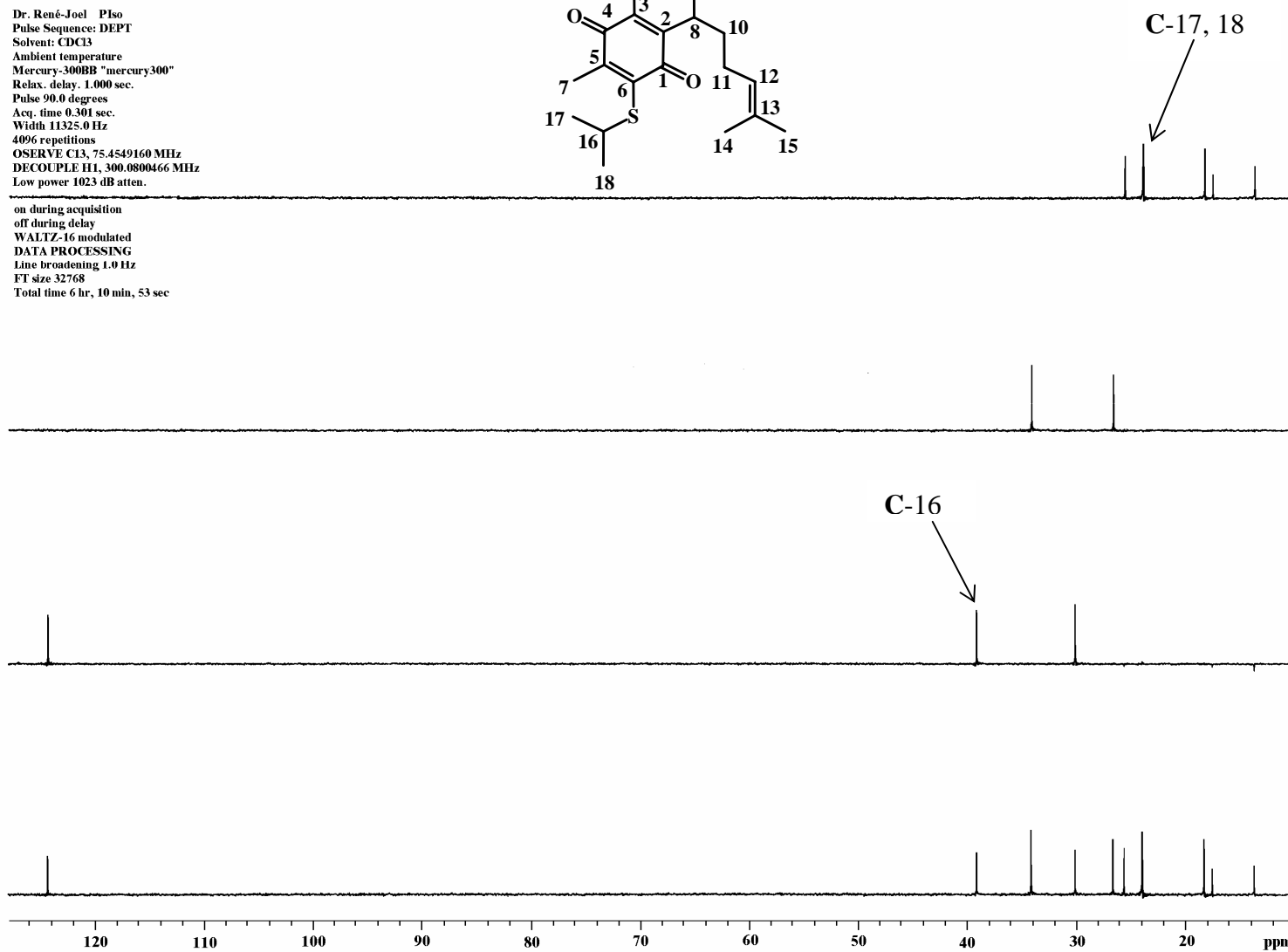
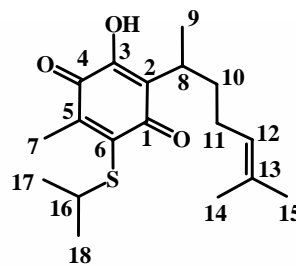
Espectro 5. RMN ¹H (CDCl₃/TMS) del compuesto **11a**, determinado a 300 MHz.

Dr. René - Joel
 Esp 25
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl3
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay 0.800 sec
 Pulse 54.9 degrees
 Acq. time 0.301 sec
 Width 18691.6 Hz
 1664 repetitions
 OBSERVE C13, 75.4549160 MHz
 DECOUPLE H1, 300.0800466 MHz
 Low power 1023 dB atten.
 continuously on
 WALTZ-16 modulated
 DATA PROCESSING
 Line broadening 3.0 Hz
 FT size 32768
 Total time 3 hr, 15 min, 35 sec



Espectro 6. RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS) del compuesto **11a**, determinado a 75 MHz.

Dr. René-Joel Plso
 Pulse Sequence: DEPT
 Solvent: CDCl3
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay. 1.000 sec.
 Pulse 90.0 degrees
 Acq. time 0.301 sec.
 Width 11325.0 Hz
 4096 repetitions
 OSERVE C13, 75.4549160 MHz
 DECOUPLE H1, 300.0800466 MHz
 Low power 1023 dB atten.



Espectro 7. Experimento RMN ¹³C versión DEPT de 11a.

Spectrum Plot

C:\SATURN\DATA\PISO

Comment: PM 322

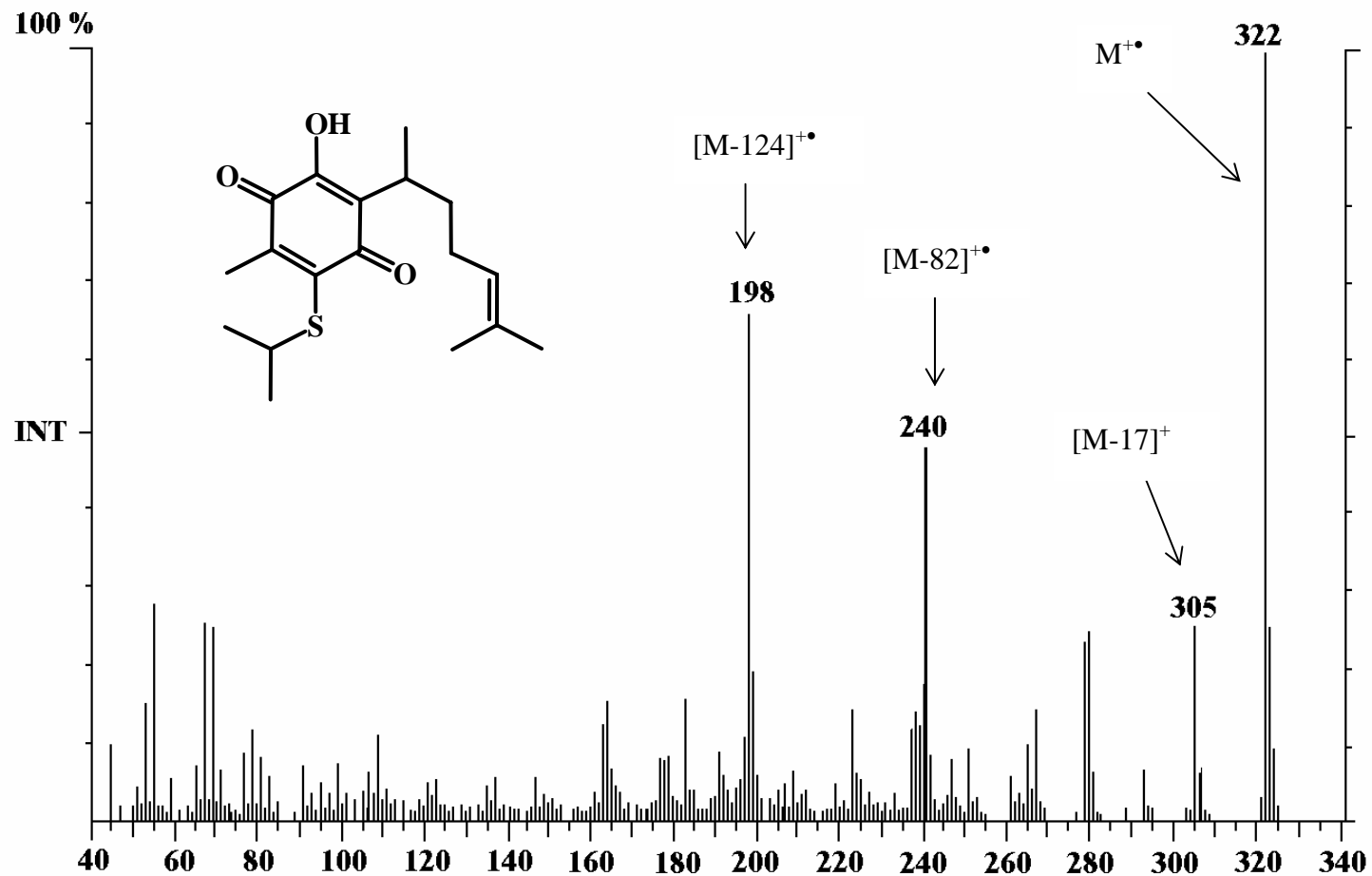
Scan: 1119 Seg: 1 Group: 0

Retention: 18.64 RIC:285716

Masses: 45-325

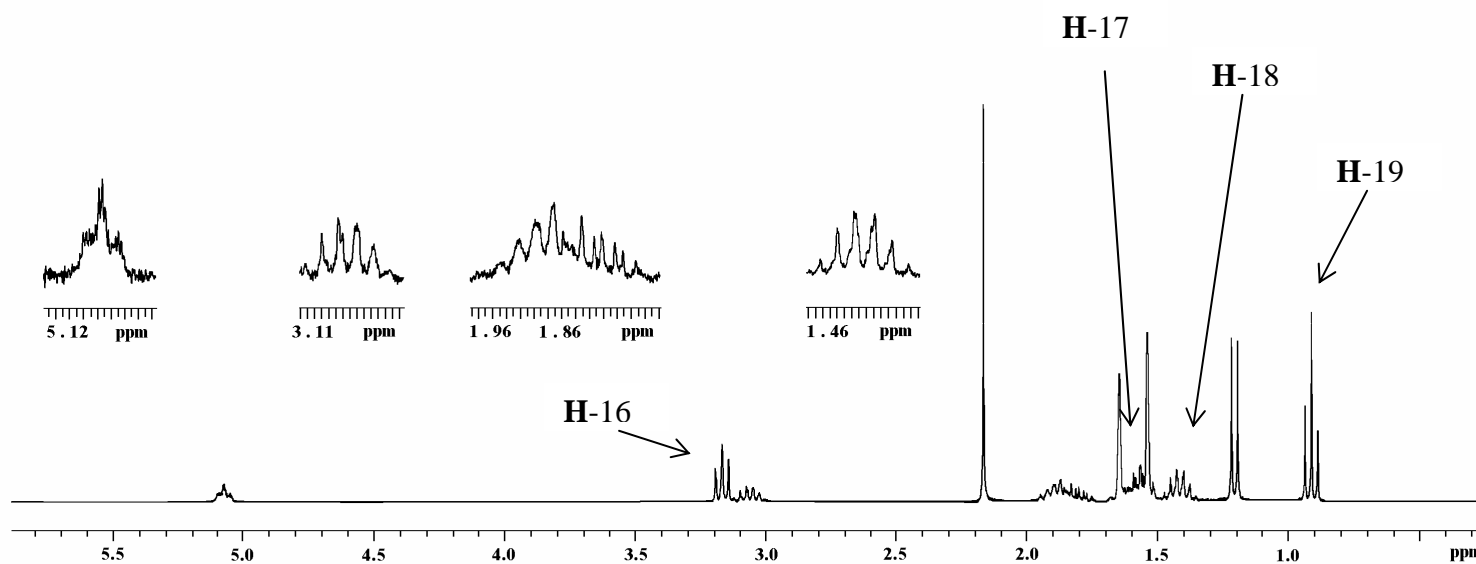
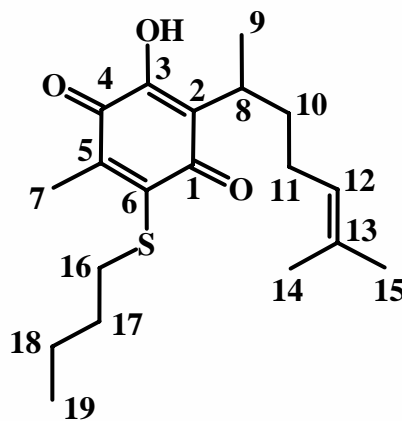
Pks: 220 Base Pk: 322

Int: 24689 100.00% = 24689



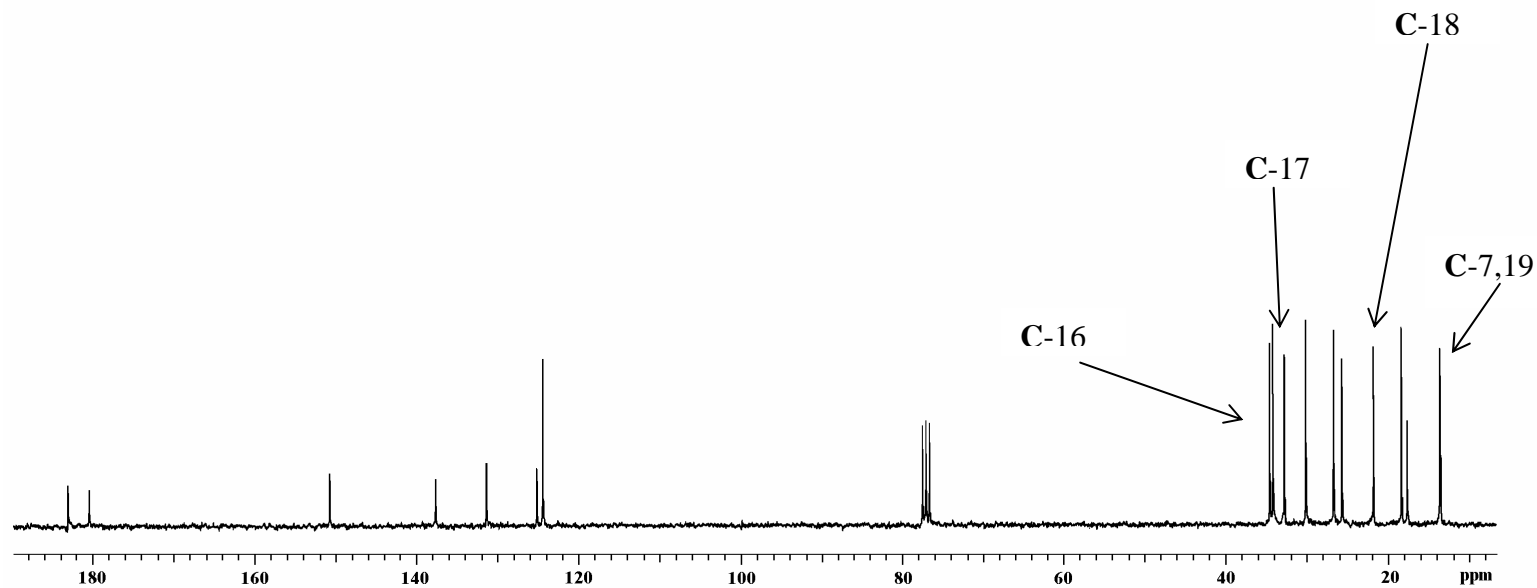
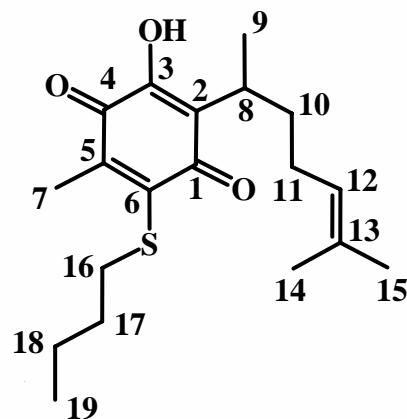
Espectro 8. EMIE de 11a, potencial de ionización 70 eV.

Dr. René - Joel
 Esp 26
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay 1.000 sec
 Pulse 5.0 usec
 Acq. time 1.998 sec
 Width 2513.2 Hz
 128 repetitions
 OBSERVE H1, 300.0789414 MHz
 DATA PROCESSING
 FT size 131072
 Total time 6 min, 54 sec



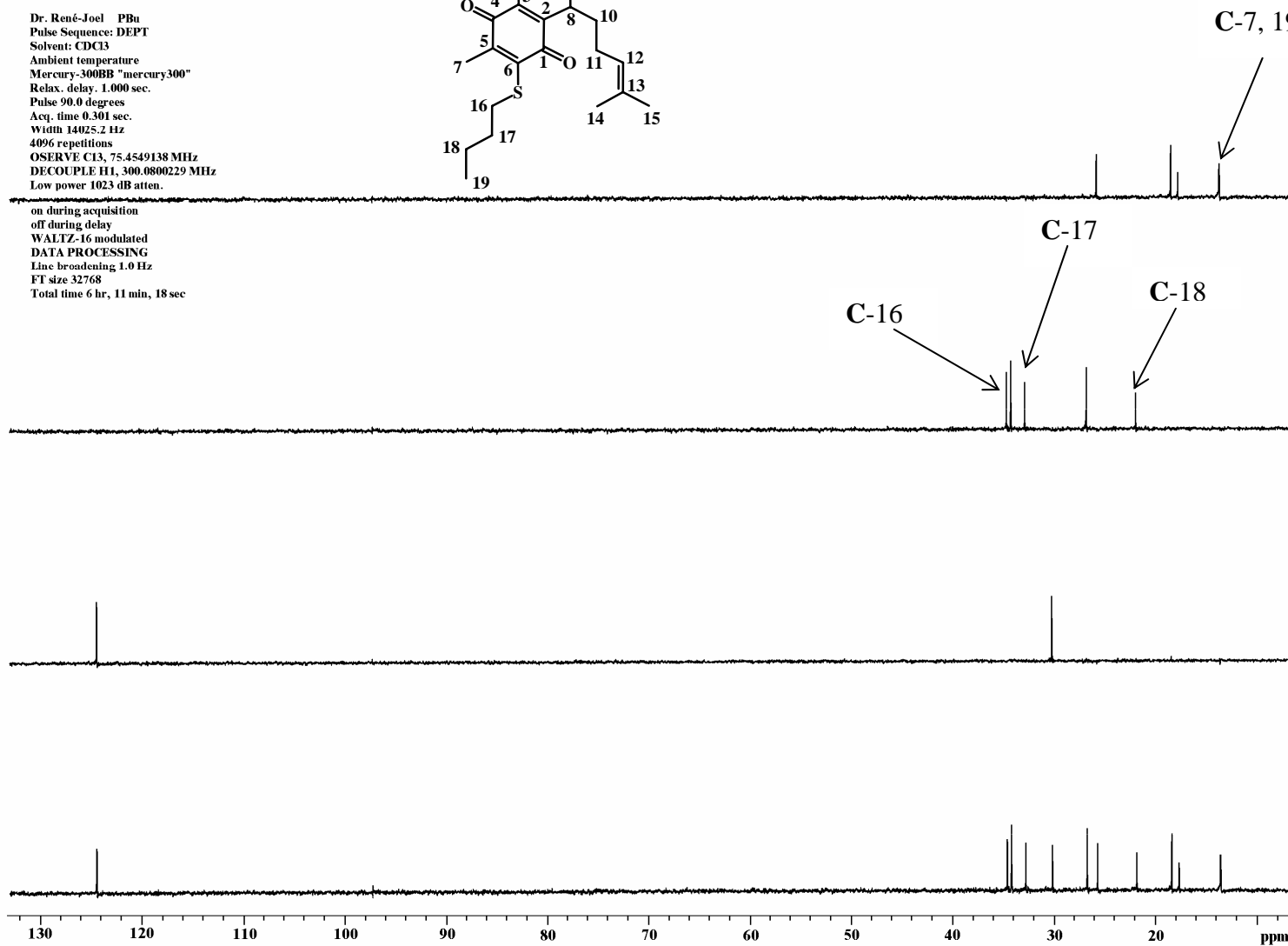
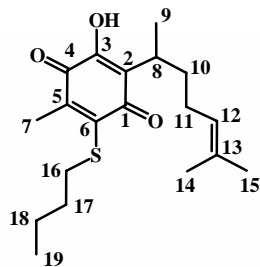
Espectro 9. RMN ¹H (CDCl₃/TMS) del compuesto **11b**, determinado a 300 MHz.

Dr. René - Joel
 Esp 26
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay 0.800 sec
 Pulse 54.9 degrees
 Acq. time 0.301 sec
 Width 18691.6 Hz
 1152 repetitions
 OBSERVE C13, 75.4549138 MHz
 DECOUPLE H1, 300.0800229 MHz
 Low power 1023 dB atten.
 continuously on
 WALTZ-16 modulated
 DATA PROCESSING
 Line broadening 3.0 Hz
 FT size 32768
 Total time 3 hr, 15 min, 35 sec



Espectro 10. RMN ¹³C (CDCl₃/TMS) del compuesto **11b**, determinado a 75 MHz.

Dr. René-Joel PBU
 Pulse Sequence: DEPT
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay. 1.000 sec.
 Pulse 90.0 degrees
 Acq. time 0.301 sec.
 Width 14025.2 Hz
 4096 repetitions
 OSERVE C13, 75.4549138 MHz
 DECOUPLE H1, 300.0800229 MHz
 Low power 1023 dB atten.



Espectro 11. Experimento RMN ¹³C versión DEPT de 11b.

Spectrum Plot

C:\SATURN\DATA\PBu

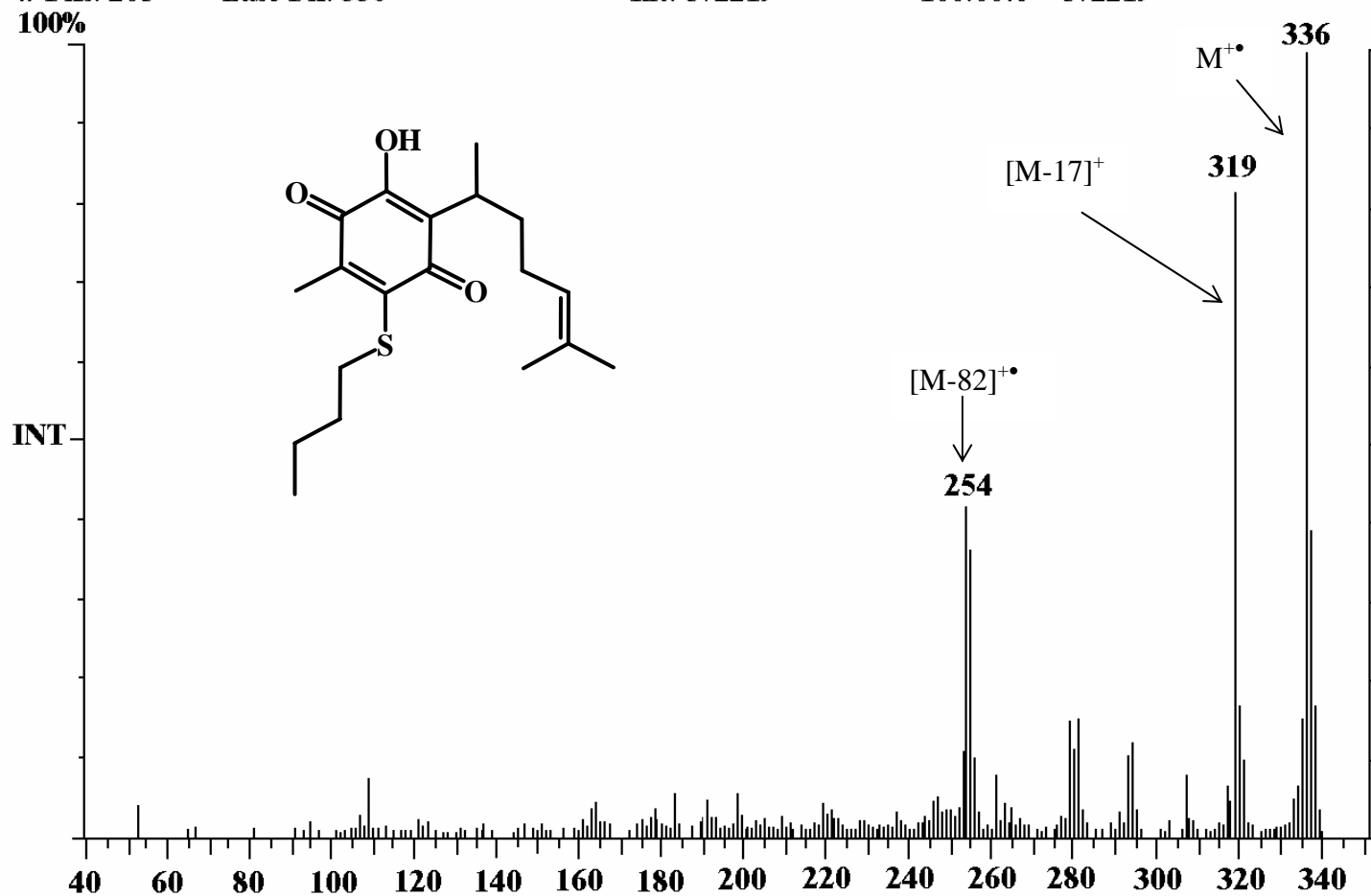
Comment: PM 336

Scan: 1281 Seg: 1 Group: 0 Retention: 21.34 RIC: 4530092 Masses: 53-340

Pks: 205 Base Pk: 336

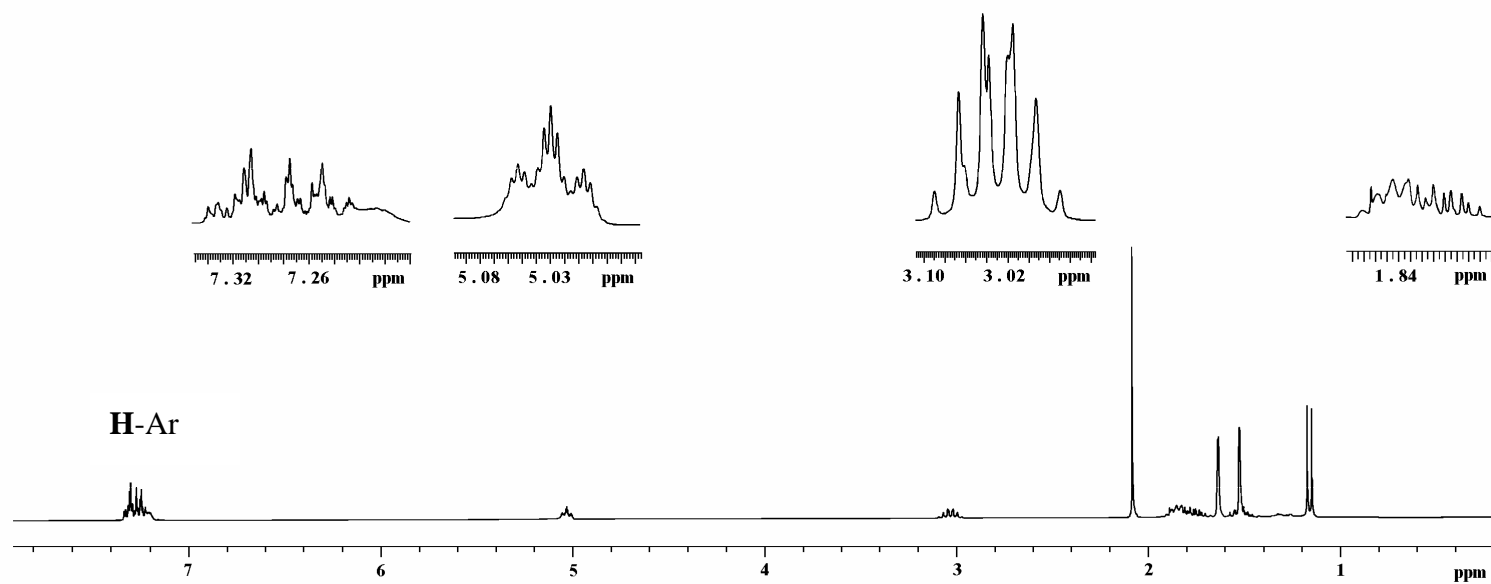
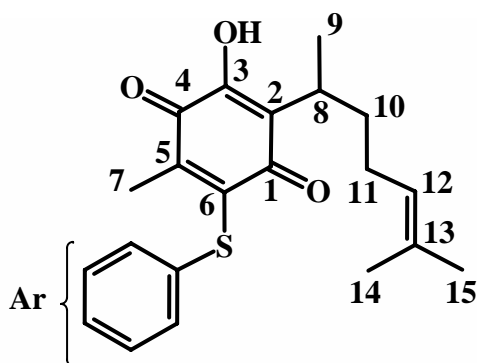
Int: 572219

100.00% = 572219



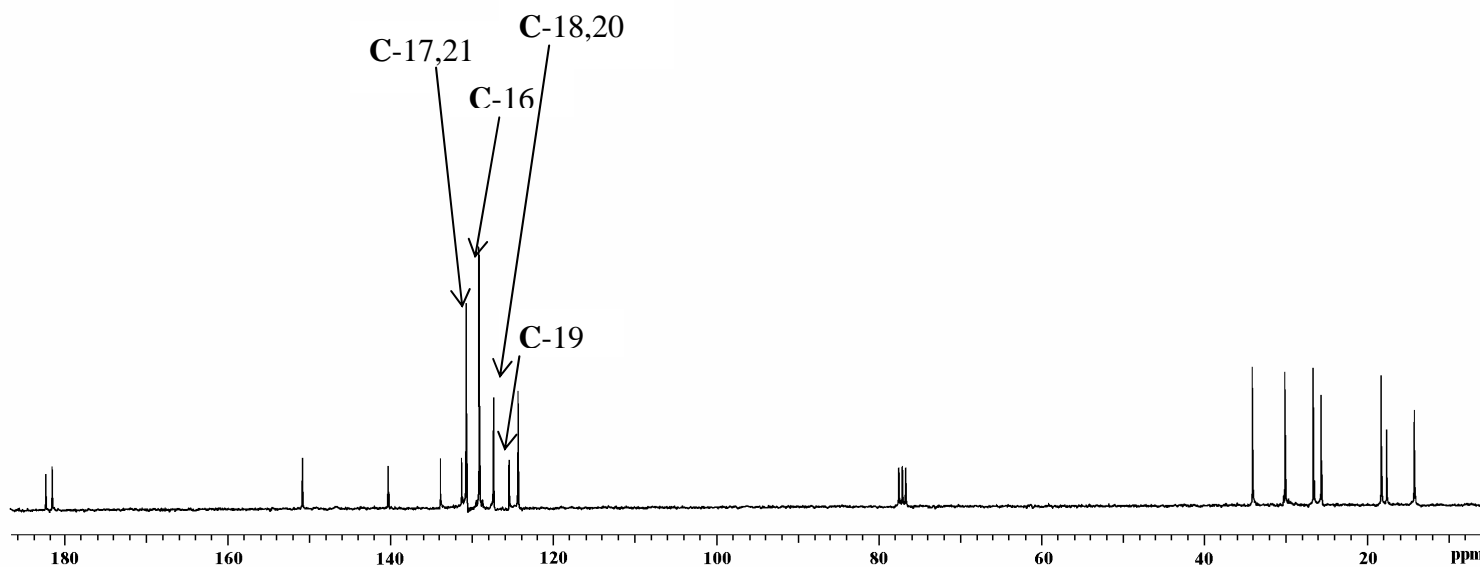
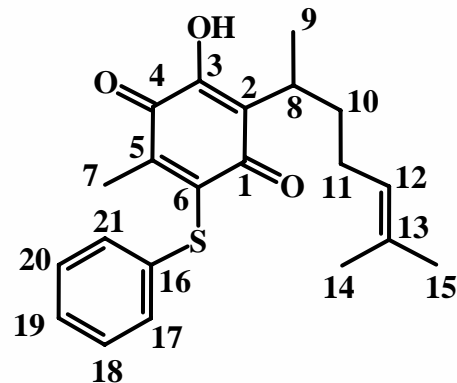
Espectro 12. EMIE de 11b, potencial de ionización 70 eV.

Dr. René - Joel
 Esp 23
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl3
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay 1.000 sec
 Pulse 42.9 degrees
 Acq. time 1.998 sec
 Width 2542.6 Hz
 32 repetitions
 OBSERVE H1, 300.0789453 MHz
 DATA PROCESSING
 FT size 131072
 Total time 1 min, 43 sec



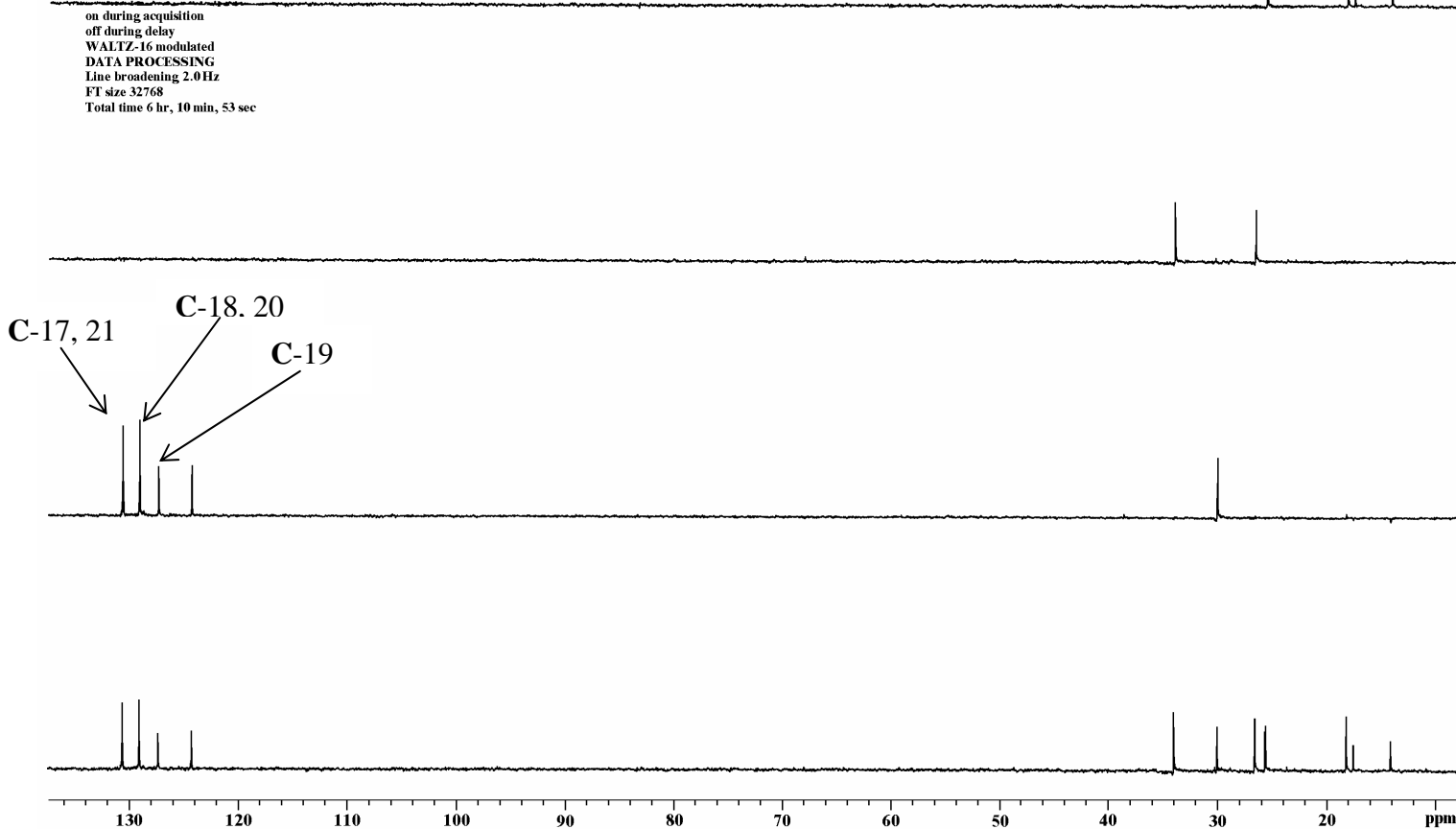
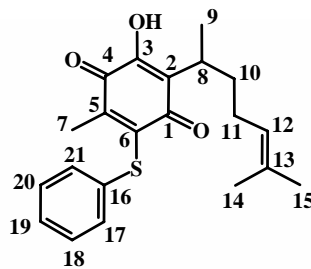
Espectro 13. RMN ^1H (CDCl_3/TMS) del compuesto **11c**, determinado a 300 MHz.

Dr. René - Joel
 Esp 23
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay 0.800 sec
 Pulse 54.9 degrees
 Acq. time 0.301 sec
 Width 18691.6 Hz
 832 repetitions
 OBSERVE C13, 75.4549195 MHz
 DECOUPLE H1, 300.0800910 MHz
 Low power 1023 dB atten.
 continuously on
 WALTZ-16 modulated
 DATA PROCESSING
 Line broadening 3.0 Hz
 FT size 32768
 Total time 3 hr, 15 min, 35 sec



Espectro 14. RMN ¹³C (CDCl₃/TMS) del compuesto **11c**, determinado a 75 MHz.

Dr. René-Joel PTio
 Pulse Sequence: DEPT
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay. 1.000 sec.
 Pulse 90.0 degrees
 Acq. time 0.304 sec.
 Width 11547.3 Hz
 4096 repetitions
 OSERVE C13, 75.4549195 MHz
 DECOUPLE H1, 300.0800910 MHz
 Low power 1023 dB atten.



Espectro 15. Experimento RMN ¹³C versión DEPT de 11c.

Spectrum Plot

C:\SATURN\DATA\PTio

Comment: PM 356

Scan: 1485

Seg: 1

Group: 0

Retention: 24.74

RIC: 21079

Masses: 45-360

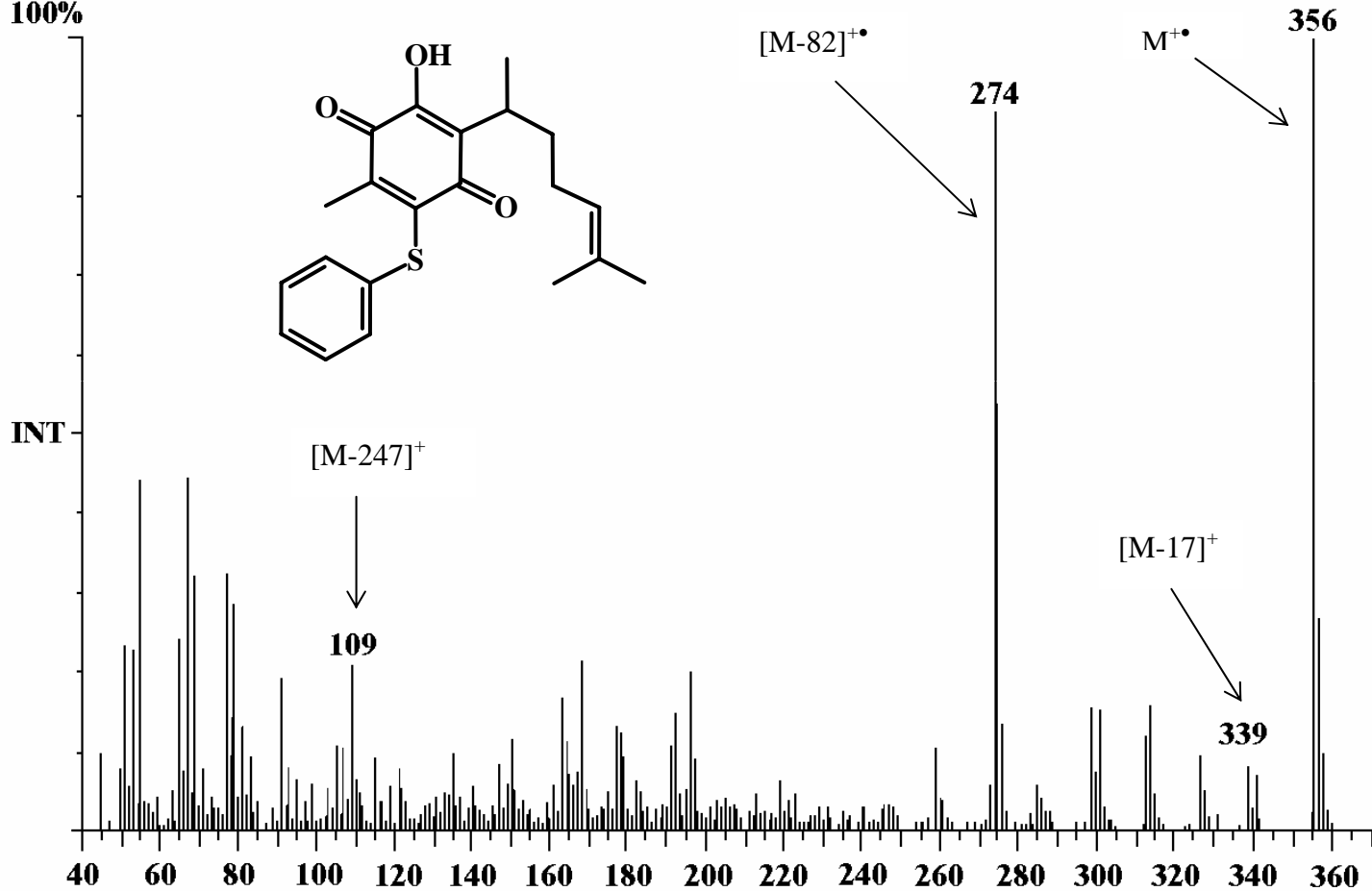
#Pk: 257

Base Pk: 356

Int: 1395

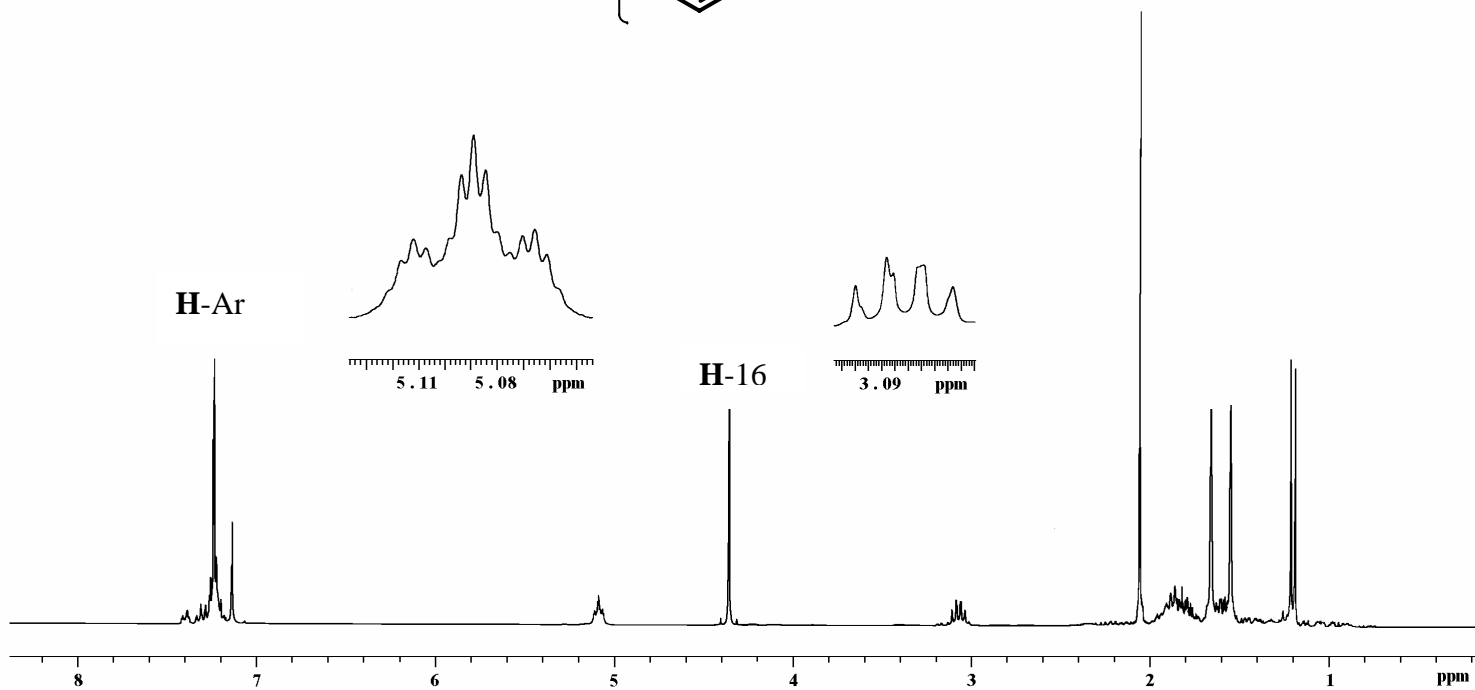
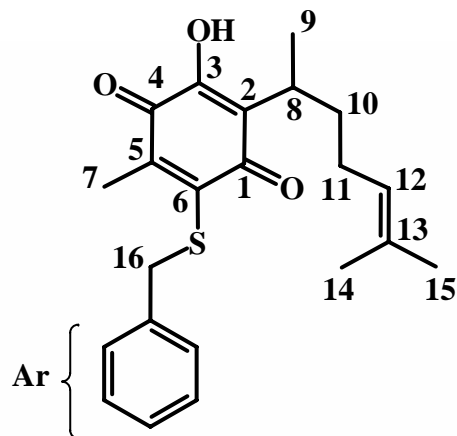
100.00% = 1395

100%



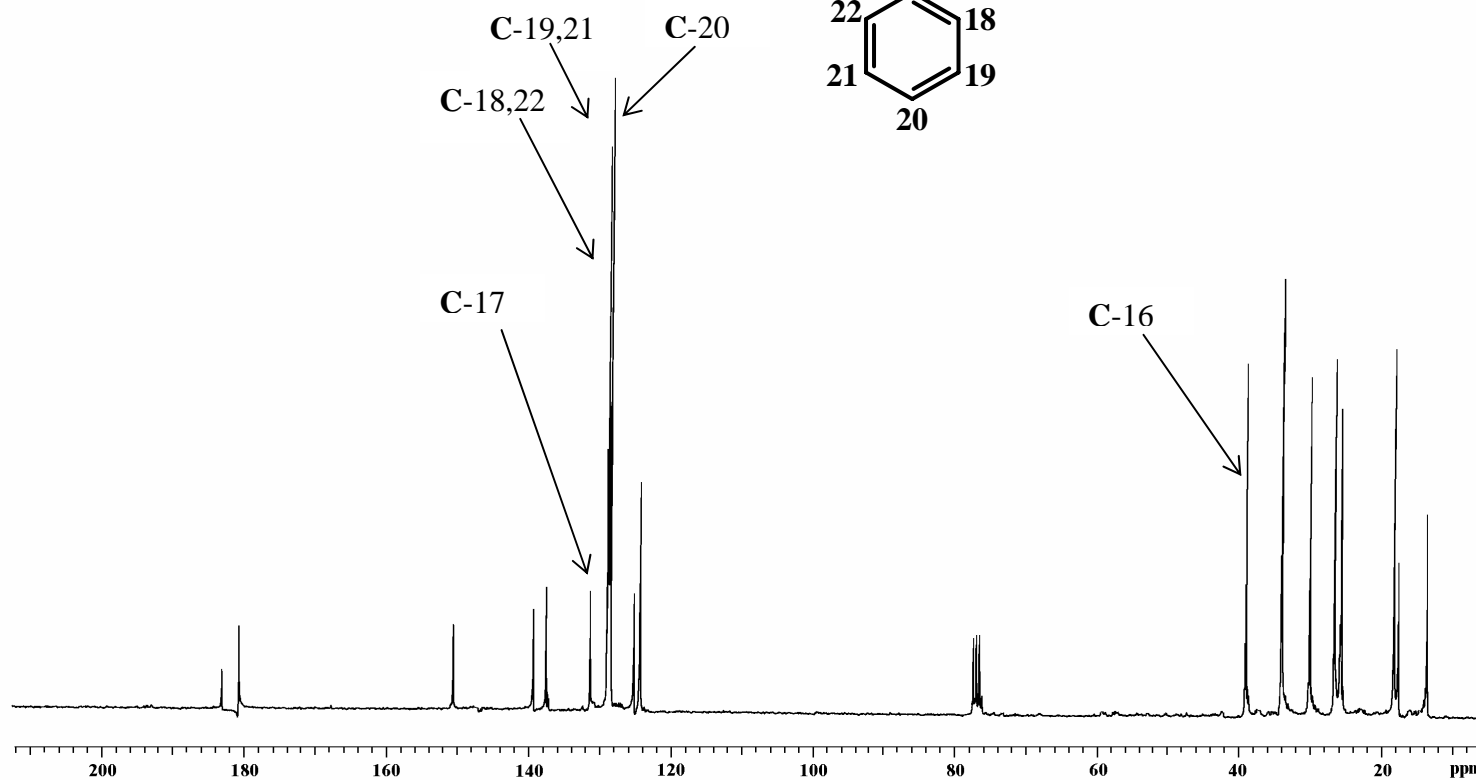
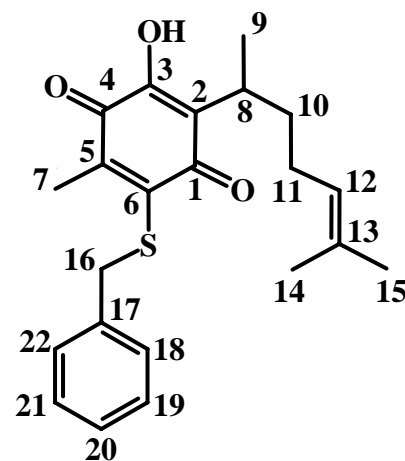
Espectro 16. EMIE de 11c, potencial de ionización 70 eV.

Dr. René - Joel
 Esp. 27
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay: 1.000 sec
 Pulse 60.0 degrees
 Acq. time 1.998 sec
 Width 3046.0 Hz
 64 repetitions
 OBSERVE H1, 300.0789490 MHz
 DATA PROCESSING
 FI size 131072
 Total time 3 min, 29 sec



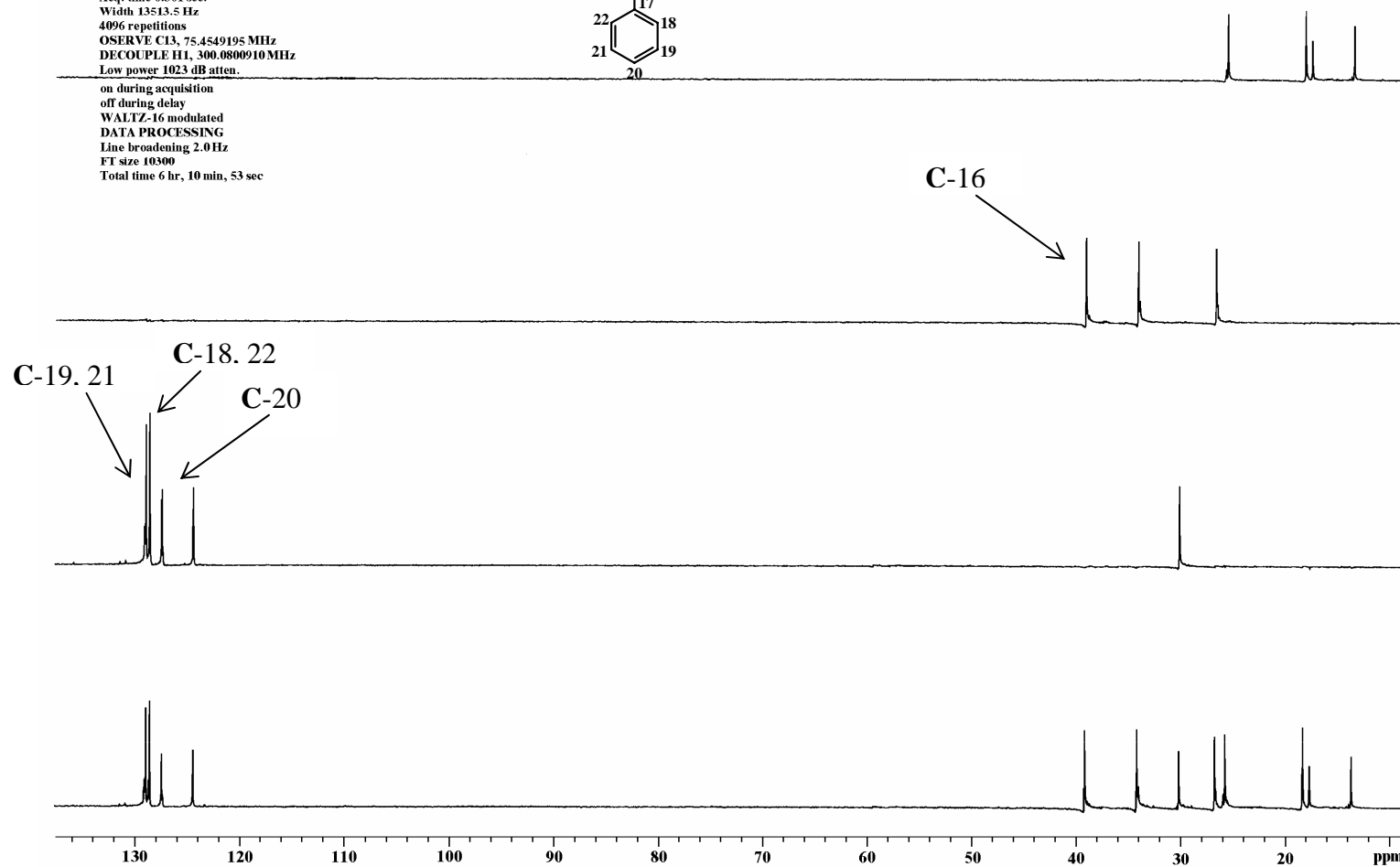
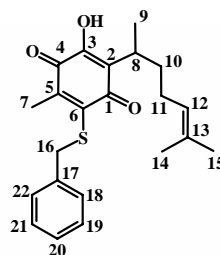
Espectro 17. RMN ¹H (CDCl₃/TMS) del compuesto **11d**, determinado a 300 MHz.

Dr. René - Joel
 Esp 27
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay. 0.800 sec
 Pulse 54.9 degrees
 Acq. time 0.301 sec
 Width 18691.6 Hz
 8896 repetitions
 OBSERVE C13, 75.4549123 MHz
 DECOUPLE H1, 300.0804132 MHz
 Low power 1023 dB atten.
 continuously on
 WALTZ-16 modulated
 DATA PROCESSING
 Line broadening 5.0 Hz
 FT size 32768
 Total time 3 hr., 15 min., 35 sec



Espectro 18. RMN ¹³C (CDCl₃/TMS) del compuesto **11d**, determinado a 75 MHz.

Dr. René-Joel PBen
 Pulse Sequence: DEPT
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay. 1.000 sec.
 Pulse 90.0 degrees
 Acq. time 0.301 sec.
 Width 13513.5 Hz
 4096 repetitions
 OBSERVE C13, 75.4549195 MHz
 DECOUPLE H1, 300.0800910 MHz
 Low power 1023 dB atten.
 on during acquisition
 off during delay
 WALTZ-16 modulated
 DATA PROCESSING
 Line broadening 2.0 Hz
 FT size 10300
 Total time 6 hr, 10 min, 53 sec



Espectro 19. Experimento RMN ¹³C versión DEPT de 11d.

Spectrum Plot

C:\SATURN\DATA\PBen

Comment: PM 370

Scan: 1093

Seg: 1 Group: 0

Retention: 18.21

RIC: 4575384

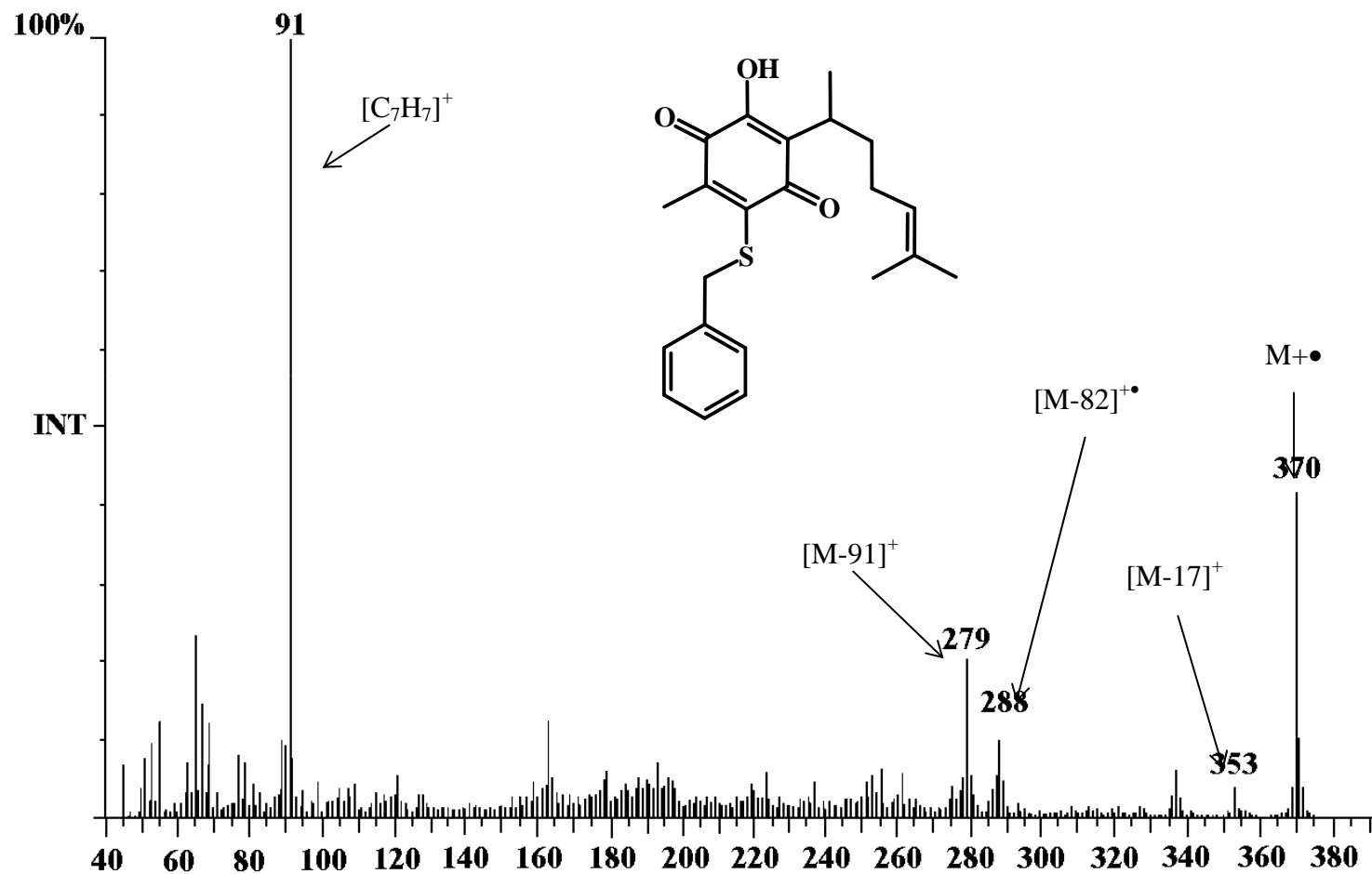
Masses: 45-375

Pks: 327

Base Pk: 91

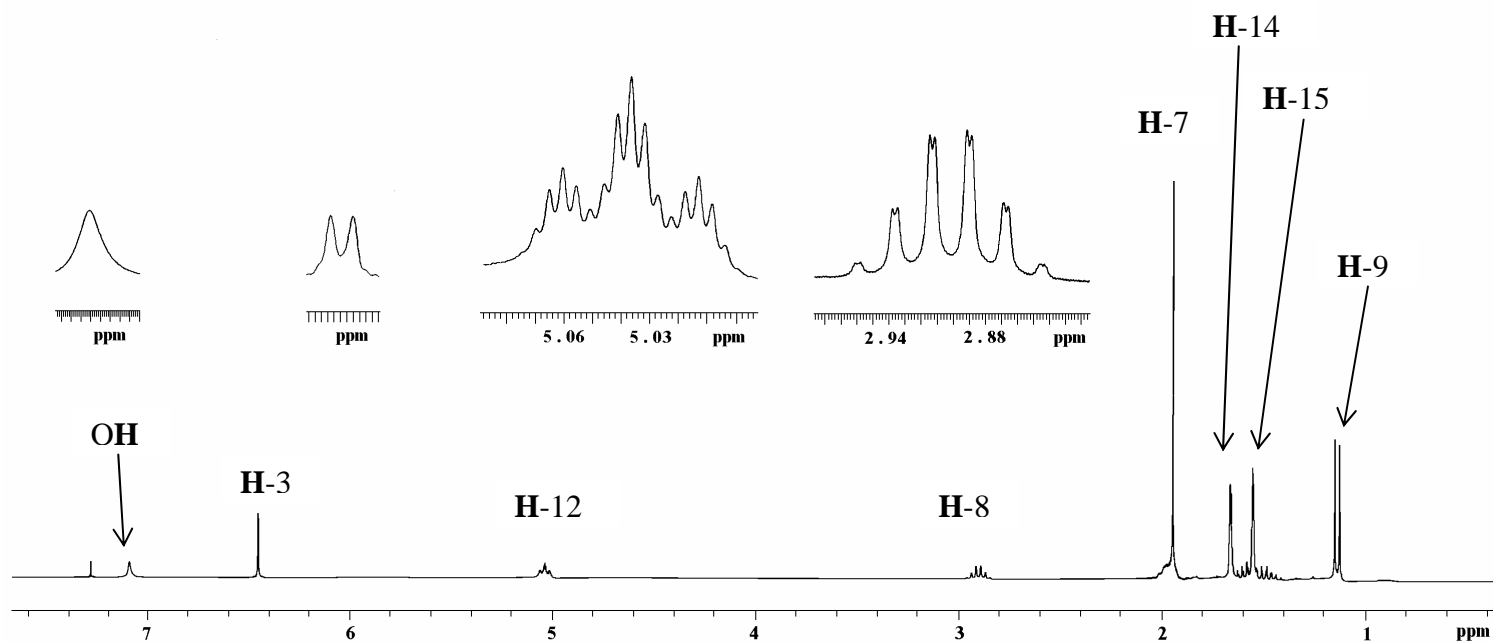
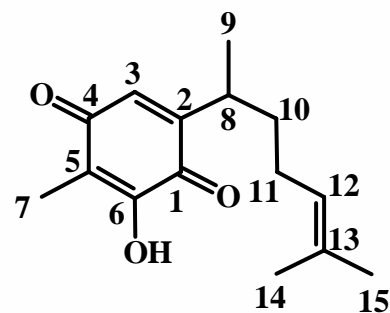
Int: 498536

100.00% = 498536



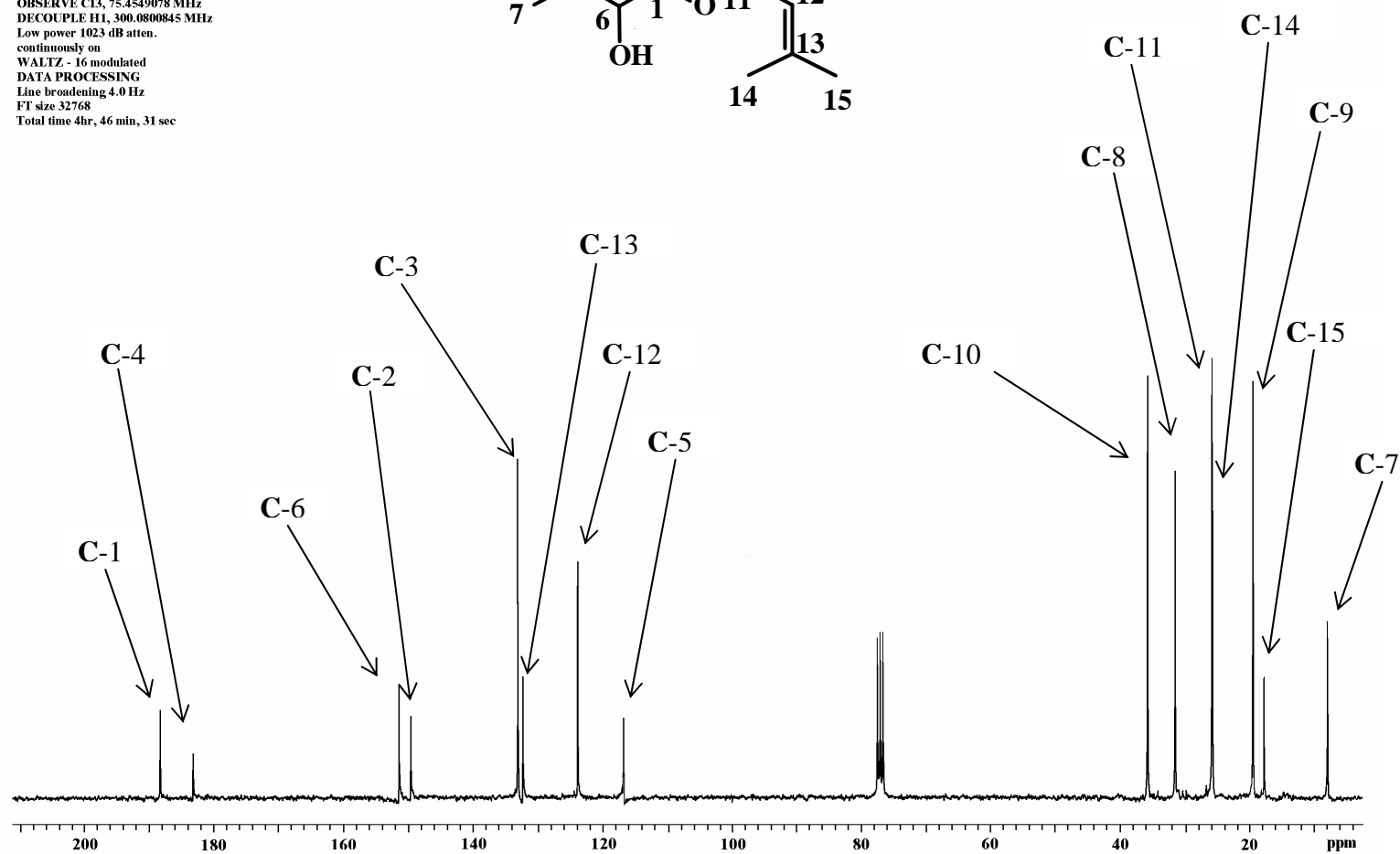
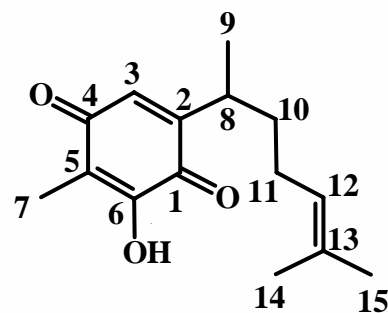
Espectro 20. EMIE de 11d, potencial de ionización 70 eV.

Dr. René - Joel
 Esp 31
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay 1.000 sec
 pulse 34.3 degrees
 Acq. time 1.988 sec
 Width 2515.1 Hz
 64 repetitions
 OBSERVE H1, 300.0789380 MHz
 DATA PROCESSING
 FT size 131072
 Total time 3 min, 17 sec

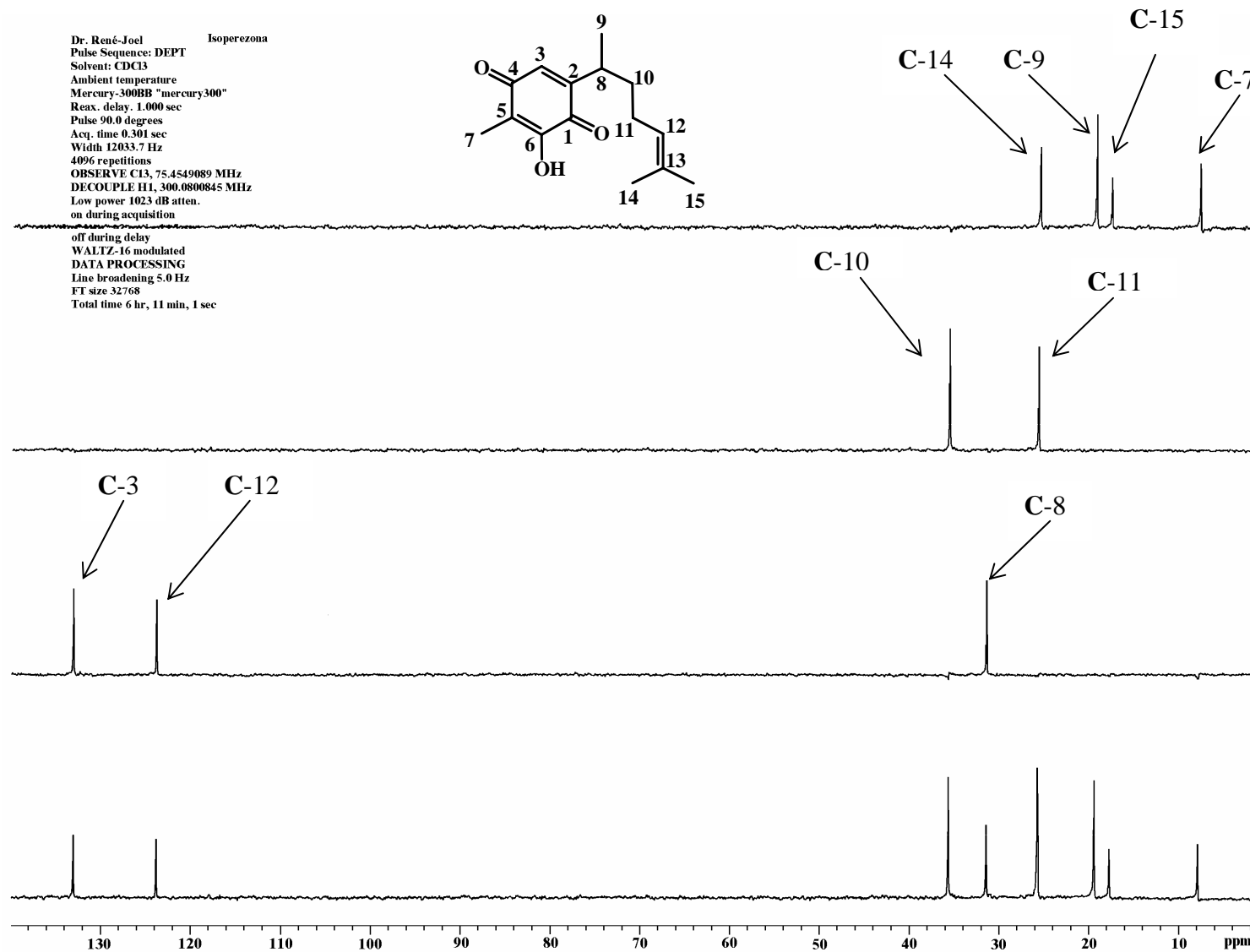


Espectro 21. RMN ¹H (CDCl₃/TMS) de 7, determinado a 300 MHz.

Dr. René - Joel
 Esp 31
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl3
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay 0.800 sec
 Pulse 54.9 degrees
 Acq. time 0.301 sec
 Width 18691.6 Hz
 5760 repetitions
 OBSERVE C13, 75.4549078 MHz
 DECOUPLE H1, 300.0800845 MHz
 Low power 1023 dB atten.
 continuously on
 WALTZ - 16 modulated
 DATA PROCESSING
 Line broadening 4.0 Hz
 FT size 32768
 Total time 4hr, 46 min, 31 sec



Espectro 22. RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS) de 7, determinado a 75 MHz.



Espectro 23. Experimento RMN ¹³C versión DEPT de 7.

Spectrum Plot

C:\SATURN\DATA\ISOPEREZONA

Comment: PM 248

Scan: 909 Seg: 1 Group: 0

Retention: 15.15

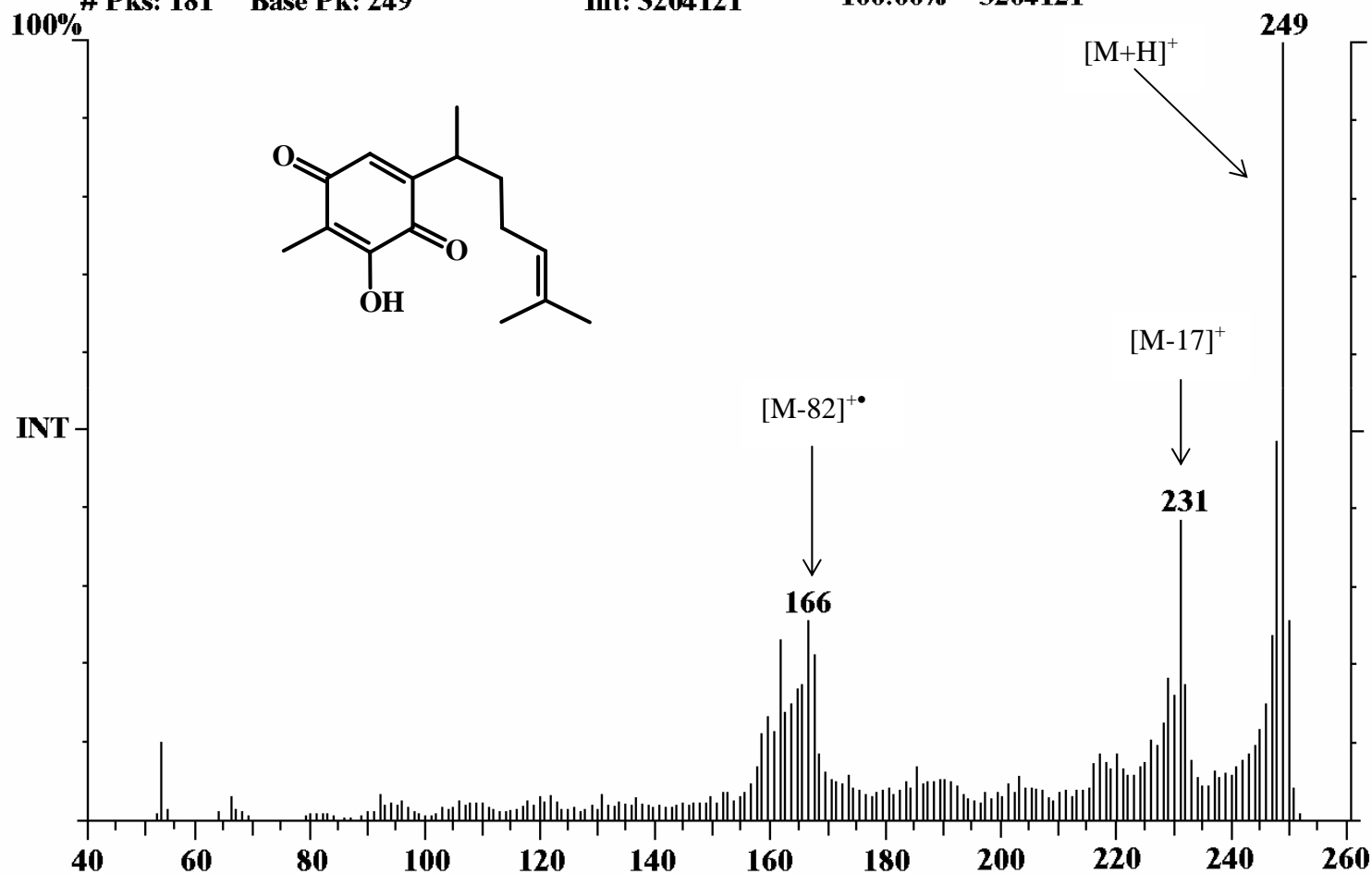
RIC: 32411374

Masses: 52-252

Pks: 181 Base Pk: 249

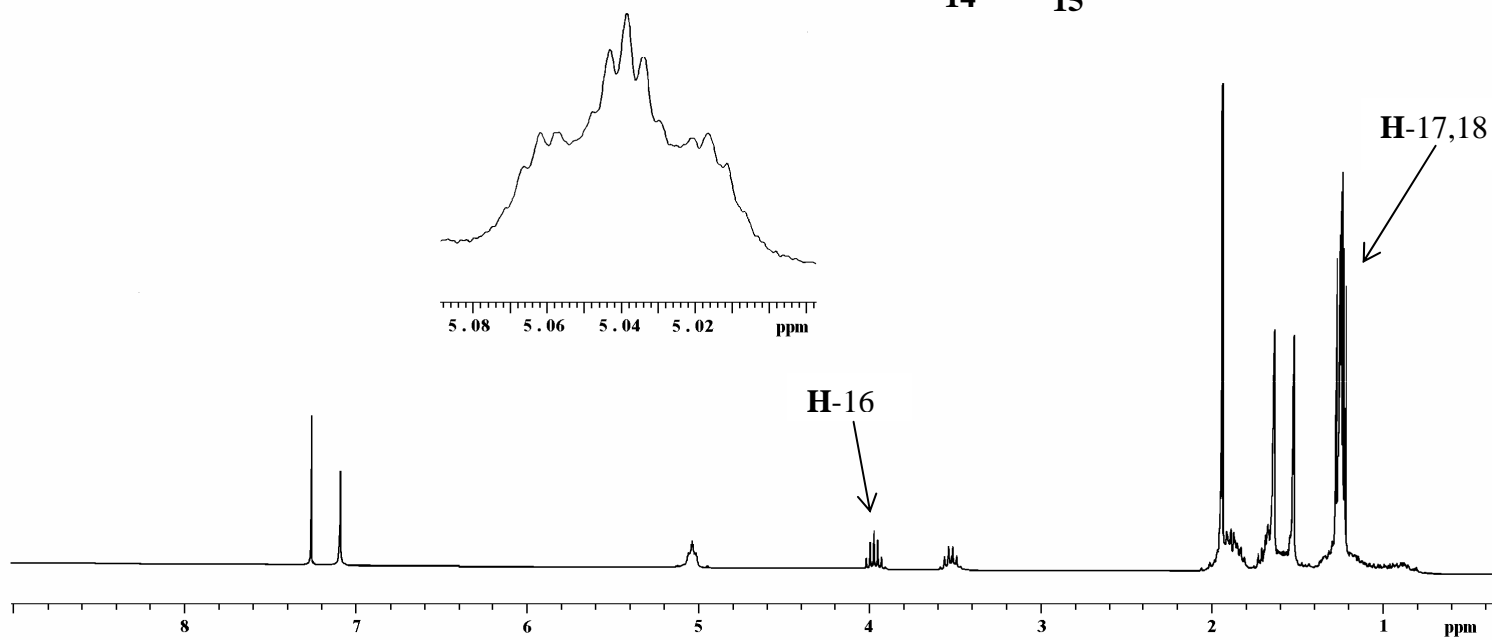
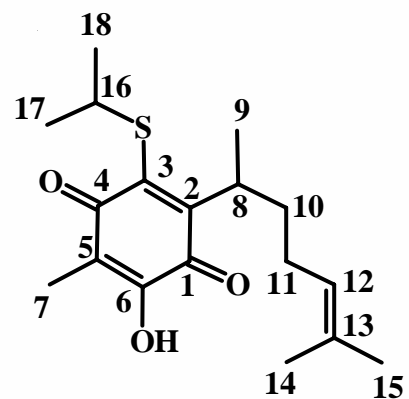
Int: 3204121

100.00% = 3204121



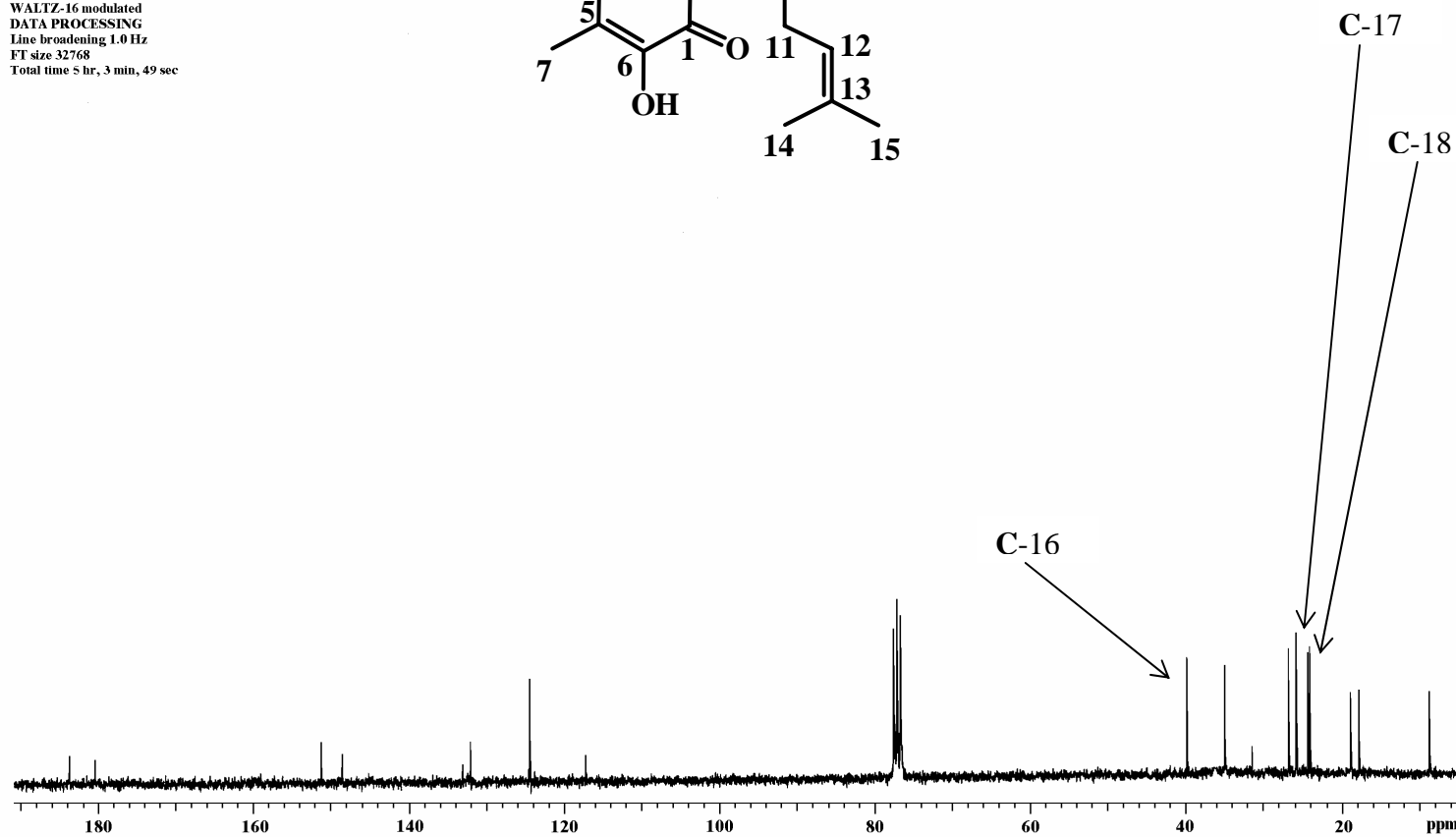
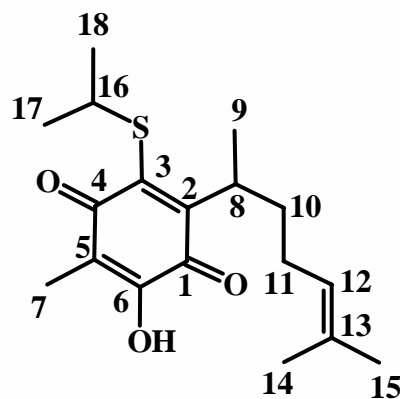
Espectro 24. EMIE de 7, potencial de ionización 70 eV.

Dr. René - Joel
 Esp 39
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay 1.000 sec
 Pulse 60.0 degrees
 Acq. time 1.998 sec
 Width 4500.5 Hz
 64 repetitions
 OBSERVE H1, 300.0789471 MHz
 DATA PROCESSING
 FT size 131072
 Total time 3 min., 19 sec



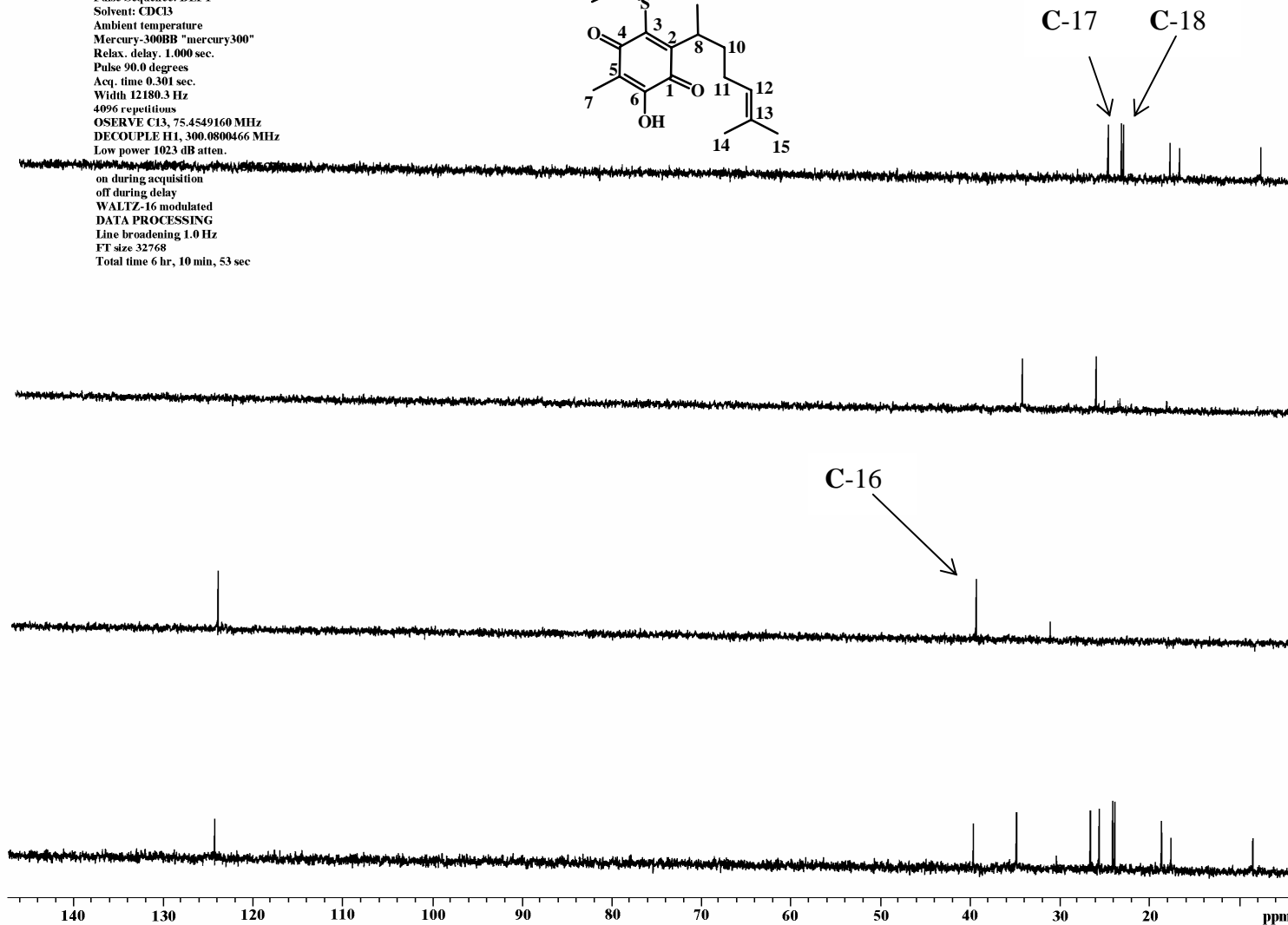
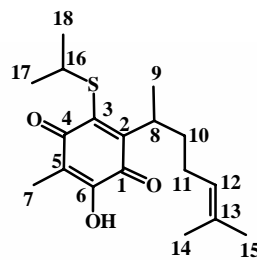
Espectro 25. RMN ¹H (CDCl₃/TMS) del compuesto **12a**, determinado a 300 MHz.

Dr. René - Joel
 Esp 39
 Pulse sequence: s2pul
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax delay: 0.800 sec
 Pulse: 54.9 degrees
 Acq. time: 0.301 sec
 Width: 18691.6 Hz
 11532 repetitions
 OBSERVE C13, 75.4549123 MHz
 DECOUPLE H1, 300.0804132 MHz
 Low power 1023 dB atten.
 continuously on
 WALTZ-16 modulated
 DATA PROCESSING
 Line broadening 1.0 Hz
 FT size 32768
 Total time 5 hr, 3 min, 49 sec



Espectro 26. RMN ¹³C (CDCl₃/TMS) del compuesto 12a, determinado a 75 MHz.

Dr. René-Joel Iiso
 Pulse Sequence: DEPT
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay. 1.000 sec.
 Pulse 90.0 degrees
 Acq. time 0.301 sec.
 Width 12180.3 Hz
 4096 repetitions
 OSERVE C13, 75.4549160 MHz
 DECOUPLE H1, 300.0800466 MHz
 Low power 1023 dB atten.
 on during acquisition
 off during delay
 WALTZ-16 modulated
 DATA PROCESSING
 Line broadening 1.0 Hz
 FT size 32768
 Total time 6 hr, 10 min, 53 sec



Espectro 27. Experimento RMN ¹³C versión DEPT de 12a.

Spectrum Plot

C:\SATURN\DATA\Iso

Comment: PM 322

Scan: 1422

Seg: 1

Group: 0

Retention: 23.69

RIC: 226523

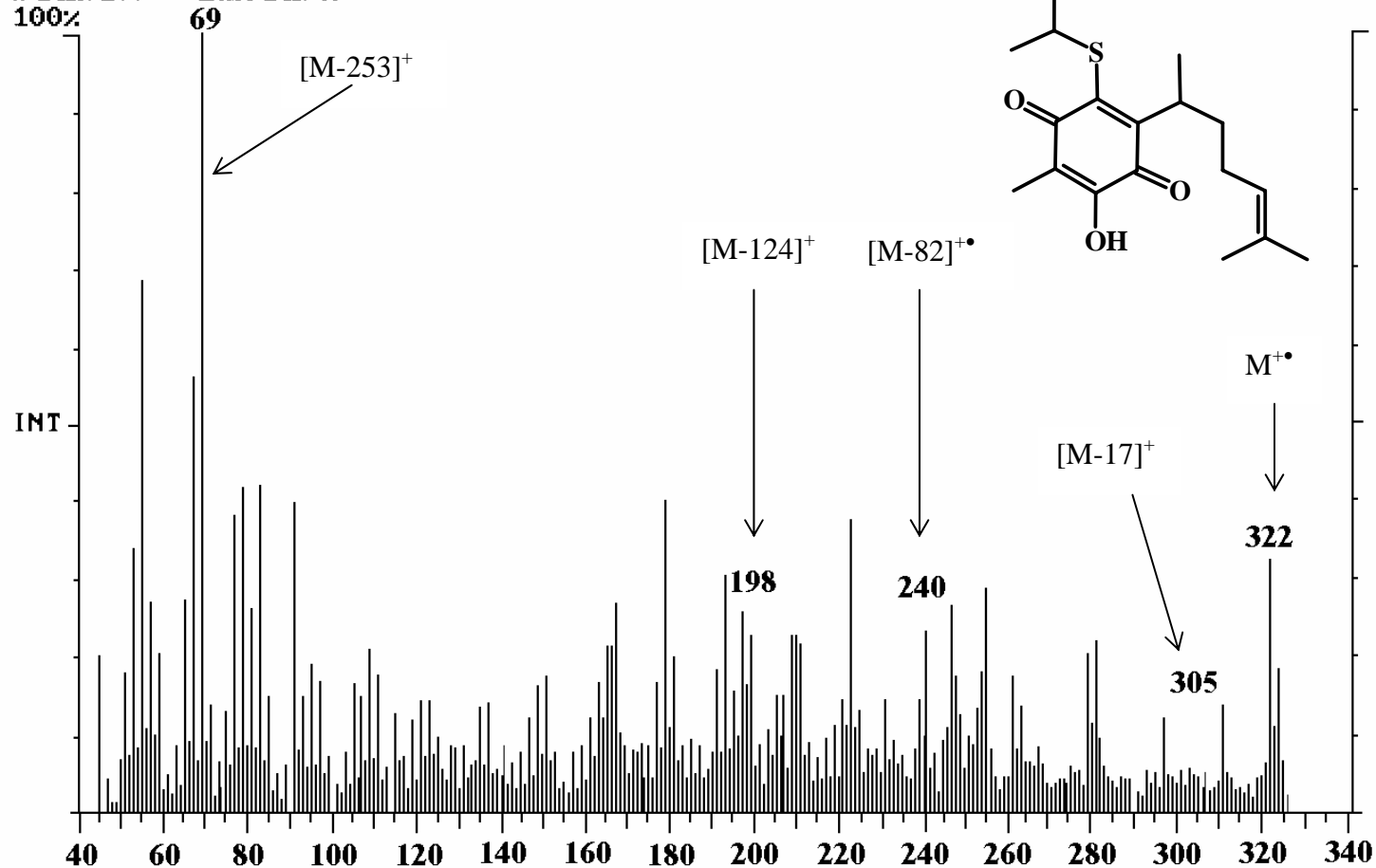
Masses: 45-326

Pks: 277

Base Pk: 69

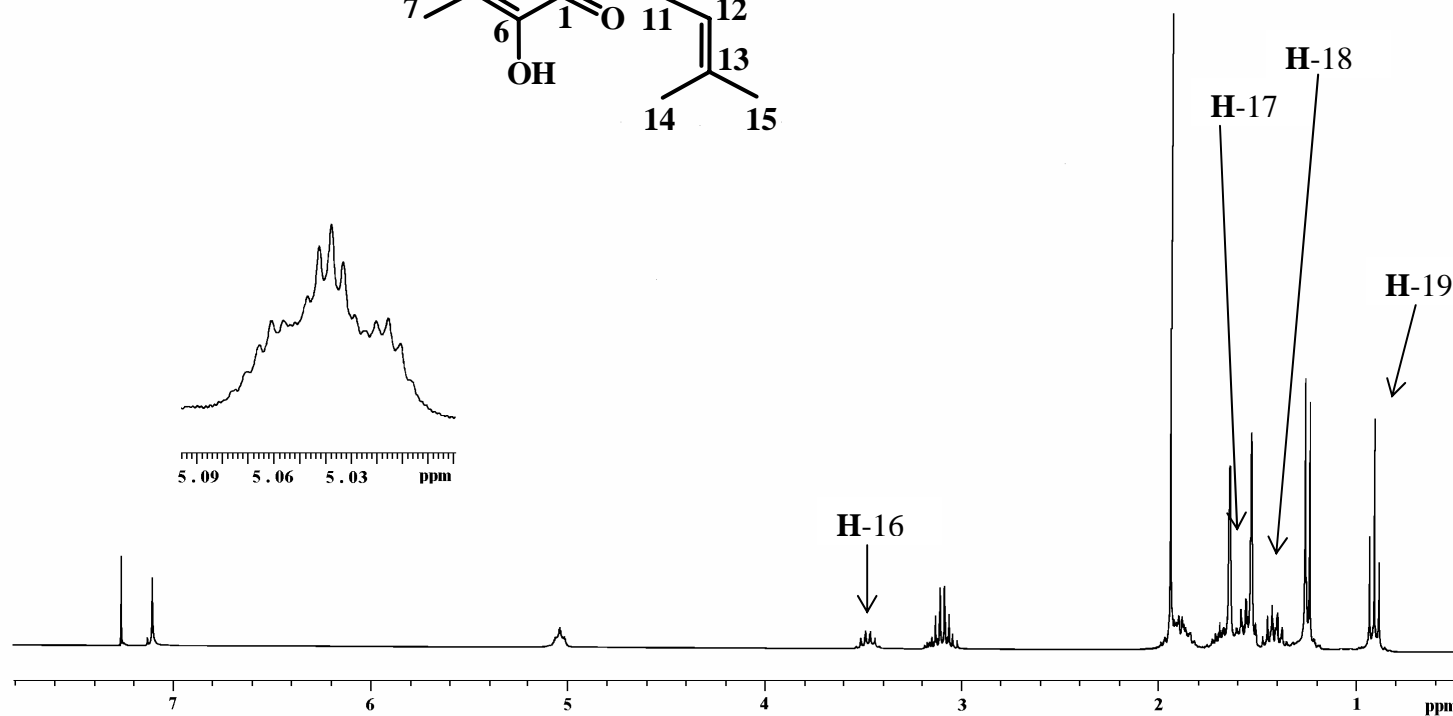
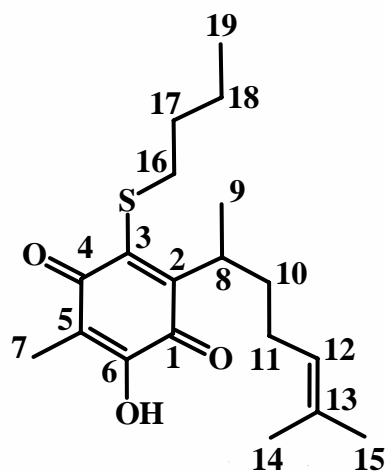
Int: 7883

100.00 = 7883



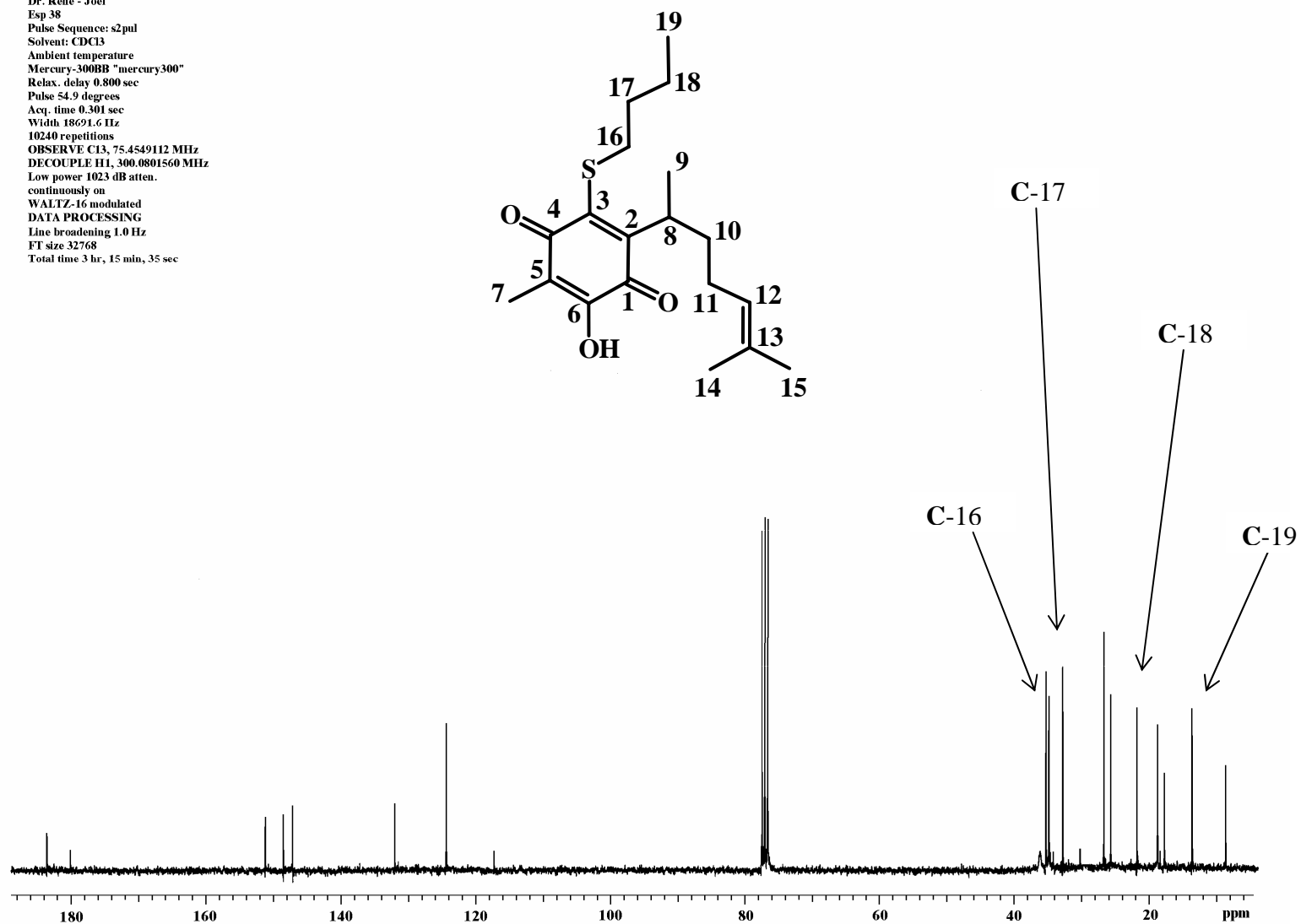
Espectro 28. EMIE de 12a, potencial de ionización 70 eV.

Dr. René - Joel
 Esp 38
 Pulse Sequence: 2spul
 Solvent: CDCl3
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay: 1.000 sec
 Pulse 60.0 degrees
 Acq. time 1.998 sec
 Width 3098.9 Hz
 64 repetitions
 OBSERVE H1, 300.0789437 MHz
 DATA PROCESSING
 FT size 131072
 Total time 3 min, 29 sec

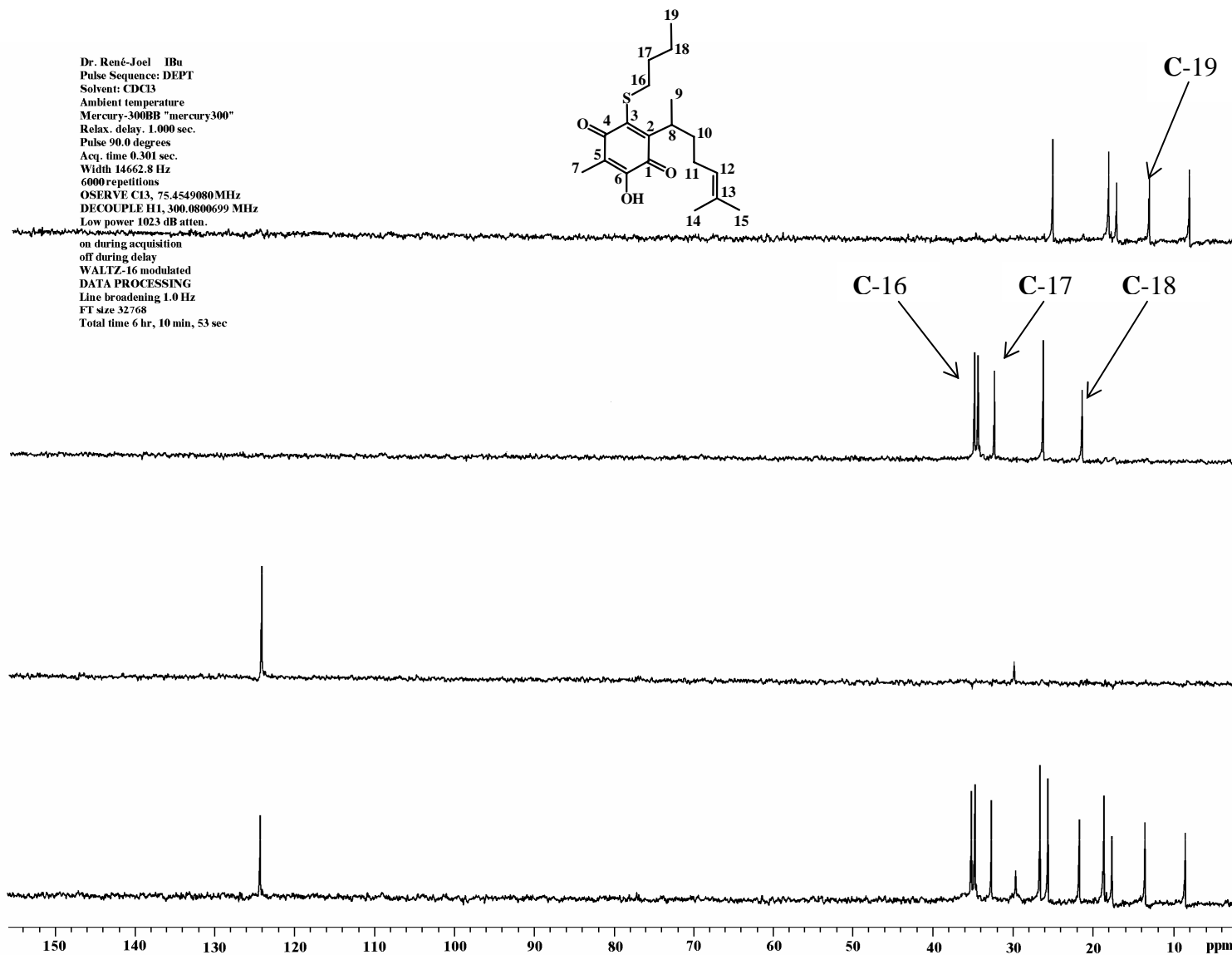


Espectro 29. RMN ^1H (CDCl_3/TMS) del compuesto **12b**, determinado a 300 MHz.

Dr. René - Joel
Esp 38
Pulse Sequence: s2pul
Solvent: CDCl₃
Ambient temperature
Mercury-300BB "mercury300"
Relax. delay 0.800 sec
Pulse 54.9 degrees
Acq. time 0.301 sec
Width 18691.6 Hz
10240 repetitions
OBSERVE C13, 75.4549112 MHz
DECOUPLE H1, 300.0801560 MHz
Low power 1023 dB atten.
continuously on
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 1.0 Hz
FT size 32768
Total time 3 hr, 15 min, 35 sec



Espectro 30. RMN ¹³C (CDCl₃/TMS) del compuesto **12b**, determinado a 75 MHz.



Espectro 31. Experimento RMN ¹³C versión DEPT de **12b**.

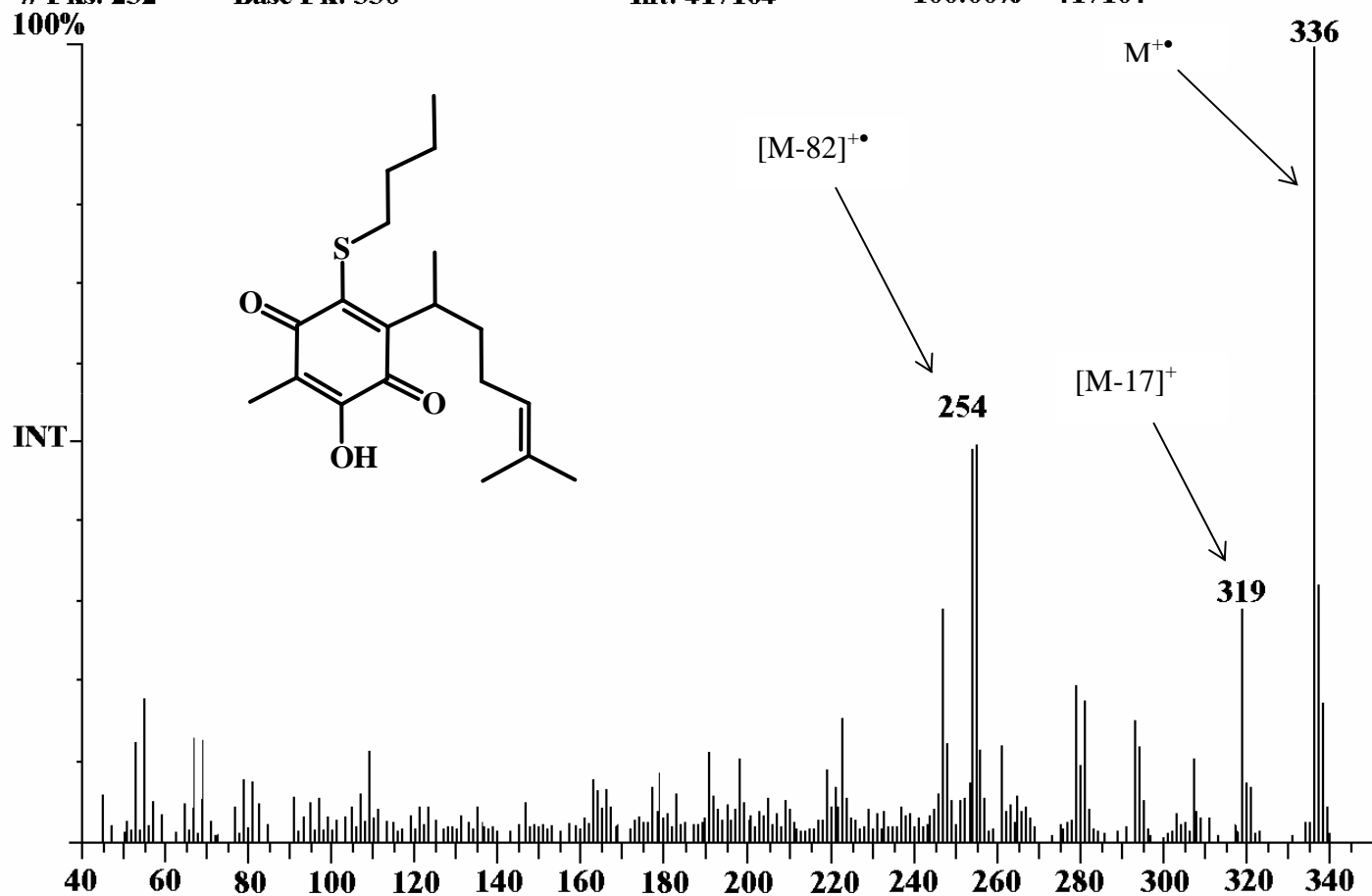
Spectrum Plot

C:\SATURN\DATA\IBu

Comment: PM 336

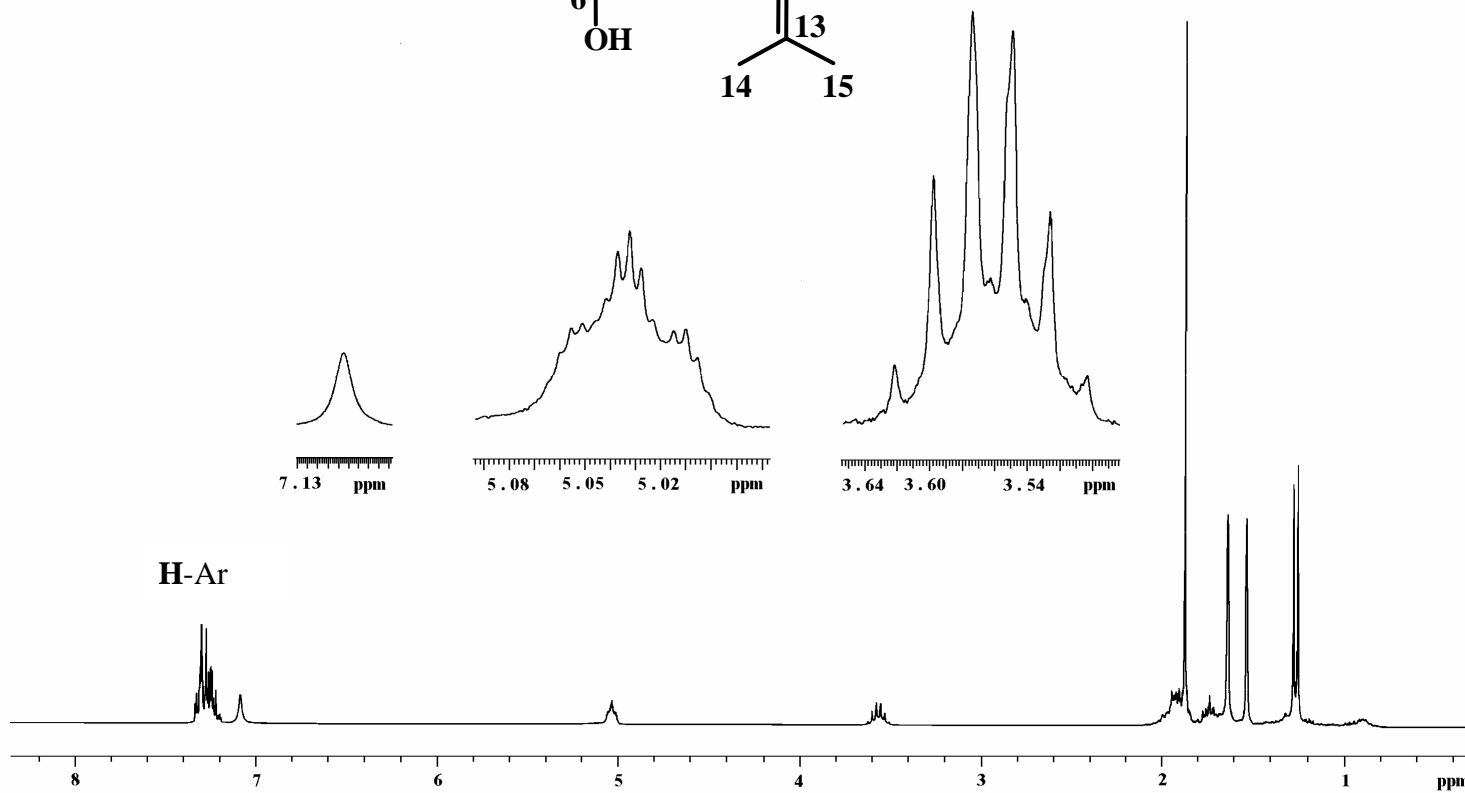
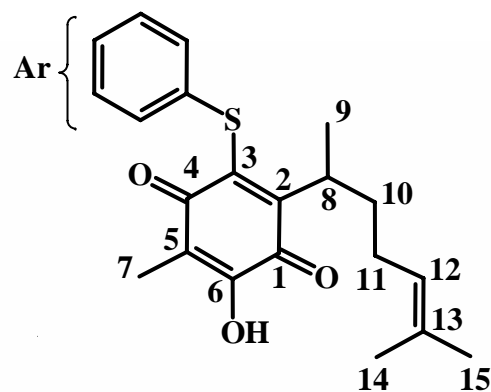
Scan: 1416 Seg: 1 Group: 0 Retention: 23.60 RIC: 4705302 Masses: 45-340

Pks: 232 Base Pk: 336 Int: 417104 100.00% = 417104



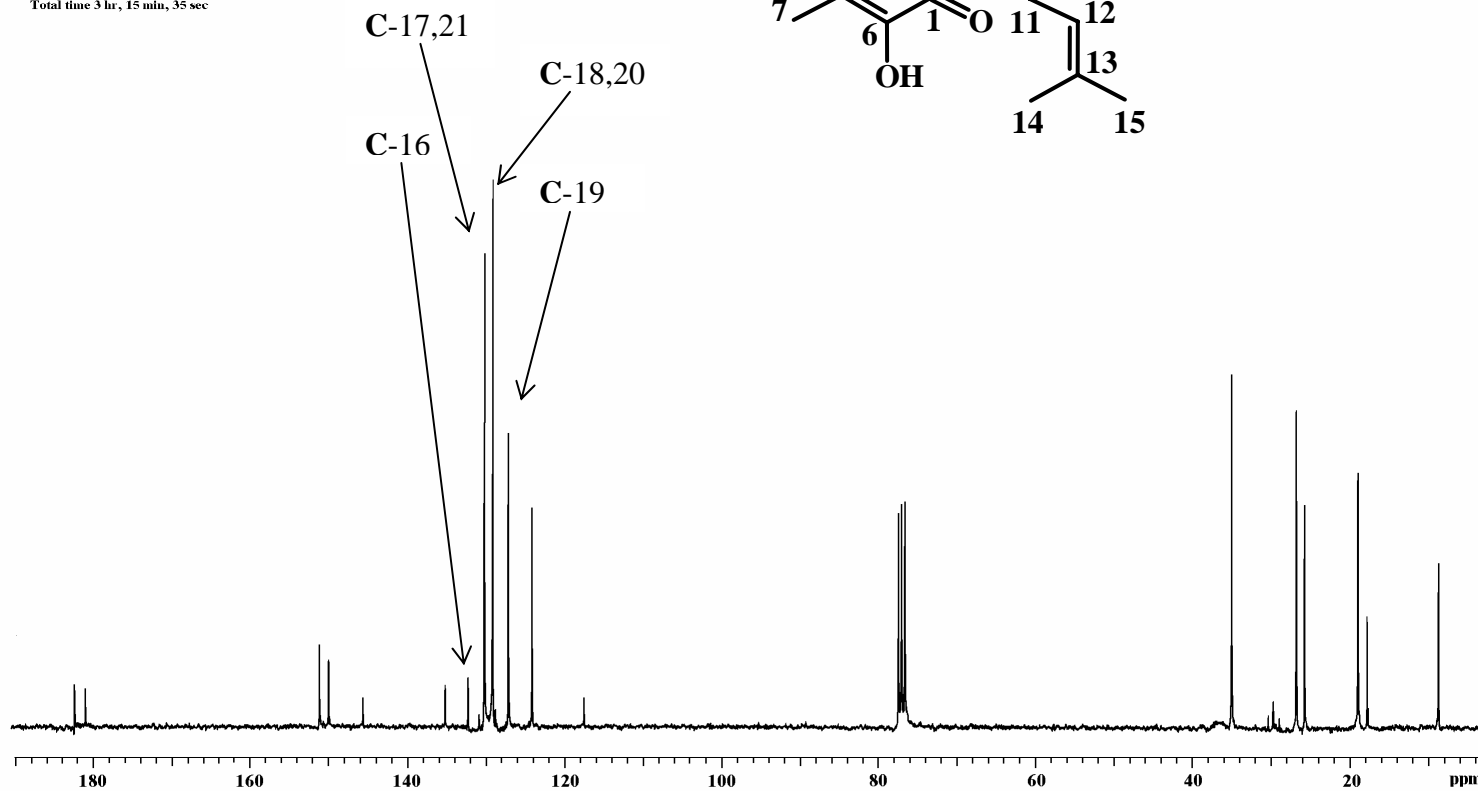
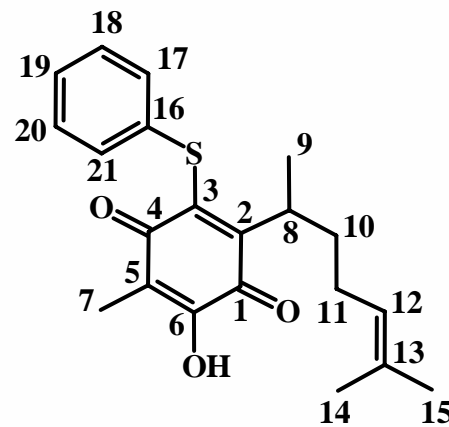
Espectro 32. EMIE de 12b, potencial de ionización 70 eV.

Dr. René - Joel
 Esp 36
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay 1.000 sec
 Pulse 60.0 degrees
 Acq. time 1.998 sec
 Width 2788.6 Hz
 64 repetitions
 OBSERVE III, 300.0789424 MHz
 DATA PROCESSING
 FT size 131072
 Total time 3 min., 17 sec



Espectro 33. RMN ¹H (CDCl₃/TMS) del compuesto **12c**, determinado a 300 MHz.

Dr. René - Joel
 Esp 36
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay 0.800 sec
 Pulse 54.9 degrees
 Acq. time 0.301 sec
 Width 186921.6 Hz
 9536 repetitions
 OBSERVE C13, 75.4549115 MHz
 DECOUPLE H1, 300.0801483 MHz
 Low power 1023 dB atten.
 continuously on
 WALTZ-16 modulated
 DATA PROCESSING
 Line broadening 3.0 Hz
 FT size 325768
 Total time 3 hr, 15 min, 35 sec



Espectro 34. RMN ¹³C (CDCl₃/TMS) del compuesto **12c**, determinado a 75 MHz.

Spectrum Plot

C:\SATURN\DATA\ITio

Comment: PM 356

Scan: 2675

Seg: 1

Group: 0

Retention: 44.58

RIC: 2501454

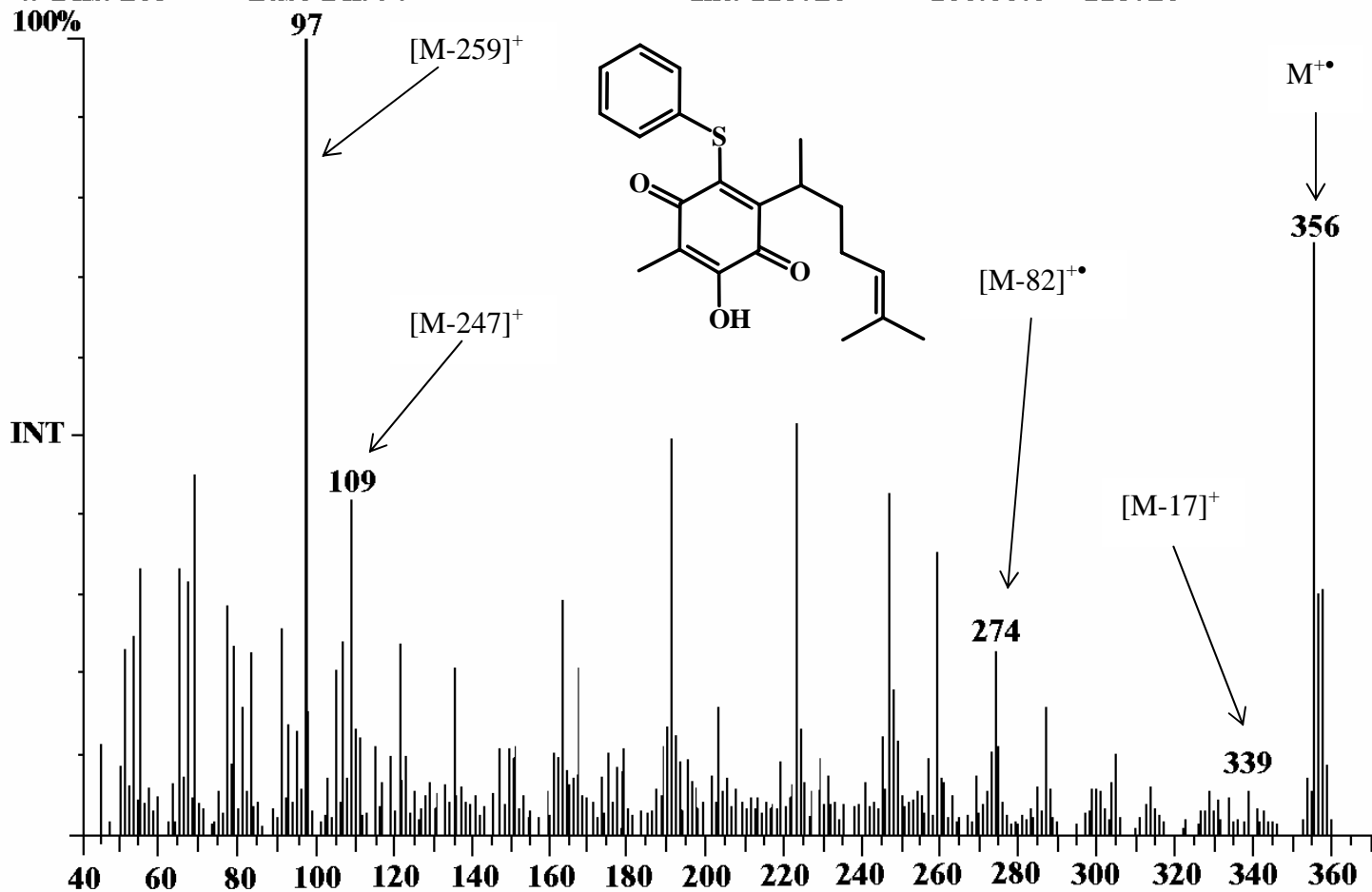
Masses: 45-360

Pks: 265

Base Pk: 97

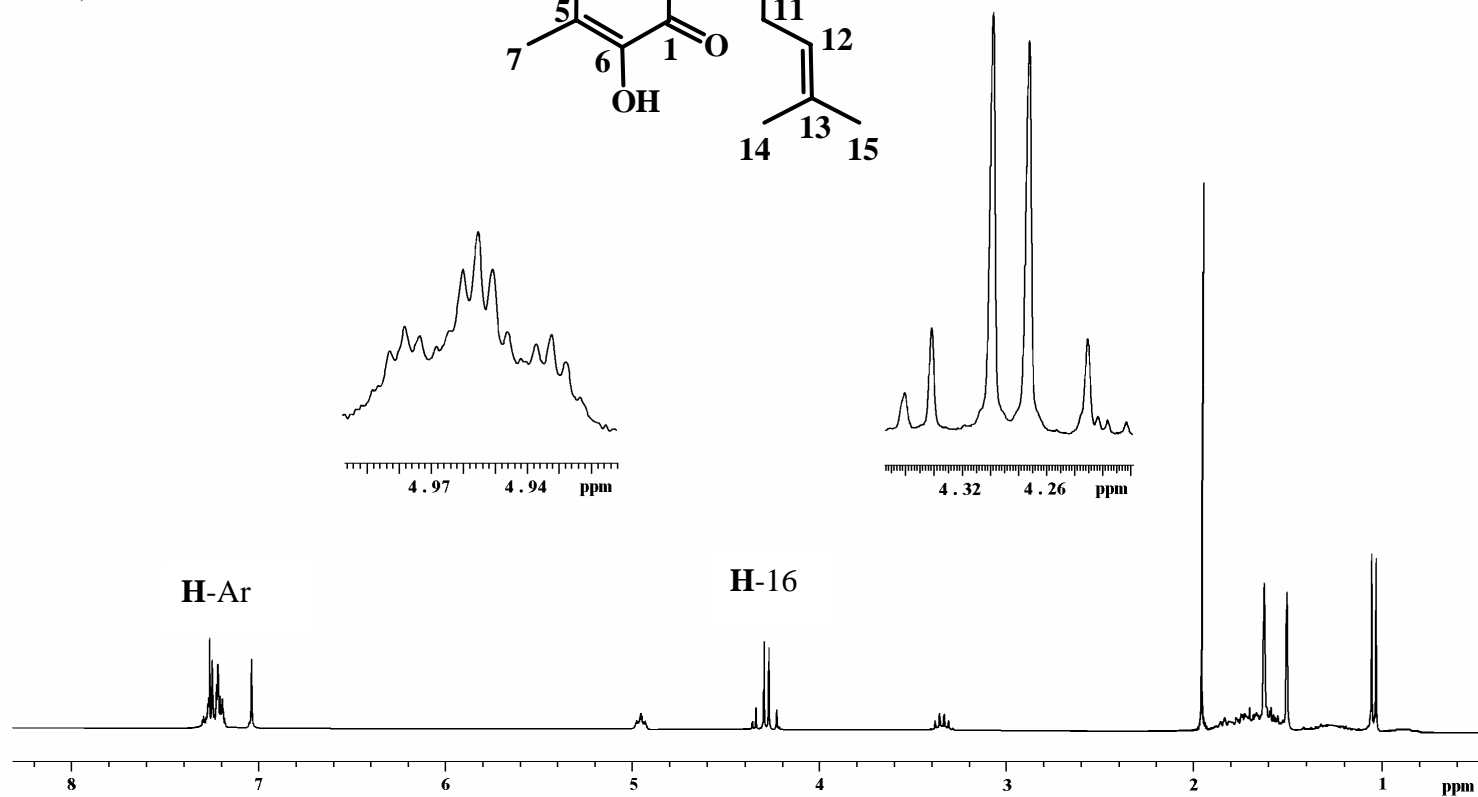
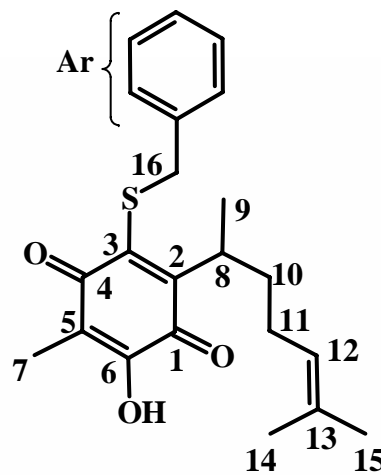
Int: 118726

100.00% = 118726



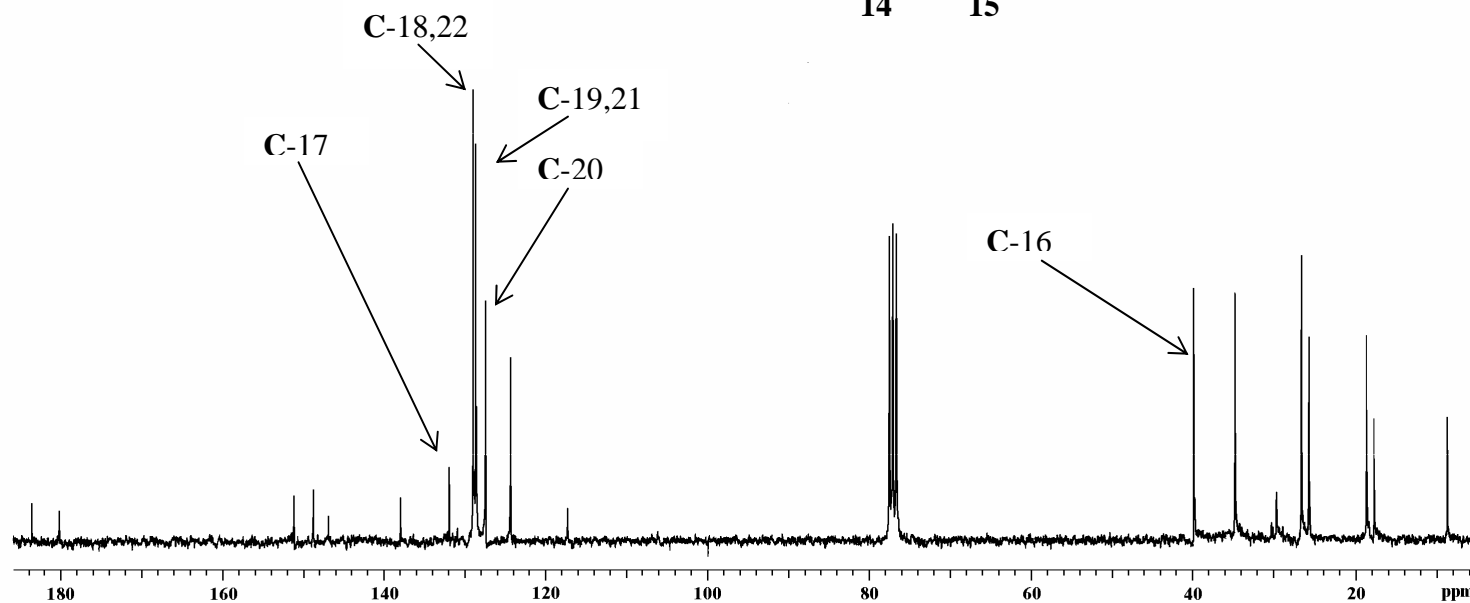
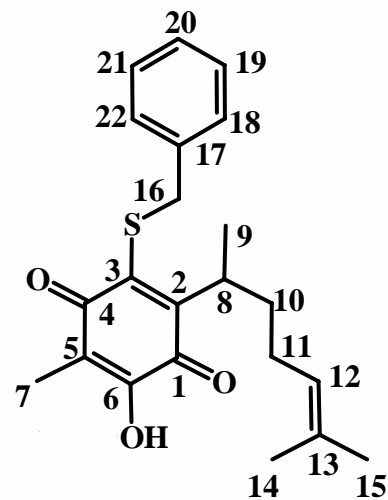
Espectro 35. EMIE de 12c, potencial de ionización 70 eV.

Dr. René - Joel
 Esp27
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl3
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay 1.000 sec
 Pulse 60.0 degrees
 Acq. time 1.998 sec
 Width 2850.6 Hz
 128 repetitions
 OBSERVE H1 300.0789470 MHz
 DATA PROCESSING
 FT size 131072
 Total time 6 min, 35 sec



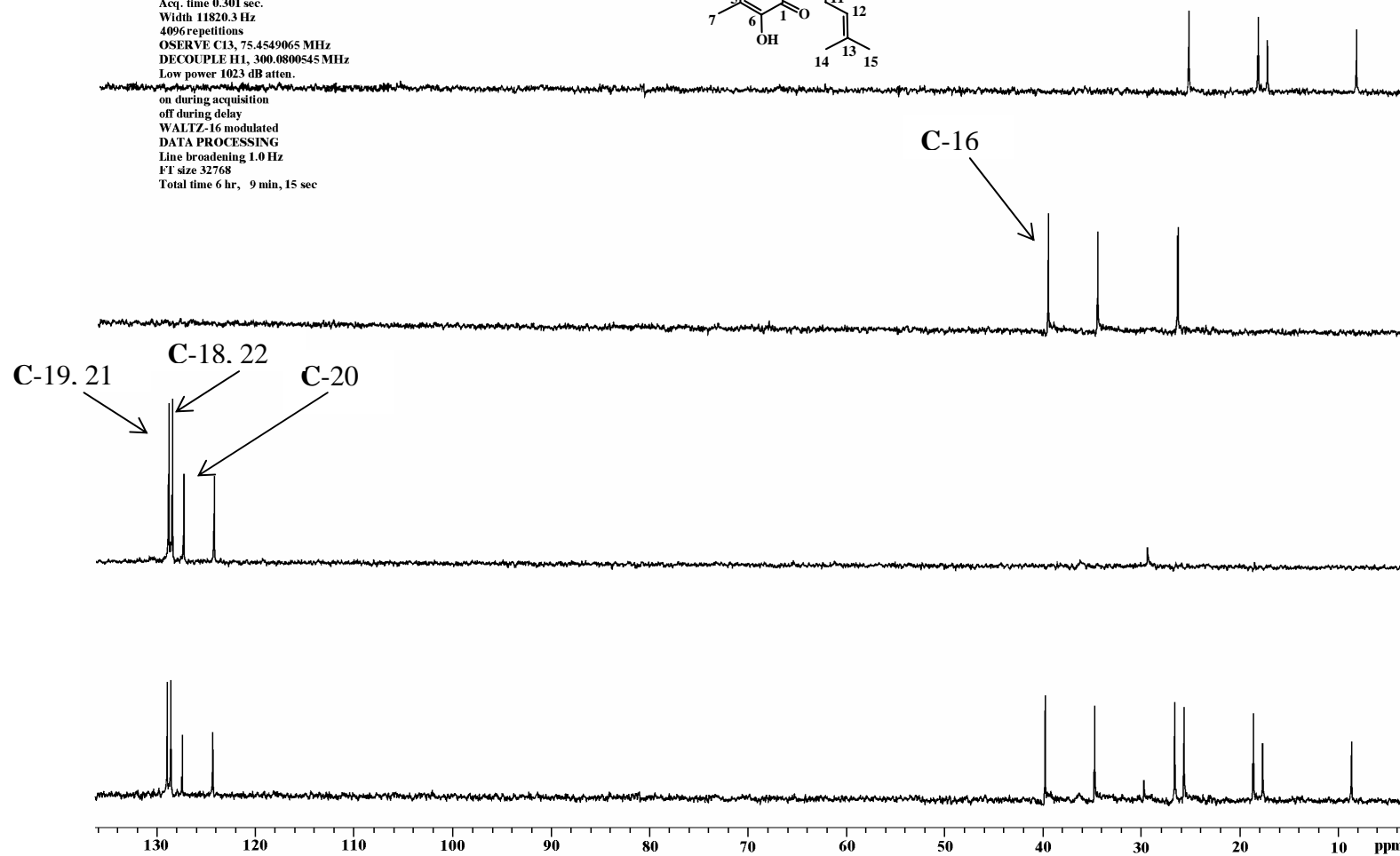
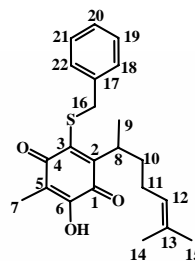
Espectro 36. RMN ^1H (CDCl_3/TMS) del compuesto **12d**, determinado a 300 MHz.

Dr. René - Joel
 Esp 37
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay 0.800 sec
 Pulse 54.9 degrees
 Acq. time 0.301 sec
 Width 18691.6 Hz
 8384 repetitions
 OBSERVE C13, 75.4549112 MHz
 DECOUPLE H1, 300.0801560 MHz
 Low power 1023 dB atten.
 continuously on
 WALTZ-16 modulated
 DATA PROCESSING
 Line broadening 3.0 Hz
 FT size 32768
 Total time 3 hr, 15 min, 35 sec



Espectro 37. RMN ¹³C (CDCl₃/TMS) del compuesto **12d**, determinado a 75 MHz.

Dr. René-Joel IBen
 Pulse Sequence: DEPT
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-300BB "mercury300"
 Relax. delay. 1.000 sec.
 Pulse 90.0 degrees
 Acq. time 0.301 sec.
 Width 11820.3 Hz
 4096 repetitions
 OSERVE C13, 75.4549065 MHz
 DECOUPLE H1, 300.0800545 MHz
 Low power 1023 dB atten.
 on during acquisition
 off during delay
 WALTZ-16 modulated
 DATA PROCESSING
 Line broadening 1.0 Hz
 FT size 32768
 Total time 6 hr, 9 min, 15 sec



Espectro 38. Experimento RMN ¹³C versión DEPT de 12d.

Spectrum Plot

C:\SATURN\DATA\IBen

Comment: PM 370

Scan: 2771

Seg: 1 Group: 0

Retention: 46.18

RIC: 1815004

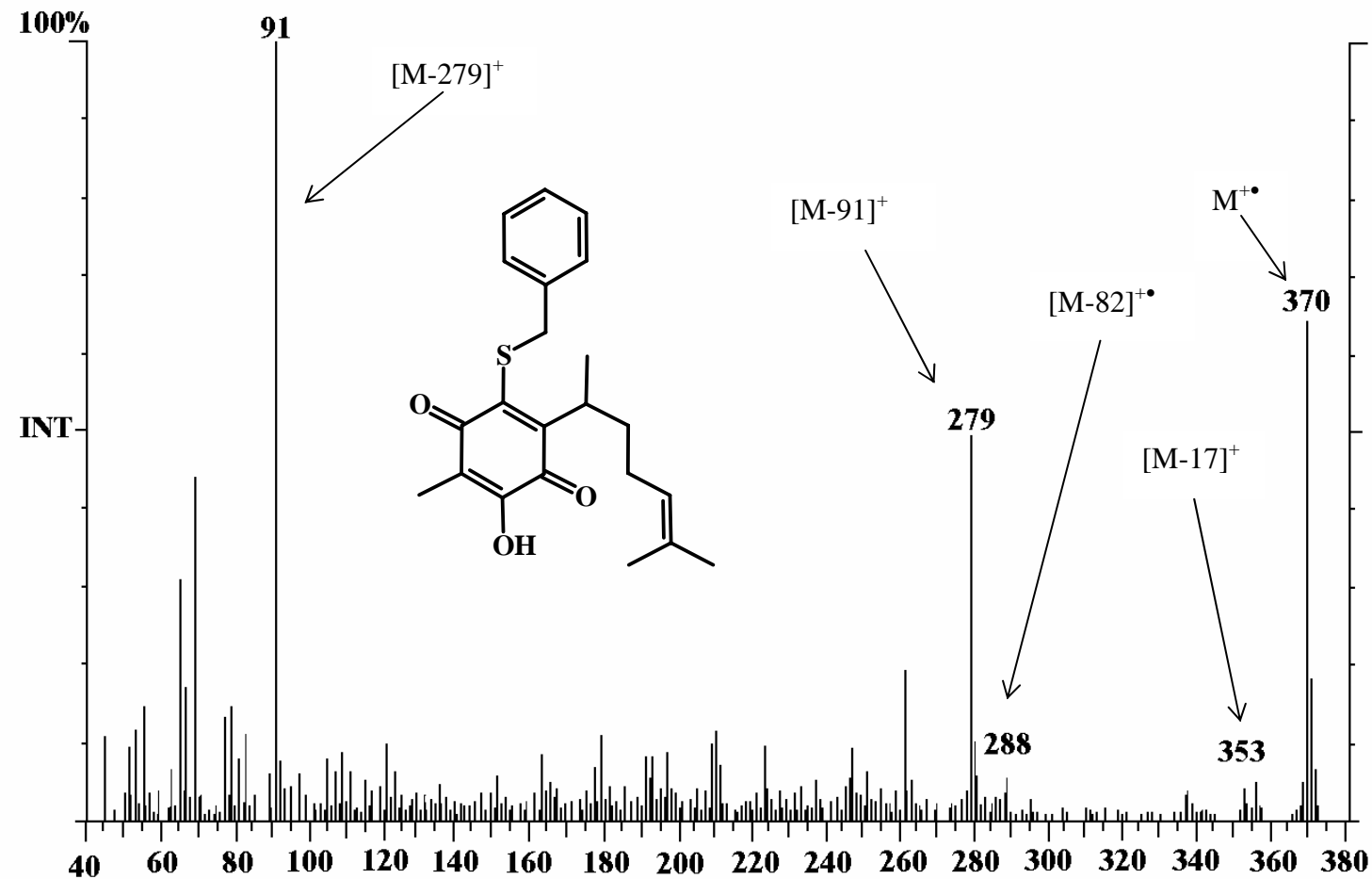
Masses: 45-373

Pks: 264

Base Pk: 91

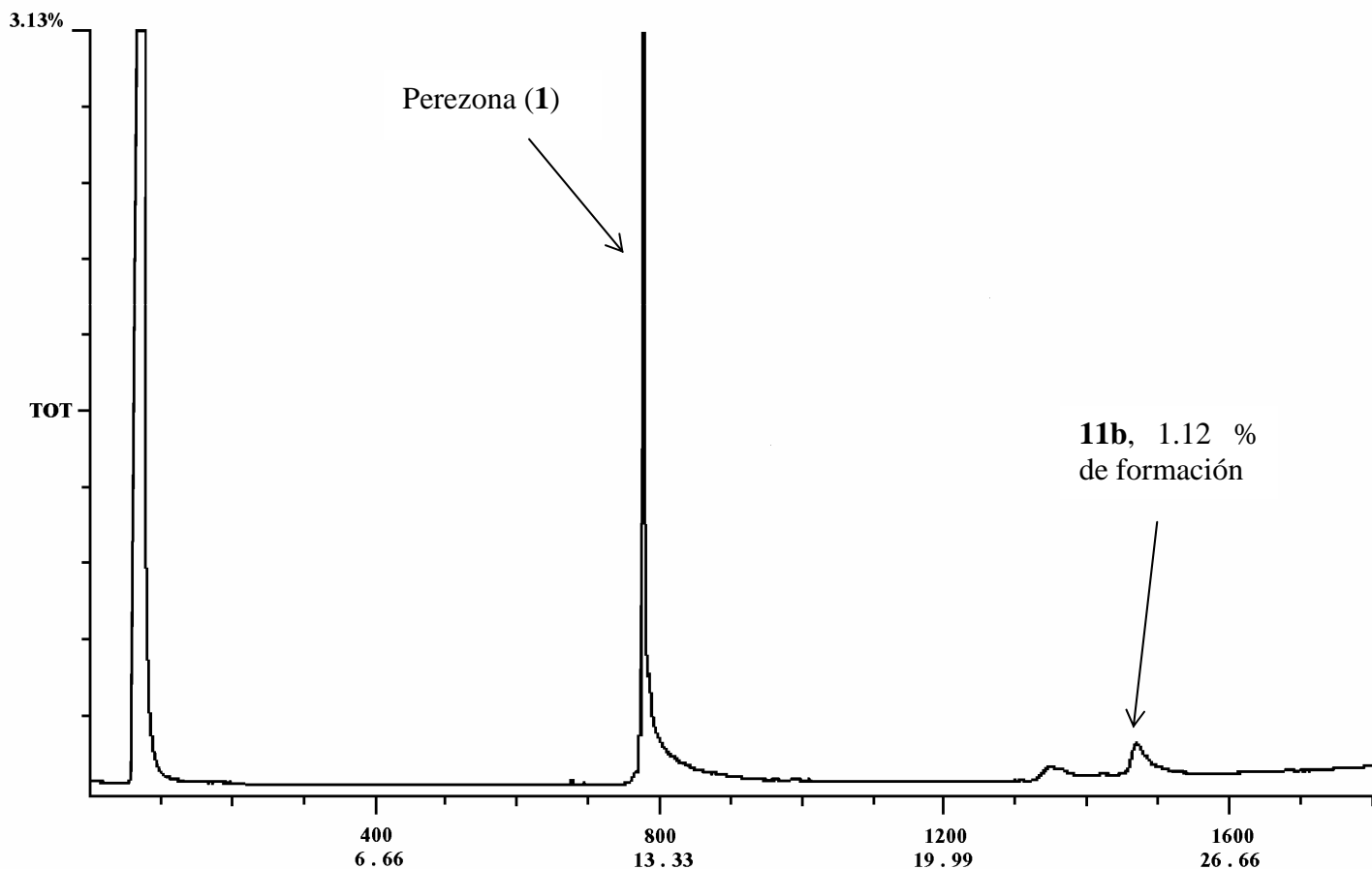
Int: 159995

100.00% = 159995

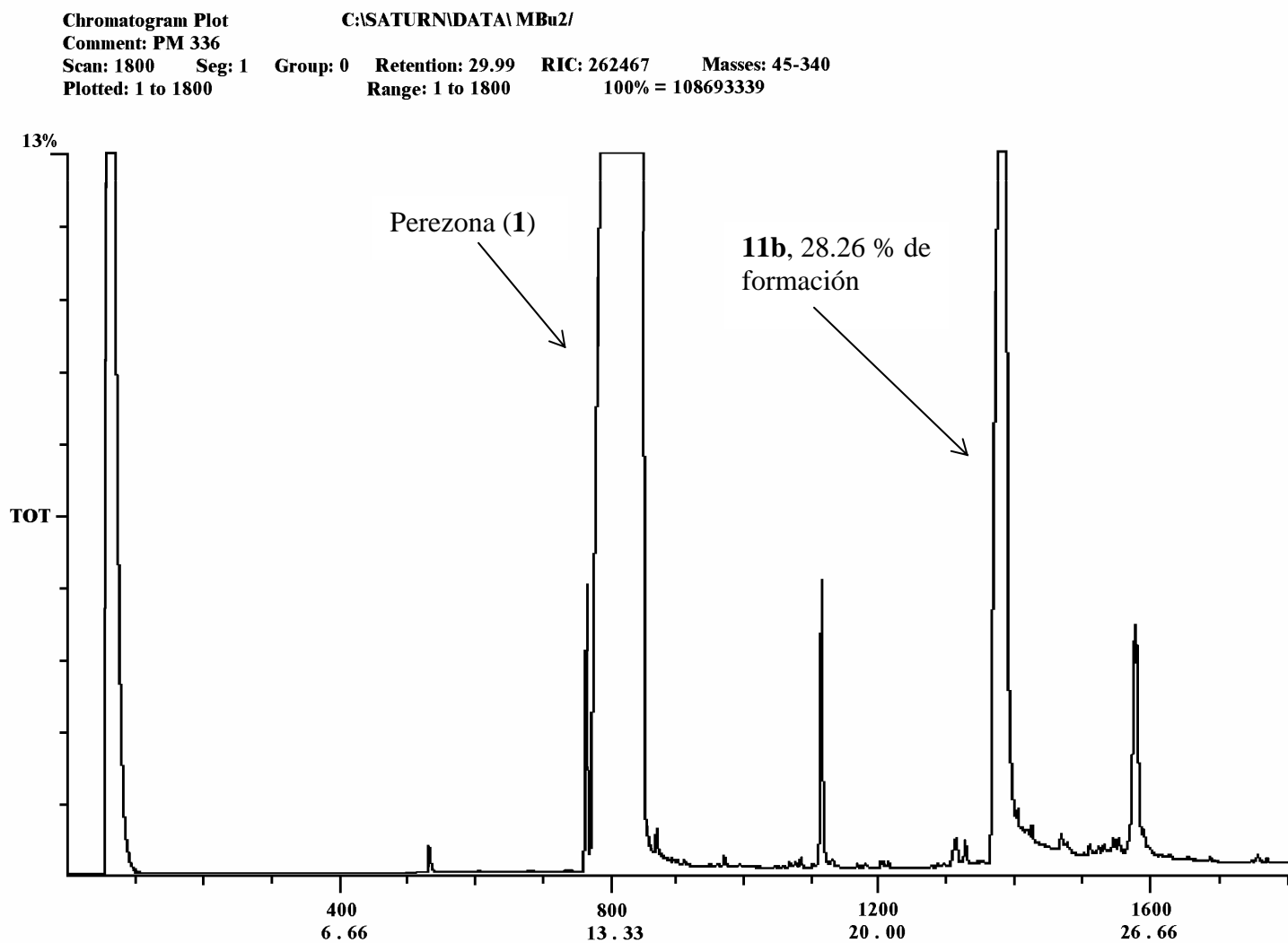


Espectro 39. EMIE de 12d, potencial de ionización 70 eV.

Chromatogram Plot C:\SATURN\DATA\MBu1/
 Comment: PM 336
 Scan: 1800 Seg: 1 Group: 0 Retention 29.99 RIC: 18073 Masses: 45-340
 Plotted: 1 to 1800 Range: 1 to 1800 100% = 15189861

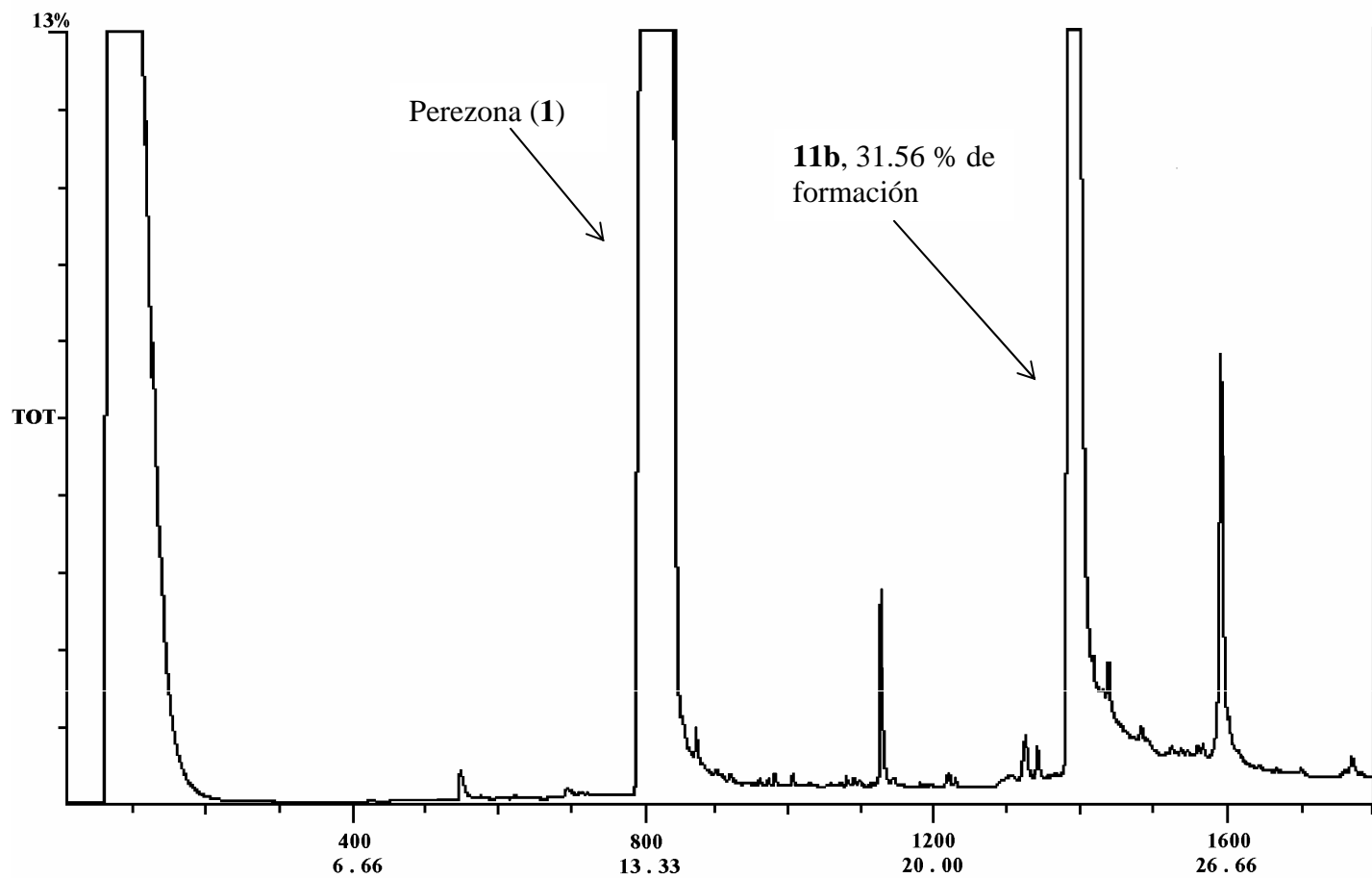


Cromatógrama 1. Cromatógrama de gases para la determinación de la presencia de **11b**, en la reacción de **1** con *n*-BuSH, MeOH abs., tiempo de irradiación de microondas 10 min.

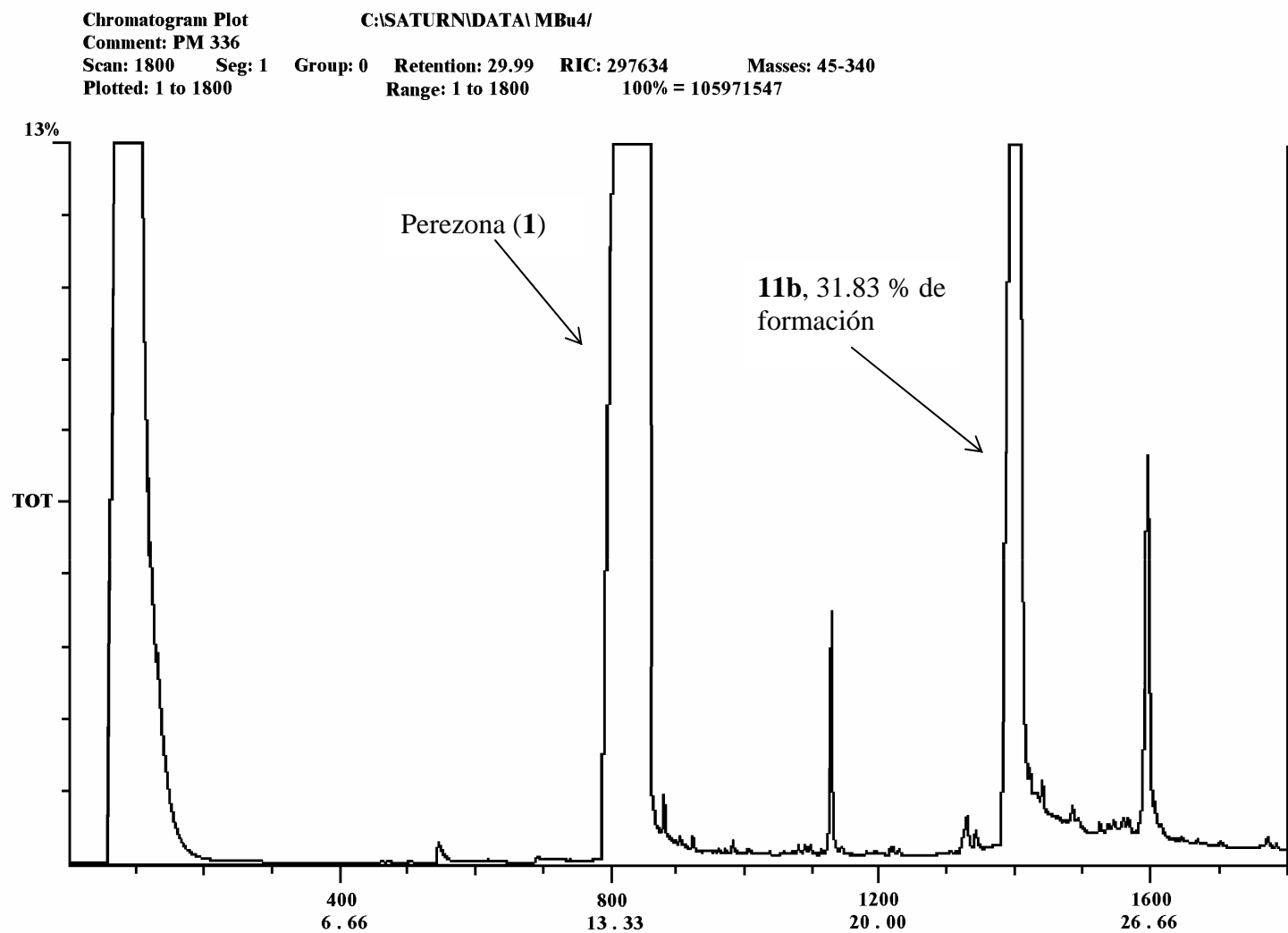


Cromatógrama 2. Cromatógrama de gases para la determinación de la presencia de **11b**, en la reacción de **1** con *n*-BuSH, MeOH abs., tiempo de irradiación de microondas 15 min.

Chromatogram Plot C:\SATURN\DATA\MBu3/
 Comment: PM 336
 Scan: 1800 Seg: 1 Group: 0 Retention: 29.99 RIC: 217189 Masses: 45-340
 Plotted: 1 to 1800 Range: 1 to 1800 100% = 106017901



Cromatógrama 3. Cromatógrama de gases para la determinación de la presencia de **11b**, en la reacción de **1** con *n*-BuSH, MeOH abs., tiempo de irradiación de microondas 20 min.



Cromatógrama 4. Cromatógrama de gases para la determinación de la presencia de **11b**, en la reacción de **1** con *n*-BuSH, MeOH abs., tiempo de irradiación de microondas 25 min.