

72
28



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

UTILIDAD DE LOS SOPORTES POLIMERICOS PARA
LA SINTESIS DE ALGUNOS COMPONENTES
DE FEROMONAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C A

P R E S E N T A :

ROSA MARIA MARTINEZ HERNANDEZ



MEXICO, D. F.

1993

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está 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.

INDICE

.....

	PAGINA
INDICE	1
INTRODUCCION	2
CAPITULO 1 . ANTECEDENTES	4
1.1 . Feromonas	5
1.2 . Síntesis de feromonas de insectos	8
1.3 . Feromona del gusano cogollero (<i>Spodoptera frugiperda</i>)	17
1.4 . Síntesis orgánica sobre soportes poliméricos	20
CAPITULO 2 . OBJETIVOS	31
CAPITULO 3 . RESULTADOS Y DISCUSION	34
3.1 . Generalidades	35
3.2 . Funcionalización del co-polímero (Estireno-Divinilbenceno)	39
3.3 . Obtención de acetato de 7-dodecinilo	49
3.4 . Obtención de 9-dodecen-1-ol y 9-tetradecen-1-ol	63
CAPITULO 4 . PARTE EXPERIMENTAL	79
4.1 . Funcionalización del co-polímero (Estireno-Divinilbenceno)	82
4.2 . Obtención de acetato de 7-dodecinilo	87
4.3 . Obtención de 9-dodecen-1-ol y 9-tetradecen-1-ol	93
CAPITULO 5 . ANEXO EXPERIMENTAL	104
5.1 . Espectros	105
CAPITULO 6 . RESUMEN Y CONCLUSIONES	123
BIBLIOGRAFIA	126

INTRODUCCION

El estudio de las feromonas ha adquirido gran interes en las últimas dos décadas debido a las perspectivas que existen en su uso para el control de plagas de insectos.

Los insectos producen la feromona en cantidades del orden de microgramos, por lo que la obtención de esta sustancias para hacer estudios de laboratorio o de campo mediante el aislamiento, requeriria capturar enormes cantidades de insectos.

La absoluta necesidad de tener cantidades apreciables de feromona pura para realizar los estudios de laboratorio y de campo con el insecto, antes de su aplicación comercial, ha determinado que la síntesis de feromonas sea un campo de investigación de gran importancia.

En este trabajo se propone el uso de un co-polimero de Estireno-Divinilbenceno (1 % de entrecruzamiento) como soporte polimérico para la síntesis de algunos de los intermediarios de tres de los componentes de la feromona del gusano cogollero del maíz (*Spodoptera frugiperda*), que causa grandes daños en la agricultura nacional.

Se discuten las alternativas sintéticas, las ventajas y desventajas del uso de soportes poliméricos para estas síntesis.

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

1.- ANTECEDENTES

1.1. FEROMONAS

Las feromonas son sustancias químicas secretadas por un organismo y que al ser recibidas por un segundo individuo de la misma especie producen una reacción específica, las más estudiadas son las de los insectos, que se han usado como parte del control integrado de plagas, principalmente para monitorear infestaciones en cultivos. Las feromonas se han clasificado de acuerdo con sus funciones en:

- A) ORIENTADORES
- B) ALARMAS
- C) FUENTES INFORMATIVAS

De estas funciones la que tiene mayor interés es la primera ya que provee un método de manipulación del comportamiento y del control específico de la especie. A este grupo pertenecen las feromonas de agregación y las sexuales; estas últimas son secretadas por la hembra o el macho de una especie y se difunden en la atmósfera hasta que el otro miembro recibe el mensaje.

Hay diferentes técnicas para el uso de feromonas sexuales en el control de plagas². En la técnica de la captura, la feromona se usa para gular a uno de los miembros de la especie a trampas pegajosas tratadas con feromonas sintéticas. Se sabe, sin embargo que, especialmente para insectos voladores debe exterminarse más del 90 % de insectos machos para producir una depresión de la población observable en la próxima generación. Esta técnica de captura directa (captura en masa) es por lo tanto de uso limitado en el control de pestes.

Considerablemente más prometedora es la técnica de monitoreo o prognosis, en este caso, como en la técnica de captura, se exponen trampas cebadas, que son ahora disponibles comercialmente y se registra el número de insectos atrapados en intervalos cortos. De esta manera se determina la densidad de población, el principio de infestación y los periodos de vuelo de los insectos que pueden variar considerablemente dependiendo de, por ejemplo, las condiciones del tiempo. La aspersión de un insecticida puede calcularse exactamente y

limitarse la dosis a la mínima necesaria. Con esta tecnología puede reducirse substancialmente el uso de insecticidas y por lo tanto la carga tóxica al ambiente. Otra posibilidad para el uso de feromonas en la protección de plantas es la técnica de confusión. En este método el área infestada es inundada con feromona sintética formulada para desorientar a todos los miembros de una especie de insectos. Los atractores sexuales son efectivos en concentraciones de microgramos.

En la actualidad se considera que el uso de feromonas de insectos es un complemento para lograr el " control integrado " de insectos, que consiste en el uso combinado de métodos culturales, químicos y biológicos, para lograr que los insectos no rebasen límites ecológicamente controlables.

En México existen numerosas especies de insectos que requieren ser controladas. La tabla I muestra algunos ejemplos:

TABLA I
 INSECTOS QUE CONSTITUYEN PLAGAS IMPORTANTES EN
 CULTIVOS MEXICANOS

INSECTOS	CULTIVO
Mosca del Mediterraneo(<i>Ceratitis capitata</i>)	Cítricos
Mosca Mexicana de la fruta(<i>Anastrepha ludens</i>)	Cítricos
Gusano rosado (<i>Phetionophora gossypiella</i>)	Algodón
Gusano cogollero(<i>Spodoptera frugiperda</i>)	Maíz
Gusano trozador(<i>Agrotis ipsilon</i>)	Maíz
Broca del café(<i>Hypothenemus hampei</i>)	Café
Gusano elotero(<i>Heliothis zea</i>)	Maíz
Gorgojo(<i>Acanthoscelides obtectus</i>)	Frijol almac.
Palomilla de la papa(<i>Phthorimaea operculella</i>)	Papa
Salivazo del cacao(<i>Clastoptera globosa</i>)	Cacao
Mayate prieto(<i>Rhynchophorus palmarum</i>)	Palmas de coco

1.2. SINTESIS DE FERONAS DE INSECTOS

Debido al interés que ha despertado la aplicación de las feromonas en la protección de plantíos, ha surgido un gran número de rutas sintéticas para la preparación de estos compuestos, con una pureza estereoquímica muy alta.

Muchas feromonas de insectos, en particular lepidópteros y dípteros, consisten de uno o más compuestos aquirales, mono y poliolefinicos.

Las feromonas sexuales de lepidópteros y dípteros se clasifican como: alcoholes, acetatos o los correspondientes aldehidos, mono o poliolefinicos de cadena lineal de 9 a 18 átomos de carbono².

Puesto que las estructuras de estos compuestos son bastante simples se requiere más de un factor para garantizar un mecanismo de aislamiento entre las diferentes especies de insectos y el mantenimiento de la especificidad de las feromonas. En las familias de lepidópteros y dípteros esta especificidad se puede obtener con diferentes mezclas de compuestos, variando el grupo funcional final (acetato, alcohol, aldehido), la posición del doble enlace, la configuración, el número de dobles enlaces y la longitud de la cadena de la molécula de la feromona. Un ejemplo es el acetato de (Z)-8-dodecenilo, este compuesto muestra una atracción máxima a machos de la palomilla oriental de la fruta, *Grapholitha molesta* en presencia de aproximadamente 7% del isómero (E) y para los machos de *G. prunivora* en presencia de 2.2 % de ese isómero².

Otro ejemplo es el del picudo europeo del maíz *Ostrinia nubilalis* y la palomilla *Argyrotaenia velutinana*, que tienen acetato de (Z)-11-tetradecenilo como principal componente feromonal pero son débilmente atraídos por este isómero, mientras que la atracción aumenta de manera importante por adición de 3 % del isómero (E)².

1.2.1. SINTESIS DE FEROMONAS POR REACCION DE WITTIG

Este método consiste en sintetizar olefinas partiendo de compuestos carbonílicos, grupo que se reemplaza específicamente por una doble ligadura carbono-carbono formándose así olefinas isoméricas. Esta reacción tiene una gran aplicación debido al control que se puede lograr de la geometría del doble enlace.

Existen tres posibilidades de reacción para lograr una geometría " Z " : 1) en ausencia de sales de litio⁴; 11) en disolventes polares apróticos como la dimetilformamida el dimetilsulfóxido⁵; 111) en hexametilfosforotriamida⁶. Si además la formación del doble enlace se lleva acabo a - 78 ° C se obtiene el isómero (Z) en más de un 98 %⁷.

Para la formación de feromonas monoetilénicas mediante la reacción de Wittig se pueden emplear cuatro enfoques diferentes:

Por ejemplo la feromona sexual de la palomilla del gusano rosado (*Pectinophora gossypiella*) se ha identificado como una mezcla de acetatos (7Z,11Z) y (7Z,11E)-7,11-hexadecadien-1-ilo (1:1). El acetato de (7Z,11Z)-7,11-hexadecadien-1-ilo se sintetiza por reacción de Wittig partiendo de pentanal y el iluro preparado de bromuro de (3-etóxicarbonilpropil)-trifenilfosonio usando como base bis(trimetil)sililamida de sodio (Figura 1.2.).

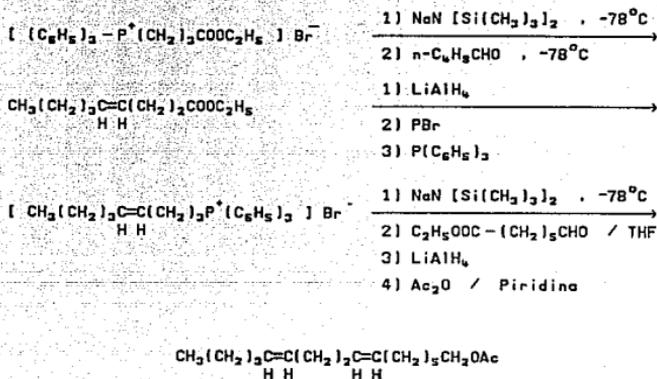


FIGURA 1.2.

El compuesto anterior se obtuvo en un 14 % de rendimiento aproximadamente.

Su isómero, el acetato (7Z,11E)-7,11-hexadecadienilo se prepara de (E)-1-bromo-4-noneno y 6-formilhexenoato de etilo obteniéndose 18 % aproximadamente de rendimiento y 84 % de isómero puro⁸.

Otra alternativa para sintetizar los compuestos anteriores, es usar como intermediario el éter tetahidropiránlico del 11-cloro-7-undecin-1-ol. Este intermediario se transforma al iluro, después de haber formado la sal de fosonio correspondiente, por la reacción con n-butilitio en THF / HMPA. El iluro se hace reaccionar con pentanal para posteriormente hidrogenarlo por catalisis de Lindlar para obtener una mezcla de 93 % de acetato de (7Z, 11Z)-7,11-hexadecadienol y 7 % del isómero (7Z, 11E)¹⁰.

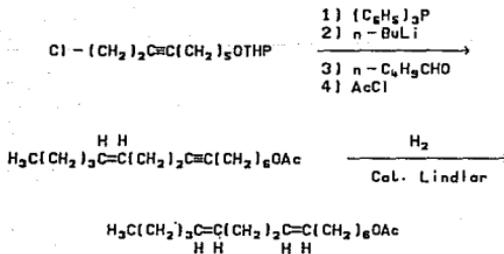


FIGURA 1.3.

1.2.2. SINTESIS DE FEROMONAS POR REDUCCION DE ALQUINOS

OLEFINAS Z

La semihidrogenación del triple enlace en presencia de paladio, como catalizador, se ha empleado ampliamente en la síntesis de componentes (Z)-olefinicos de feromonas. La catalisis de Lindlar (Pd-CaCO₃-Pd(OAc)₂) en presencia de quinolina sintética es, hasta el momento, la más estereoselectiva y ofrece la ventaja que es relativamente inactiva tanto para reducción como para estereomutación de alquenos; sin embargo, el grado de estereoselectividad raramente es superior al 90 %², aunque investigaciones recientes han demostrado que la hidrogenación Lindlar de -30 a -10°C en pentano, hexano o en hexano-THF, lleva a la (Z)-olefina en un 95 %³.

Otras opciones para la hidrogenación parcial de alquinos a (Z)-alquenos son paladio sobre sulfato de bario, níquel P-2, otros catalizadores de níquel y reactivos de hidrobioración estéricamente impedidos, tales como disiamilboranos⁴.

OLEFINAS E

Un procedimiento convencional para la síntesis de feromonas (E)-olefinicas se basa en la reducción de alquinos con sodio en amoniaco líquido.

Si se lleva acabo la reducción con sodio en amoniaco líquido se producen alquenos, que no contienen trazas detectables de isómeros (Z), el método algunas veces da bajos rendimientos cuando el alquino contienen una cadena larga de carbonos mayor de C₁₂. Para estos casos se usa la reducción de alquinos con tetrahidroaluminato de litio en tetrahidrofurano².

Por otra parte, los alquinoles se pueden convertir a alquenoles en altos rendimientos reduciéndolos con un gran exceso de tetrahidroaluminato de litio en una mezcla de diglima y tetrahidrofurano².

A continuación se muestra la preparación de (Z)-9 y (E)-9-dodecenil-1-ol por reducción de alquinos partiendo de 1,8-octanodiol que se convierte en el compuesto monobromado al reaccionar con HBr, el cual se somete a un tratamiento con tetrahidropirano para proteger el alcohol y después se hace reaccionar con un alquínuro de litio. El alquino formado se reduce para formar el doble enlace². Figura 1.4.

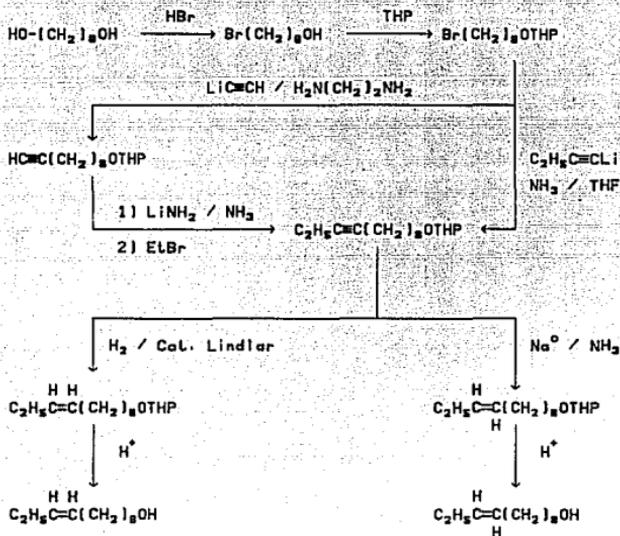


FIGURA 1.4.

Una ventaja de la preparación de feromonas via acetilenos es la posibilidad de purificar los alquinoles por recrystalización a baja temperatura de pentano(-20°C) ya que sus puntos de fusión estan alrededor de la temperatura ambiente.

1.3. FEROMONA DEL GUSANO COGOLLERO (*SPODOPTERA FRUGIPERDA*)

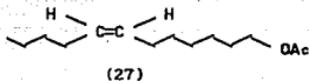
El cultivo de maíz tiene importancia especial, dado que este cereal constituye la base de la alimentación de los latinoamericanos. Su origen no se ha podido establecer con precisión, sin embargo, se puede afirmar que el maíz ya se cultivaba en América Latina en la época precortesiana.

El maíz ocupa el tercer lugar en la producción mundial, después de trigo y el arroz; es un cereal que se adapta ampliamente a diversas condiciones ecológicas. Por eso se le cultiva en casi todo el mundo y desempeña un papel importante en la industria, ya que se procesa a un gran número de productos y subproductos, como aceite, celuloide, plásticos, glicerina, emulsiones, productos medicinales y productos farmacéuticos.

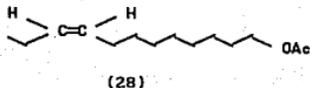
Las larvas del gusano cogollero (*Spodoptera frugiperda*) son una de las especies depredadoras del maíz se alimentan del envés de la hoja y penetran en el cogollo, destruyendo la yema terminal; por esto, la planta detiene su desarrollo, se seca y finalmente muere. Los gusanos pueden barrenar los tallos al nivel del suelo. Para controlar el gusano cogollero se necesita aplicar insecticidas como Clorpirifos, Carbaryl o Metalkamate, en un estado temprano de la planta¹⁵.

La feromona sexual del gusano cogollero se ha identificado como una mezcla constituida por 4 componentes² cuya estructura se muestra en la figura 1.5.

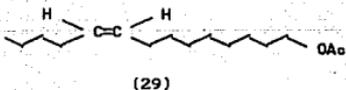
Acetato de (Z)-7-dodecenilo (Z-7-DDA)



Acetato de (Z)-9-dodecenilo (Z-9-DDA)



Acetato de (Z)-9-tetradecenilo (Z-9-TDA)



Acetato de (Z)-9,(E)-12-tetradecadienilo (Z-9,E-12-TDDA)

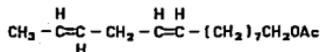


FIGURA 1.5.

Los primeros bloensayos de estos compuestos fueron realizados por E. R. Mitchell¹⁶ que describe como mezclas de Z-7-DDA y Z-9,E-12-TDDA disminuyen la atracción del macho a la hembra en un 90-100 %, mientras que mezclas de Z-9-DDA y Z-9,E-12-TDDA liberadas en la atmósfera inhiben la llamada de hembra en un 85 %. En otro trabajo, Mitchell realizó pruebas usando trampas pegajosas las cuales contenían mezclas de feromonas; encontró que el Z-9-DDA en una pureza muy alta era mucho menos atractor que si se combinaba con su isómero E, pero el isómero E aislado no tiene actividad atractora. Por otro lado el Z-9-TDA por sí solo no tiene actividad atractora, pero si se le mezcla con pequeñas cantidades de su isómero E su actividad aumenta; de igual manera adicionando pequeñas cantidades de Z-9-TDA a Z-9-DDA; la capacidad atractora del Z-9-DDA no se modifica¹⁶.

Más tarde Jones¹⁷ consideró al Z-9-TDD como un componente secundario de la feromona sexual de gusano cogollero.

Hirai¹⁸ después de hacer puebas con Z-9-DDA y Z-9-TDA solos y combinados concluyó que la respuesta del macho es más débil para Z-9-TDA que para Z-9-DDA y que el macho responde al Z-9-TDA si este se encuentra en dosis altas.

Otra observación que hace Hirai es que el Z-9-TDA inhibe considerablemente el apareo cuando se trabaja en condiciones de laboratorio pero en pruebas de campo no tuvo actividad.

1.4. SINTESIS ORGANICA SOBRE SOPORTES POLIMERICOS

Uno de los muchos enfoques que se le puede dar a la reactividad de los materiales poliméricos es su aplicación en síntesis orgánica. La idea básica es que una sustancia unida a un polímero que es insoluble en disolventes orgánicos e inerte frente a los reactivos empleados se somete a una serie de reacciones que se llevan a cabo por una simple suspensión del polímero-sustancia en un disolvente que contenga los reactivos requeridos y posteriormente se separan del polímero-producto por filtración.

El polímero funcionalizado se puede usar para bloquear selectivamente a cierto grupo funcional en compuestos polifuncionales. Este proceso se inicia usualmente con un acoplamiento del sustrato con el polímero funcionalizado, seguido de las modificaciones químicas sobre el sustrato ya protegido y finalizando con el rompimiento del enlace polímero-producto en una reacción de separación¹⁸.

Los primeros trabajos que describen la utilización de soportes poliméricos fueron desarrollados casi simultáneamente por R. Bruce Merrifield y por Robert Letsinger para la síntesis de polipéptidos.

Merrifield²⁰ inmobilizó leucina por acoplamiento con un derivado del poliestireno y continuó generando enlaces peptídicos para llegar a la síntesis del péptido que se muestra en la figura 1.6.



FIGURA 1.6.

El derivado de poliestireno que utilizó para este fin fué un copolímero de estireno-divinilbenceno (DVB) el cual funcionalizó por una reacción de sustitución electrofílica del anillo aromático con metilvinilcetona usando HF como catalizador para obtener una cetona (9). Esta cetona se transforma en un alcohol terciario (10) por una reacción de Grignard. El polímero alcohol (10) se hace reaccionar con cloroformiato de metilo para formar un polímero-fenilcarbonato (11) que más tarde se transformó en un polímero t-alquiloxicarbonilhidrazida (12); como se muestra en la figura 1.7.

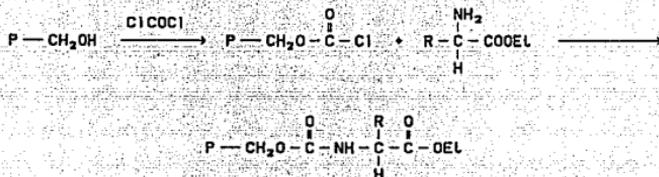


FIGURA 1.8.

Fréchet y Nuyens²² desarrollaron un grupo cloruro de tritilo en un copolímero de estireno-DVB para la protección selectiva de un grupo alcohol.

La introducción del grupo cloruro de tritilo se lleva a cabo por una reacción inicial de Friedel-Crafts sobre el copolímero de estireno-divinilbenceno; seguida de una reacción de Grignard para obtener el polímero difenilpoliestirilcarbinol (13) que se trató más tarde con cloruro de acetilo. Figura 1.9.

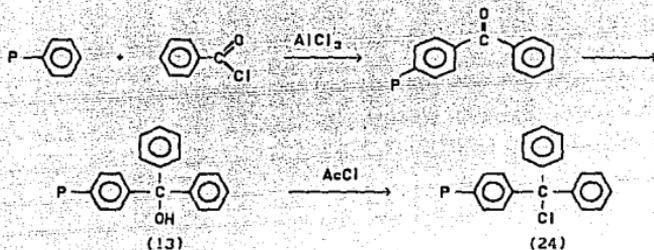


FIGURA 1.9.

Fyles²³ preparó el mismo polímero partiendo del copolímero de estireno-divinilbenceno con 1 % de entrecruzamiento, que hizo reaccionar en hexano con *n*-butillitio y TMEDA (N,N,N',N'-tetrametilendiimina), obteniendo un polímero rojo-café oscuro (14) que se hizo reaccionar más tarde con benzofenona para formar el polímero difenilpoliestirilcarbinol (13) nombrado con anterioridad (Figura 1.10.).

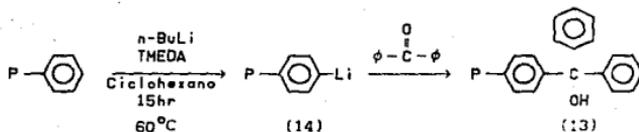


FIGURA 1.10.

Esta misma reacción se puede llevar a cabo si en lugar de benzofenona se usan derivados de la misma como el

4,4'-dimetoxibenzofenona.

Fyles en el trabajo mencionado, informó la obtención de polímeros con otros grupos funcionales; así, por ejemplo, por tratamiento con dióxido de carbono el polímero se funcionaliza con un grupo -COOH (15).

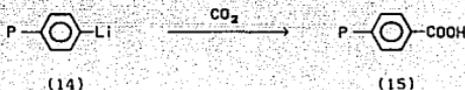


FIGURA 1.11.

Cuando (14) se hizo reaccionar con benzoato de metilo se observó la formación de un polímero más entrecruzado (16). Dicho polímero a su vez está formado por dos polímeros; uno que contienen un grupo tritil-alcohol y otro con un grupo benzofenona el cual muestra una absorción en el espectro de infrarrojo a 1670 cm^{-1} típica del carbonilo de benzofenona (Fig. 1.12.).

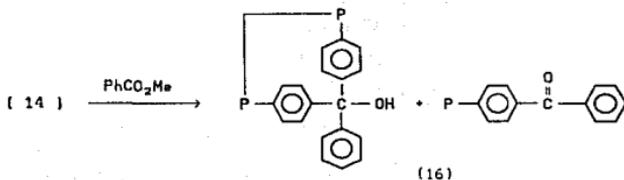


FIGURA 1.12.

De manera similar cuando se hizo reaccionar el polímero (14) con fosgeno se obtuvo una mezcla (17) de polímeros que tienen un grupo tritil-alcohol, benzofenona y benzoato de metilo. Ver figura 1.13.

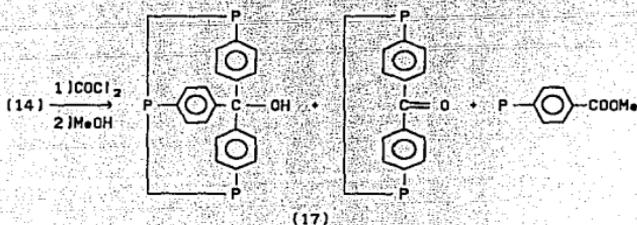


FIGURA 1.13.

En otro artículo Fyles²⁴ describió la utilidad del polímero clorodifenilpoliestirilmetano (24) en la síntesis de feromonas sexuales de lepidópteros a través de dos rutas independientes (reducción de alquinos y reacción de Wittig). Usando el polímero clorodifenilpoliestirilmetano como grupo protector de dioles llegó a la síntesis de las feromonas de: *Argyrotaenia velutiana*, *Trichoplusia ni* y *Archips semifera*us.

Russell²⁵ también preparó un soporte polimérico con un grupo cloruro de tritilo el cual utilizó, para la síntesis de oligonucleótidos. El proceso de funcionalización se inició con una mezcla de estireno y p-iodoestireno que contiene 1 % en peso de divinilbenceno (DVB) la cual se polimeriza en solución acuosa de alcohol polivinílico, con peróxido de benzoilo como iniciador, para obtener un copolímero entrecruzado (18) en forma de cuentas de aproximadamente 75 a 150 μ de diámetro. Este copolímero (18) se suspendió en benceno para hacerlo reaccionar con n-butilitio formándose el polímero litiado (19) que reacciona *in situ* con 4-metoxibenzofenona (20) para producir así el polímero metoxitritil alcohol que se sustituyó con cloruro para dar el cloruro de tritilo correspondiente (Figura 1.14.).

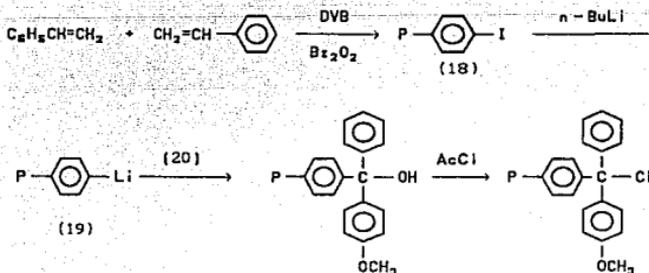


FIGURA 1.14.

Otra reacción de funcionalización descrita es la clorometilación. El método de clorometilación empleado por Fréchet²⁶ requiere cloruro de estaño en presencia de clorometiléter para generar un polímero clorometilado (21) que posteriormente se oxidó con dimetilsulfoxido. Figura 1.15.

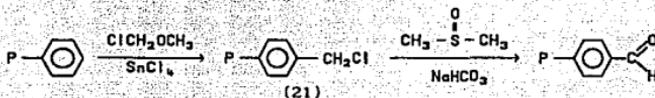


FIGURA 1.15.

Se ha descrito el uso de diferentes catalizadores para la clorometilación, por ejemplo; Feinberg²⁷ realizó la clorometilación del copolímero de estireno-divinilbenceno (1 % de entrecruzamiento) usando ZnCl_2 en lugar de SnCl_4 como catalizador. Por otro lado Sparow²⁸ usó como catalizador eterato de trifluoruro de boro ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$).

La reacción de clorometilación se controla fácilmente, y puede producir entrecruzamiento de las cadenas poliméricas destruyendo la funcionalización. Sin embargo, Itsuno y colaboradores²⁸ encontraron una nueva ruta de clorometilación que sustituye el uso de clorometil éter evitando así el entrecruzamiento de las cadenas. El método empleado por Itsuno se basa en la reacción del clorometilsilano con trioxano en presencia de tetracloruro de estaño para formar un complejo (22) que es la especie que clorometila al poliestireno entrecruzado; con este método se alcanzan rendimientos de funcionalización superiores a los descritos por Fréchet²⁸. La ruta seguida por Itsuno se muestra en la figura 1.16.

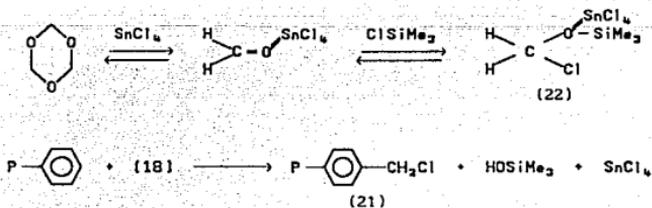


FIGURA 1.16.

El material clorometilado (21) puede sufrir variadas transformaciones mediante el tratamiento con diferentes nucleófilos, obteniéndose así una gran variedad de grupos funcionales.

El mismo principio de síntesis en fase sólida¹⁸ se ha aplicado en otras reacciones; un ejemplo importante es la síntesis asimétrica para compuestos con actividad óptica, donde el soporte macromolecular con actividad óptica se somete a una serie de reacciones con reactivos que poseen centros quirales hasta un producto con actividad óptica.

Recientemente, se ha aplicado la ciclización en fase sólida para reemplazar el método de alta dilución que favorece las condiciones intramoleculares. Durante la ciclización en fase sólida, las moléculas que se ciclicizarán son protegidas por un polímero que las mantenga lo suficientemente alejadas unas de otras para prevenir la competencia de la reacción intermolecular.

Para favorecer una de las dos reacciones en competencia son muy importantes las propiedades físicas y químicas del polímero, de manera que para las ciclizaciones intramoleculares se utilizan polímeros con un grado bajo de funcionalización y un alto grado de entrecruzamiento.

CAPITULO 2

OBJETIVOS

2. - OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo fué evaluar el uso de un copolimero de estireno-divinilbenceno Bio-beads S-X1 (con 1 % de entrecruzamiento) como soporte polimerico para la sintesis de algunos de los intermediarios de los componentes de la feromona del gusano cogollero del maiz (*Spodoptera frugiperda*). Para llevar acabo los objetivos mencionados se establecieron las siguientes etapas del trabajo:

- 1.-Revisión bibliográfica sobre la sintesis de compuestos orgánicos sobre soportes polimericos y sobre la preparación de estos soportes.

2.-Funcionalización del polímero que servirá para la síntesis de la feromona. Siendo un cloruro de tritilo unido al polímero el grupo funcional.

3.-Preparación de las materias primas necesarias para la síntesis de los intermediarios de tres de los componentes de la feromona del gusano cogollero (*Spodoptera frugiperda*): 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol y 1-hexino.

4.-Síntesis de los intermediarios sobre soportes poliméricos.

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSION

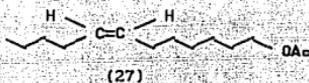
3.- RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. GENERALIDADES

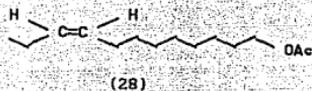
En la actualidad se considera que el uso de feromonas es un complemento para lograr el " CONTROL INTEGRADO " de insectos en la protección de plantíos.

La feromona del gusano cogollero del maíz (*Spodoptera frugiperda*) esta constituido por 4 componentes² cuya estructura se muestra en la figura 3.1.

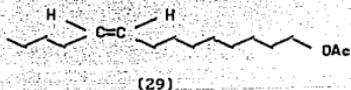
Acetato de (Z)-7-dodecenilo (Z-7-DDA)



Acetato de (Z)-9-dodecenilo (Z-9-DDA)



Acetato de (Z)-9-tetradecenilo (Z-9-TDA)



Acetato de (Z)-9, (E)-12-tetradecadienilo (Z-9,E-12-TDDA)

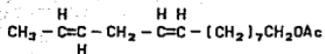


FIGURA 3.1.

Tres de los componentes son acetatos de alquenol cuya preparación por métodos convencionales involucra procedimientos complicados para el aislamiento de cada uno de los intermediarios. Así, por ejemplo, para la síntesis del acetato de Z-9-tetradecenilo, uno de los procedimientos descritos en la literatura fué el desarrollado por Bestmann⁴ mediante una reacción de Wittig partiendo de 9-acetoxinonanal y trifeníl-pentiliden-fosforano (Figura 3.2.).

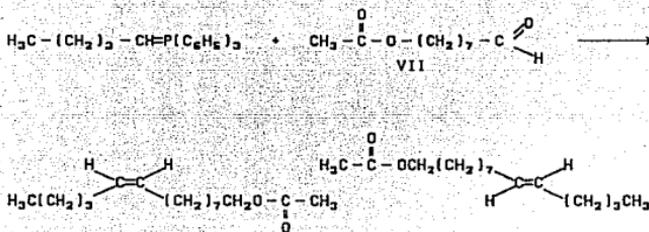


FIGURA 3.2.

El 9-acetoxinonanal se obtuvo por la ruta sintética mostrada en la figura 3.3. a partir del acetato de monoetilo.

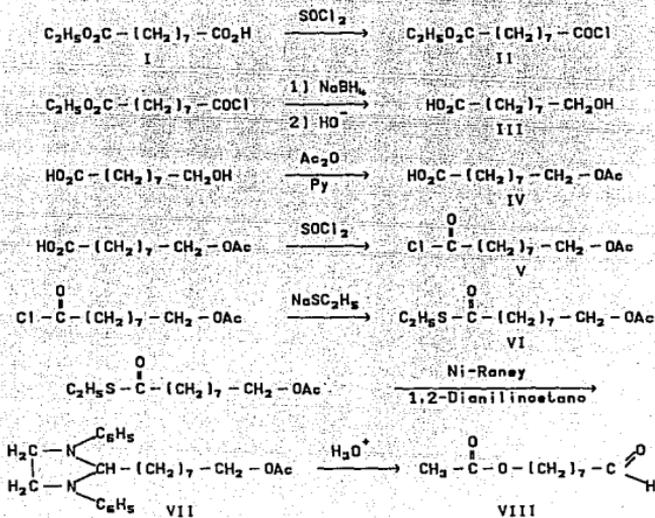


FIGURA 3.3.

En la ruta sintética mostrada en las 2 figuras anteriores para la obtención del acetato de Z-9-tetradeceno el aislamiento de los intermediarios involucra monoprotección de compuestos bifuncionales, extracciones, destilaciones simples y fraccionarias, cristalizaciones, etc.: que complican y retardan el proceso.

Idealmente, los polimeros funcionalizados se pueden usar para bloquear selectivamente a cierto grupo funcional en compuestos polifuncionales²⁹, teniendo la ventaja que durante la conversión

completa de los sustratos a productos, éstos se pueden aislar fácilmente en cada paso de la síntesis por filtración, con lo que se simplifica y se acelera el proceso, con esta base se decidió estudiar la posibilidad de llevar a cabo la síntesis de los tres primeros componentes de la feromona del gusano cogollero usando un polímero funcionalizado con un grupo cloruro de tritilo como soporte polimérico, como lo había descrito Fyles para otras feromonas²⁴.

3.2. FUNCIONALIZACION DEL POLIMERO

La primera etapa del trabajo fué desarrollar la funcionalización del copolímero de estireno-DVB. La materia prima que se utilizó fué el polímero comercial⁴⁷ (Bio-Beads) copolímero macroporoso con 1 % de entrecruzamiento y un tamaño de partícula de 40-80 μm . Este polímero se utiliza en cromatografía de exclusión en un intervalo de 600 a 14000 Daltons. Para la funcionalización se aplicó el método propuesto por Frétcher²² como se muestra en la figura 3.4.

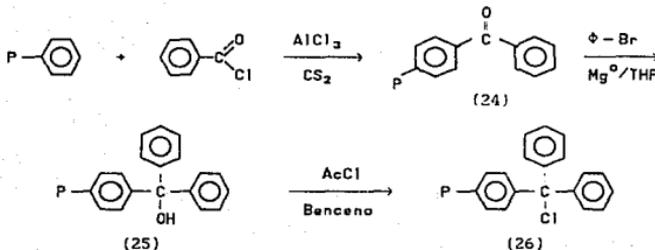


FIGURA 3.4.

La primera reacción es una acilación de Friedel-Crafts, para la formación de un polímero con un grupo cetona (24); con cloruro de benzilo recién destilado en presencia de $AlCl_3$ sublimado, en disulfuro de carbono bajo condiciones anhidras. La reacción se inició agitando una suspensión del copolímero en CS_2 para más tarde hacerlo reaccionar con cloruro de benzilo y $AlCl_3$ durante 3 días después de los cuales se purificó vertiendo sobre agua para destruir los residuos de $AlCl_3$, se filtró, se hicieron los lavados correspondientes y se secó el producto a $50^\circ C$ en la estufa de vacío para de esta manera obtener el polímero funcionalizado con un grupo cetona que se presenta como un polvo muy fino de color amarillo intenso.

Este polímero se caracterizó por espectroscopia de IR: En el espectro de IR aparece una banda delgada a 1650 cm^{-1} correspondiente al carbonilo de cetona (Espectro 3). Como está descrito en la literatura²².

Mediante calorimetría diferencial de barrido se determinó la temperatura de transición vítrea (T_g); que es " la temperatura a la cual ciertos segmentos moleculares se vuelven móviles sin que las cadenas puedan desplazarse una con respecto a la otra dando lugar a un flujo viscoso que trae como consecuencia la transición de un arreglo ordenado a un arreglo desordenado ". No se encontraron descritos en la

literatura los valores de T_g para el polímero con un grupo cetona pero se comparó el valor de T_g del copolímero de estireno-DVB (Espectro 2) con el valor de T_g del polímero funcionalizado (Espectro 4), obteniéndose un incremento de 20°C en la temperatura de transición vítrea, lo que demuestra que hubo un cambio en la estructura del polímero.

En la literatura no se encontró descrito un método para la determinación del grado de funcionalización del polímero benzoiado (24) ya que normalmente sirve como intermediario en la síntesis de polímeros con grupos tritilo. Cuando se aplicó a este polímero un método de cuantificación de grupos carbonilo en poliestirenos lineales, desarrollado en el laboratorio⁴² se encontró que el grado de funcionalización para el polímero benzoiado fué de 5 mmol de grupo acilo por gramo de polímero aproximadamente.

El polímero benzoiado (24), se hizo reaccionar con bromuro de fenilmagnesio en THF seco. El bromuro de fenilmagnesio se preparó previamente a partir de bromobenceno y Mg^0 en presencia de unos cristales de yodo. Una vez formado el bromuro de fenilmagnesio se adicionó el polímero (24) y se puso la mezcla a reflujo por 4 días, después de los cuales se filtró y se purificó para obtener un polvo fino de color amarillo claro que corresponde al polímero difenilpoliestirilcarbinol (25).

Este polímero con un grupo carbinol también se caracterizó por IR y se determinó su valor de T_g. En el espectro de IR se observa una banda ancha en 3450 cm⁻¹ de -OH, así, como una disminución considerable de la banda correspondiente al carbonilo de cetona en 1650 cm⁻¹ (Espectro 5). Su valor de T_g es de 143.19 °C (Espectro 6) es notable el gran aumento en la temperatura de transición vítrea que indica un aumento en la rigidez del polímero; estos resultados se resumen en la siguiente tabla.

TABLA 3.1.

RESULTADOS DE LA FUNCIONALIZACION

RESINA	ASPECTO	IR (cm ⁻¹)	T _g (°C)
Copolímero estireno-DVB	Polvo blanco	1600 y 2900	104.17
Resina cetona	Polvo amarillo	1650	125.57
Resina carbinol	Polvo amarillo claro	3450	143.19

La última reacción de funcionalización es la formación del cloruro de tritilo (figura 3.4.), el cual se obtuvo cuando se hizo reaccionar la resina carbinol (25) con cloruro de acetilo usando benceno como disolvente.

Para esta reacción se preparó cloruro de acetilo a partir de ácido acético mediante la reacción que se muestra en la figura 3.5.²⁰.

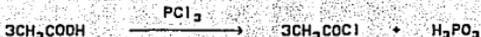


FIGURA 3.5.

Se obtuvo cloruro de acetilo con un rendimiento del 50.96 % y punto de ebullición de 40-42 °C; el bajo rendimiento se atribuye a que el cloruro de acetilo es muy volátil y durante la manipulación experimental se evaporó rápidamente. El polímero carbinol (25) junto con el cloruro de acetilo se agitaron en benceno por espacio de 2 días. Después de su purificación se obtuvo el polímero clorodifenilpoliestirilmetano. En el espectro de IR se puede apreciar una disminución considerable de la banda de -OH. (Espectro 7)

Para cuantificar este polímero se hidrolizó el cloruro de tritilo para determinar cloruros; se intentaron tres métodos, considerando que se tendría una concentración baja de cloruros:

- I).- Potenciometria
- II).- Polarografía
- III).- Método de Volhard

El primer método que se empleó fué el potenciométrico cuyo objetivo era medir $p\text{Cl} = (-\log [\text{Cl}^-])$ con un electrodo selectivo de cloruros el cual tiene como referencia un electrodo de $\text{Ag}^0 / \text{AgCl}$. Se prepararon estándares de NaCl cuyas concentraciones variaban de 10^{-2} a

10^{-4} M con los cuales se pretendía construir una curva de calibración de $E = f(-\log [Cl^-])$ a fuerza iónica y pH constante en la que se pretendía interpolar los valores de potencial obtenidos para las muestras que contenían los cloruros provenientes del polímero clorodifenilpoliestirilmetano. Esta curva de calibración está dada por la ecuación:

$$E = E^0(Cl_2 / Cl^-) - 0.06 pCl$$

Como se puede ver el potencial normal del par Cl_2 / Cl^- está representado por la ordenada al origen de la curva. Después de haber realizado el análisis de regresión lineal se obtuvo que el potencial normal es de 0.0541 V (Ver gráfica 3.1) y el descrito en la literatura es de 1.36 V. Por lo que dicho método se descartó ya que el electrodo selectivo de cloruros del que se disponía, no estaba funcionando correctamente.

Por polarografía se intentó cuantificar los cloruros liberados del polímero clorodifenilpoliestirilmetano a través de la onda de potencial que se produce de la siguiente ecuación redox:

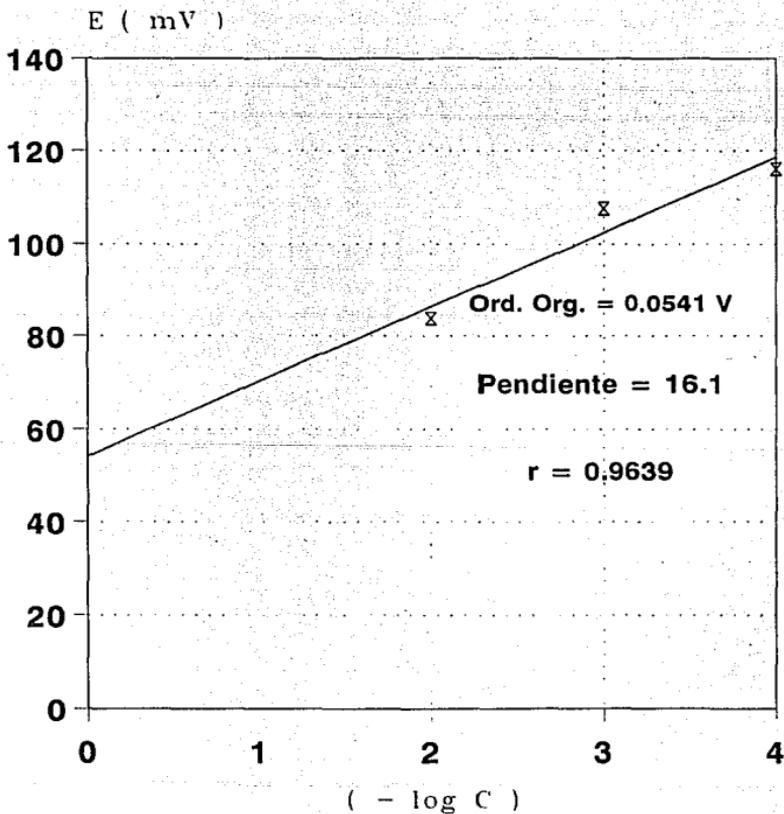


El problema que surgió con este método fue que la cantidad de cloruros en las muestras fue suficiente para que el Hg_2Cl_2 formara una barrera de potencial lo que impidió ver la onda de potencial esperada.

CUANTIFICACION DE CLORUROS

$$E = f (-\log C)$$

Series 1



GRAFICA 3.1.

RESULTADOS Y DISCUSION

El último método que se siguió y que finalmente se adaptó para la cuantificación de cloruros fué el método de Volhard²¹; que consiste en una valoración por retroceso de cloruros con SCN^- . A las muestras que contenía los cloruros liberados del polímero-cloruro de tritilo (26) se les agregó un exceso de solución normalizada de AgNO_3 para precipitar el cloruro de plata y la titulación del exceso de plata se llevó acabo con tiocianato de potasio, usando una solución saturada (alrededor del 40 %) de sulfato ferrico. La reacción de titulación fué:



FIGURA 3.6.

El indicador del punto final produce iones férricos que reaccionaron con el primer exceso de tiocianato, para generar el ion complejo rojo-naranja.



FIGURA 3.7.

RESULTADOS Y DISCUSION

Antes de efectuar la titulación se adicionaron 2 gotas de HNO_3 conc. ya que esta titulación debe ser llevada a cabo en solución bastante ácida, para reducir a un mínimo la formación de hidróxido férrico, lo que reduciría la capacidad del ion férrico para combinarse con el ion tiocianato. No obstante, con los cloruros hay una tendencia de desplazar al ion cloruro del precipitado de cloruro de plata, por el primer exceso de tiocianato.



FIGURA 3.8.

Una alternativa para evitar este desplazamiento fué agregar 1 ml de nitrobenzono, el cual es inmisible con agua; este cubre las partículas de cloruro de plata y reduce la rapidez con que puede reaccionar con el tiocianato²¹.

Se encontró que la capacidad de funcionalización del polímero clorodifenilpoliestirilcarbinol (26) varía de 0.278 a 1.63 mmol de cloruro por gramo de polímero en los diferentes experimentos que se llevaron a cabo, como se ve en la siguiente tabla.

TABLA 3.2.
CAPACIDAD DE FUNCIONALIZACION DE LA RESINA
CLORODIFENILPOLIESTIRILCARBINOL

EXPERIMENTO No.	CAPACIDAD DE FUNCIONALIZACION meq de $\bar{C}l$ / g de resina
1	0.299
2	1.369
3	1.24
4	1.30
5	0.278
6	1.45
7	1.26
8	1.35
9	1.63
10	1.06
11	0.84
Promedio = 1.098	

Es importante hacer notar que la cantidad de cloruros obtenida en los experimentos 2, 6 y 9 probablemente se deba a que dichos experimentos se realizaron con cloruro de acetilo preparado el mismo día que se realizaba la formación de la resina clorodifenilpoliestirilmetano (26).

Una vez obtenido el soporte polimérico, se procedió a usarlo en la síntesis de los diferentes intermediarios de la feromona del gusano cogollero.

3.3. OBTENCION DE ACETATO DE 7-DODECENILO

El acetato de Z-7-dodecenilo (27) es uno de los componentes de la feromona del gusano cogollero J.9.

Acetato de (Z)-7-dodecenilo (Z-7-DDA)

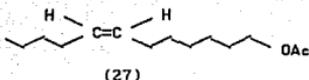


FIGURA 3.9.

Existen dos alternativas para la síntesis de olefinas de configuración *cis*²⁴: la hidrogenación de acetilenos y la olefinación de Wittig; para la obtención del acetato de Z-7-dodecenilo (27) se eligió la hidrogenación de acetilenos por la disponibilidad de las materias primas. Una posible ruta de síntesis del componente (27) se muestra en la figura 3.10.

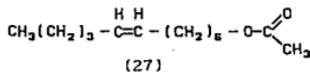
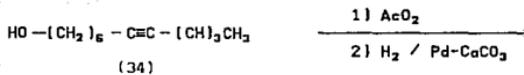
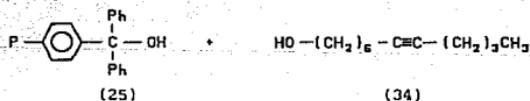
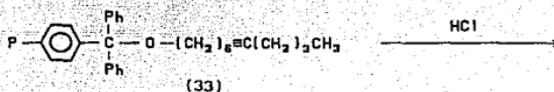
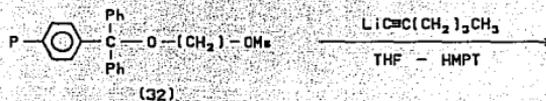
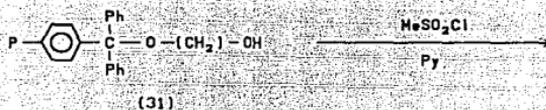
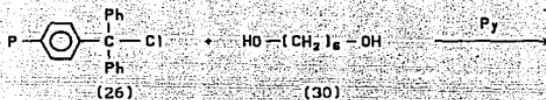


FIGURA 3.10.

Se requería para esta ruta sintética 1,6-hexanodiol protegido (31) para efectuar la mesilación con cloruro de metansulfonilo en piridina. El polímero-mesilato (32) se trataría con hexinuro de litio para convertirse en un polímero-alquino (33); por desprotección del polímero (33) se obtendría el correspondiente alquín-1-ol (34) que más tarde se sometería a la formación del acetato cuya reducción del triple enlace generaría el Acetato de (Z)-7-dodecenilo (27).

Con base a esta ruta sintética se procedió a preparar las materias primas necesarias. El 1,6-hexanodiol (30), puede prepararse por reducción de adipato de dietilo (36) ya sea con Na^0 o con LiAlH_4 ^{22,33}; en el laboratorio se obtuvo del ácido adipico (35) tal y como se muestra en la figura 3.11.

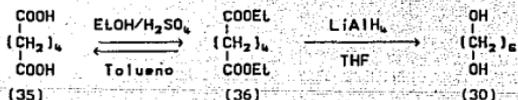


FIGURA 3.11.

Para preparar el éster se trató el ácido adipico (35); con una mezcla de EtOH/tolueno/ H_2SO_4 por una hora a 78-80 °C. El adipato de dietilo destiló a 110-115 °C/5 mmHg con un rendimiento del 51.43 %. El agua producida durante la reacción se eliminó por formación de una mezcla azeotrópica de EtOH/tolueno/ H_2O para desplazar el equilibrio hacia la esterificación.

El espectro de IR muestra una banda delgada e intensa en 1720 cm^{-1} correspondiente al carbonilo de éster (Espectro 8). La RMP mostró un cuadruplete en 4.1 ppm que integra para 4 hidrógenos de los metilenos unidos a oxígeno, en 2.4 ppm se observó una señal que integra para 4 hidrógenos de los metilenos unidos al carbonilo de éster, otra señal aparece en 1.65 ppm equivalente a 4 hidrógenos de los metilenos centrales y finalmente se observó un triplete en 1.5 ppm que integra para 6 hidrógenos de los protones de los metilos restantes (Espectro 9).

Para obtener el 1,6-hexanodiol se aplicaron las dos alternativas de reducción: con $\text{Na}^{\text{O}32}$ y con LiAlH_4 . El intento con $\text{Na}^{\text{O}éter}$ dió bajos rendimientos (14.39 %); además al final se formaba una emulsión que hacía de la separación del 1,6-hexanodiol un proceso muy complicado, por lo que se optó por la otra posibilidad de reducción con LiAlH_4 donde el éster reacciona a través de un mecanismo de adición-eliminación para formar un aldehído⁴² que rápidamente se reduce al alcóxido. En el primer experimento de esta reacción se usó éter etílico como disolvente, pero se obtuvo un rendimiento del 16.15%. Usando THF como disolvente se obtuvieron mejores rendimientos.

Después de 4 días de reflujo la reducción del adipato de dietilo con LiAlH_4 en THF como disolvente se enfrió a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se adicionó acetato de etilo para destruir el LiAlH_4 que no reaccionó, se

filtró la mezcla de reacción y se evaporó el disolvente para obtener una emulsión que contenía además de 1,6-hexanodiol, adipato de dietilo principalmente; el problema que se presentó fue el aislamiento 1,6-hexanodiol de esta emulsión.

Se intentó separar por destilación; pero a pesar de que los puntos de ebullición del 1,6-hexanodiol y del adipato de dietilo no son muy cercanos (245°C para el éster y 208°C para el glicol) no se logró su separación ya que en el espectro de IR del glicol seguía presente la banda de 1720 cm^{-1} del carbonilo de éster.

Otra técnica de separación que se siguió fue la de transformar el adipato de dietilo que no reaccionó, en la sal de sodio del ácido carboxílico, y hacer pasar la mezcla de reacción por una resina intercambiadora de aniones (Dowex-IX8-200/400) en forma de Cl^- con una capacidad aproximada de 0.3 meq por gramo seco. Se agitó la resina con EtOH por una hora, después se agregó la mezcla que contenía el glicol y se agitó por 3 horas tiempo durante el cual los iones Cl^- son remplazados por los $-\text{COO}^-$; es importante hacer notar que el ácido adipico es un ácido dicarboxílico por lo que tiene dos extremos para fijarse a la resina. Este método dió mejores resultados; obteniéndose un sólido de punto de fusión 37 °C con un rendimiento del 29.6 %. En el espectro de IR aparecen las bandas correspondientes al -OH en 3320 y 1050 cm^{-1} y una banda de poca intensidad en 1710 cm^{-1} .

Se usó también otra alternativa³⁵ que consistió en cambiar el proceso de destrucción del LiAlH_4 que no reaccionó. Así n gramos de LiAlH_4 fueron destruidos con n ml de H_2O , n ml de NaOH al 15 % y $3n$ ml de H_2O adicionados gota a gota, observándose en el matraz de reacción como el precipitado gris que se origina de la reacción, se transformó en un precipitado blanco que corresponde a $\text{Al}(\text{OH})_3$ y LiOH . El sólido se separó por filtración al vacío. El filtrado se trató de la manera usual y el residuo se cristalizó de benceno para obtener un sólido de aspecto ceroso y de punto de fusión $37-39^\circ\text{C}$. El rendimiento de esta reacción fué de 68.05 %.

El producto se caracterizó por su espectroscopia, se observa banda ancha en 3300 cm^{-1} de $-\text{OH}$, una banda delgada de $-\text{C}=\text{O}$ en 1050 cm^{-1} y de $-\text{C}-\text{H}$ bandas en 2900 y 1450 cm^{-1} en el espectro de IR. (Espectro 10)

La RMP nos muestra en 3.5 ppm un triplete que integra para 4 hidrógenos que corresponden a los metilenos unidos a $-\text{OH}$, un singulete en 1.8 ppm que desaparece con agua deuterada correspondiente a los dos hidrógenos unidos a oxígeno y una señal múltiple en 1.5 ppm que integra para 8 hidrógenos correspondiente a los metilenos de la cadena alifática que muestra la identidad del producto. (Espectro 11)

Una vez preparado el 1,6-hexanodiol se llevó a cabo la protección de uno de los alcoholes por el método de J. Fréchet y L. Nuyens²². El grupo protector que se eligió fué el polímero clorodifenilpoliestirilmetano (26), esta protección se logró por la formación de un éter entre el polímero y el glicol por agitación durante 48 horas en piridina a temperatura ambiente. Se aseguró la formación del polímero monoprotegido por la adición del doble en moles de 1,6-hexanodiol con respecto a la capacidad del polímero. Ya completado el tiempo de reacción se filtró el polímero, se lavó y se puso en el extractor Soxhlet por una noche en éter para eliminar el exceso de alcohol y finalmente se secó en la estufa de vacío por 3 horas. El espectro de IR no da información (Espectro 12) puesto que es muy similar al espectro de partida.

La cuantificación de 1,6-hexanodiol protegido se llevó a cabo según el método descrito por Thomas Fyles y Clifford Leznoff, que consiste en la ruptura del éter formado en el polímero (31) con HCl en dioxano bajo agitación por 48 hrs, después de las cuales se extrajo el alcohol con éter etílico, para después, al evaporar el disolvente, obtener 1,6-hexanodiol. La tabla 3.3. muestra los resultados que se obtuvieron en diferentes experimentos. Se observa que varía en un intervalo de 0.654-0.809 mmol de glicol por gramo de resina.

TABLA 3.3.
CANTIDAD DE 1,6-HEXANODIOL PROTEGIDO

EXPERIMENTO No.	CANTIDAD DE 1,6-HEXANODIOL mmol de glicol / g de resina
1	0.809
2	0.74
3	0.654
4	0.795
5	0.773
6	0.624
Promedio = 0.733	

El rendimiento de esta reacción fué de 66.75 %; y el valor de Tg para este polímero monoprotectado es de 169.94°C. (Espectro 13)

La siguiente reacción fué la introducción de un grupo mesilo ($\text{CH}_3\text{-SO}_2\text{-}$) que, siendo una base más débil que el grupo -OH, es mejor grupo saliente para una posterior reacción de sustitución nucleofílica que daría lugar al alquino unido al polímero (33).

El mesilato (32) se obtuvo partiendo del polímero monoprotectido (31) que se agitó por espacio de 48 horas con cloruro de metansulfonilo (MeSO_2Cl) a temperatura ambiente. El producto es un polímero difícil de purificar, ya que el grupo mesilato se hidróliza fácilmente; por otro lado la mezcla de reacción es muy viscosa lo que dificulta la filtración con lo que se favorece la hidrólisis del grupo mesilato en el polímero monoprotectido (31) y ácido metansulfónico (MeSO_2H) que a su vez promueve la ruptura del enlace éter en el polímero monoprotectido. Para contrarrestar este efecto siempre se trabajó bajo condiciones totalmente anhidras; y antes de filtrar se decantó la mezcla de reacción para tener la mínima cantidad de disolvente.

El espectro de IR del producto presenta dos bandas, una en 1226 cm^{-1} y otra en 1182 cm^{-1} correspondientes al mesilato. (Espectro 14) A este polímero no se le pudo realizar el estudio de su T_g debido a la posibilidad de hidrólisis del mesilato y así se utilizó en la siguiente reacción.

De acuerdo con la ruta propuesta para la síntesis del acetato de 2-7-dodecenilo la siguiente reacción corresponde a la transformación del polímero-mesilato en un polímero funcionalizado con un grupo alquino (33), a través de una reacción de sustitución nucleofílica alifática (Figura 3.13.).

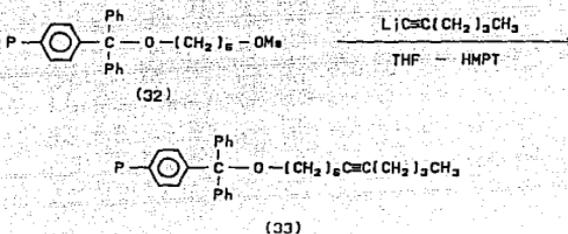


FIGURA 3.13.

Para efectuar esta reacción se requirió de 1-hexino que se obtuvo en el laboratorio a partir de acetileno mediante sodio en amoníaco para formar el acetiluro de sodio y posterior alquilación de este con bromobutano en amoníaco líquido³⁶.

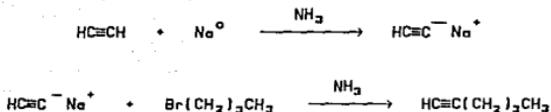


FIGURA 3.14.

La formación de acetiluro de sodio se llevó a cabo teniendo, en primer lugar una solución de sodio en amoníaco. Esta solución de color azul intenso se trató con una corriente de acetileno. Como el acetileno tiene dos hidrógenos ácidos, es necesario pasar un exceso de este reactivo sobre el sodio, ya que es posible tener dialquilación si no hay suficiente acetileno. El acetiluro de sodio obtenido se hizo reaccionar con bromobutano. Terminada la adición se refluyó la mezcla por 6 horas dejándose toda una noche para evaporar el amoníaco.

La purificación de este compuesto se realizó por medio de una destilación. El 1-hexino ya purificado es un líquido incoloro de punto de ebullición 60°C y rendimiento del 51 %.

El espectro de IR de este producto presenta la banda característica de $\equiv\text{C}-\text{H}$ en 3300 cm^{-1} y una banda delgada en 2100 cm^{-1} de $\text{C}\equiv\text{C}$ terminal. (Espectro 15)

Una vez preparado el 1-hexino se preparó el polímero alquino (33). Primeramente se preparó el hexinuro de litio por tratamiento de 1-hexino con $n\text{-BuLi}$ en THF y se inyectó al polímero-mesilato el cual se encontraba suspendido en HMPT (Hexametilfosforotriamida); esta mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente por espacio de 48 hrs. al término de las cuales se filtró y se purificó. El producto debió tener la estructura que se muestra en la figura 3.14.1. pero su espectro de IR no dio ninguna información: no se observó la banda $-\text{C}\equiv\text{C}-$, ni cambios evidentes respecto al espectro del polímero

anterior; sin embargo se procedió con la ruptura del enlace polímero-producto puesto que se sabe que la vibración $-C\equiv C-$ interna no siempre es visible en el espectro⁴⁴. La ruptura hidrolítica $-C-O-$ nos llevaría al 7-dodecín-1-ol y a la recuperación del polímero difenilpoliestirilcarbinol (25).

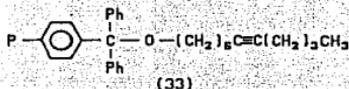


FIGURA 3.14.1.

La hidrólisis se llevó a cabo por agitación durante 48 hrs. con HCl al 10%. Una vez completado el tiempo de reacción se filtró el polímero-carbinol y se hicieron extracciones con CH_2Cl_2 de la solución. El producto que resultó de la evaporación del CH_2Cl_2 se purificó por cromatografía en capa fina preparativa utilizando como eluyente CH_2Cl_2 / Hexano en una relación (25:75). Se separaron 5 fracciones de las cuales dos fueron las más abundantes. En ambas fracciones se observó una absorción de $-\text{OH}$ a 3300 cm^{-1} .

La cromatografía en placa fina de estas muestras mostró que ambas muestras todavía no estaban puras. Para purificarlas se trató la mezcla con anhídrido acético en piridina por 30 minutos, lo que daría el acetato del alcohol (Figura 3.15.).

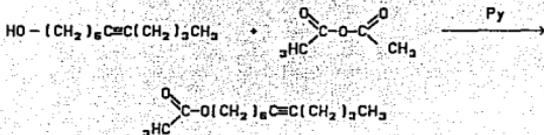


FIGURA 3.15.

El acetato de 7-dodecino se purificó por cromatografía en columna usando como eluyente CH₂Cl₂-Hexano en una relación 30-70. El rendimiento de esta reacción fué de 64.45 % y el rendimiento apartir del 1,6-hehanodiol-monoprottegido fué del 14 %. El acetato de 7-dodecino se identificó por su espectrocopia; el espectro de IR del producto muestra una banda intensa y delgada en 1736 cm⁻¹ del carbonilo de éster, bandas en 2926 y 1458 cm⁻¹ de C-H saturado así como dos bandas en 1258 y 1170 cm⁻¹ de -C-O. (Espectro 16)

En el espectro de RMP puede verse un triplete que integra para dos hidrógenos en 4.1 ppm de los metilénos unidos a oxígeno, una señal en 2.3 ppm que integra para 3 hidrógenos del metilo unido al carbonilo, otra señal en 1.7 ppm que integra para 4 hidrógenos asignada a los metilénos vecinos a la triple ligadura en 1.2 y 0.9 ppm dos señales que integran para 15 hidrógenos; para los metilénos y el metilo restantes que nos muestra la identidad del producto.

(Espectro 17)

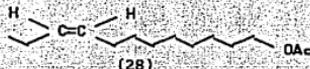
La última reacción de la ruta de síntesis presentada en la figura 4.8. es la hidrogenación catalítica del acetato de 7-dodecínolo que nos llevaría a la obtención del acetato de Z-7-dodecenilo.

La utilidad sintética del soporte polimérico se demostró con la obtención de este intermediario, aunque los rendimientos son menores comparados con el 44 % que reportó Kao⁴⁵ para la obtención del acetato de Z-7-dodecenilo a partir de 1,6-hexanodiol sin el soporte y con el 15-30 % de rendimiento que reportó Kovalev⁴⁶ para la obtención de 7-dodecín-1-ol a partir de 1-hexino. Es posible que usando mayores cantidades del soporte polimérico puedan obtenerse mayores rendimientos.

3.4. OBTENCION DE 9-DODECEN-1-OL Y 9-TETRADECEN-1-OL

El Z-9-dodecen-1-ol y el Z-9-tetradecen-1-ol son otros dos componentes de la feromona del gusano cogollero que se deseaban sintetizar cuya estructura se muestra en la figura 3.16.

Acetato de (Z)-9-dodecenilo (Z-9-DDA)



Acetato de (Z)-9-tetradecenilo (Z-9-TDA)

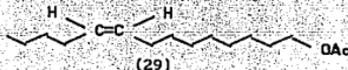


FIGURA 3.16.

Es importante hacer notar que los dos alquenoles tienen la doble ligadura en el carbono 9 lo que sugiere rutas de síntesis similares.

Para la síntesis de estos dos alquenoles se eligió la ruta Wittig ya que las materias primas que se emplean para su formación se obtienen con facilidad.

En ambos casos se requería la monoprotección de nonanodiol y la oxidación del mismo al aldehído como se puede apreciar en la figura 3.17.

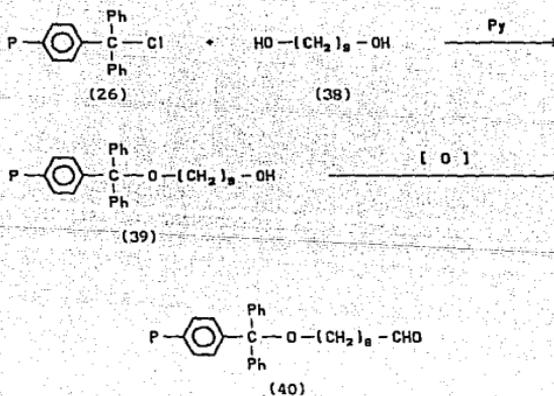
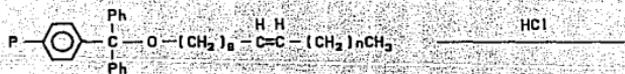


FIGURA 3.17.



(41) si n = 1

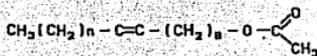
(43) si n = 3



(25)

(42) si n = 1

(44) si n = 3



(28) si n = 1

(29) si n = 3

FIGURA 3.19.

Dado que el 1,9-nonanodiol es la materia prima para obtener los 2 componentes de la feromona del gusano cogollero, se eligió la síntesis a partir de la reducción del ácido azelaico con LiAlH_4 .

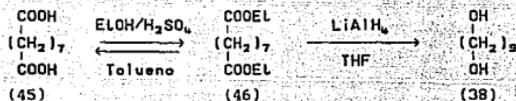


FIGURA 3.20.

El método de reducción que se empleó fué el descrito con anterioridad para la obtención de 1,6-hexanodiol. Primeramente se formó el azelato de dietilo por reacción del ácido azelaico con EtOH, H₂SO₄ y tolueno.

El rendimiento de esta reacción fué del 51.7 %. El producto se caracterizó por espectroscopia de IR y RMP. El análisis del espectro de IR presenta bandas de carbonilo de éster en 1725 y 1180 cm⁻¹. A su vez el espectro de resonancia magnética protónica presenta en 4 ppm un cuadruplete que integra para 4 hidrógenos que corresponden a los metilenos unidos a oxígeno, un triplete en 2.5 ppm que integra para 4 hidrógenos de los metilenos unidos a carbonilo, los 16 hidrógenos restantes se encuentra agrupados en una señal compleja que aparece entre 1.7 y 1.0 ppm. (Espectros 18 y 19)

El azelato de dietilo se hizo reaccionar con LiAlH₄ en THF para obtene 1,9-nonanodiol que recrystalizado de benceno generó un sólido blanco que funde a 35 °C.

El rendimiento de esta reacción fué de 74.36 %. El espectro de IR presenta una banda ancha en 3300 cm^{-1} y un banda dobleteada en 2900 cm^{-1} de la cadena alifática. La RMP tiene un triplete que integra para 4 hidrógenos en 3.5 ppm de los metilenos unidos a oxígeno, un singlete que integra para 2 hidrógenos en 2.2 ppm, que desaparece con agua deuterada de los hidrógenos unidos a oxígeno y una señal múltiple que integra para 14 hidrogenos de los metilenos restantes.

(Espectros 20 y 21)

La formación del alcohol monoprottegido (39) se llevó a cabo por agitación a temperatura ambiente durante 48 horas, el polímero clorodifenilpoliestirilmetano (26) con 1,9-nonanodiol en piridina seca.

El espectro de IR del producto presenta una banda en 3500 cm^{-1} del alcohol. Por otro lado el valor de Tg para este polímero es de $152.74\text{ }^{\circ}\text{C}$. (Espectros 22 y 23)

Para obtener la cantidad de 1,9-nonanodiol protegido se efectuó el rompimiento del enlace éter en el polímero monoprottegido (39) con HCl en dioxano y agitación a temperatura ambiente por 48 horas. Después de hacer extracciones con éter etílico de la solución acuosa, se obtuvo que la cantidad de 1,9-nonanodiol protegido en promedio es de 0.774 mmol por gramo de polímero, con un rendimiento del 70.48 %. Tabla 3.4.

TABLA 3.4.
CANTIDAD DE 1-6-NONANODIOL PROTEGIDO

EXPERIMENTO No.	CANTIDAD DE 1,9-NONANODIOL mmol de glicol / g de polímero
1	0.8624
2	0.7943
3	0.9104
4	0.8312
5	0.614
6	0.631
Promedio = 0.774	

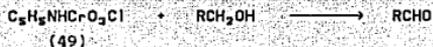
En base a la ruta sintética propuesta para la síntesis de los 2-9-alquenos (figura 3.17.) la siguiente etapa fué la formación del polímero aldehído (40).

Se realizó una revisión bibliográfica la cual permitió establecer tres métodos de oxidación de alcoholes primarios a sus correspondientes aldehídos.

- 1.-Con un exceso de 5 a 6 veces del reactivo de Collins²⁷



- 2.-Con clorocromato de piridinio²⁸



- 3.-Con el reactivo de Sharpless²⁹

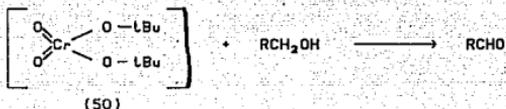


FIGURA 3.21.

De los métodos propuestos anteriormente para la oxidación del alcohol libre en el polímero monoprotectado (39) se eligió la alternativa número tres ya que está descrito que no se generan sales insolubles de cromo durante la oxidación. En la primera alternativa el reactivo de Collins (48) reacciona rápidamente con el agua que se produce durante la oxidación para generar una sal insoluble de dicromato de piridinio mediante la reacción mostrada en la figura 3.22.



FIGURA 3.22.

En la segunda alternativa tambien se precipitan sales de cromo insolubles durante la oxidación.

El método descrito por Sharpless y Akashi²³ consistió en formar cromato de terbutilo (reactivo de Sharpless) que serviría como agente oxidante. Este complejo se formó a partir de cloruro de cromilo, terbutanol y piridina en diclorometano. Figura 3.23.

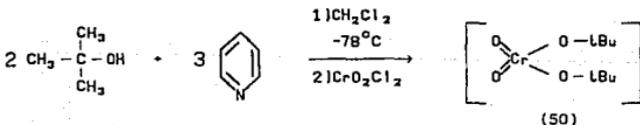


FIGURA 3.23.

El cloruro de cromilo necesario para formar el reactivo de Sharpless se preparó por reacción del trióxido de cromo con HCl en presencia de H_2SO_4 . Figura 3.24.



FIGURA 3.24.

El cloruro de cromilo obtenido se purificó por destilación obteniéndose un líquido de color rojo oscuro y eeb. 100°C que humea intensamente en contacto con el aire. El rendimiento de esta reacción fué de 51 %.

La preparación del reactivo de Sharpless (50) se logró a temperaturas de -70 °C a -78 °C y bajo atmósfera de nitrógeno. El cromato de terbutilo se formó cuando la solución adquirió una coloración amarillo naranja y precipitó un sólido blanco de cloruro de piridinio. En esta reacción el control de la temperatura es muy importante ya que si la temperatura se excede de -70 °C durante la adición del cloruro de cromilo, el reactivo de Sharpless se descompone inmediatamente adquiriendo una coloración café oscuro.

El reactivo de Sharpless fué adicionado en ausencia de humedad al polímero-monoprottegido (39) el cual se encontraba suspendido en CH₂Cl₂. La mezcla de reacción se agitó por espacio de 48 hrs. El polímero-aldehído se obtuvo por purificación de la mezcla de reacción anterior.

RESULTADOS Y DISCUSION

Este polímero muestra en su espectro de IR una banda delgada en 1720 cm^{-1} . El valor de T_g para esta muestra es de $211.54\text{ }^\circ\text{C}$.

(Espectros 24 y 25)

No fué posible determinar la cantidad de aldehído por gramo de polímero ya que en la hidrólisis se obtuvo una mezcla muy compleja. Esta mezcla mostró en su espectro de IR la banda delgada en 1720 cm^{-1} del carbonilo de aldehído y una señal ancha en 3350 cm^{-1} que corresponde al -OH. La mezcla obtenida puede estar constituida por el aldehído deseado junto con el alcohol de partida que no se hubiera oxidado, el polímero funcionalizado (40) se usó como tal en el siguiente paso que es la reacción de Wittig.

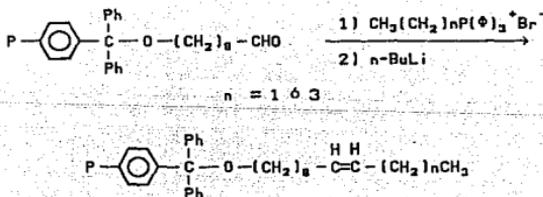


FIGURA 3.25.

Se necesitó la preparación de las sales de fosfonio del bromopropano y del bromopentano, para esto se partió del haluro de alquilo y trifenil fosfina (Figura 3.26.).



FIGURA 3.26.

La sal de fosfonio del bromopropano se preparó por reacción de trifenilfosfina con bromopropano recién destilado en benceno por 4 días. El producto de punto de fusión 233-236 ° y rendimiento de 34.14%, muestra en su espectro de IR una banda delgada de (-P-φ) y dos bandas una en 730 cm⁻¹ y otra en 740 cm⁻¹ para la vibración (-C-P). La RMP muestra en 7.7 ppm una señal que integra para 15 hidrógenos de los fenilos, una señal múltiple en 3.6 ppm que integra para 2 hidrógenos correspondientes a los metilenos unidos a fosforo y un triplete que integra para 3 hidrógenos del metilo terminal en 1.2 ppm. (Espectros 26 y 27)

De igual manera se preparó la sal de fosfonio del bromopentano que dio como resultado un sólido cristalino de Pf 160-162°C, 53.12 % de rendimiento y presenta un espectro de IR en el que aparece la señal de (-C-φ) en 1120 cm⁻¹ así como las dos señales de la vibración (-C-P) en 725 y 750 cm⁻¹. (Espectro 28)

El espectro de RMP muestra una señal en 7.7 ppm que integra para 15 hidrógenos de los fenilos, un multiplete en 3.6 ppm de los metilenos unidos a fósforo, un multiplete en 1.6 ppm que integra para

6 hidrógenos de los metilenos restantes, así como una señal en 0.7 ppm del metilo terminal. (Espectro 29) Una vez preparadas las sales de fosfonio se realizó la reacción de Wittig que daría lugar al alqueno (41) y (43) deseado.

La parte medular de la síntesis⁸ la constituye el ataque nucleofílico de un iluro de fósforo al carbono de un grupo carbonilo y la formación de una betaina, que se convierte en oxido de trifenil fosfina y la olefina. El mecanismo ha sido ampliamente estudiado y hay todavía discusión sobre la estereoquímica de la transformación.

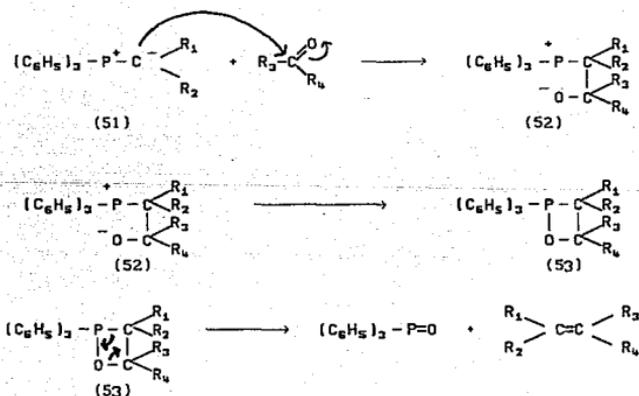


FIGURA 3.27.

Se formaron los lluros de fósforo por tratamiento de las sales de fosfonio correspondientes con n-BuLi bajo una atmosfera de nitrógeno. La formación del lluro pudo seguirse por su intensa coloración roja y por la disolución total de la sal de fosfonio.

Ya formado el lluro se enfrió el matraz de reacción a -78°C y se adicionó el polímero-aldehído. El tiempo de reacción fué de una noche, después de la cual se realizó la purificación del polímero-alqueno. Los espectros de IR de estos polímeros no revelaron ninguna información. Comparando con el valor de Tg de los polímeros-alqueno con el valor de Tg del polímero-aldehído, se observa un decremente de 50°C en la temperatura de transición vítrea (Espectros 30 y 31) como se esperaría por aumento de la longitud de la cadena alifática.

Igual que en el caso del 7-dodecinol la ruptura del enlace éter en los polímeros alqueno (41) y (43) se realizó por agitación durante 48 hrs con HCl al 10 % en MeOH, obteniéndose para ambos casos mezclas muy complejas.

La mezcla de reacción de hidrólisis del polímero-dodecenol se intentó purificar por cromatografía en columna usando una mezcla de CH_2Cl_2 -Hexano en una relación de 25:75 como eluyente. Se intentó también la purificación mediante cromatografía en capa fina

preparativa usando el mismo eluyente. Se separaron 5 fracciones de las cuales dos fueron las más abundantes, pero ambas fracciones presentaron en la cromatografía de capa fina 2 manchas muy juntas.

El IR de la primera fracción presenta una banda ancha en 3374 cm^{-1} correspondiente a $-\text{OH}$, una banda fina y de poca intensidad en 3058 cm^{-1} de $\text{C}=\text{H}$ y una banda delgada en 1732 cm^{-1} de carbonilo de éster (Espectro 32).

En el IR de la segunda fracción aparece banda de $-\text{OH}$ en 3342 cm^{-1} , una banda delgada en 1624 cm^{-1} de $\text{C}=\text{C}$ y una banda delgada de carbonilo de éster en 1726 cm^{-1} (Espectro 33).

La presencia de un éster en ambas fracciones podría explicarse por una esterificación del alcohol que se deseaba obtener en la hidrólisis, con el ácido 9-hidroxinonanoico, que también se obtendría en la hidrólisis si hubiera habido una oxidación del aldehído (Figura 3.28.).

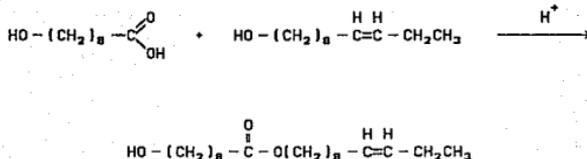


FIGURA 3.28.

Las pequeñas cantidades obtenidas de estos productos impidieron su completa caracterización.

Por otro lado la mezcla de reacción que daría lugar al 9-tetradecen-1-ol también se intentó purificar con la técnica anterior. La cromatografía en capa fina generó 4 fracciones, de las cuales sólo 1 fué la más abundante.

Esta fracción en su espectro de IR muestra una banda ancha de -OH en 3356 cm^{-1} , una banda de poca intensidad en 3059 cm^{-1} así como una banda en 1735 cm^{-1} de carbonilo de éster.

En la cromatografía de capa fina también se observaron dos manchas con R_f muy cercanos que no se lograron separar e identificar.

Se recomienda iniciar estos métodos sintéticos con cantidades mayores de soporte polimérico, lo que permitiría lograr cantidades mayores de productos, que podrían identificarse más fácilmente.

CAPITULO 4

PARTE EXPERIMENTAL

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

4.- PARTE EXPERIMENTAL

Las separaciones cromatográficas en columna se efectuaron en sillica-gel MN-60, 0.2-0.5 mm (35-70 mesh ASTM).

Las separaciones por cromatografía en placa fina preparativa se efectuaron en placas de vidrio de 20 X 20 cm cubiertas con sillica-gel 60 GF₂₅₄, utilizando como revelador luz ultravioleta.

cromatografías cualitativas para determinar la pureza de los productos, reactivos y el desarrollo de las reacciones se hicieron en cromatoplas de Sillica-gel Merk F-254; utilizando como revelador yodo o luz ultravioleta.

Las determinaciones espectroscópicas usuales se hicieron en los siguientes instrumentos :

Los espectros de infrarrojo en un aparato Perkin Elmer 599B dispersivo y en un aparato de Transformadas de Fourier Perkin Elmer 1600 serie FTIR. Las determinaciones se realizaron en película, nujol y el pastilla de KBr por la Q.F.B. Graciela Chavez y la Q. Marisela Gutiérrez.

Los espectros de RMP fueron realizados por la Q. Alejandrina Acosta en un aparato Varian 120 EM 390. Se usó cloroformo deuterado como disolvente y tetrametilsilano como referencia interna. Los desplazamientos se dan en partes por millón y las constantes de acoplamiento en Hertz. La multiplicidad de las señal se especifica en cada caso.

Las calorimetrías diferenciales de barrido fueron realizadas por la Ing. Luz María C. Ruiz en un calorímetro diferencial de barrido Modelo 910 marca Dupont.

4.1. FUNCIONALIZACION DEL COPOLIMERO DE ESTIRENO-DVB

4.1.1. Preparación del polímero benzoiado 24 (ref. 22)

15 g del copolímero estireno-DVB Bio-beads S-X1 (Bio-rad) se agitaron durante 48 hrs en 80 ml de CS_2 seco en un matraz esférico de 500ml de 2 bocas provisto de un refrigerante en posición de reflujo y de un embudo de adición. La suspensión clara se puso a reflujo por una hora y se adicionaron 19.5 g (0.146 mol) de $AlCl_3$ sublimado a la mezcla bajo agitación. Para facilitar la agitación se adicionaron 100 ml de CS_2 seco al seno de la reacción Después de una hora de agitación se agregaron a través del embudo de adición 19.5 ml (0.119 mol) de cloruro de benzoilo gota a gota; dejándose a reflujo y con agitación por 3 días. La mezcla de color rojo intenso que se formó se enfrió y se vertió en 150 ml de una mezcla de Dioxano: H_2O :HCl (5:1:1). Se filtró el producto y se lavó con Dioxano: H_2O (5:1), etilmetilcetona, H_2O caliente, etilmetilcetona y MeOH. Para obtener 23.09 g de polímero funcionalizado con un grupo cetona.

IR (cm^{-1}) : 1650 (Carbonilo)

TG ($^{\circ}C$) : 125.57

4.1.2. Preparación del polímero difenilpoliestirilcarbinol 25

(ref. 22)

En un matraz esférico con tres juntas esmeriladas 24/40 equipado con un refrigerante en posición de reflujo y un embudo de adición se colocaron 6.2 g (0.247 mol) de limaduras de Mg y 30 ml de THF seco y unos cristales de I_2 . En el embudo de adición se colocaron 25 ml (38.75 g = 0.25 mol) de bromobenceno destilado disueltos en 35

PARTE EXPERIMENTAL

ml de THF seco; inmediatamente se adiciono gota a gota y bajo agitaci3n, el contenido del embudo. Se advierte una coloraci3n caf3 rojiza debida a la presencia del reactivo de Grignard. Una vez que se hubo disuelto todo el Mg se adicionaron 16.8 g del polimero funcionalizado con un grupo cet3nico. Se agregaron 100 ml de THF para facilitar la agitaci3n y se puso la mezcla a reflujo por tres d3as; despu3s de lo cual se agiti3 a temperatura ambiente por 48 horas. Se filtr3 el polimero y se lav3 con una mezcla de Dioxano:H₂O:HCl (5:2:1), etilmetilcetona, H₂O, etilmetilcetona y 3ter. Esta reacci3n di3o como resultado 18.79 g de polimero.

IR (cm⁻¹) : 3450 (-OH)

Tg (°C) : 143.19

4.1.3. Obtenci3n de cloruro de acetilo (ref. 30)

En un matraz esf3rico de dos bocas de 100 ml equipado con un refrigerante en posici3n de reflujo y un embudo de adici3n se colocaron 24 ml (0.4162 mol) de 3cido ac3tico glacial y se agrego gota a gota mediante un embudo de adici3n 12.5 ml (0.1454mol) de tricloruro de fosforo controlando la reacci3n con un ba3o de agua fria; una vez adicionado el PCl₃, se agiti3 la mezcla por 15 minutos despu3s los cuales se calent3 a reflujo durante 3 hrs, para completar la reacci3n. Despu3s de terminado el tiempo de reflujo se observaron dos fases en el matraz de reacci3n. Se destil3 el cloruro de acetilo formado a 40°C. Al destilado se le adicionaron unas gotas de 3cido ac3tico para hacer reaccionar el PCl₃ que hubiera destilado y se destil3 nuevamente recolectando la fracci3n que destil3 entre 40-42 °C que corresponde al CH₃COCl. El rendimiento de esta reacci3n fu3e de 50.96 %.

4.1.4. Preparación del polímero clorodifenilpoliestirilmetano 26

(ref. 22)

En un matraz esférico de dos bocas se colocaron 5g de polímero difenilpoliestirilcarbinol en 100 ml de benceno seco y se calentaron hasta que destilaron aproximadamente 20 ml de benceno. Se enfrió a temperatura ambiente para agregar gota a gota y con la ayuda de un embudo de adición 8ml (0.1416 mol) de cloruro de acetilo. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se dejó agitando por 2 días, se filtró el polímero obtenido y se lavó con benceno y diclorometano secos. Se puso en la estufa de vacío por 4 hrs a 50 °C. La funcionalización del polímero se cuantificó por análisis de cloruros por el método de Volhard.

4.1.5. Intento de cuantificación de cloruros

Potenciometría (ref. 41)

Se pesaron dos muestras del 0.1 g de polímero clorodifenilpoliestirilmetano, a estas muestras se les adicionaron 10 ml de H₂O desionizada y se agitaron por una noche, después de lo cual se filtró el polímero, se lavó con H₂O y el filtrado junto con 10 ml de Buffer (CH₃COOH/CH₃COONa; pH=4.25) se aforaron a 50 ml. Por separado se prepararon soluciones estándar de NaCl de concentración 10⁻², 10⁻³, 10⁻⁴ M para el trazó de la curva de calibración. Una vez

preparados las sol. problema y los estándares se midió el potencial de cada una de ellas usando un sistema como el de la figura 4.1. en donde el vaso A contenía H₂O desionizada con unos granitos de NaNO₃ para cerrar el circuito y el vaso B las soluciones problema.

Se midió el potencial de las soluciones con un potenciómetro Orion Research Microprocessor Ionalyzer/901. Se trazó la curva de calibración (Gráfica 3.1.) cuya regresión lineal generó los siguientes datos:

$$\text{Ord. orig.} = 0.054 \text{ V}$$

$$\text{pendiente} = 16.1$$

$$r = 0.9639$$

El valor de la ordenada al origen (0.054 V) corresponde al valor del potencial normal del par Cl⁻/Cl₂. El potencial normal reportado en la literatura es de 1.36 V.

4.1.6. Intento de cuantificación de cloruros (Polarografía)

Para cuantificar cloruros por este método se usó : un electrodo de referencia de calomel saturado, un electrodo de trabajo de mercurio y un electrodo auxiliar de grafito. Se preparó una solución estándar de NaCl 10⁻³ M para trazar la gráfica de intensidad de corriente = f ([Cl]) y una solución de NaNO₃ 10⁻⁴ M que además

de actuar como electrolito soporte funcionó como blanco. En forma simultanea se prepararon las soluciones problema hidrolizando 0.1 g de polímero clorodifenilpoliestirirmetano con 10 ml de H_2O desionizada, se filtró el polímero, se lavó con H_2O y el filtrado se aforó a 50 ml. Los polarogramas se trazaron a partir de mezclas de 2ml de la sol. problema que contenía los cloruros desprendidos del polímero clorodifenilpoliestirirmetano más 20 ml de la sol. de $NaNO_3$. La cantidad de cloruros en las muestras fué lo suficientemente elevada para que el Hg_2Cl_2 formara una barrera de potencial.

4.1.7. Cuantificación de cloruros " Método de Volhard " (ref. 31)

Se pesaron por duplicado 0.1 g del polímero clorodifenilpoliestirirmetano, se le adicionaron 10 ml de H_2O desionizada y se agitaron por una noche, se filtró el polímero y el filtrado se aforó a 25 ml. Tambien se preparó un blanco con H_2O desionizada. El blanco y las dos muestras se transfirieron a matraces erlenmeyer de 50 ml y a cada matraz se le adicionó 3 ml de $AgNO_3$ 0.1012 M y se agitó por 5 minutos. Enseguida se agregaron 0.5 ml de $Fe(NO_3)_3$ al 40 % y 3 gotas de HNO_3 . Antes de titular se adicionó 1 ml de nitrobeneno para cubrir las partículas de $AgCl$. El exceso de $AgNO_3$ se tituló con $KSCN$ 0.0108 M. El punto de equivalencia se alcanzó cuando aparecio una ligera coloración canela.

4.2. OBTENCION DE ACETATO DE 7-DODECINILO

4.2.1. Síntesis de Adipato de dietilo (ref. 34)

En un matraz esférico de 250 ml de una boca provisto de una columna de fraccionamiento conectada a un condensador, se colocaron 33.18 g (0.2273 mol), de ácido adipico, 80 ml de etanol seco, 40 ml de tolueno seco y 0.3 ml de H_2SO_4 ; la mezcla anterior se calentó con un baño de aceite y cuando el ácido adipico se disolvió, comenzó a destilar una mezcla azeotrópica de etanol-tolueno- H_2O a $75^{\circ}C$. Se colectó el destilado en un matraz que contenía 32 g de carbonato de potasio anhidro. Se continuó la destilación hasta que comenzó a subir la temperatura. A continuación se agitó el destilado con el carbonato, se filtró y el filtrado se retornó al matraz de reacción. Después de una hora de reflujo se destiló el disolvente y se purificó por destilación a presión reducida obteniéndose así 27.4 g (59.6 % de rendimiento) de adipato de dietilo con un punto de ebullición de $124^{\circ}C/5mmHg$.

IR (cm^{-1}) : 1720 y 1175 (Carbonilo)

RMN (ppm) : 4.1 (c, 4H) ($-CH_2-O-$)

2.4 (m, 4H) ($-O-CO-CH_2-$)

1.65 (m, 4H) ($-CH_2CH_2-$)

1.5 (t, 6H) (CH_3CH_2-O-)

4.2.2. Preparación de 1,6-Hexanodiol (ref. 33)

En un matraz esférico de 250ml con 2 juntas esmerilladas 24/40 con un embudo de adición de 50 ml y un refrigerante en posición de reflujo se colocaron 1.5 g (0.00395 mol) de LiAlH_4 previamente molido en un mortero por 5 minutos junto con 50 ml de THF seco. La suspensión obtenida se agitó por 30 minutos, después de los cuales, bajo agitación magnética vigorosa, se adicionó lentamente, a través del embudo, una disolución de 3.27 g (0.0162mol) de adipato de dietilo en 25 ml de THF. Después de 4 días de reflujo se enfrió el matraz con un baño de hielo y se adicionaron gota a gota 1.5 ml de H_2O destilada, 1.5 ml de una disolución de NaOH al 15 % y 5ml de H_2O destilada, observándose el desprendimiento de H_2 y la formación de un precipitado blanco de $\text{Al}(\text{OH})_3$ que se filtró al vacío, secando el filtrado con Na_2SO_4 y eliminando el disolvente en el rotavapor. El producto obtenido se recristalizó de benceno, obteniéndose 1.3 g (68% de rendimiento) de 1,6-hexanodiol de punto de fusión $37-39^\circ\text{C}$.

IR (cm^{-1}) : 3300 (-OH); 1020 ($-\text{CH}_2-\text{OH}$);

RMN (ppm) : 3.5 (t, 4H) ($-\text{CH}_2-\text{OH}$)

1.8 (s, 2H) (-OH)

1.5 (m, 8H) ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)

4.2.3. Preparación del 1,6-hexanodiol monoprotectado 31

(ref. 22)

En un matraz esférico de 100 ml de una boca con un refrigerante en posición de reflujo, se colocaron 2.94 g (0.9mmol) del polímero clorodifenilpoliestirilmetano, 0.2021 g (1.8 mmol) de 1,6-hexanodiol y 50 ml de piridina seca y recién destilada. Se mantuvo la

mezcla durante 2 días bajo agitación magnética vigorosa y a temperatura ambiente; al cabo de este tiempo se filtró el polímero, se lavó con éter en un extractor soxhlet por una noche y se puso en una estufa de vacío a 50°C por una noche. Se obtuvieron 3.11 g de polímero monoprotectido.

IR (cm^{-1}): 3428 (-OH)

TG ($^{\circ}\text{C}$): 169.9

4.2.4. Hidrólisis del polímero-1,6-hexanodiol

(ref. 25)

Se colocaron 0.4017 g de polímero-1,6-hexanodiol en un matraz esférico de 50 ml que tenía adaptado un refrigerante en posición de reflujo, junto con 20 ml de una disolución de HCl 0.3N en dioxano. Esta mezcla de reacción se agitó por 48 hrs a temperatura ambiente. Completado el tiempo de reacción se filtró el polímero y se lavó con etanol, agua, etanol y éter. Al filtrado se le hicieron 5 extracciones con 10 ml de éter cada una; las fases éteras se juntaron y se lavaron con una disolución acuosa de NaHCO_3 al 10 %. Después de evaporar el disolvente en el rotavapor se obtuvieron 0.0364 g de un sólido de $\text{p}f$ de 30-35 $^{\circ}\text{C}$ cuyo espectro de IR correspondió al 1,6-hexanodiol. De esta manera se obtuvo que la cantidad promedio de glicol por gramo de polímero fué de 0.7336 mmol; dando un rendimiento del 66.75 % para la reacción de monoprotección de 1,6-hexanodiol que dió origen al polímero monoprotectido.

4.2.5. Preparación del mesilato del diol monoprotectado 32

(ref. 24)

En un matraz esférico de 50ml equipado con un refrigerante en posición de reflujo, se colocaron 2.5 g (1.83mmol) del polímero monoprotectado en 30 ml de piridina seca. Se adicionaron 3 ml (38 mmol) de cloruro de metansulfonilo recién destilado; agitándose la mezcla a temperatura ambiente por 48 hrs. El polímero se filtró y se lavó con 3 porciones de piridina; 5 de etanol; 2 de dioxano y 2 de éter; todas ellas de 50ml. Se colocó en la estufa de vacío a 50°C por 3 horas obteniéndose 2.104 g del mesilato del diol monoprotectado.

IR (cm^{-1}) : 1216 y 1182 (mesilatos)

4.2.6. Preparación de 1-hexino (ref. 36)

En un matraz esférico de 500ml con 3 juntas esmerilladas 24/40 equipado con una trampa de acetona-hielo seco (-78°) se condensaron 250 ml de amoníaco previamente secado con sodio. Se agregaron 0.08 g de nitrato férrico y 4.6 g (0.2 mol) de sodio metálico cortado en trocitos perfectamente limpios en forma paulatina. Una vez disuelto el sodio se burbujeó acetileno seco al seno de la reacción hasta la obtención de acetiluro de sodio. Enseguida se adicionaron gota a gota 22ml (0.1997 mol) de bromobutano recién destilado a una temperatura de -50 °C. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo por espacio de 6 horas; después de las cuales se permitió que se evaporara el amoníaco; después de lo cual se agregó agua hasta disolución del sólido formado y el producto se extrajo con

éter (5 porciones de 50ml cada una). Los extractos se secaron con sulfato de sodio anhidro, se destiló el producto a presión normal; obteniéndose 8.3938 g de 1-hexino con un rendimiento del 51.08 % de rendimiento y de punto de ebullición de 60°C.

IR (cm^{-1}) : 3300 (C-H) ; 2100 ($\text{-C}\equiv\text{C-}$)

4.2.7. Preparación de hexinuro de litio (ref. 24)

En un matraz esférico de 100ml con 2 juntas esmeriladas Quickfit equipado con un refrigerante en posición de reflujo en una de las juntas y un septum en la otra. Se colocaron 1.1 ml (0.01 mol) de 1-hexino en 30ml de THF y bajo atmósfera de nitrógeno; a través del septum se inyectaron 4ml (0.01mol) de n-BuLi a una concentración de 2.5M, observándose la formación del hexinuro de litio ya que la reacción adquirió una coloración café.

4.2.8. Preparación del polímero-alquino 33 (ref. 24)

En un matraz esférico de 100 ml Quickfit con 2 juntas esmeriladas con un refrigerante en posición de reflujo y un septum. Se pusieron 2.4 g (1.83 mmol) del mesilato del diol monoprottegido en 30 ml de HMPA bajo atmósfera de nitrógeno y a través del septum se inyectó la disolución de hexinuro de litio en THF anteriormente preparado. Una vez terminada la adición se agitó la mezcla por 48 horas a temperatura ambiente. Se filtró el polímero; se lavó con 5 porciones de 30 ml de una mezcla de THF-H₂O (1:1), 2 de etanol, 2 de H₂O, 2 de etanol, 2 de dioxano y 3 de éter, obteniéndose 2.2119 g de polímero.

4.2.9. Obtención de 7-Dodecin-1-ol.

A un matraz esférico de 50 ml equipado con un refrigerante en posición de reflujo que contenía 2.0 g (1.46 mmol) de polímero-alquino se le adicionó 25ml de una mezcla de metanol-HCl (al 10 %) en una relación 80:20; agitándose por 48 hrs a temperatura ambiente. Al término de la agitación se filtró el polímero lavándose con H₂O y metanol. Del filtrado se hicieron extracciones con cloruro de metileno (5 de 10ml cada una). Las fracciones orgánicas se secaron con sulfato de sodio anhidro y se eliminó el disolvente en el rotavapor. El producto obtenido se purificó por cromatografía en capa fina preparativa usando como eluyente una mezcla de hexano-CH₂Cl₂ (75:25). Obteniéndose 5 fracciones de las cuales 2 fueron las más abundantes.

Fracción 1IR (cm⁻¹) : 3348 (-OH)

Cantidad : 0.0255 g

Fracción 2IR (cm⁻¹) : 3300 (-OH)

Cantidad : 0.0052 g

4.2.10. Obtención de Acetato de 7-dodecinilo (ref. 24)

Se colocaron 0.0255 g (0.14 mmol) de 7-dodecin-1-ol y 0.015 ml (0.15 mmol) de anhídrido acético disueltos en 2 ml de piridina en un matraz esférico de 10 ml equipado con un refrigerante en posición de reflujo. La mezcla de reacción se agitó a reflujo por 30 minutos.

PARTE EXPERIMENTAL

después de los cuales se vertió sobre 10 ml HCl al 5 %. Se hicieron 3 extracciones con 10 ml de éter cada una; las fases orgánicas se juntaron y se lavaron con NaHCO_3 al 20 %. El disolvente se evaporó en el rotavapor y el residuo se paso por una columnita de 10 cm de sílice (0.25-0.5mm, 35-70 mallas) usando como eluyente CH_2Cl_2 -Hexano en una relación 30:70, obteniéndose así 0.0208 g de producto (66.45 % de rendimiento).

IR (cm^{-1}): 1736 (Carbonilo -), 2926 y 1458 (C-H)

1258 y 1170 (-C-O)

RMP (ppm): 4.1 (t, 2H) (CH_2 -O-C)

2.3 (m, 3H) (CH_3 -C)

1.7 (m, 4H) (- CH_2 -C CH_2 -)

1.2-0.9 (m, 15H) (los CH_2 y el CH_3 restantes)

4.3. OBTENCION DE 9-DODECEN-1-OL Y 9-TETRADECEN-1-OL

4.3.1 Preparación de Azelato de dietilo.

Siguiendo el procedimiento descrito para la obtención de adipato de dietilo (Sección 4.2.1) se hicieron reaccionar 16 g (0.085 mol) de ácido azelaico, 40 ml de etanol seco, 20 ml de tolueno y 1 ml de H_2SO_4 . Después de una hora de reflujo se destiló el disolvente y se purificó por destilación a presión reducida obteniéndose así 10.7272 g (51.7 % de rendimiento) de azelato de dietilo de punto de ebullición $120^\circ\text{C} / 5 \text{ mmHg}$.

IR (cm^{-1}) : 1725 y 1180 ($-\overset{\text{O}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-$)
 RMN (ppm) : 4.0 (c, 4H) ($\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-$)
 2.5 (t, 4H) ($-\overset{\text{O}}{\text{CH}_2}-\overset{\text{I}}{\text{C}}-$)
 1.7 y 1.0 (señal compleja, 16H)

4.3.2. Preparación de 1,9-nonanodiol.

Siguiendo el procedimiento descrito para la obtención de 1,6-hexanodiol (Sección 4.2.2.) se hicieron reaccionar 1.25 g (0.033 mol) de LiAlH_4 previamente molido en 75 ml de THF seco con una solución de 2.7 g (0.011 mol) de azelato de dietilo en 25 ml de THF. Después de 3 días de reflujo, se enfrió el matraz con un baño de hielo y se adicionaron gota a gota 1.25 ml de H_2O destilada, 1.25 ml de una disolución de NaOH al 20 % y 5 ml de H_2O destilada, observándose el desprendimiento de H_2 y la formación de un precipitado blanco de $\text{Al}(\text{OH})_3$ que se filtró al vacío, se secó el filtrado con Na_2SO_4 y se eliminó el disolvente en el rotavapor. El producto obtenido se recrystalizó de benceno, obteniéndose 1.31 g de producto (74.36 % de rendimiento) de punto de fusión 35°C .

IR (cm^{-1}) : 3300 (-OH), 2900 (C-H), 1070 (-C-O)
 RMP (ppm) : 3.5 (t, 4H) (CH_2-OH)
 2.2 (s, 2H) ($-\text{OH}$)
 1.5 (m, 14H) ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)

4.3.3. Preparación del 1,9-nonanodiol monoprotectado 39

(ref. 22)

En matraz esférico de 100 ml con un refrigerante en posición de reflujo del matraz se colocaron 3.0 g (3.3 mmol) de polímero clorodifenilpoliestirilmetano, 1.0 g (6.2 mmol) de 1,9-nonanodiol y 50 ml de piridina seca y recién destilada. Se mantuvo la mezcla durante 2 días bajo agitación magnética vigorosa y a temperatura ambiente; al cabo de ese tiempo se filtró el polímero, se lavó con éter en un extractor soxhlet por una noche y se puso en una estufa de vacío a 50°C por una noche. Se obtuvieron 3.14 g de polímero-1,9-nonanodiol.

IR (cm^{-1}) : 3500 (-OH)

TG (°C) : 152.74

4.3.4. Hidrólisis del polímero-1,9-nonanodiol

(ref. 22)

Se colocaron 0.5 g de polímero anterior y 20 ml de una disolución de HCl 0.3N en dioxano en un matraz esférico de 50 ml con un refrigerante en posición de reflujo. Esta mezcla de reacción se agitó por 48 hrs a temperatura ambiente para hidrolizar el éter tritílico. Completado el tiempo de reacción se filtró el polímero y se lavó con etanol, etilmetilcetona y agua. Al filtrado se le hicieron 5 extracciones con 10 ml de éter cada una y las fases étereas se

Juntaron y se lavaron con una solución acuosa de NaHCO_3 al 10 %. Después de evaporar el disolvente en el rotavapor se obtuvieron 0.0728 g de un sólido cuyo pf fué de $29-32^\circ\text{C}$. De esta manera se calculó que la cantidad promedio de glicol por gramo de polímero fué de 0.7740 mmol; dando un rendimiento del 70.48 % para la reacción de monoprotección de 1,9-nonanodiol.

4.3.5. Obtención de cloruro de cromilo (ref. 40)

Se disolvieron 10 g (0.1 mol) de CrO_3 en 34 ml de HCl conc. en un matraz erlenmeyer de 125 ml, se enfrió la solución así obtenida (color rojo oscuro) con hielo y se añadieron 20 ml de H_2SO_4 conc. en porciones de 2 ml. La mezcla se pasó a un embudo de separación y se dejó separar por 20 min, después de los cuales se dejó fluir la capa inferior de Cl_2CrO_2 a un matraz bola de 10ml. Mediante un equipo como el que se muestra en la figura 4.2 se hizo pasar durante unos minutos una corriente de aire seco. El Cl_2CrO_2 impuro se purificó por destilación obteniéndose un líquido rojo oscuro con pb de 100°C que humea intensamente en contacto con el aire. El rendimiento de esta reacción fué de 51%.

4.3.6. Obtención cromato de terbutilo (ref. 33)

A un matraz esférico de tres bocas de 100 ml se le adaptó un refrigerante en posición de reflujo, un embudo de adición y un termómetro. Se colocaron en el matraz 2 ml (20 mmol) de terbutanol, 2.2 ml (27 mmol) de piridina y 30 ml de CH_2Cl_2 bajo atmósfera de nitrógeno y se enfrió la mezcla a -78°C (baño de hielo seco/acetona). Una vez estabilizada la temperatura, se adicionó gota a gota y

cuidando que la temperatura no subiera de -70°C . una mezcla de 0.7 ml (9 mmol) de Cl_2CrO_2 en 5 ml de CCl_4 a través del embudo de adición. Una vez que la solución adquirió una coloración amarillo naranja y apareció un precipitado blanco de cloruro de piridinio, se consideró formado el cromato de terbutilo.

4.3.7. Preparación del polímero-aldehído 40 (ref. 24)

En un matraz esférico de 100 ml de 2 bocas equipado con un refrigerante en posición de reflujo en una de las bocas y un septum en la otra, se agitaron por 2 horas 2 g (1.55 mmol) de polímero 1,9-nonanodiol monoprottegido en 25 ml de CH_2Cl_2 . A través del septum se inyectaron 25 ml la solución de cromato de terbutilo anteriormente preparada; observándose como la mezcla de reacción se oscureció. Después de 48 hrs de agitación a temperatura ambiente se filtró el polímero, se lavó sucesivamente con 4 porciones de 25 ml de CH_2Cl_2 , éter y CH_2Cl_2 . El polímero-aldehído se secó en la estufa de vacío por una noche a 50°C para obtener 1.98 g de polímero.

IR (cm^{-1}) : 1720 ($\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{H}$)

T_g ($^{\circ}\text{C}$) : 211.54

4.3.8. Intento de hidrólisis del polímero-aldehído

En un matraz Quickfit esférico de 50 ml equipado con un refrigerante en posición de reflujo, se colocaron 0.1 g de polímero-aldehído y 25 ml de HCl 0.3N en dioxano. Después de agitar a temperatura ambiente por 48 hrs., se filtró el polímero y se lavó con etanol, agua, etanol y éter. Al filtrado se le hicieron 5 extracciones

con 10 ml de éter cada una y las fases éterea se juntaron y se lavaron con una solución acuosa de NaHCO_3 al 10 % y se evaporó el disolvente en el rotavapor para obtener 0.012 g de muestra.

IR (cm^{-1}) : 3350 (-OH) , 1720 ($\overset{\text{O}}{\parallel}$ -C-)

4.3.9. Preparación de bromuro de propiltrifenilfosfonio (ref. 8)

A un matraz esférico de 100 ml que contenía 13.2 g (0.05mol) de trifenilfosfina disuelta en 50 ml de benceno, se le agregaron 4.6 ml (0.05 mol) de bromopropano recién destilado. La mezcla se puso a reflujo por 4 días, después de los cuales se filtró la sal de fosfonio formada que se lavó con benceno caliente, hasta que la cromatografía en capa fina del filtrado no mostró la presencia de trifenilfosfina. Se obtuvieron 6.58 g (34.14 % de rendimiento) de la sal de fosfonio de pf 233-236 °C.

IR (cm^{-1}) : 1120 (P- ϕ), 730 y 740 (-C-P)

RMP (ppm) : 7.7 (m, 1H) (fenilos)

3.6 (m, 2H) (CH_2 -P)

1.6 (m, 2H) (CH_2CH_2)

1.2 (t, 3H) (CH_2CH_3)

4.3.10. Preparación de bromuro de pentiltrifenilfosfonio

A un matraz esférico de 100 ml que contenía 13.2 g (0.05mol) de trifenilfosfina disuelta en 50 ml de benceno, se le agregaron 6.3 ml (0.05 mol) de bromopropano recién destilado. La mezcla se puso a

reflujo por 4 días, después de los cuales se filtró la sal de fosfonio obtenida y se lavó con benceno caliente, hasta que la cromatografía en capa fina del filtrado no mostró la presencia de trifenilfosfina. Se obtuvieron 10.97 g (53.12 % de rendimiento) de la sal de fosfonio de pf 160-162 °C.

IR (cm^{-1}) : 1120 (P- ϕ), 725 y 750 (-C-P)

RMP (ppm) : 7.7 (m, 15H) (fenilos)

3.6 (m, 2H) (CH_2 -P)

1.6 (m, 6H) (- CH_2 -)

0.7 (t, 3H) (CH_2CH_3)

4.3.11 Reaccion de Wittig. Obtención del polimero-alqueno 41

(ref. 2₆)

En un matraz Quickfit esférico de 100 ml de tres bocas provisto de un refrigerante en posición de reflujo y de un pedazo pequeño de manguera de latex que en el otro extremo tenía conectado un recipiente que contenía 0.893 g (0.069 mmol) de polimero-aldehído y un septum, se colocaron 2.33 g (6 mmol) de bromuro de propiltrifenilfosfonio 50 ml de THF seco y bajo atmósfera de nitrógeno. Se enfrió en sistema a -10 °C (baño de hielo-sal) y se adicionó con la ayuda de una jeringa 2.4 ml (6 mmol) de n-BuLi 2.5 M, observándose una coloración amarilla la cual se va intensificando hasta llegar a rojo. Una vez que se disolvió la sal de fosfonio se enfrió la reacción a -78 °C para adicionar a través del tubo de latex el polimero-aldehído. Se agitó por dos horas a -78 °C y por una noche a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se vertió sobre 100 ml

de una mezcla fría de THF-H₂O en una relación 1:1, se filtró y el polímero se lavó sucesivamente con porciones de 25 ml de THF, etanol, H₂O, etanol, dioxano y éter. Ya seco se obtuvieron 0.7553 g de polímero-alqueno con una Tg de 165.36 °C.

4.3.12 Reacción de Wittig. Obtención del polímero-alqueno 43

Siguiendo el procedimiento descrito para la reacción anterior (Sección 4.3.11.), se hicieron reaccionar 4.10 g (10 mmol) de bromuro de pentiltrifetilfosfonio en 50 ml de THF seco con 4.0 ml (10 mmol) de n-BuLi 2.5 M para formar el lituro. Una vez formado el lituro se adicionaron 1.8 g (1.39 mmol) de polímero-aldehído. Se agitó por dos horas a -78 °C y por una noche a temperatura ambiente, después de la cual se realizó la purificación obteniéndose 1.7768 g de polímero alqueno 43.

Tg (°C) : 157.30

4.3.13. Intento de obtención de 9-dodecen-1-ol

A un matraz esférico de 50 ml equipado con un refrigerante en posición de reflujo que contenía 0.8078 g (0.62mmol) de polímero-alqueno 41 se le adicionó 25ml de una mezcla de metanol-HCl al 10 % en una relación 80:20; agitándose por 48 hrs a temperatura ambiente. Al término de la agitación se filtró el polímero lavándose con H₂O y metanol. Del filtrado se hicieron extracciones con CH₂Cl₂ (5 de 10ml cada una). Las fracciones orgánicas se secaron con sulfato de sodio anhidro y se procedió a eliminar el disolvente en el rotavapor. El producto obtenido se purificó por cromatografía en capa fina

PARTE EXPERIMENTAL

preparativa usando como eluyente una mezcla de hexano- CH_2Cl_2 (75:25).

Se obtuvieron 5 fracciones de las cuales 2 fueron las más abundantes.

Fracción 1

IR (cm^{-1}) : 3374 (-OH), 3058 (-C=C-H) y 1732 ($\overset{\text{O}}{\parallel}$ -C)

Cantidad : 0.0084 g

Fracción 2

IR (cm^{-1}) : 3342 (-OH), 1624 (-C=C-), 1726 ($\overset{\text{O}}{\parallel}$ -C)

Cantidad : 0.0081 g

4.3.14. Intento de obtención de 9-tetradecen-1-ol

A un matraz esférico de 50 ml equipado con un refrigerante en posición de reflujo que contenía 1.7344 g (1.34 mmol) de polímero-alqueno 43 se le adicionó 25ml de una mezcla de metanol-HCl (al 10 %) en una relación 80:20; agitándose por 48 hrs a temperatura ambiente. Al término de la agitación se filtró el polímero lavándose con H_2O y metanol. Del filtrado se hicieron 5 extracciones con 10 ml de CH_2Cl_2 . Las fracciones orgánicas se secaron con sulfato de sodio anhidro y se eliminó el disolvente en el rotavapor. El producto obtenido se purificó por cromatografía en capa fina preparativa usando como eluyente una mezcla de hexano- CH_2Cl_2 (75:25). Obteniéndose 4 fracciones de las cuales 1 fué la más abundantes.

Fracción 1

IR (cm^{-1}) : 3356 (-OH), 3059 (-C=C-H) y 1735 ($\overset{\text{O}}{\parallel}$ -C)

Cantida : 0.0088 g

ELECTRODO
DE
 $\text{Ag}^\circ / \text{AgCl}$

ELECTRODO
SELECTIVO DE
CLORUROS

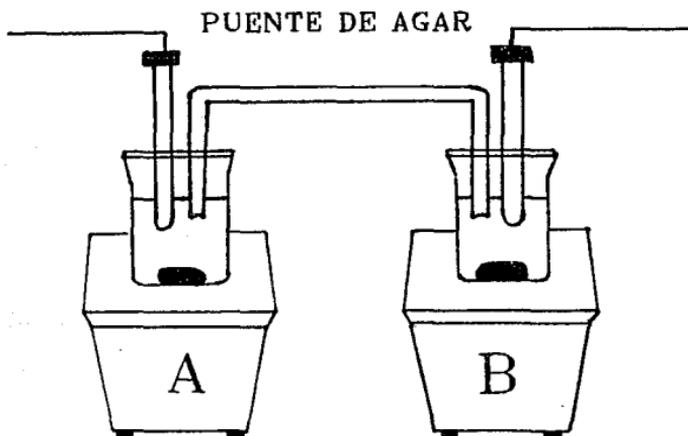


FIGURA 4.1.

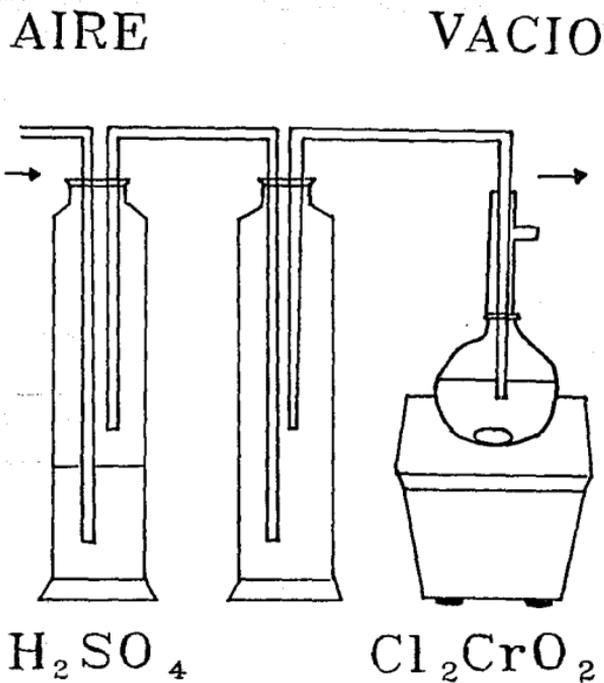
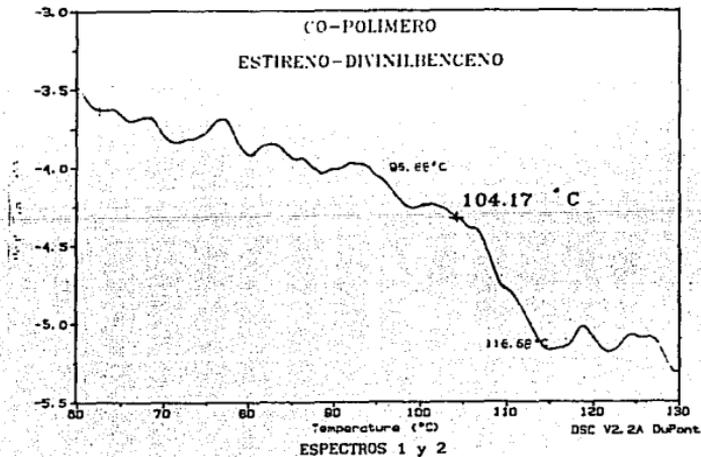
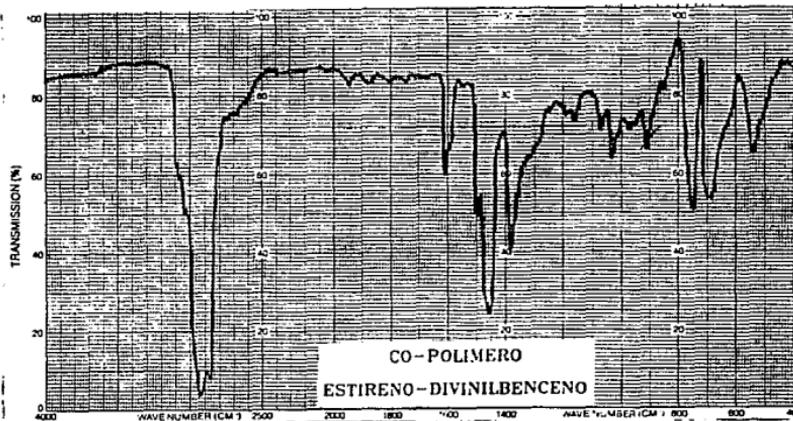


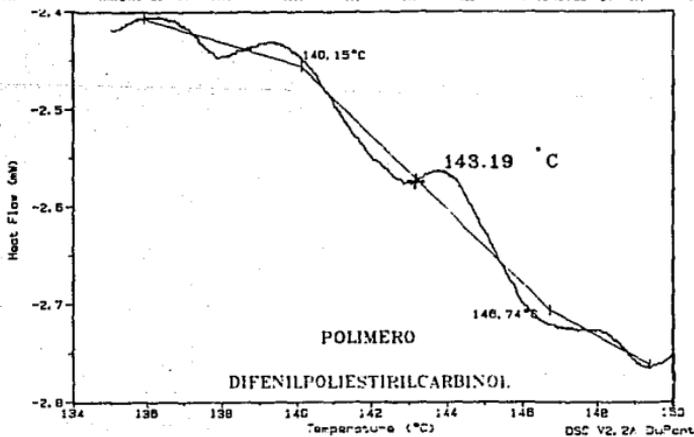
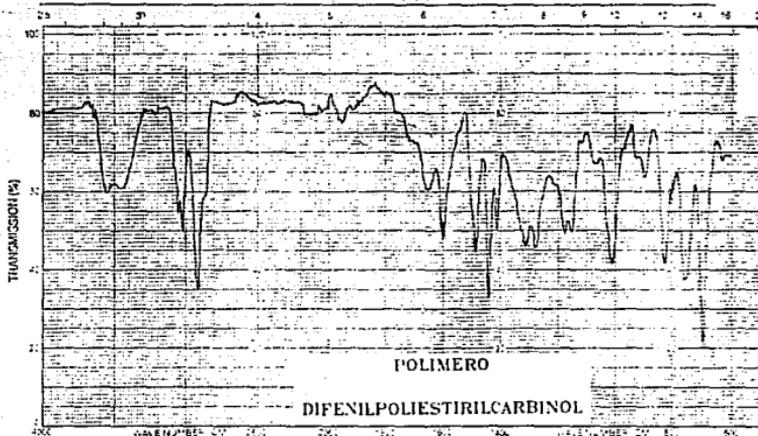
FIGURA 4.2.

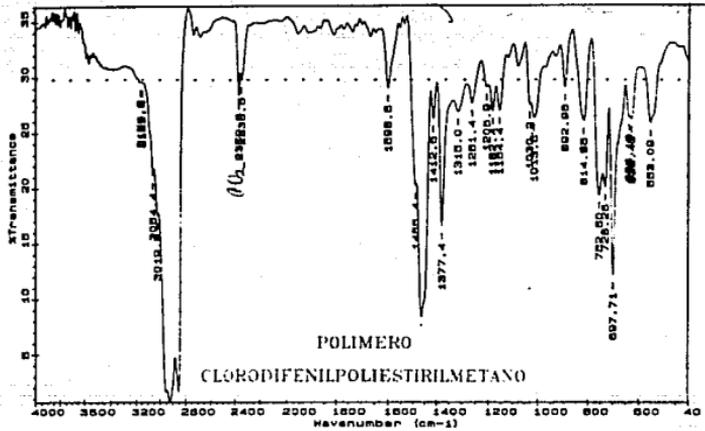
CAPITULO 5

ANEXO EXPERIMENTAL ESPECTROS

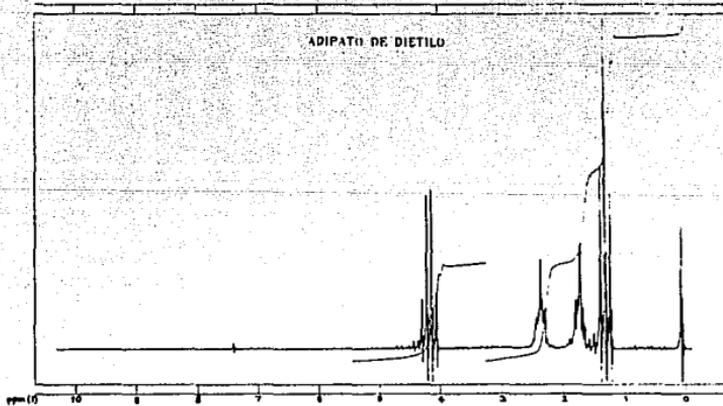
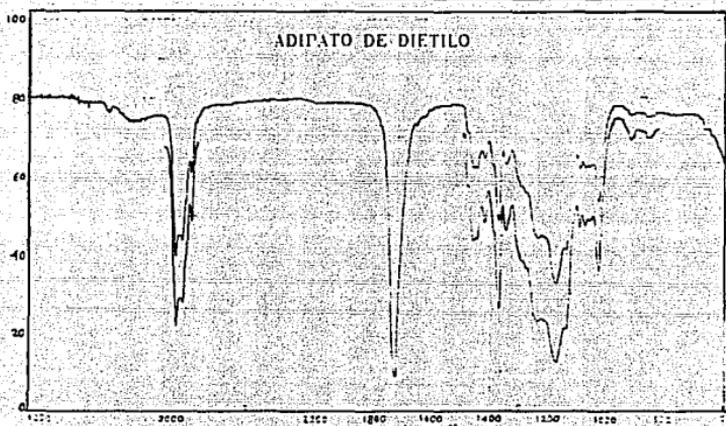


ANEXO EXPERIMENTAL



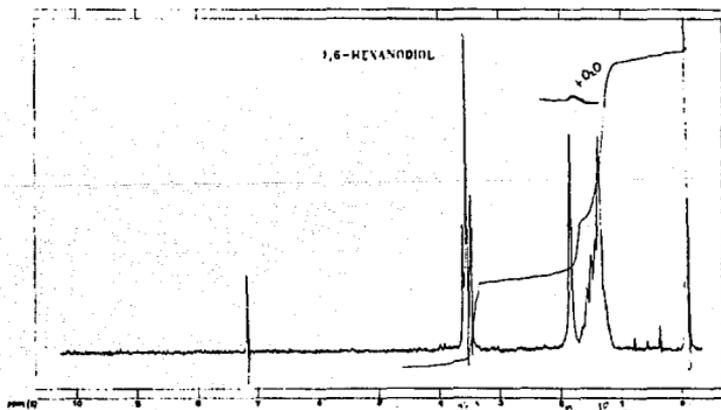
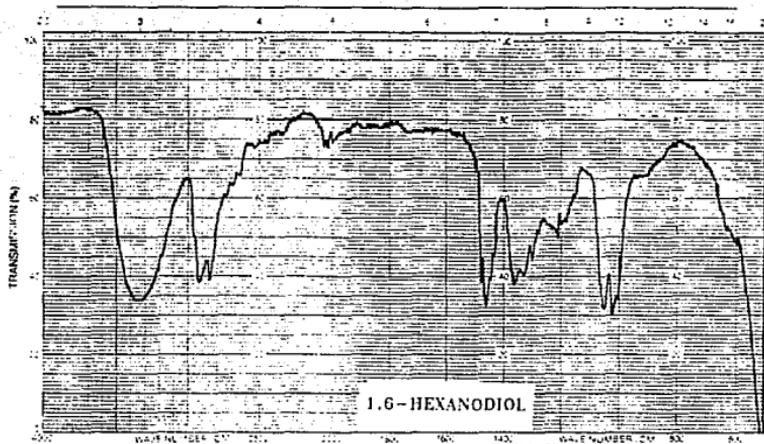


ESPECTRO 7

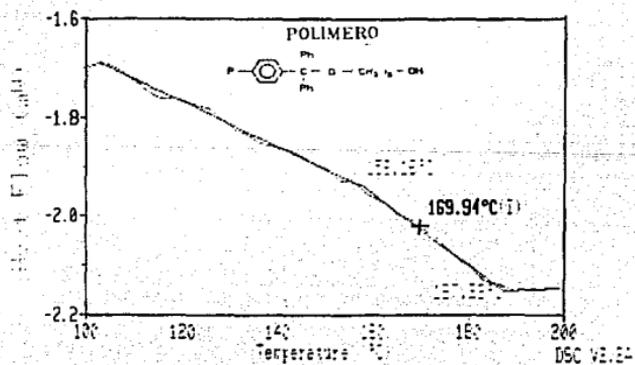
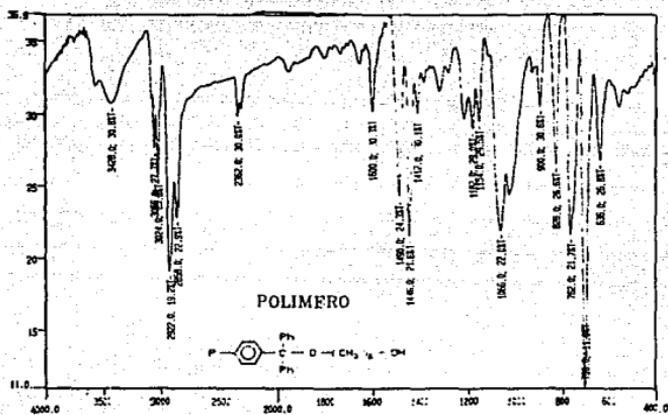


ESPECTROS 8 y 9

ANEXO EXPERIMENTAL

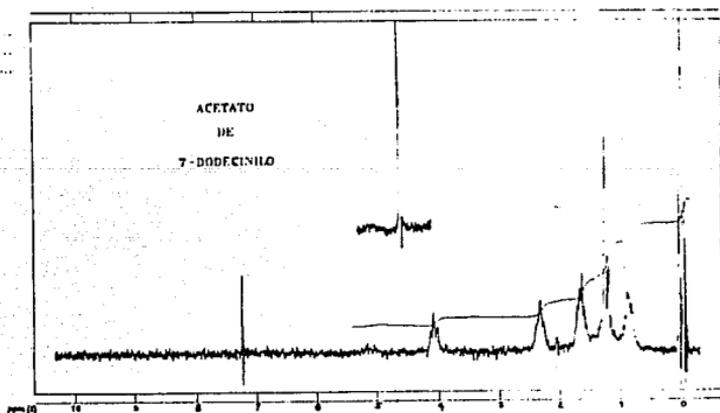
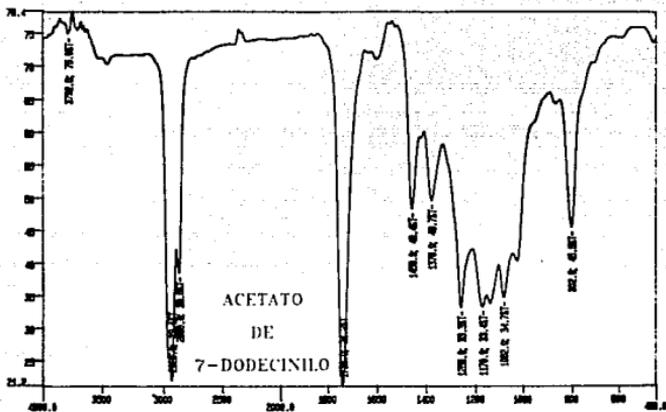


ESPECTROS 10 y 11

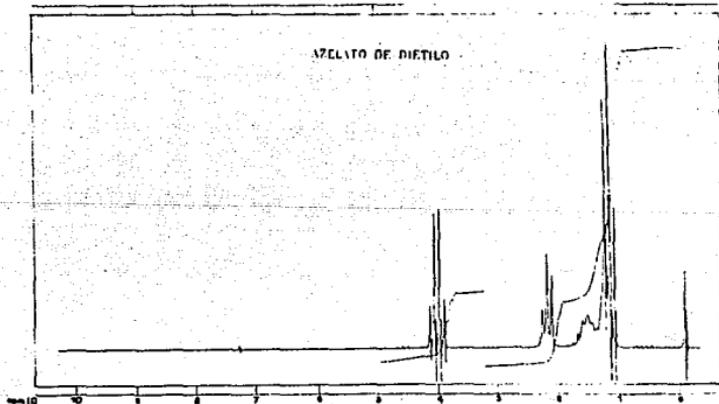
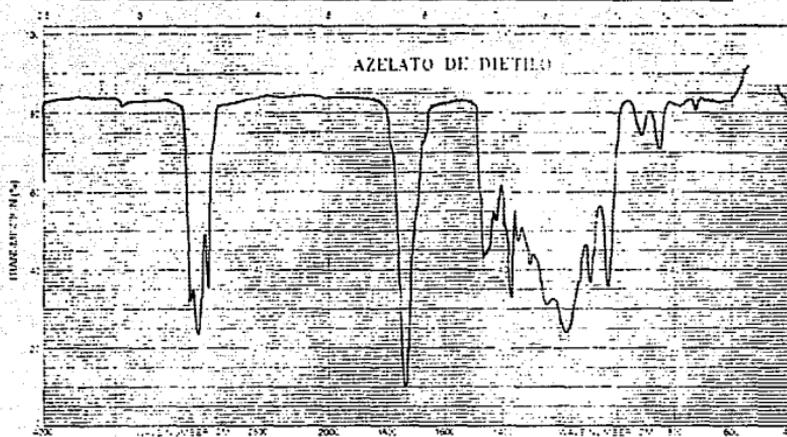


ESPECTROS 12 y 13

ANEXO EXPERIMENTAL

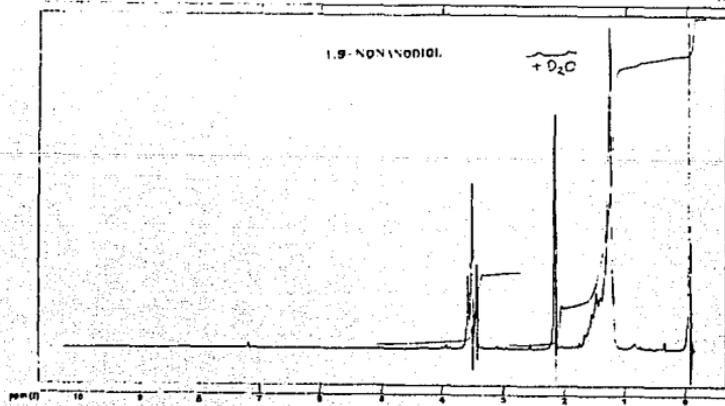
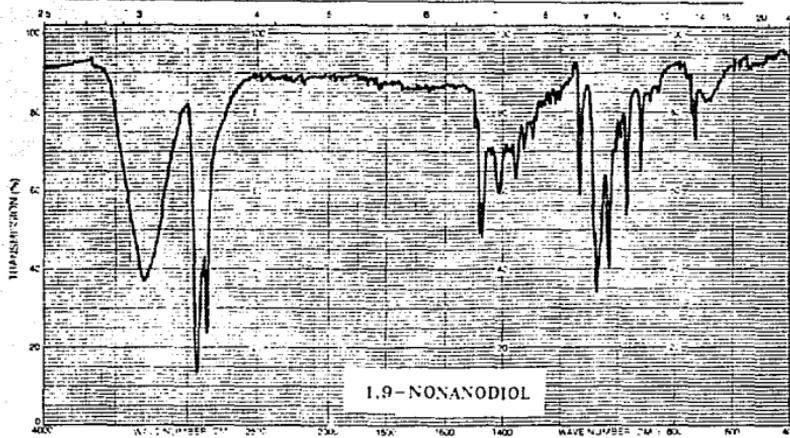


ESPECTROS 16 y 17

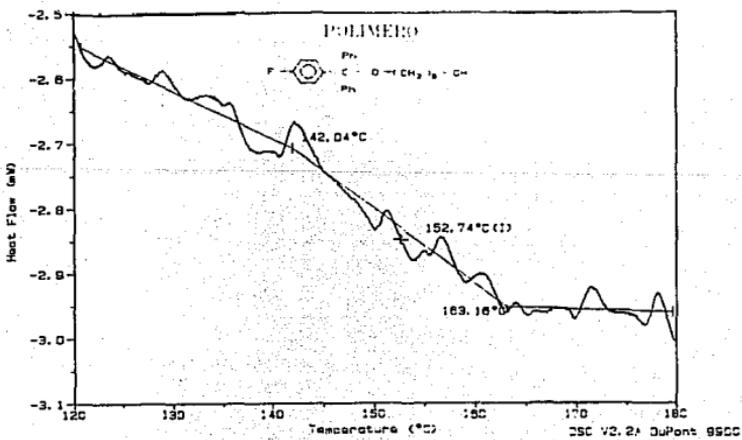
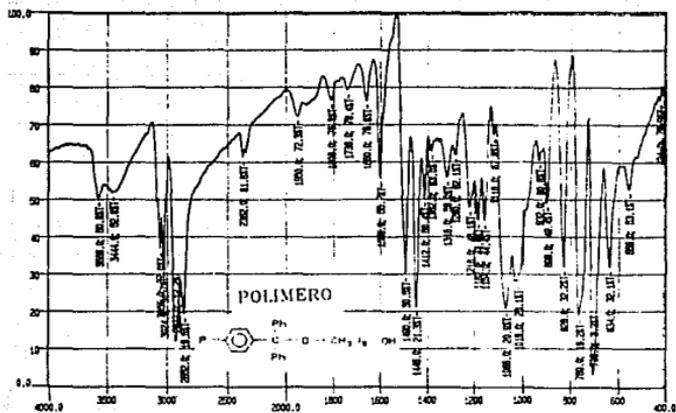


ESPECTROS 18 y 19

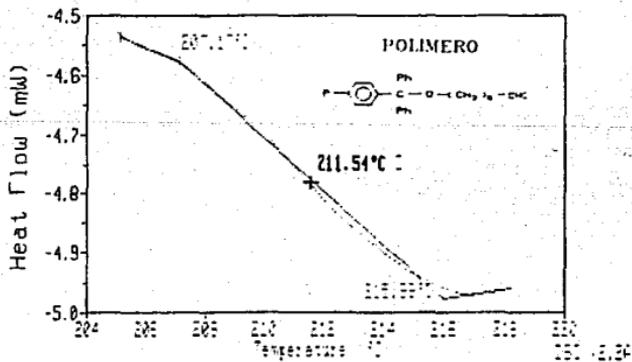
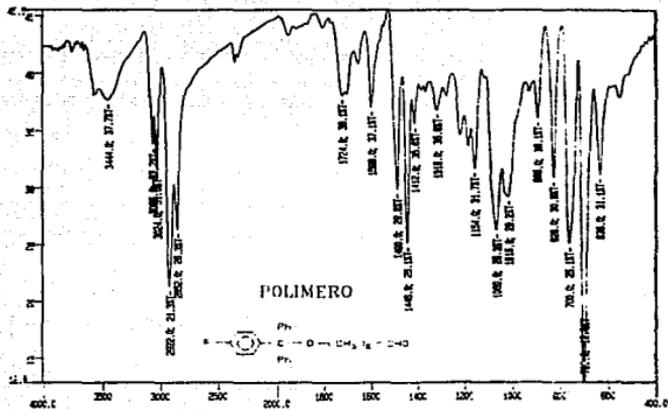
ANEXO EXPERIMENTAL



ESPECTROS 20 y 21

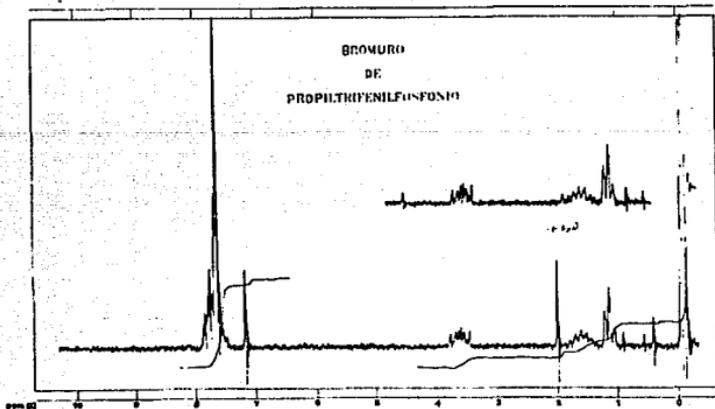
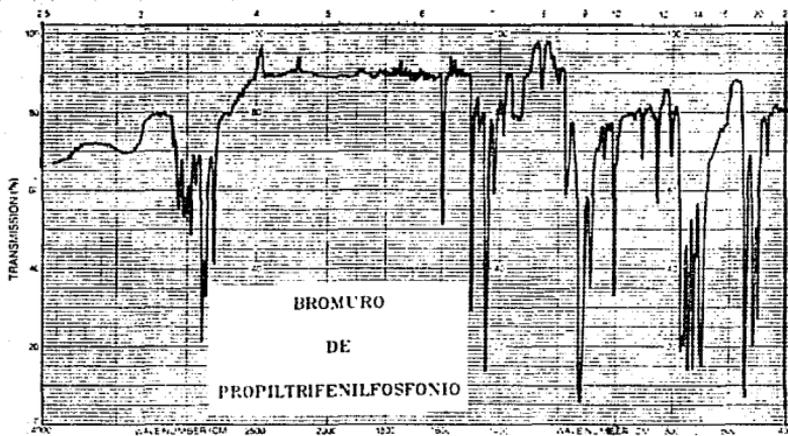


ESPECTROS 22 y 23



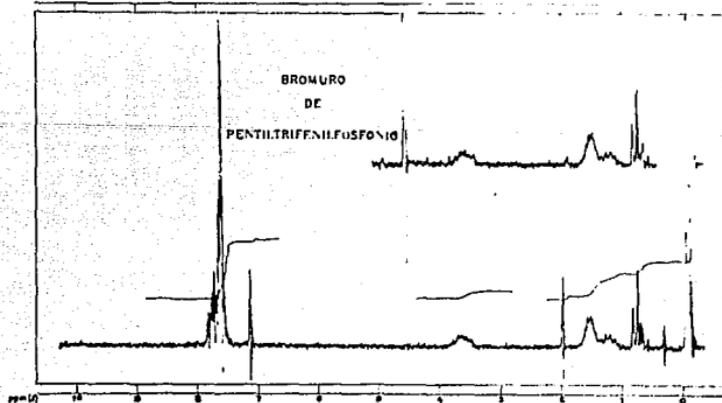
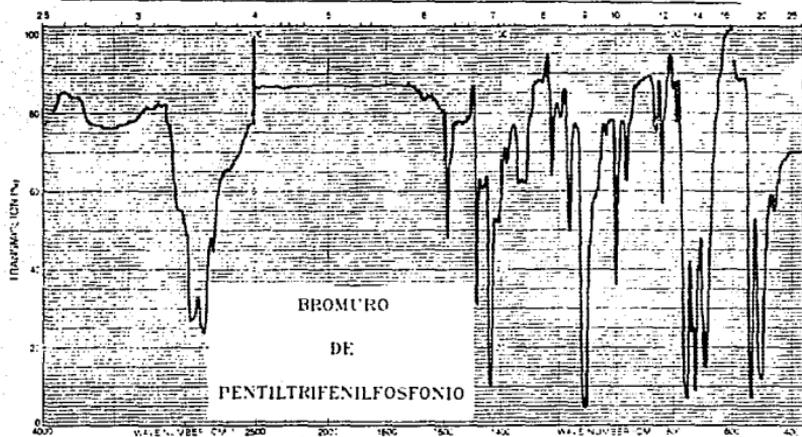
ESPECTROS 24 y 25

ANEXO EXPERIMENTAL

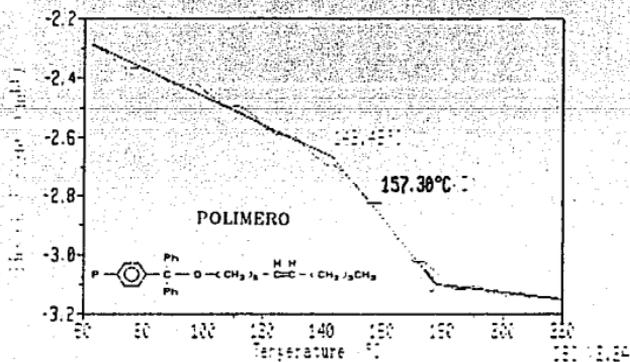
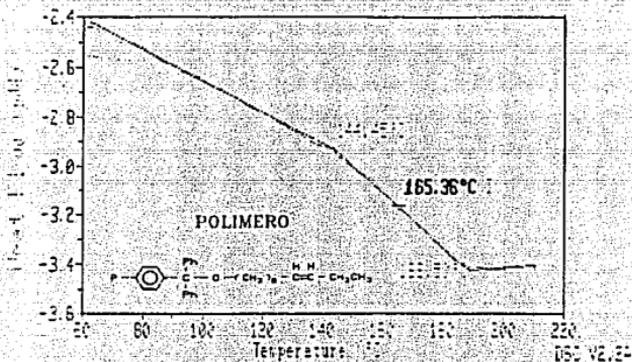


ESPECTROS 26 y 27

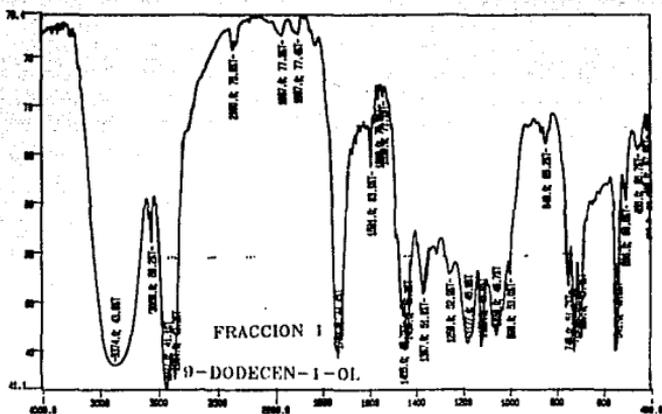
ANEXO EXPERIMENTAL

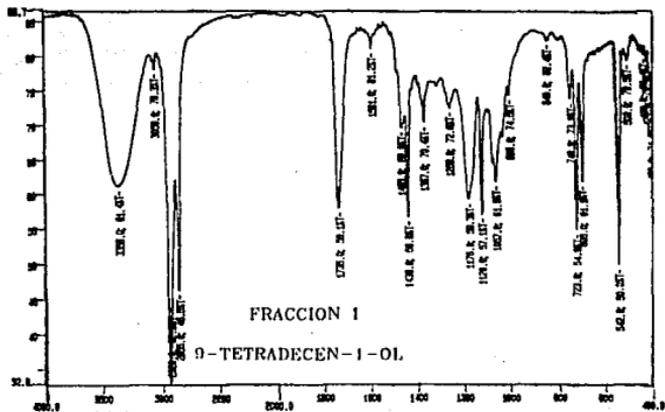


ESPECTROS 28 y 29



ESPECTROS 30 y 31





ESPECTRO 34

CAPITULO 6

RESUMEN Y CONCLUSIONES

6.- RESUMEN Y CONCLUSIONES

Se realizó la funcionalización del copolímero Estireno-Divinilbenceno (1 % de entrecruzamiento) con la introducción de un grupo cloruro de tritilo.

Se logró adaptar el método de Volhard para determinar la cantidad de cloruros en el polímero funcionalizado de una manera sencilla y rápida.

Se sintetizaron con rendimientos aceptables 1,6-hexanodiol y 1,9-nonanodiol a partir de los correspondientes ácidos dicarboxílicos, así como 1-hexino por reacción de acetileno con bromobutano.

Se llevó a cabo la monoprotección de ambos glicoles con el copolímero funcionalizado clorodifenilpoliestirilmetano; siendo posible la cuantificación de la cantidad de glicol protegido.

Se aisló el acetato de 7-dodecinilo intermedio inmediato del acetato de Z-7-dodecenilo.

La ruta propuesta para sintetizar Z-9-dodecen-1-ol y Z-9-tetradecen-1-ol vía la reacción de Wittig no produjo los resultados esperados, pues la hidrólisis del éter tritílico produjo mezclas complejas. Debido a las pequeñas cantidades de producto no fue posible establecer su identidad.

Es conveniente realizar estas síntesis partiendo de mayores cantidades de soporte polimérico, para obtener mayores cantidades de producto que facilitarían su identificación.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Renwik, J. A. A., Vité, J. P.: Biology of Pheromones en Chemie der Pflanzenschutz-und Schädlings-bekämpfung mitte. Wegler, R., Vol 6, p. 2, Springer-Verlang Berlin 1981.
- 2.- Bestman, H. J., Vostrowsky, O.: Chemistry of Insect Pheromones en Chemie der Pflanzenschutz-und Schädlings-bekämpfung mitte. Wegler, R., Vol 6, p. 30, Springer-Verlang; Berlin 1981.
- 3.- Rossi, R.: Insect Pheromones, I. Synthesis of Achiral Components of Insect Pheromones: Synthesis, 817-837 (1977).
- 4.- Bestman, H. J., Range, P., Kunstmann, R.: Synthese des Essigsäure - [cis-tetradecen-(9)-yl-esters]: Chem. Ber., 104, 65 (1971).
- 5.- Petraganl, N., Schill, G.: Synthese einiger ungesättigter Fettsäuren durch Wittig-Reaktion: Chem. Ber., 97, 3293, (1964).
- 6.- Bestman, H. J.: Synthese von 1-substituierten (Z)-9-Alkenen: Chem. Ber., 108, 3582 (1975).
- 7.- Bestman, H. J., et al.: Synthese von 1-substituierten (Z)-11-Alkenen: Chem. Ber., 111, 248 (1978).
- 8.- Ortega, C. A.: Tesis " Fosforanos en la sintesis de Z-3-nonenol, componente de la feromona de la mosca mexicana de la fruta: Universidad Nacional Autónoma de México, (1989).
- 9.- Bestmann, H.J., Koochatzky, K. H., Stransky, W. Vostrowsk, O.: Pheromone IX. Stereoselektive Synthesen von (Z)-7,(Z)-11- und (Z)-7,(E)-11-Hexadecadienylacetat, dem sexual pheromone von Pectinophora gossyplella: Tetrahedron

Let. 353*(1976).

- 10.- Anderson, R. J., Henrick, C. A.: Stereochemical Control in Wittig Olefin Synthesis Preparation of de Pink Bollworm Sex Pheromone Mixture, Gossypure: J. Amer. Chem. Soc., 97, 4327 (1975).
- 11.- Delgado, P. E.: Intermediarios para la síntesis de feromonas: Tesis, Universidad Nacional Autónoma de México, (1991).
- 12.- Warthen, J. D., Jacobson, M.: Insect Sex Attractants; XIV. All-trans-alkenol Acetates via Sodium-Liquid Ammonia Reduction: Synthesis, 616 (1973).
- 13.- Rossi, R., Carpita, A. : Insect Pheromones. Stereoselective Reduction of β - or ω -Alkinols to the Corresponding (E)-Alkenols by Lithium Tetrahydroaluminate: Synthesis, 561 (1977).
- 14.- Manuales de educación agropecuaria. MAIZ. Editorial Trillas México 1991.
- 15.- C. A. 82: 39487g: Mitchell, E. R.: Fall armyworm. Disruption of pheromone communication with synthetic.
- 16.- C. A. 85: 73387w: Mitchell, E. R.: Sex pheromone of Spodoptera exigua, S. eridania and S. frugiperda Bioassay for field activity.
- 17.- C. A. 92: 1625u: Jones, R. L.: Z-9-tetradecen-1-ol acetate. A secondary sex pheromone of the fall armyworm; Spodoptera frugiperda.
- 18.- C. A. 97: 18992n: Hirai, Y.:Sex pheromone of fall armyworm: laboratory evaluation of male responses and inhibition of mating by pheromone components.

- 19.- Akelah, A., Moel, A.: Organic Synthesis on polymeric carriers en Functionalized Polymers and Their Applications. p. 189. Chapman and Hall. First edition. Great Britain 1990.
- 20.- Merrifield, R. B. : Preparation of a t-Alkyloxycarbonylhydrazine Resin and Its Application to solid Phase Peptide Synthesis: J. Amer. Chem. Soc. 91, 6488 (1969).
- 21.- Neckers, D. C.: Solid Phase Synthesis: J. Chem. Educ., 52, 695 (1975).
- 22.- Fréchet, J., Nuyens, L.: Use of polymers as protecting groups in organic synthesis: Can. J. Chem. 54, 926 (1976).
- 23.- Fyles, T. M., Leznoff, C. C.: The use of polymer supports in organic synthesis: Can. J. Chem., 54, 935 (1976).
- 24.- Leznoff, C. C., Fyles, T. M.: The use of polymer supports in organic synthesis. Can. J. Chem., 55, 1143 (1977).
- 25.- Russell, L. Strobach D.R.: Oligonucleotide Syntheses on Insoluble Polymer Supports: J. Amer. Chem. Soc., 89 450 (1967).
- 26.- Fréchet, J. M., Schuerch, C.: Solid-Phase Synthesis of Oligosaccharides: J. Amer. Chem. Soc., 93, 492 (1971).
- 27.- Feinberg, R. S., Merrifield, R. B.: Zinc chloride-catalyzed chloromethylation of resins for solid phase peptide synthesis: Tetrahedron, 30, 3209 (1974).
- 28.- Sparow, J. T.: An improved procedure for de chloromethylation of Polystyrene-Divinylbenzene: Tetrahedron Lett., 4637 (1975).
- 29.- Itsuno, S., Uchikoshi, K.: Method for Halomethylation of Cross-Linked Polystyrenes: J. Amer. Chem. Soc., 112, 8187

- (1990).
- 30.- Vogel, A. L.: Practical Organic Chemistry. p. 367. Third Edition. Longmans; Great Britain, 1961.
- 31.- Ramette, R. W.: Equilibrio y Analisis Quimico. p. 201. Fondo Educativo Interamericano 1983.
- 32.- Vogel, A. L.: Practical Organic Chemistry. p. 251. Third Edition. Longmans; Great Britain, 1961.
- 33.- Vogel, A. L.: Practical Organic Chemistry. p. 879. Third Edition. Longmans; Great Britain, 1961.
- 34.- Vogel, A. L.: Practical Organic Chemistry. p. 385. Third Edition. Longmans; Great Britain, 1961.
- 35.- Fieser, L. F., Fieser, M.: Reagents for Organic Synthesis p. 584. John Wiley and Sons, Inc. New York 1967.
- 36.- Vogel, A. L.: Practical Organic Chemistry. p. 897. Third Edition. Longmans; Great Britain, 1961.
- 37.- Collins, J. C., Hess, W. W., Frank, F. J.: Tetrahedron Lett., 3363 (1968).
- 38.- Corey, E. J., Suggs, J. W.: Pyridinium Chlorochromate. An efficient reagent for oxidation of primary and secondary alcohols to carbonyl compounds.: Tetrahedron Lett., 2647 (1975).
- 39.- Sharpless, K. B., Akashi, K.: Oxidation of Alcohols to Aldehydes by Reagents Derived from Chromyl Chloride.: J. Amer. Chem. Soc., 97, 5927 (1975).
- 40.- Brauer, G.: Quimica Inorganica Preparativa. p. 892. Editorial Reverté, Barcelona 1958.
- 41.- Camman, K.: Working with ion selective electrodes. Springer-

BIBLIOGRAFIA

Verlang, Berlin Heidelberg New York 1979.

- 42.- Ramírez, L. E., Chávez, B. G., Albores, V. M.: Cuantificación de la aclación de poliestireno por espectroscopia de Infrarrojo: Facultad de Química, UNAM, Div. de estudios de posgrado, Dep. de Química Orgánica, Lab. 202.
- 43.- Wade, L. G.: Química Orgánica: p. 975, Segunda Edición, Prestice-Hall Hispanoamericana, S. A., México, (1993).
- 44.- Conley, R. T.: Espectroscopia Infrarroja. p. 119, Primera Edición, Editorial Alhambra S. A., España, 1979.
- 45.- C. A. 106: 49817t: Kao, Y. M.; Shiao, M. J.: An improved synthesis of insect sex attractant: cis-7-dodecenyl acetate.
- 46.- C. A. 79: 17975a: Kovalev, V. G.: Synthesis of acetylenic sex attractants of several insect species.
- 47.- Life science research products catalogs 1993: Bio-Rad. p. 21

