



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

SINTESIS DE 2,2-DIFENIL-
1,3,2-OXAZABOROLIDIN-5-ONAS, USANDO
UNA NUEVA METODOLOGIA ECOLOGICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

LICENCIADA EN QUIMICA INDUSTRIAL

P R E S E N T A :

ELSA TELLEZ NAVA

ASESORES: M. EN C. BENJAMIN VELASCO BEJARANO
DR. RENE MIRANDA RUVALCABA

m 344965



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



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

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.
 FACULTAD DE ESTUDIOS
 SUPERIORES CUAUTITLAN



DEPARTAMENTO DE
 EXAMENES PROFESIONALES

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
 DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
 P R E S E N T E

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

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

Síntesis de 2,2-difenil-1,3,2-oxazaborolidin-5-onas,
 usando una nueva metodología ecológica.

que presenta la pasante: Elsa Téllez Nava
 con número de cuenta: 09661564-7 para obtener el título de :
 Licenciada en Química Industrial

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

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuatitlán Izcalli, Méx. a 18 de octubre de 2004

PRESIDENTE	MC. Ines Nicolas Vázquez	
VOCAL	MC. Gabriel A. Arroyo Razo	
SECRETARIO	MC. Benjamín Velasco Bejarano	
PRIMER SUPLENTE	QFB. Bertha Ortiz Vázquez	
SEGUNDO SUPLENTE	MC. Hulme Rios Guerra	

El presente trabajo fue realizado en el Laboratorio de Investigación en Química Orgánica L-122, de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la Universidad Nacional Autónoma de México; al Respecto, se agradece el apoyo económico a la DGAPA-UNAM MEDIANTE EL PROYECTO PPIT IN-208202.

AGRADECIMIENTOS

A mis asesores de Tesis: A quienes admiro y respeto muchísimo, como profesores y como personas, quiero agradecerles sus enseñanzas, su apoyo incondicional y útiles consejos, por la paciencia y tolerancia que me brindaron para la realización de este trabajo de tesis por todo esto Gracias.

M. en C. Benjamín Velasco Bejarano

Dr. René Miranda Rivalcaba

A todos los que conforman el laboratorio de investigación de química orgánica L-122 por su apoyo incondicional para la realización de este trabajo de tesis:

En especial a los profesores: Olivia, Boris, Gabriel, Roberto, Eva, Bernardo y Beatriz.

Por el apoyo técnico que fueron clave para la realización de esta tesis: Cony.

A mis sinodales por el tiempo dedicado para la revisión de este trabajo y por enriquecerlo aun más con sus comentarios.

A la máxima casa de estudios la UNAM en especial a la FESC por haberme brindado la enseñanza e iluminar mi espíritu, a la cual le debo tanto.

A DIOS:

La roca sobre la cual he fundado toda mi vida. Gracias, por tu presencia, tu amor y compañía en este caminar de mi existencia.

A mis Padres: María y Carlos

Papá gracias por la paciencia e impulso que me has dado, Mamá gracias por la fortaleza que siempre me has demostrado. Y gracias a ambos por sus desvelos dedicación y cariño a ustedes dedico todos y cada uno de mis triunfos.

A mis Hermanos: Mónica, Daniel, Octavio

Por formar parte importante en mi vida, que aun cuando se presentan obstáculos y riñas, yo se que ustedes siempre estarán ahí para apoyarme por que son el respaldo de esa gran familia que formamos.

A mis Cuñados: Cesar y Gloria

Por su apoyo incondicional y todos esos bonitos momentos que me han brindado.

A mis Sobrinos: Carlos, Ingrid, Jennyfer, Tiffany, Jan, Dylan, Ashlea

Con mucho cariño esperando que esto pueda motivarlos para que, sin importar cuales sean sus metas en la vida, siempre luchen por alcanzarlas y traten de superar a los que vamos delante de ustedes.

En memoria de mis Abuelitos : Lupita, Josesito, Sobrino: Jan Carlo, Mi gran Amigo: Alexs

Que siempre los llevo en mi corazón y mis pensamientos, en donde quiera que se encuentren gracias por el tiempo compartido, nunca los voy a olvidar.

A Toda mi Familia Tios, primos : Carmen, José, Mon, Celia, Cesar, Maribel, Marisol y Hugo.

A mis Grandes Amigas: Vero y Maura .

A quienes admiro muchísimo por que siempre han salido adelante a pesar de todo, por estar conmigo, por la gran amistad que siempre me han brindado. Por todo su apoyo incondicional, las quiero mucho.

A mi gran amigo: Ángel

Que eso es lo que eres un ángel y por tu gran amistad.

A mi gran Amigo y Compañero de trabajo: Ing. Felipe Cruz V.

Por ser una gran persona, por tu apoyo incondicional y por ser como eres nunca cambies.

A una persona muy especial: Julián Sánchez M.

A mis amigos de Carrera: Omar, Lupe QFB, David, Maru, Estela, Maritza, Rosita, Lalo, Blanca, Efrén, Felipe^(2da), Pedro, Chucho, Abel, Maricela, J. Manual, Jonathan, Jazmín, Heriberto, Nelson,

Por los bonitos momentos compartidos.

Al Ingeniero: Cristóbal Saldaña

A quien admiro y respeto como persona y ser humano y por sus útiles enseñanzas diarias.

A mis amigas: Julieta, Lupita, Ana y Vero

Por que a pesar del tiempo seguimos juntas fortaleciendo cada día esa gran amistad y cariño que nos tenemos.

ÍNDICE

➤	INTRODUCCIÓN	1
➤	ANTECEDENTES	4
*	El boro	5
	<i>Propiedades</i>	5
	<i>Usos</i>	6
*	Compuestos organoborados	7
*	La bentonita	8
	<i>Composición</i>	8
	<i>Usos</i>	9
	<i>Montmorillonita</i>	10
*	Tonsil Actisil FF	12
	<i>Composición</i>	12
	<i>Catálisis ácida</i>	19
*	Química verde	20
➤	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	27
➤	HIPÓTESIS	29
➤	OBJETIVOS	29
*	General	29
*	Particulares	29

➤ PARTE EXPERIMENTAL	31
* Material y equipo	32
* Reactivos	32
* Formación de productos	33
➤ RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
➤ CONCLUSIONES	44
➤ REFERENCIAS	46
➤ APÉNDICE	49
Cromatograma 1.- Cromatograma de gases de la molécula 1	50
Espectro 1.- Espectro de masas obtenido por IE, del pico en 5.41 min. del cromatograma de la molécula 1	50
Espectro 2.- Espectro de RMN ^1H de la molécula 2	51
Espectro 3.- Espectro de RMN ^{13}C de la molécula 2	52
Espectro 4.- Espectro de RMN ^{11}B de la molécula 2	53
Cromatograma 2.- Cromatograma de gases de la molécula 2	54
Espectro 5.- Espectro de masas obtenido por IE, del pico en 16.01 min. del cromatograma de la molécula 2	54
Cromatograma 3.- Cromatograma de gases de la molécula 3	55
Espectro 6.- Espectro de masas obtenido por IE, del pico en 16.24 min. del cromatograma de la molécula 3	55
Espectro 7.- Espectro de RMN ^1H de la molécula 4	56
Espectro 8.- Espectro de RMN ^{13}C de la molécula 4	57

Espectro 9.- Espectro de RMN ^{11}B de la molécula 4	58
Cromatograma 4.- Cromatograma de gases de la molécula 4	59
Espectro 10.- Espectro de masas obtenido por IE, del pico en 6.51 min. del cromatograma de la molécula 4	59
Cromatograma 5.- Cromatograma de gases de la molécula 5	60
Espectro 11.- Espectro de masas obtenido por IE, del pico en 5.04 min. del cromatograma de la molécula 5	60
Espectro 12.- Espectro de RMN ^1H de la molécula 6	61
Espectro 13.- Espectro de RMN ^{13}C de la molécula 6	62
Espectro 14.- Espectro de RMN ^{11}B de la molécula 6	63
Cromatograma 6.- Cromatograma de gases de la molécula 6	64
Espectro 15.- Espectro de masas obtenido por IE, del pico en 24.99 min. del cromatograma de la molécula 6	64

GLOSARIO

α -aa	α -Aminoácido
ADFB	Ácido difenil borínico
AcOEt	Acetato de etilo
EtOH	Etanol
Hex	<i>n</i> -Hexano
MeOH	Metanol
THF	Tetrahidrofurano
<i>ccf</i>	Cromatografía en capa fina
CGEM	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
IR	Infrarrojo
IE	Impacto electrónico
RMN	Resonancia magnética nuclear
TAFF	Tonsil Actisil FF®
Gly	Glicina
DL-Leu	DL-Leucina
Orn	L-Ornitina
Pro	L-Prolina
ppm	Partes por millón
Trp	L-Triptófano
Val	L-Valina
eV	electrón Volts

Kg	Kilogramos
mg	Miligramos
°C	Grados centígrados
mL	Mililitros
p.f.	Punto de fusión
h	Horas
m/z	Masa/carga
M ⁺	Ion molecular
pm	Peso molecular

INTRODUCCIÓN

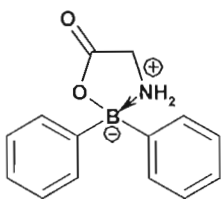
➤ INTRODUCCIÓN

El interés constante por los investigadores en el área química para generar nuevas y mejores metodologías ha conducido, entre otras, a propuestas ecológicas importantes a efecto de reducir el impacto negativo al medio ambiente; filosofía de una nueva forma de hacer química conocida como Química Verde.

Por otra parte, es importante señalar que desde hace tiempo se han venido sintetizando nuevas moléculas orgánicas que implican en su estructura la presencia de elementos atípicos, *vg* el átomo de boro. De esta manera se da origen a compuestos que presentan distintas propiedades fisicoquímicas y por ende mecanismos de acción diferentes, modificándose también sus propiedades biológicas.

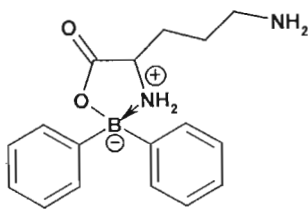
En concordancia con lo antes expuesto, en este trabajo se informa de una manera distinta a lo publicado, de obtener seis moléculas (**1-6**) de la clase de las 2,2-difenil-1,3,2-oxazaborolidin-5-onas (**Esquema 1**), empleando como sustratos α -aminoácidos, ácido difenil borínico como reactivo y Tonsil Actisil FF, una arcilla bentonítica, como promotor de la reacción.

Complementariamente, los productos fueron caracterizados por métodos espectroscópicos: RMN ^1H , ^{11}B ^{13}C ; y EMIE. Cabe señalar que tres de las moléculas (**2, 4, 6**) no se encuentran informadas en la literatura.



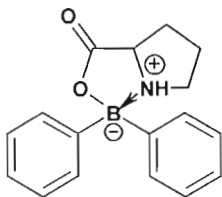
(1)

2,2-difenil-1,3,2-oxazaborolidin-5-ona



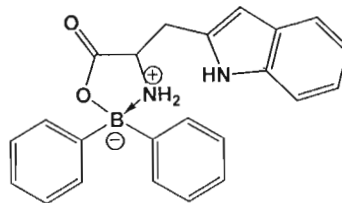
(2)

2,2-difenil-4-(3-aminopropil)-1,3,2-oxazaborolidin-5-ona



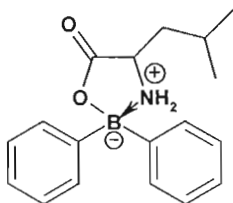
(3)

2,2-difenil-pirrolido[1,2-c]-1,3,2-oxazaborolidin-5-ona



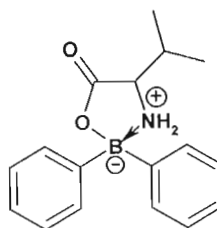
(4)

2,2-difenil-4-indolil-1,3,2-oxazaborolidin-5-ona



(5)

2,2-difenil-4-isobutil-1,3,2-oxazaborolidin-5-ona



(6)

2,2-difenil-4-isopropil-1,3,2-oxazaborolidin-5-ona

Esquema 1

ANTECEDENTES

➤ ANTECEDENTES

* El boro

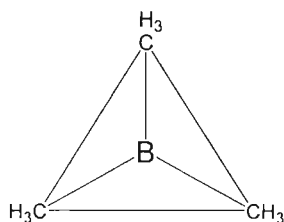
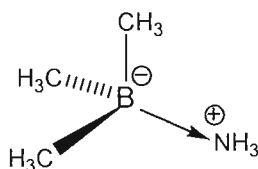
Propiedades.- La letra **B** es el símbolo del átomo de boro, este elemento tiene número atómico 5 y un peso atómico de 10.82 UMA, se encuentra ubicado en el grupo III-A del sistema periódico y está presente en la naturaleza en un 0.001%; el boro natural presenta dos isótopos, ^{10}B (19.6%, spin=3) y ^{11}B (80.4%, spin=3/2).

Éste, tiene tres electrones de valencia y es el único elemento no metálico con menos de cuatro electrones en su capa exterior.¹ El boro comúnmente se presenta como ácido bórico u ortobórico (H_3BO_3); en su forma molecular, no reacciona con agua ni con ácido clorhídrico, así mismo el aire no le afecta a temperatura ambiente,² pero al rojo vivo, se combina directamente con el nitrógeno para formar nitruro de boro [BN], y con el oxígeno genera óxido de boro (B_2O_3). A su vez, con los metales origina boruros, vg boruro de magnesio (Mg_3B_2). Es conveniente tener conocimiento de que las primeras fuentes de boro fueron el bórax, el ácido bórico así como varios boratos: ulexita ($\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{18} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$), colemanita ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), kernita ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y boraxita [$\text{Mg}_6(\text{B}_{14}\text{O}_{26})\text{Cl}_2$].³

El boro tiende a formar enlaces covalentes empleando siempre sus tres electrones de valencia,⁴ por ende sus estados de oxidación clásicos son +3 y -3. Asimismo, es importante resaltar su característica, de generar productos de adición. Lo anterior se debe al hecho de que después de formar los tres enlaces covalentes le

faltan dos electrones para adquirir la estructura de gas noble, en consecuencia también suele presentar productos con un enlace covalente coordinado.

Al respecto, los tres enlaces covalentes están dirigidos hacia los vértices de un triángulo equilátero (**Figura 1a**), pero cuando se forma el enlace covalente-coordinado, el boro manifiesta una geometría tetraédrica⁵ (**Figura 1b**).

**1a****1b**

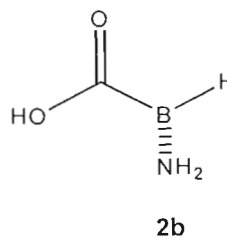
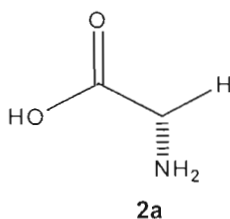
Usos.- Un enlistado, con algunas de las aplicaciones, de diversas moléculas con átomos de boro se muestra a continuación:

- ✓ Tal vez la aplicación relevante de los compuestos del boro es en el tratamiento del cáncer.⁶
- ✓ Amplia actividad biológica: insecticida, fungicida y herbicida.⁷
- ✓ Intermediarias en la síntesis de hidrobóratos asimétricos.
- ✓ En el campo de la energía nuclear, para detectores de partículas, y debido a su alta absorción de neutrones como absorbente de control en los reactores nucleares y como constituyentes de escudos contra neutrones.
- ✓ En objetos de vidrio pyrex, fibra de vidrio, herramientas de corte, esmaltes para porcelana y retardantes de fuego.

- ✓ El bórax, se emplea como suavizante de agua y agentes de limpieza.
- ✓ El ácido bórico es el antiséptico clásico en los lavados oculares.
- ✓ El nitruro de boro, es un material tan duro como el diamante, además es buen aislante eléctrico y excelente conductor del calor.

* Compuestos organoborados

Desde hace tiempo, se han investigado sustancias orgánicas las cuales poseen elementos considerados como constituyentes atípicos de los compuestos orgánicos, tal es el caso de moléculas con átomos de boro. Cuando este elemento forma parte de moléculas orgánicas, los derivados presentan nuevas e interesantes propiedades biológicas, como sucede con ciertos aminoácidos en donde un átomo de carbono es cambiado por uno de boro,⁸ vg el análogo de la glicina (**Figura 2a, 2b**) el cual presenta actividad antitumoral, antiinflamatoria, antiartrítica, analgésica así como hipocolesterolemica; así mismo se han sintetizado diversos heterociclos que incluyen átomos de boro, con actividades citotóxica, antibiótica y antineoplásica entre otras (*Vide supra*)



* La bentonita

Composición.- Existen materiales naturales (suelos), arenosos y de poro fino que se les llama arcillas, las cuales suelen estar formadas por sílice, alúmina y agua además de cantidades apreciables de hierro, álcalis y tierras alcalinas, pero predominando la presencia de minerales aluminosilíceos;⁹ al respecto resaltan las arcillas bentoníticas que de manera simple son denominadas bentonitas.

El término "bentonita" fue sugerido por primera vez por Knight¹⁰ en 1898 para una arcilla procedente de "Benton Shale" (Wyoming, USA), generada por la descomposición de las cenizas volcánicas *in situ*. En la actualidad, la definición más aceptada para una bentonita es la proporcionada por Wright¹¹: *Todo aquel suelo que contiene más del 50 % de minerales del grupo de las montmorillonitas estando presentes otros minerales como la kaolinita, la illita y la beidelita, además de feldespato, yeso, carbonato de calcio y cuarzo-cristobalita.*

Las arcillas que se encuentran en México, por lo general, son de tipo bentonítico y sus formaciones más abundantes se localizan al norte del país particularmente en el estado de Durango; también, existen depósitos importantes en Puebla en los límites con Tlaxcala así como en Zacatecas, Oaxaca, Guanajuato y Veracruz, así como numerosos yacimientos menores ubicados en antiguas zonas lacustres del valle de México¹² (**Figura 3**).



Figura 3

Usos.- Son numerosas las aplicaciones industriales de las bentonitas, por lo que resulta difícil enumerarlas todas, a continuación se presentan de manera resumida algunas de ellas.

- ✓ Arenas de moldeo
- ✓ Lodos de perforación
- ✓ **Catálisis Química**
- ✓ Absorbentes
- ✓ Material de Sellado
- ✓ Ingeniería Civil
- ✓ Alimentación animal
- ✓ Industria farmacéutica

- ✓ En la industria de detergentes
- ✓ Para la fabricación de pinturas
- ✓ Plásticos
- ✓ En cosméticos
- ✓ En agricultura, para mejorar las propiedades de suelos arenosos o ácidos

Montmorillonita.- La montmorillonita, principal aluminosilicato presente en una bentonita, es un filosilicato constituido por capa laminares (**Figura 4**). Cada capa laminar esta formada por la unión de dos unidades tetraédricas (T) externas y una octaédrica (O) interna¹³ (filosilicatos de tipo 2:1, o también tetraédrica-octaédrica-tetraédrica, "TOT"), existiendo un espacio entre cada capa, el cual se denomina espacio interlaminar¹⁴. La clasificación de este material aluminosilicico se muestra a continuación.

Reino	Mineral
Familia	Silicatos
Subclase	Filosilicatos
Grupo	Smectita
Subgrupo	Montmorillonita
Especies	Montmorillonita y Beidelita

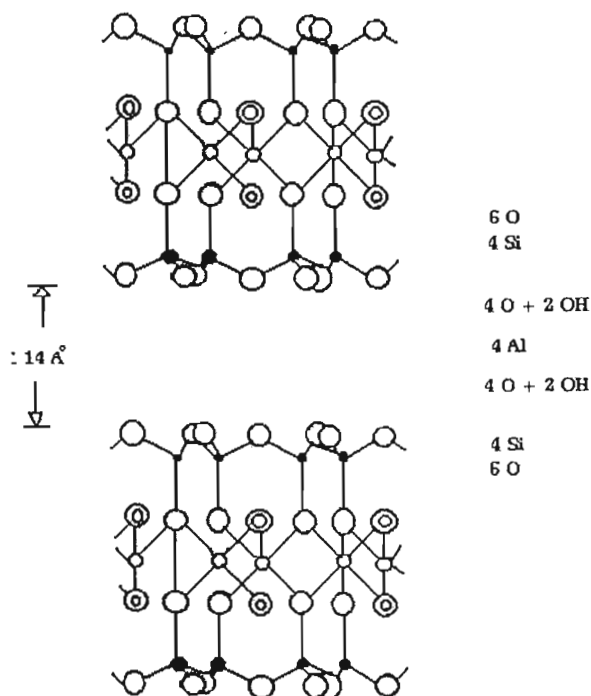


Figura 4

Cada unidad tetraédrica presenta un arreglo polimérico bidimensional de tetraedros de SiO_4 unidos por tres vértices a manera de forma de anillos hexagonales, la unidad octaédrica es también un arreglo bidimensional pero en este caso consta de octaedros de $\text{Al}(\text{OH})_2\text{O}_4$, ambas unidades presentan un átomo central,¹⁵ las primeras tienen silicio y las segundas aluminio¹⁶ (Figura 5); complementariamente, es adecuado tener conocimiento de que 9 capas de esta naturaleza forman un cristal de la montmorillonita.

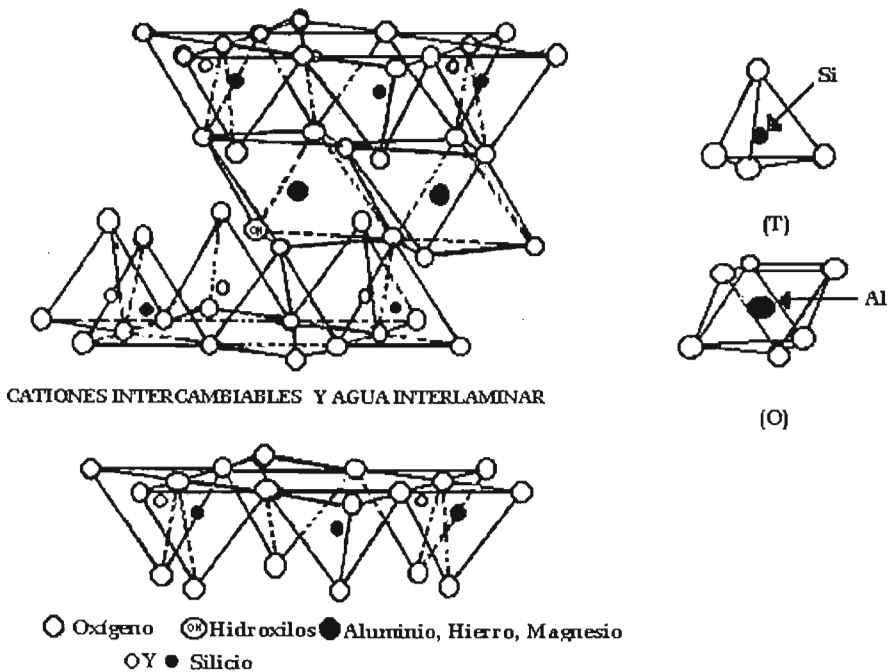


Figura 5.- (T) Unidad Tetraédrica, (O) Unidad Octaédrica.

* Tonsil Actisil FF

Composición.- En México, se han estudiado y explotado las propiedades químicas del Tonsil Actisil FF (TAFF), una arcilla bentonítica comercial, a la cual recientemente se le han determinado una serie de propiedades fisicoquímicas, además de su composición química¹⁷; esta última se presenta en la **Tabla 1**.

Tabla 1.- Composición química del TAFF*.

Elemento (óxido)	% en peso (base seca)
SiO ₂	71.499
Al ₂ O ₃	8.464
MgO	1.869
Fe ₂ O ₃	5.899
CaO	8.692
K ₂ O	2.472
TiO ₂	0.905
MnO ₂	0.025
SrO	0.102
Rb ₂ O	0.027
ZnO	0.0014
RhO	0.011
CuO	0.009
SeO ₂	0.005

*Establecida por fluorescencia de rayos x

Las propiedades superficiales calculadas por el método de BET, para el TAFF son: área superficial específica 198.7 m² g⁻¹, volumen y diámetro de poro 32.04 X 10⁻² cm³ g⁻¹ y 77.8 Å respectivamente.

Es necesario hacer de conocimiento que este material, desde hace cerca de veinticinco años, nuestro grupo de trabajo lo ha venido empleando.¹⁸ Al respecto, se ha demostrado que es un excelente catalizador, además de ser apropiado como soporte de reactivos inorgánicos sin omitir su uso en otros casos como medio de reacción, además de resaltar su nulo impacto ambiental.

Gran parte de los compuestos químicos descritos en la actualidad, son generados mediante procesos catalíticos. El uso de catalizadores generalmente resulta ventajoso, en cuanto a que éstos suelen favorecer tanto la selectividad de un proceso como incrementar la rapidez de una reacción. Sin duda alguna, otra de las razones importantes para recurrir al uso de catalizadores es que sus sitios activos suelen conservarse aún después de múltiples usos. Es adecuado mencionar que el conjunto de características antes indicadas, es consistente con el actual concepto de un catalizador. En vinculación con lo mencionado anteriormente, desde hace algunos años se han venido usando con buenos resultados diversos aluminosilicatos como catalizadores o soportes de reactivos inorgánicos en una amplia gama de reacciones orgánicas. Tal es el caso de las zeolitas, y en particular dado el interés del presente trabajo, las bentonitas. Los logros obtenidos con el empleo de dichos minerales son un buen indicativo de que diferentes transformaciones químicas proceden con rendimientos excelentes, bajo condiciones suaves y tiempos cortos de reacción, simplificando el trabajo experimental, además de tener precios muy bajos en comparación con los catalizadores tradicionales (*Tabla 2*). La versatilidad que proporcionan estos catalizadores naturales, se refleja en el vasto interés mostrado por varios grupos de investigación en el ámbito internacional, así como en las múltiples publicaciones que al respecto han sido recopiladas y resumidas en una serie de artículos y de libros.^{19, 20}

Tabla 2. Precios comparativos de algunos ácidos de Lewis, así como de varios soportes vs Tonsil ActisilFF.

Material ^a	Precio USD/Kg
ZnCl ₂ (99.99%)	2640
AlCl ₃ (99.99%)	137.20
TiCl ₂ (99.98% H ₂ O <100 ppm)	21.90(1 g)
BF ₃ ·Et ₂ O	62.20 (1Lt)
P ₂ O ₅	416
FeCl ₃	3958
Montmorillonita K IO	22.30
Montmorillonita K SF	22.30
Celita	26.40
SiO ₂	127.50
Al ₂ O ₃	37.90
Tonsil Actisil FF^b	1.35

a) Cat. Aldrich, 2003-2004; b) Tonsil Mexicana S. A. de C. V.

Sabiendo de antemano que, el Tonsil es una arcilla bentonítica que se produce en México en grandes cantidades con un costo bajo y que su utilidad es conocida en el ámbito industrial, hace mas de dos décadas se inició el interés en estudiar a este material como catalizador en reacciones orgánicas. En 1981 se originó la primera publicación²¹ relacionada con el empleo de esta arcilla; a raíz de este trabajo, surgieron grupos de investigación en diversas instituciones y dependencias, que tomaron como una de sus líneas de trabajo al Tonsil: FES-Cuautitlán-UNAM, Instituto de Química-UNAM, UAM-Iztapalapa y ENCB-IPN.

Cinco años después, se utilizó por primera vez la arcilla como soporte de reactivos inorgánicos al adsorber el cloruro de cromilo (un oxidante de difícil manejo y con problemas de almacenamiento) obteniéndose resultados interesantes al realizar desoximaciones oxidativas.²²

Una década después de haberse iniciado los estudios de la aplicación del Tonsil, una de las publicaciones²³ fue seleccionada por su originalidad en *Recent Topics from the Chemical Literature*, siendo también citada en un catálogo internacional de reactivos²⁴ en el cual se presenta al Tonsil como ejemplo de un reactivo especial para uso en investigación.

A la fecha, y mediante el empleo del Tonsil, se han realizado múltiples investigaciones que han sido objeto de diversas publicaciones internacionales y otras más que se encuentran en prensa. Al respecto, es adecuado mencionar que los resultados obtenidos han demostrado que la bentonita es un excelente catalizador en fase heterogénea del tipo ácido de Lewis y/o de Brønsted-Löwry, además de ser apropiada como soporte de varios reactivos inorgánicos²⁵

En este contexto, a continuación se presenta de manera resumida una serie de investigaciones recientemente realizadas con el TAFF.

La ciclooligomeración del alcohol piperonílico,²⁶ empleando como disolvente diclorometano o THF a temperatura ambiente (*Figura 6*).

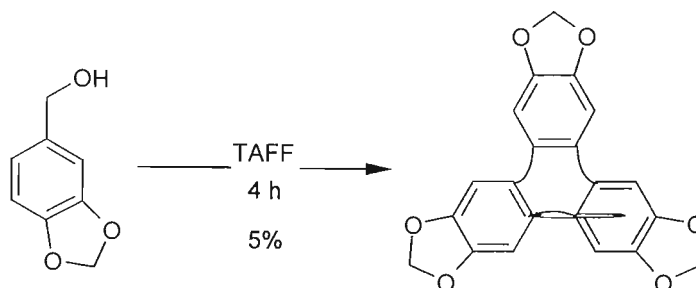
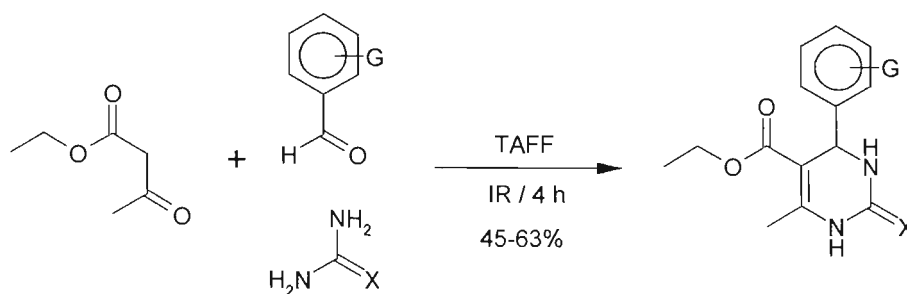


Figura 6

La síntesis de dihidropirimidin-2-onas, mediante una modificación de la reacción de Biginelli²⁷ (*Figura 7*).



X= O, S

G= H, *p*-CH₃, *p*-MeO, *o*-Cl

Figura 7

Anillaciones de las glucólidas D y E²⁸ (Figura 8).

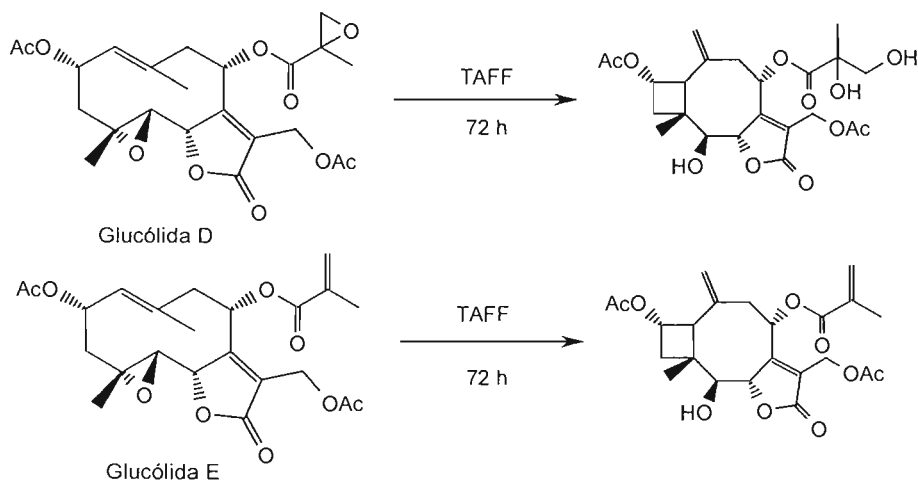


Figura 8

Protección de una serie de compuestos carbonílicos para formar los correspondientes 1,3-ditioanos²⁹ (Figura 9).

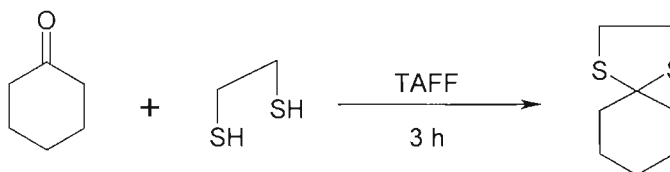


Figura 9

En resumen, la importancia de esta línea de investigación es tal, que el Editor en Jefe de la Revista *Research Trends* generó una invitación a nuestro grupo de trabajo para publicar un "Review" relacionado con la producción correspondiente a cerca de un cuarto de siglo de estudios con el TAFF, misma que fue dada a conocer a fines del año del 2003.¹⁸

Catálisis ácida.- El uso de aluminosilicatos en diferentes campos de la catálisis es tan antiguo como el propio concepto de catálisis, tal como lo muestran las múltiples aplicaciones de las arcillas, y sus análogos zeolíticos, como catalizadores³⁰ o soportes de diversos reactivos, para realizar diferentes procesos químicos.

Al respecto, las propiedades catalíticas de las bentonitas son resultado directo de su elevada superficie específica así como de la naturaleza de sus centros activos; éstas, suelen presentar sitios ácidos de Lewis y de Brønsted-Lowry (**Figura 10**).³¹

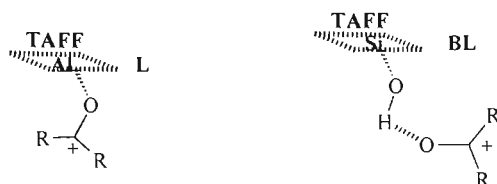


Figura 10 Activación del carácter electrofílico del grupo carbonilo mediante los sitios ácidos de Lewis (L) y de Brønsted-Lowry (BL) del Tonsil Actisil FF.

* Química verde³²

El evidente incremento de contaminantes en el planeta, así como los múltiples problemas que se derivan de ello, han obligado al ser humano a preocuparse por la conservación medioambiental; a este respecto, a partir de los años 60's, se han implementado una serie de leyes relacionadas a la protección del mismo, iniciándose así, un gran interés por el tema *Tabla 3*

Tabla 3.- Ejemplos de leyes en pro del medio ambiente.

Año	Decreto	Observaciones
1970	Ley del aire limpio	Relacionada a la regulación y la emisión de contaminantes a la atmósfera.
	Ley del agua limpia	Establece programas de subvenciones para la construcción de plantas de tratamiento de aguas residuales, regula y aplica la ley del vertido de contaminantes sobre las aguas en los Estados Unidos.
1972	Ley federal de insecticidas, fungicidas y rodenticidas	Regula la distribución, venta y uso de estos plaguicidas, los cuales deben ser registrados (bajo licencia) por la EPA.
	Ley sobre el vertido en los océanos	Restringe la evacuación intencionada de materiales sobre los océanos.
	Ley sobre control de sustancias tóxicas	Obliga al análisis, regulación y protección de los productos químicos fabricados e importados para los Estados Unidos
1976	Ley de la conservación de los recursos y su recuperación	Regula los residuos sólidos y peligrosos desde su protección hasta su eliminación.
	Ley de la investigación y desarrollo sobre el medio ambiente	Autoriza los programas de investigación de la EPA.
	Ley sobre la respuesta, compensación y responsabilidad general del medio ambiente	Provee los reglamentos federales para la limpieza de lugares abandonados con residuos peligrosos, vertido accidental y otras descargas de contaminantes al medio ambiente, y medidas de prevención.
1980	Ley sobre el plan de emergencia y actuación de la comunidad	Obliga a las industrias a informar de la emisión de contaminantes y anima a las comunidades locales para planificar un programa de emergencia en caso de emisión química.
1990	Ley de la prevención de la contaminación	Busca la manera de prevenir la contaminación obligando a que las empresas reduzcan la generación de contaminantes mediante cambios, económicamente efectivos en su producción, operación y uso de materia prima.

Poco después de haberse aprobado la Ley de Prevención de la Contaminación en 1990, la Oficina de Prevención de la Contaminación y Sustancia Tóxicas de la EPA (OPPT), empezó a explorar la idea de desarrollar productos y procesos químicos nuevos o mejorar a los existentes para reducir el peligro a la salud humana y al medio ambiente. Así, en 1991, la OPPT puso en marcha el programa modelo de subvenciones a la investigación "Rutas Sintéticas, Alternativas para la Prevención de la Contaminación". Este programa proporcionó, por primera vez, ayuda para proyectos de investigación que incluyesen la prevención de la contaminación en la síntesis de sustancias químicas. Así nació el concepto de Química Verde.

Ésta, en 1991, se integra formalmente a la EPA; su origen como vocablo proviene del idioma Inglés (*Green Chemistry*) siendo su objetivo principal, la prevención de la contaminación.

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

Una de las metas principales del programa de Química Verde es promover la investigación, el desarrollo y la puesta en práctica de tecnologías químicas innovadoras con buenos fundamentos, tanto científicos como económicos.

Para alcanzar dichos fines, el programa de Química Verde otorga reconocimiento y apoyo a tecnologías químicas que reducen o eliminan el uso o producción de

sustancias peligrosas en el diseño, preparación y utilización de sustancias y procesos químicos. De manera particular, mediante ella se apoya la investigación básica en el área de química de mayor compatibilidad ambiental, así como toda una gran variedad de actividades educativas, iniciativas internacionales, congresos, conferencias y herramientas de Química Verde.

Las tecnologías de Química Verde pueden ser clasificadas en una o más de tres áreas: utilización de rutas sintéticas alternativas, empleando condiciones de reacción alternativas y diseño de sustancias químicas menos tóxicas que las disponibles actualmente o inherentemente más seguras con respecto a su potencial de accidentes. Las anteriores pueden integrarse en cualquiera de las cuatro áreas que comprenden el programa: Investigación, Certamen Presidencial, Educación, Extensión Científica.

Principios básicos de la Química Verde.- Son doce los desarrollados por Anastas y Warner,³³ y su fundamento es contribuir a valorar cuan verde puede ser un producto químico, una reacción o un proceso; éstos se indican a continuación:

- ✓ Evitar de preferencia la producción de residuos que tratar de limpiarlo una vez formado.
- ✓ Los métodos de síntesis deben diseñarse de manera que se incorporen al máximo, al producto final, todos los materiales usados durante el proceso.
- ✓ Los métodos de síntesis deberán realizarse para utilizar y generar sustancias que presentan poca o ninguna toxicidad, tanto para el hombre como para el medio ambiente.

- ✓ Los productos químicos se diseñarán de manera que mantengan su eficacia y baja toxicidad.
- ✓ Evitar, el empleo de sustancias auxiliares como disolventes, reactivos de separación, etc., y en caso de ser empleadas que sea lo más inocuo posible.
- ✓ Los requerimientos energéticos se catalogan por su impacto al medio ambiente y económico reduciéndose todo lo posible. Se sugiere llevar a cabo los métodos de síntesis a temperatura y presión ambiente.
- ✓ La materia prima debe ser preferiblemente renovable en lugar de agotable, siempre que sea técnica y económicamente viable.
- ✓ Evitar la formación de derivados como grupos de bloqueo, de protección-desprotección, modificación temporal de procesos fisicoquímicos.
- ✓ Considerar el empleo de catalizadores, lo más selectivos posible y de preferencia de origen natural.
- ✓ Los productos químicos se diseñarán de tal manera que al finalizar su función no persistan en el medio ambiente y ser preferentemente productos de degradación.
- ✓ Las metodologías analíticas serán desarrolladas posteriormente para permitir una monitorización y control en tiempo real del proceso, previo a la formación de sustancias peligrosas.
- ✓ Es importante elegir las sustancias adecuadas para los procesos químicos y reducir el riesgo de accidentes químicos incluyendo las emanaciones, explosiones e incendios.

La química verde en la química orgánica.-La Química Orgánica es una ciencia que aporta una incuestionable contribución a la mejora de la calidad de vida y al bienestar del hombre, ideando soluciones en campos tan diferentes como la salud, la higiene, o la preparación de nuevos materiales,³⁴ lo anterior de acuerdo al código de conducta de la ACS:

"Los químicos tienen como responsabilidad profesional servir al interés público, al bienestar y al avance del conocimiento científico, preocuparse de la salud y el bienestar de sus compañeros, consumidores y la comunidad, comprender y anticiparse a las consecuencias medioambientales de su trabajo, evitar la polución y de proteger el medioambiente".³⁵

Esta preocupación por las cuestiones medioambientales ha hecho que en los últimos años surja todo un enfoque en el campo de la química, particularmente, en química orgánica, donde su objetivo consiste en prevenir o minimizar la contaminación desde su origen, tanto a escala industrial como en los laboratorios de investigación o de carácter docente, dentro del contexto de la Química Verde. Esto supone un paso mucho más allá de lo que sería únicamente el hecho de un correcto tratamiento de los residuos potencialmente contaminantes que puedan generarse; es decir, evitar en la medida de lo posible, la formación de desechos contaminantes y propiciar la economía de tiempo y recursos.

A últimas fechas, se han diseñado diversos procesos químicos en función de dicho contexto, en éstos se contempla el seguimiento de uno o varios de los principios de la Química Verde, además de la implementación de fuentes de energía alternas a la térmica que han agregado además un toque innovador.

Finalmente, es importante señalar que con la aplicación de los doce principios que integran a la Química Verde se puede contribuir a reducir los productos contaminantes generados durante las reacciones químicas, así como reemplazar reactivos que dañan al medio ambiente, por ejemplo la sustitución de disolventes por agua, su mínimo empleo o su completa eliminación de las reacciones químicas.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

➤ PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La única información, que existe en la literatura, con respecto a la obtención de compuestos de la clase de las 2,2-difenil-1,3,2-oxazaborolidin-5-onas derivadas de α -aminoácidos, corresponde a lo publicado por el Dr. N. Farfán en 1993, quien presenta la preparación de una serie de doce moléculas, (**Tabla 4**) mediante el uso de una metodología³⁶ que implica el empleo de reactivos así como la generación de residuos agresivos al medio ambiente.

Tabla 4

α - Aminoácido	Rendimiento (%)
L-ác. glutámico	66
L-lisina	58
Glicina	26
L-isoileucina	88
L-leucina	100
L-metionina	78
L-treonina	58
L-ác. aspártico	17
L-fenilglicina	29
L-tirosina	21
L-serina	36
L-prolina	100

En consecuencia surge la necesidad de llevar a cabo la síntesis de estas moléculas, utilizando una metodología química amigable al ecosistema; razón primordial del presente trabajo de tesis.

Así mismo, es apropiado mencionar que la importancia de esta clase de moléculas, se ha puesto de manifiesto debido a que recientemente nuestro grupo de trabajo les ha determinado actividad antineoplásica.³⁷

HIPÓTESIS

Y

OBJETIVOS

➤ HIPÓTESIS

En la literatura química, existen múltiples informes referidos al uso del TAFF como catalizador ácido.

Por otro lado, la síntesis de 2,2-difenil-1,3,2-oxazaborolidin-5-onas derivadas de α -aminoácidos requiere del empleo de ácido difenil borínico libre, el cual es obtenido a través de un tratamiento previo con un ácido mineral tóxico; por lo que, si se aprovechan las propiedades ácidas-suaves de la bentonita, se podrán obtener las moléculas objetivo en condiciones amigables al medio ambiente.

➤ OBJETIVOS

* General:

- ✓ Obtener una serie de 2,2-difenil-1,3,2-oxazaborolidin-5-onas, derivadas de α - aminoácidos, mediante una nueva metodología; acorde esta última con el protocolo de la química verde.

* Particulares:

- ✓ Modificar la metodología descrita en la literatura, para la síntesis de 2,2-difenil-1,3,2-oxazaborolidin-5-onas, mediante la filosofía de la química verde.

- ✓ Aprovechar las propiedades ácidas del Tonsil Actisil FF (TAFF), para la nueva propuesta de formación de las moléculas objetivo.

- ✓ Determinar los rendimientos obtenidos de las reacciones por medio de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, comparándolos con los descritos en la literatura.

- ✓ Identificar los productos generados, usando técnicas analíticas adecuadas (EM, RMN).

PARTE EXPERIMENTAL

➤ PARTE EXPERIMENTAL

* Materiales y equipo

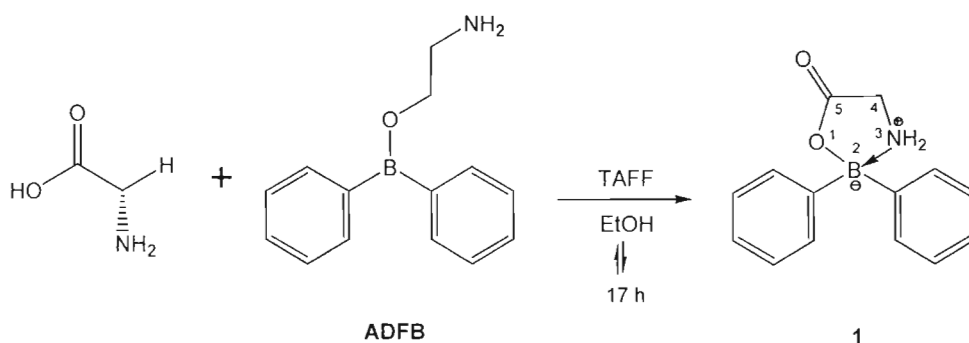
Los reactivos utilizados son de grado analítico y fueron adquiridos en casas comerciales. Los disolventes empleados fueron tratados por métodos comunes hasta tenerlos grado anhidro. El TAFF fue obtenido en la compañía Tonsil Mexicana S.A. de C.V. en México D. F. Los puntos de fusión fueron determinados en un aparato Fisher-Johns y no están corregidos. Los espectros de masas fueron determinados en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (CG/MS) modelo Varian Saturn 4D, usando como fase móvil, helio ultra puro. Los datos de resonancia magnética nuclear (^1H , ^{13}C , ^{11}B) fueron generados en un espectrómetro. El seguimiento de las reacciones se realizó mediante cromatoplasmas de gel de sílice, usando como reveladores luz ultravioleta, yodo o disolución de sulfato cérico en H_2SO_4 2N.

* Reactivos

Ácido difenil borónico: ALDRICH, PM=225.10 g/mol; L-Triptófano: SIGMA, PM=204.2 g/mol; DL-Leucina: SIGMA, PM=131.4 g/mol; Glicina: MERCK, PM=75.07 g/mol; L-Prolina: PBANSTIEHL, PM=115.3 g/mol, Ornitina: SIGMA, PM=168.6 g/mol, Valina: SIGMA, PM=117.14 g/mol.

* Formación de productos

2,2-Difenil-1,3,2-oxazaborolidin-5-óna (1); a partir de glicina: En un matraz de bola de 100 mL se mezclaron 330 mg (0.44 mmoles) de glicina, 100 mg (0.44 mmoles) de ADFB y 500 mg de bentonita activada, en presencia de 30 mL de EtOH anhidro. La mezcla de reacción se sometió a reflujo del disolvente con agitación continua durante 17 h. El avance de la reacción se siguió por *ccf* usando como fase móvil el sistema AcOEt:Hex en una relación 7/3. Las cromatoplasas se revelaron con vapores de I₂, luz UV o disolución de CeSO₄ en H₂SO₄ 2N. Concluida la reacción, la mezcla se filtró empleando una cama de celita para eliminar la bentonita. Acto seguido, el disolvente se evaporó a presión reducida; el sólido formado se redisolvió en 30 ml de AcOEt y se colocó en un embudo de extracción para ser lavado con tres volúmenes de 15 mL de H₂O. La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ anhidro, eliminándose el disolvente a presión reducida. Finalmente el producto se recristalizó con *n*-hexano, obteniéndose un polvo blanco con punto de fusión de 248-250 °C.



Es necesario mencionar que para formar las demás moléculas de interés (2, 3, 4, 5, 6: a L-Ornitina, L-Prolina, L-Triptófano, DL-Leucina y L-Valina respectivamente) se empleó una metodología análoga a la descrita anteriormente. El disolvente usado para cada caso fue seleccionado de acuerdo a la solubilidad del correspondiente α -aminoácido.

RESULTADOS

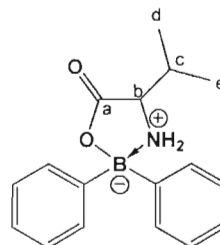
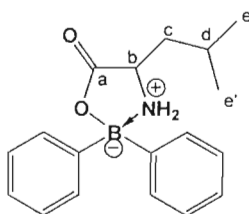
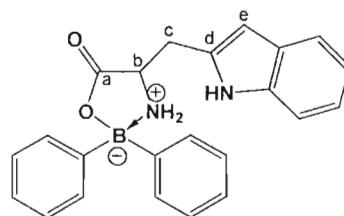
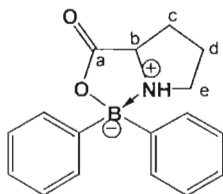
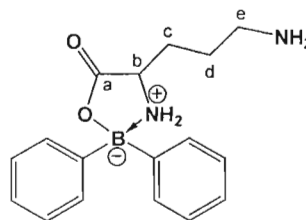
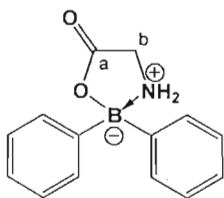
Y

DISCUSIÓN

➤ RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Sinopsis.

Como punto inicial, es conveniente mencionar que mediante el empleo del nuevo método aquí propuesto, se generó una serie de seis 2,2-difenil-oxazaborolidin-5-onas, (1-6) a partir de los correspondientes α -aminoácidos; al respecto, es importante resaltar el hecho de que las moléculas 2, 4 y 6 no se encuentran reportadas, por ende también se presenta para cada una de ellas una apropiada caracterización física y espectroscópica.



Obtención de los Productos 1-6.

El método clásico, informado en la literatura³⁶ para la síntesis de las moléculas aquí estudiadas contempla una disolución hidroalcohólica (etanol:agua) para disolver el α -aminoácido, el cual reacciona con ácido difenil borínico, al respecto, es conveniente mencionar que éste se encuentra inicialmente formando una sal con la etilamina. Lo anterior, en consecuencia implica liberarlo de ésta mediante la metodología siguiente: disolver la sal del ácido difenil borínico en etanol, posteriormente adicionar un mililitro de HCl concentrado y agitar vigorosamente para luego agregar agua destilada hasta formar una disolución blanquecina, quedando así libre el ácido difenil borínico el cual se extrae con éter etílico.

En el método propuesto en éste trabajo de tesis, el α -aminoácido se disuelve en un disolvente orgánico apropiado en conjunto con la sal del ácido difenil borínico. Acto seguido, se agrega a la mezcla de reacción una cantidad determinada de TAFF, previamente activado a 110 °C durante 3 h. En consecuencia, como se obtuvieron las mismas moléculas que en el método clásico, se puede establecer que el TAFF, actuó como un promotor, liberando al ácido difenil borínico de su correspondiente sal. De esta manera se evitó tanto el uso de medios así como la generación de residuos agresivos al medio ambiente (HCl-EtOH-Et₂O). Es importante recordar que el TAFF es una arcilla bentonítica natural de origen nacional, la cual no es agresiva al medio ambiente, en consecuencia la propuesta metodológica aquí descrita se adecua al protocolo de la química verde. Por otro lado, los tiempos de reacción en ambas metodologías son diferentes, para la reacción clásica son en promedio de 4 horas, mientras que para

nuestro caso fue variable. Sin embargo, los rendimientos obtenidos son relativamente bajos en nuestro caso.

Tabla 5.- Resumen de datos correspondientes para la obtención de 1-6

Compuesto	Disolvente	Tiempo de Reacción (h).	p. f. (°C) ^a	p. f. (°C) ^b	Rendimiento (%)
1	CH ₃ OH	17	242-245	248-250	19
1	C ₂ H ₅ OH	8	242-245	248-250	18
2 ^c	CH ₃ OH	5	-	237-239	29
2 ^c	CH ₃ OH	8	-	237-239	29
3	CH ₂ Cl	24	268-269	303-305	39
4 ^c	(C ₆ H ₅)CH ₃	24	-	255-257	12
5	CH ₂ Cl	24	171-174	181-182	30
6 ^c	C ₄ H ₈ O	48	-	238-239	25

^a= Referencia 36; ^b= Experimental; ^c= Moléculas nuevas.

Identificación de los compuestos conocidos 1, 3, 5.

En relación a las moléculas 1, 3, y 5 que se encuentran descritas en la literatura desde el año de 1993 por N. Farfán *et al* (Tabla 5), fué suficiente para su identificación correlacionar los valores de los respectivos puntos de fusión experimentales, con los

publicados (*Vida supra*); ésto, en forma conjunta con los datos de sus espectros de masas determinados mediante el sistema dual CG-EM.

Al respecto, en la Tabla 6 se muestran fragmentos m/z 239, 279, y 295 asignados a los respectivos iones moleculares (M^{+}), dado que son consistentes con los correspondientes pesos moleculares.

Tabla 6.- Datos de EMIE*

Compuesto	M^{+}	$[M-28]^{+}$	$[M-44]^{+}$	$[M-58]^{+}$
1	239 (0.80)	-	196 (0.16)	146 (100)
2	296 (0.16)	267 (0.80)	253 (2.4)	-
3	279 (13.7)	-	235 (0.80)	-
4	368 (0.80)	340 (0.80)	-	146 (100)
5	295 (0.80)	267 (0.80)	-	146 (100)
6	281 (0.80)	253 (0.80)	237 (0.80)	-

*m/z(%ar)

Caracterización de las moléculas nuevas (2, 4, 6).

Como ya se ha mencionado, 2, 4 y 6 son compuestos que no están descritos en la literatura; ésto, detectado como resultado de la revisión bibliográfica correspondiente. Por consiguiente a continuación se presenta una caracterización adecuada de los mismos.

Puntos de fusión.- En la Tabla 5, se muestran los respectivos puntos de fusión: 2 (237-239°C), 4 (255-257°C) y 6 (238-239°C); éstos no están corregidos.

RMN ^{11}B .- Como puede observarse en los espectros 4, 9 y 14 así como mediante la información resumida en la Tabla 7, las tres oxazaborolidonas nuevas (2, 4, 6), exhiben señales anisotrópicas centradas en +3.63, +4.01 y +4.06 ppm de manera respectiva. Lo anterior, es en consecuencia indicativo que existen como era esperado núcleos de boro tetracoordinados, ya que en la literatura se informa³⁶ que para estos sistemas, debido a efectos cuadrupolares, las señales correspondientes suelen ser muy anchas y centradas en el intervalo de +2 a +6 ppm.

Tabla 7. - Datos de desplazamientos químicos en ppm, para los núcleos de ^{11}B y ^{13}C , presentes en las moléculas 2, 4 y 6

Compuesto	B(C ₆ H ₅) ₂				C _a	C _b	C _c	C _d	C _e	^{11}B
	<i>i</i>	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>						
2		131.16	127.1	125.9	174.11	54.48	26.68	23.90	38.0	+3.63
		131.00	126.05							
4	148.31	131.16	127.38	126.98	173.92	55.81	26.08	118.6	121.1	+4.01
	147.28	130.86	127.07	126.79						
6	148.1	131.23	127.05	126.00	173.13	60.37	57.5	18.79	18.35	+4.06
		131.19	126.98	125.96						

RMN ^{13}C .- En relación a la asignación de las señales exhibidas en los espectros correspondientes a RMN ^{13}C de los productos 2, 4 y 6, éstas se encuentran resumidas en forma comparativa, para mayor objetividad, en la Tabla 7

Como se puede observar los desplazamientos químicos para *C_i*, *C_o*, *C_m* y *C_p* de los sistemas aromáticos, presentan similitudes adecuadas de manera correspondiente; de manera análoga se manifiestan correlaciones apropiadas entre los carbonos alifáticos a-e.

RMN ¹H.- A su vez, algunas de las señales más importantes exhibidas en los correspondientes espectros de resonancia de protón, de cada una de las moléculas estudiadas, se presentan descritas de manera comparativa en la Tabla 8. En esta se observa que, el desplazamiento químico en ppm para el protón de la posición **b**, es el adecuado para este tipo de sistemas heterocíclicos.³⁶ Así mismo, en esta misma tabla se observa una señal simple-ancha, asignada a los protones unidos al nitrógeno del núcleo base de estas moléculas; por otro lado en el intervalo entre 7.1-7.5 ppm se encuentran las señales debidas a los protones de los sistemas aromáticos.

Finalmente, los respectivos desplazamientos químicos de los núcleos de hidrógeno c-e, después de una correlación adecuada fueron consistentes con los valores correspondientes a los respectivos α -aminoácidos empleados.³⁸

Tabla 8. - Datos de desplazamientos químicos en ppm, para los núcleos de H presentes en las moléculas 2, 4 y 6.

Compuesto	Ca-H	N-H	B-(C ₆ H ₅) ₂
2	3.38	6.7	7.1-7.5
4	3.40	6.52	7.1-7.4
6	3.36	6.31	7.1-7.4

CG-EMIE para las moléculas nuevas.

Finalmente, se confirmó la presencia de **2**, **4** y **6** por medio de sus datos de espectrometría de masas determinados por el método de impacto electrónico (70eV), introduciéndose las muestras a través de un cromatógrafo de gases. La información correspondiente se encuentra descrita tanto en los espectros **1**, **5**, **6**, **10**, **11**, y **15** así como en la Tabla **6**; lo último, a manera de resumen comparativo. En lo general los iones moleculares (M^{**}) se asignaron por la consistencia con los respectivos pesos moleculares y complementariamente, por la presencia consistente de los siguientes fragmentos: $[M-20]^{**}$, $[M-44]^{**}$, $[M-58]^{**}$.

CONCLUSIONES

➤ CONCLUSIONES

- ✓ En este trabajo se presenta un método nuevo, que es una modificación del descrito en la literatura, para la obtención de 2,2-difenil-1,3,2-oxazaborolidin-5-onas; éste, se encuentra dentro del protocolo de la química verde.
- ✓ Se empleo Tonsil Actisil FF (TAFF), una arcilla bentonítica, como promotora de la reacción; ésta, sustituye al HCl utilizado en el método previamente reportado.
- ✓ Los productos conocidos, se identificaron mediante sus correspondientes espectros de masas, así como por comparación de sus puntos de fusión experimentales con los publicados.
- ✓ Se obtuvieron tres productos no informados en la literatura (2, 4 y 6) éstos fueron caracterizados adecuadamente por RMN: ^1H , ^{13}C , ^{11}B , así como por espectrometría de masas (EMIE).

REFERENCIAS

➤ REFERENCIAS

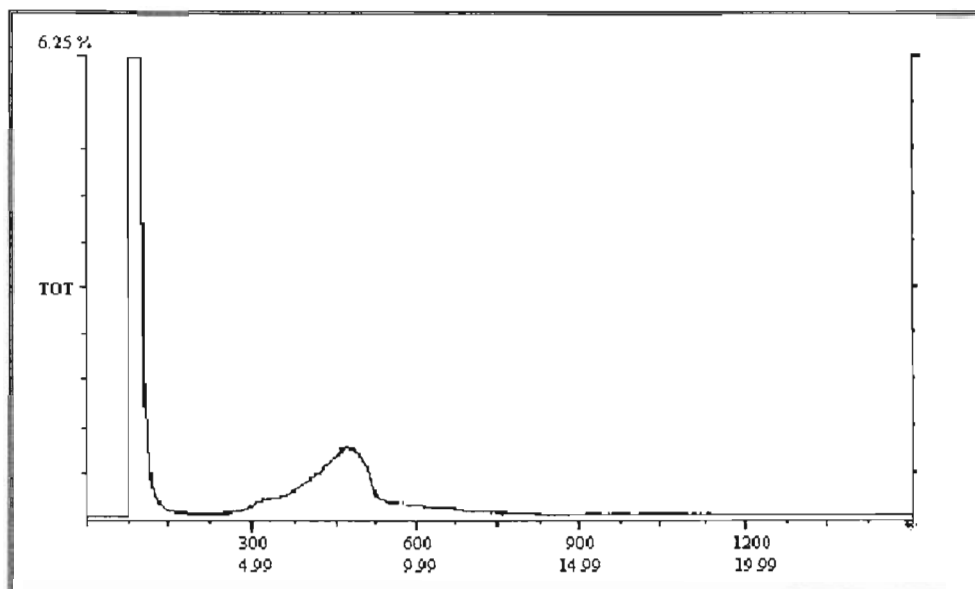
1. K. Othmer; *Enciclopedia de Tecnología Química*, Limusa, México (1961).
2. G. Ríos. *Química Inorgánica*; Reverté, Barcelona (1992).
3. F. Cotton, G. Wilkinson; *Química Inorgánica Básica*, Limusa, México (1984).
4. A. G. Sharpe; *Química Inorgánica*, Reverté, Barcelona (1988).
5. K. Othmer; *Enciclopedia Temática de Química*, Limusa, México (1991).
6. R. F. Barth, A. H. Soloway, R. G. Fairchild and R. M. Brugger; *Cancer.*, **70**, 2995 (1992).
7. K. Lang, K. Nuetzel, F. Schubert; *Ger. Pat.*, 1,130,445 (1962); *Chem. Abstr.*, **58**, 1488a (1963).
8. Revista Avance y Perspectiva; CINVESTAV, Marzo-Junio (1996)
9. A. B. Searle, *Refractory Materials*, (1924).
10. W. C. Knight; *J. Eng. Min.*, **66**, 491 (1898).
11. P. C. Wright; *J. Geol. Soc.*, **15**, 347 (1968).
12. Tierras Decolorantes Superactiva, Tonsil Mexicana S.A. de C. V. *Puebla, México* (folleto publicitario).
13. J. M. Domínguez, A. Montoya, L. A. Gómez, O. Guzmán, I. Shiffer, R; *Rev. del Instituto Mexicano del Petróleo.*, **23**, 52 (1991).
14. A. Parker, J. E. Rae; *Environmental Interactions of Clays*, Berlin, Springer, (1998).
15. H. G. Cantón Cazares; Tesis de Licenciatura (IQ), FES-C, UNAM, (2001).
16. S. Yariv H. Cross; *Organo Complexes and Interaction*, Marcel Dekker Inc., New York (2002).
17. R. Miranda, H. Ríos, F. Delgado, M. Castro, A. Cogordán, M. Salmón; *App. Cat. A. General.*, **244**, 217 (2003).

18. R. Miranda, G. Arroyo, G. Penieres, F. Delgado, A. Cabrera, C. Álvarez, M. Salmón; *Research Trends.- Trends in Heterocyclic Chemistry* , **9**, 71 (2003).
19. P. Lazlo, *Preparative Chemistry Using Supported Reagents*, Academic, San Diego Cal., 1987; P. Lazlo, A. Cornelis, *Aldrichimia Acta*, **21**, 97 (1988); P. Lazlo, *J. Phys. Org. Chem.*, **11**, 36 (1998);
20. K. Smith, *Solid Supports and Catalysis in Organic Synthesis*, Prentice Hall, San Francisco, 1992;
21. Mc Killop, D. W. Young, *Synthesis*, 401, (1979).
22. M. Salmón, G. Penieres, R. Miranda, C. Álvarez, *J. Heterocyclic Chem.*, **18**, 1475, (1981).
23. M. Salmón, E. Ángeles, R. Miranda, *Synth. Commun.*, **16**, 1827, (1986).
24. M. Salmón, E. Ángeles, R. Miranda, *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, **17**, 1188, (1990).
25. Recent Topics from the Chemical Literature the Applied High Lights of Chemistry and Industry, **26**, (1991); The Janssen Chimica Catalog and Hand Book of Fine Chemicals for Research and Industry, **23**, 317.37, (1993-1997).
26. R. Miranda, J. Escobar, F. Delgado, M. Salmón, A. Cabrera; *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **150**, 299 (1999).
27. M. Salmón, R. Osnaya, L. Gómez, G. Arrollo, F. Delgado, R. Miranda; *Rev. Soc. Quím. Méx.*, **45**, 206 (2001).
28. B. Velasco, *Tesis de Maestría* , FES-C, UNAM, (2002).
29. J. M. Aceves, G. A. Arroyo, Y. M. Vargas, R. Miranda, A. Cabrera, F. Delgado; *Heteroatom Chemistry.*, **15**, 71 (2004) .
30. E. Hernández, *Tesis de Maestría*, FES-C, UNAM, (1999).
31. J. G. Garcia, *Tesis de Licenciatura (Q)*, FES-C, UNAM, (1993).
32. C. A. Rivero, *Tesis de Licenciatura (Q. F. B)*, FES-C, UNAM, (2004).
33. P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and practice*, Oxford University Press, New York, (1998).
34. <http://www.ugr.es/~quiorred/qverde/intro.htm>

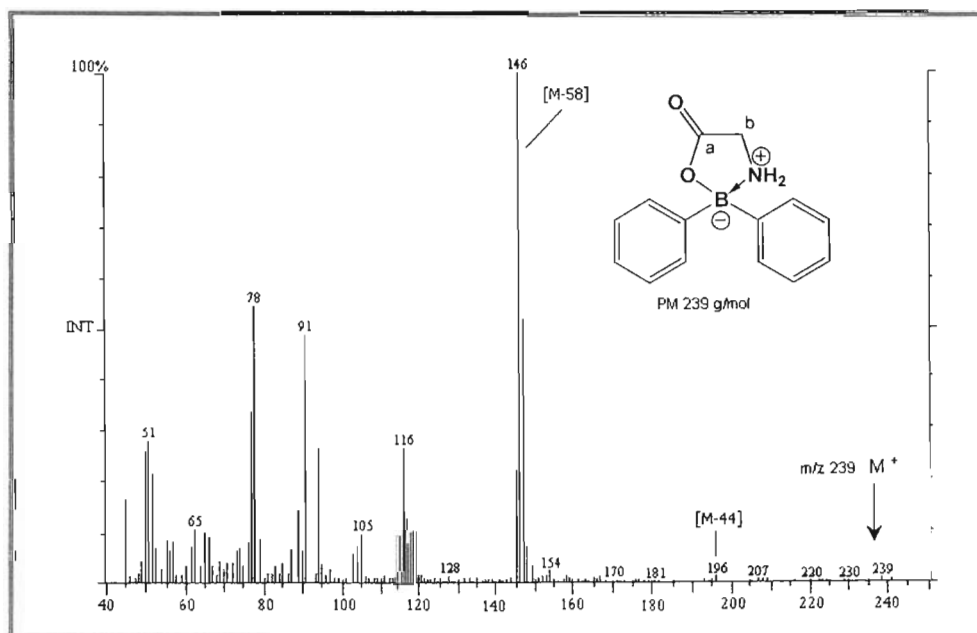
35. M. Kirchof, M.A. Ryan; (Eds), *Química Verde: Experimentos de Laboratorio para un Curso Universitario de Química*, American Chemical Society, Green Chemistry Institute, (2003).
36. N Farfán, D. Silva, R. Santillan; *Heteroatom Chemistry.*, **4**, 6, (1993).
37. B. Velasco, M. Godínez, J. García, J. Trujillo, R. Miranda; 1^{er} Congreso nacional de química medica dedicado a investigación en cáncer; 2-2-difenil-1,3,2-oxazaborolidin-5-onas, agentes citotóxicos, algunas propiedades fisicoquímicas; Oaxaca-Oaxaca **23-26** Noviembre (2004).
38. J. B. Lambert, H. F. Shurvell, D. A. Lightner; *Organic Structural Spectroscopy*, Prentice-Hall (1998).

APÉNDICE

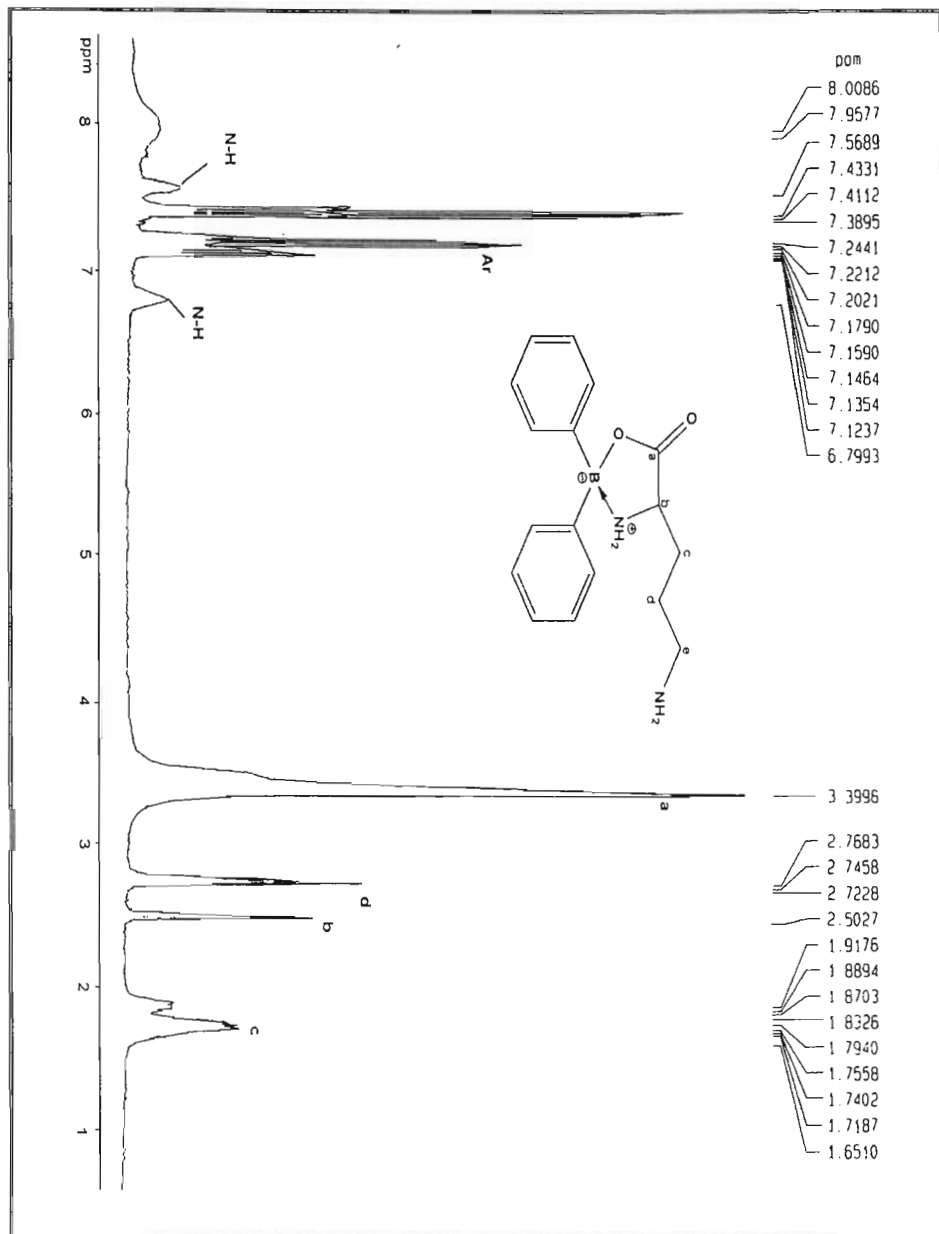
ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA



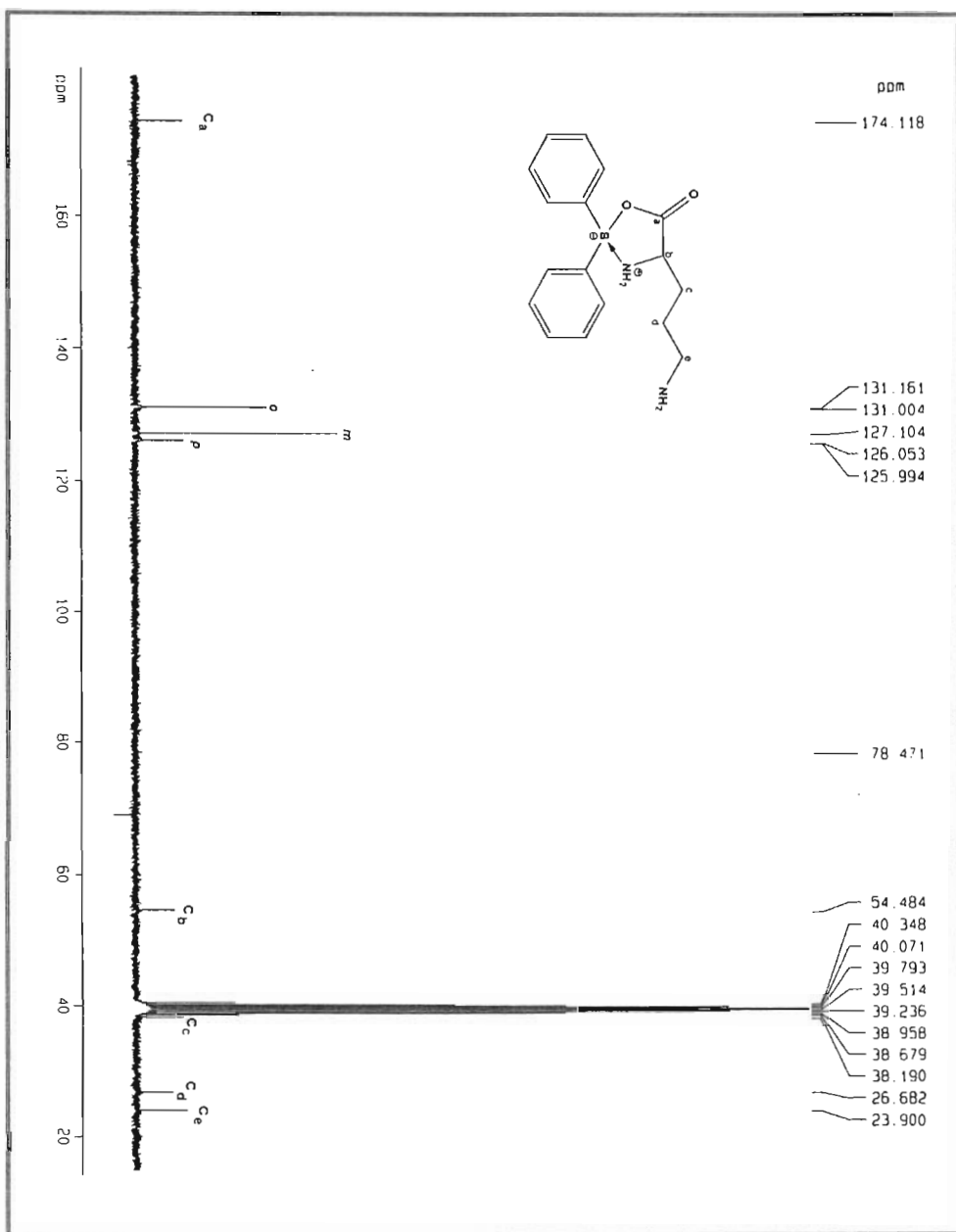
Cromatograma 1.- Cromatograma de gases de la molécula 1



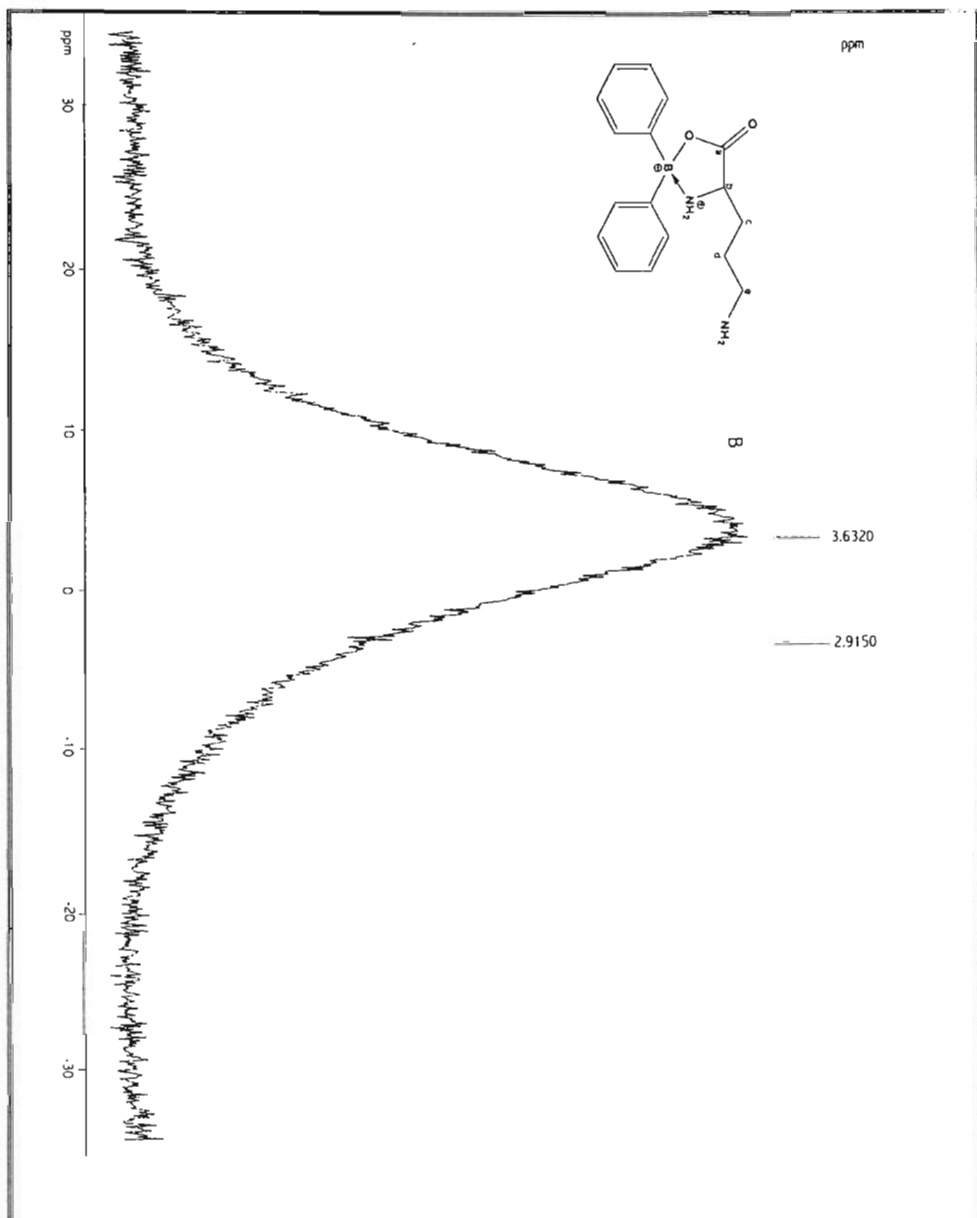
Espectro 1.- Espectro de masas obtenido por IE, del pico en 5.41 min. del cromatograma de la molécula 1

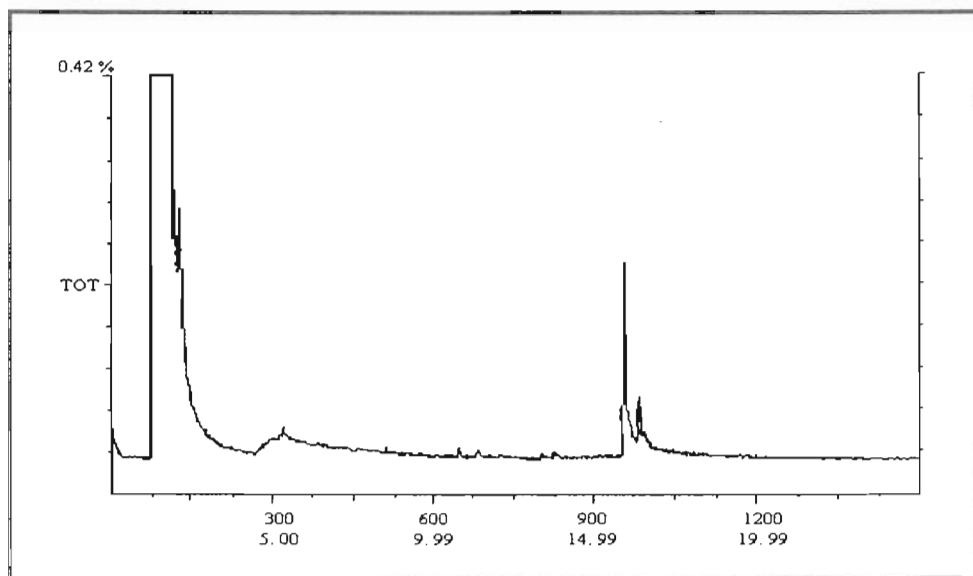


Espectro 2.- Espectro de RMN ¹H de la molécula 2

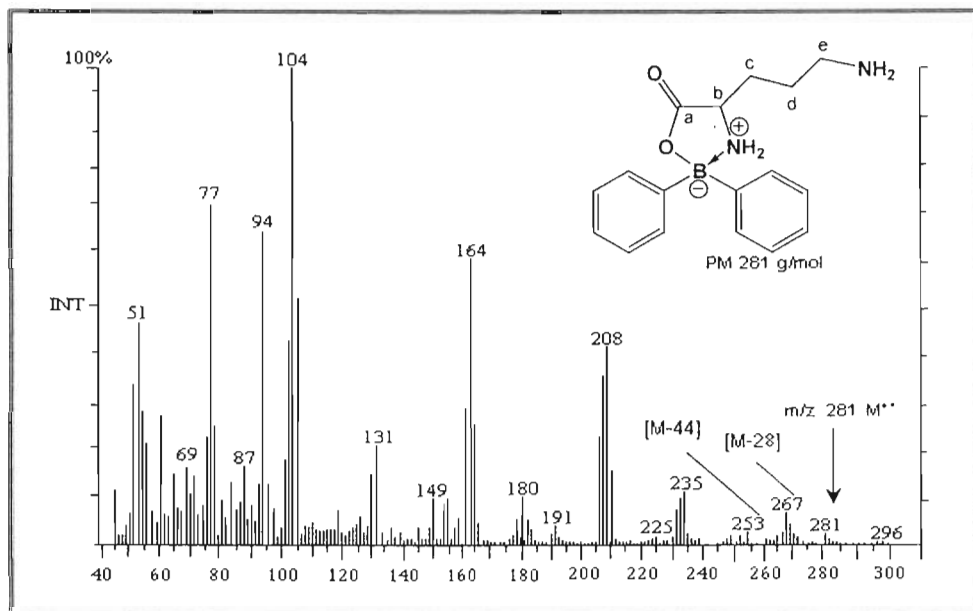


Espectro 3.- Espectro de RMN ^{13}C de la molécula 2

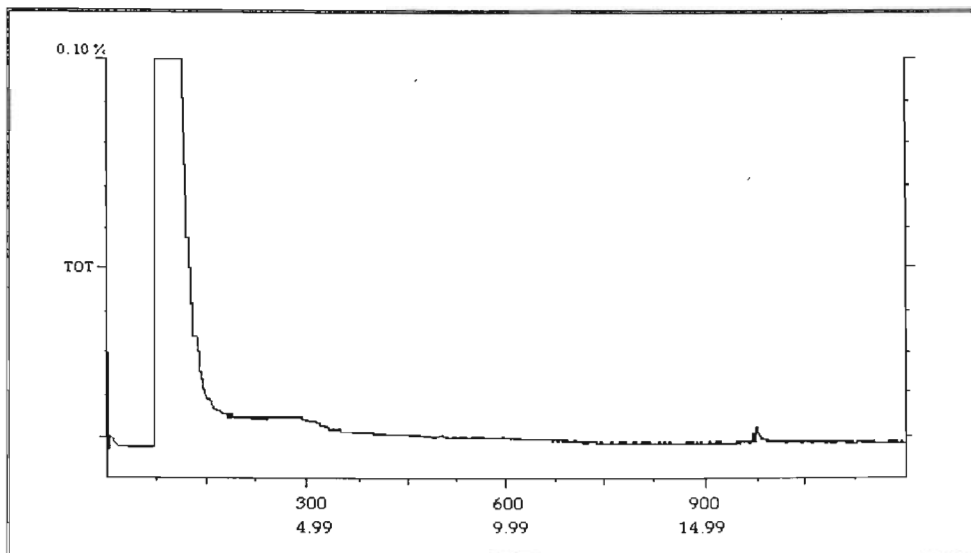
Espectro 4.- Espectro de RMN ^{11}B de la molécula 2



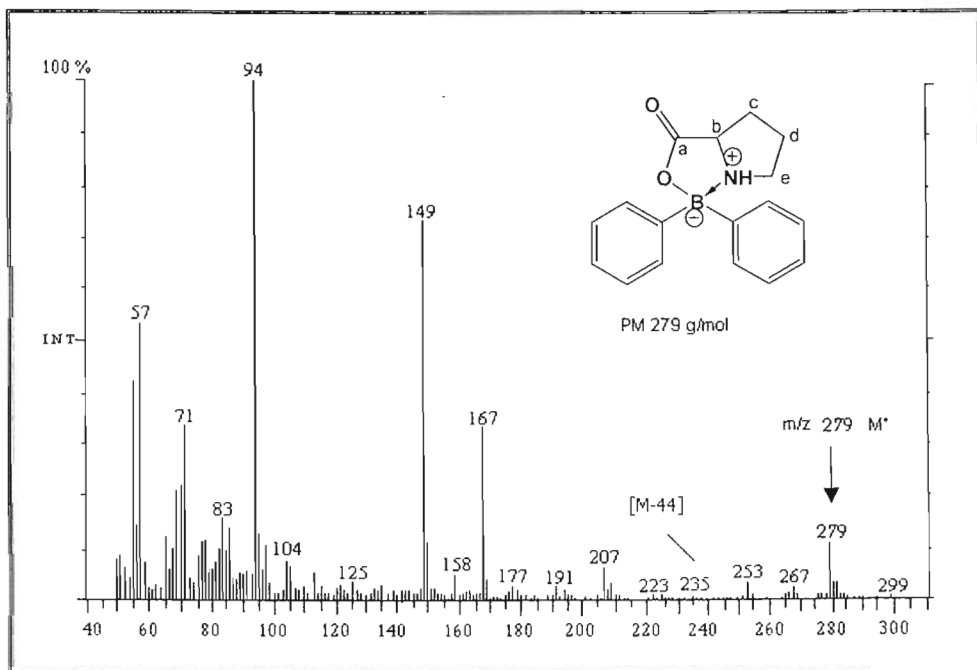
Cromatograma 2.- Cromatograma de gases de la molécula 2



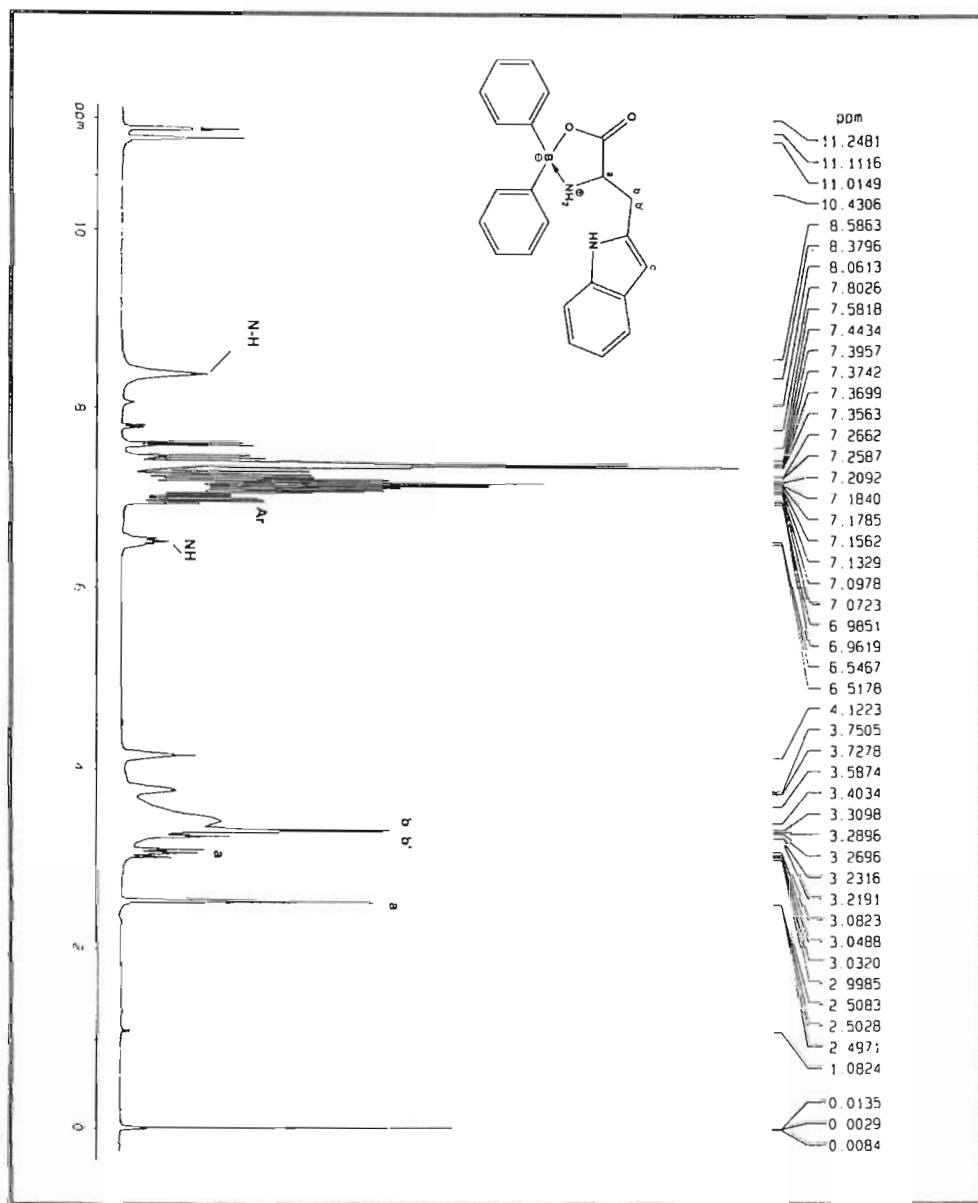
Espectro 5.- Espectro de masas obtenido por IE, del pico en 16.01 min. del cromatograma de la molécula 2



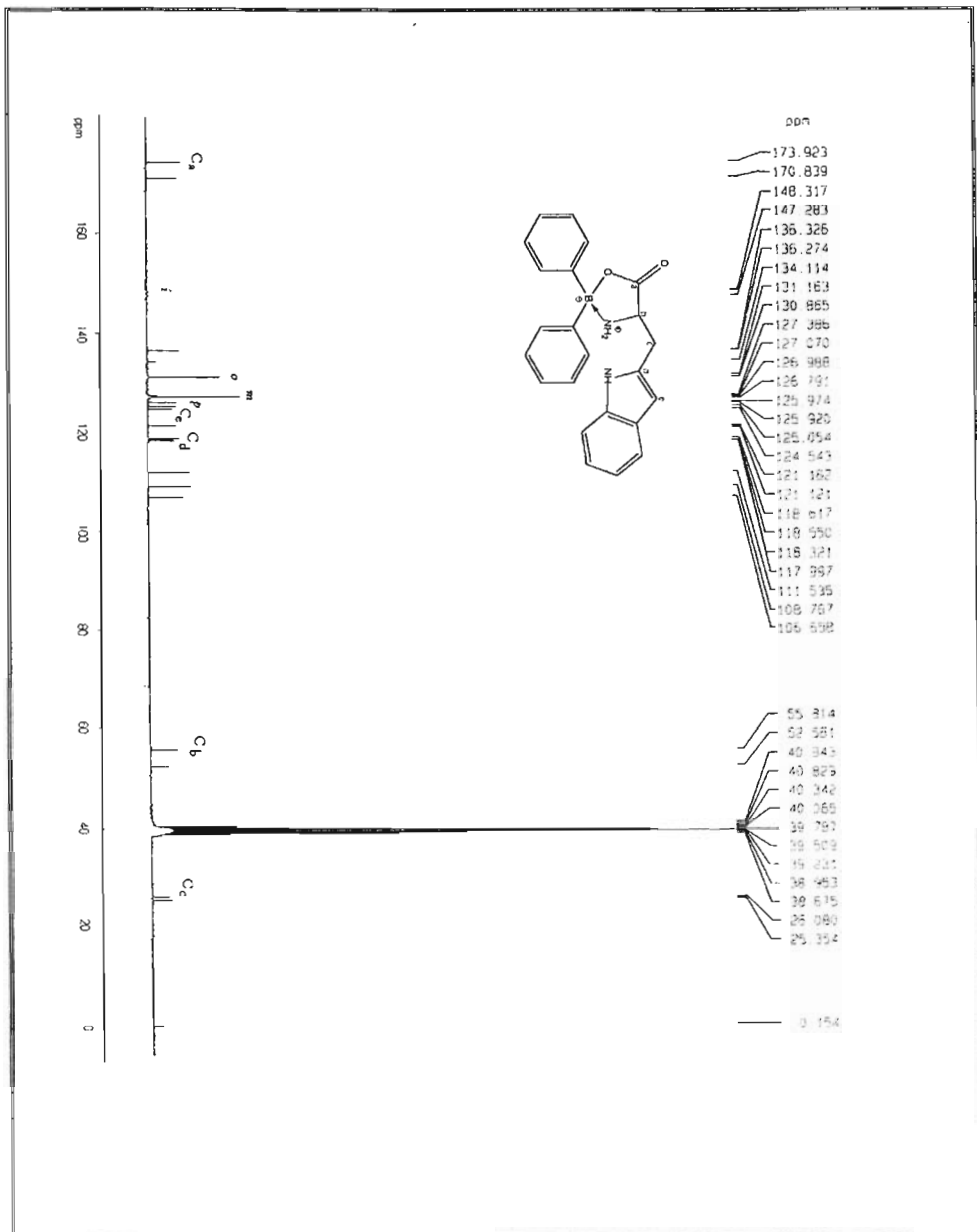
Cromatograma 3.- Cromatograma de gases de la molécula 3



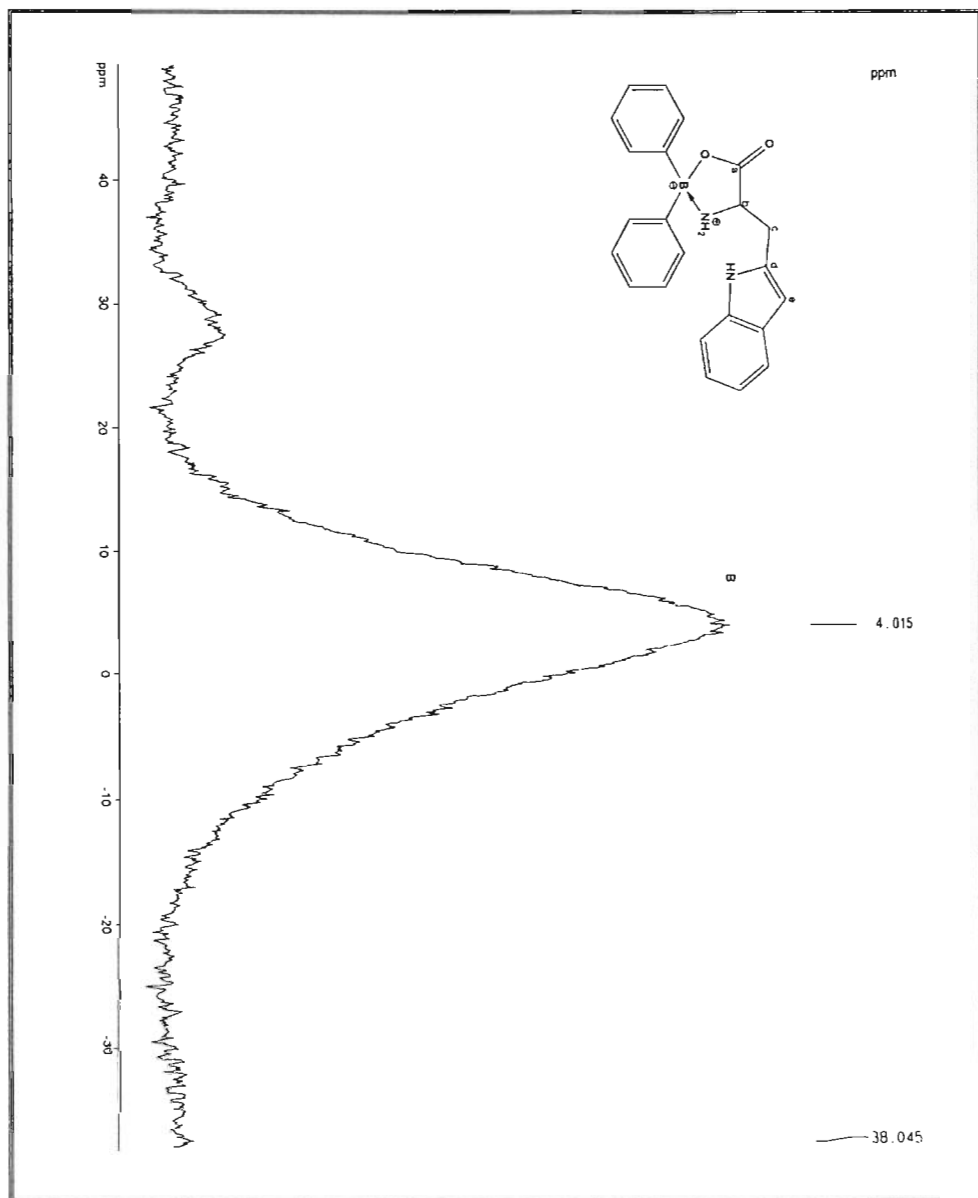
Espectro 6.- Espectro de masas obtenido por IE, del pico en 16.24 min. del cromatograma de la molécula 3

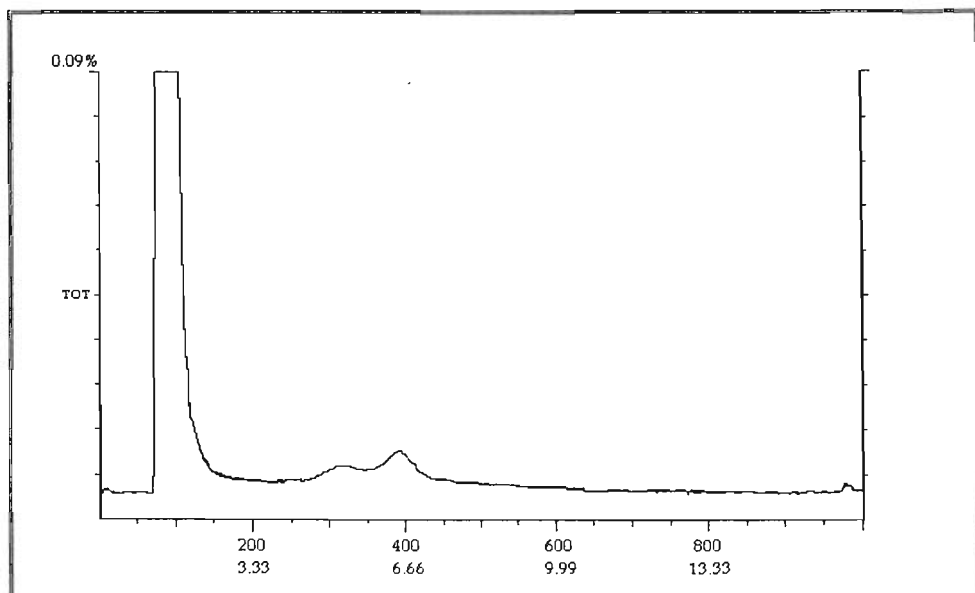


Espectro 7.- Espectro de RMN ¹H de la molécula 4

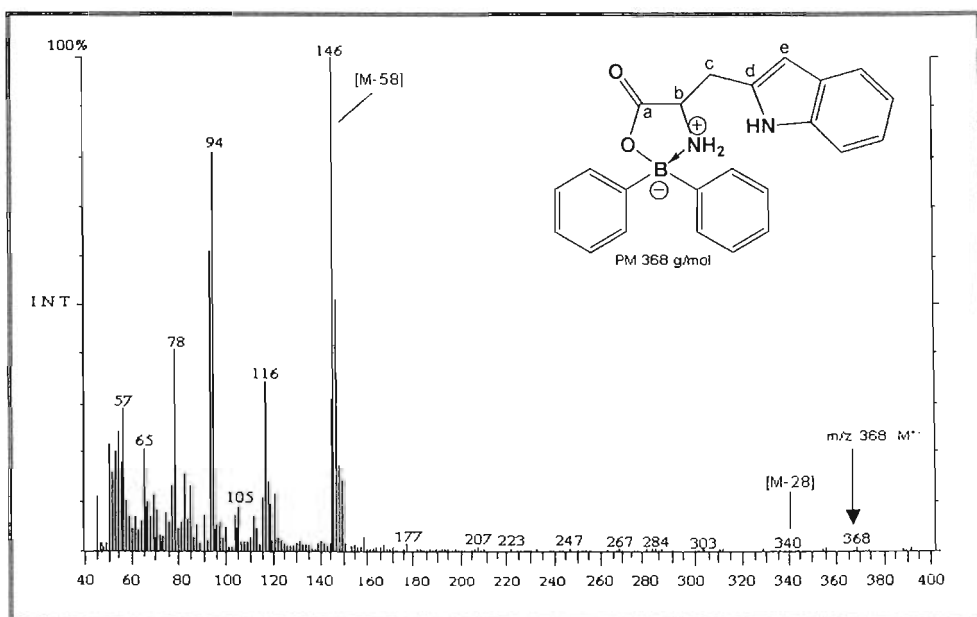


Espectro 8.- Espectro de RMN ^{13}C de la molécula 4

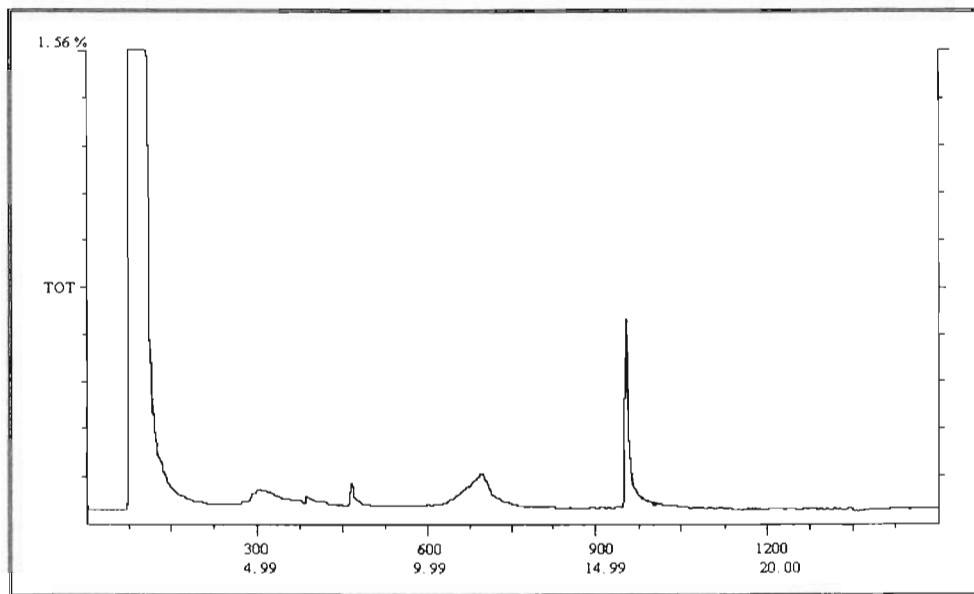
Espectro 9 - Espectro de RMN ^{11}B de la molécula 4



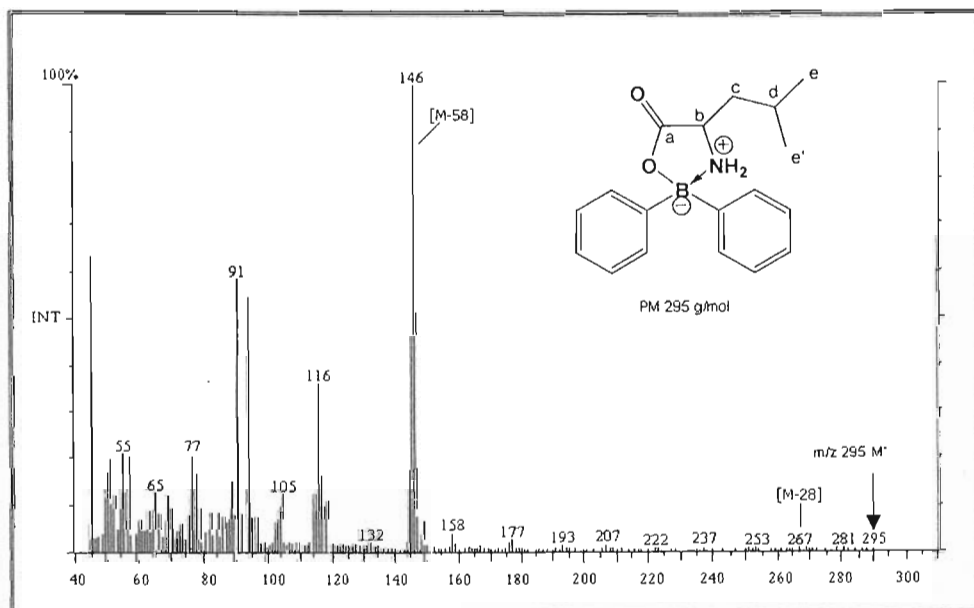
Cromatograma 4.- Cromatograma de gases de la molécula 4



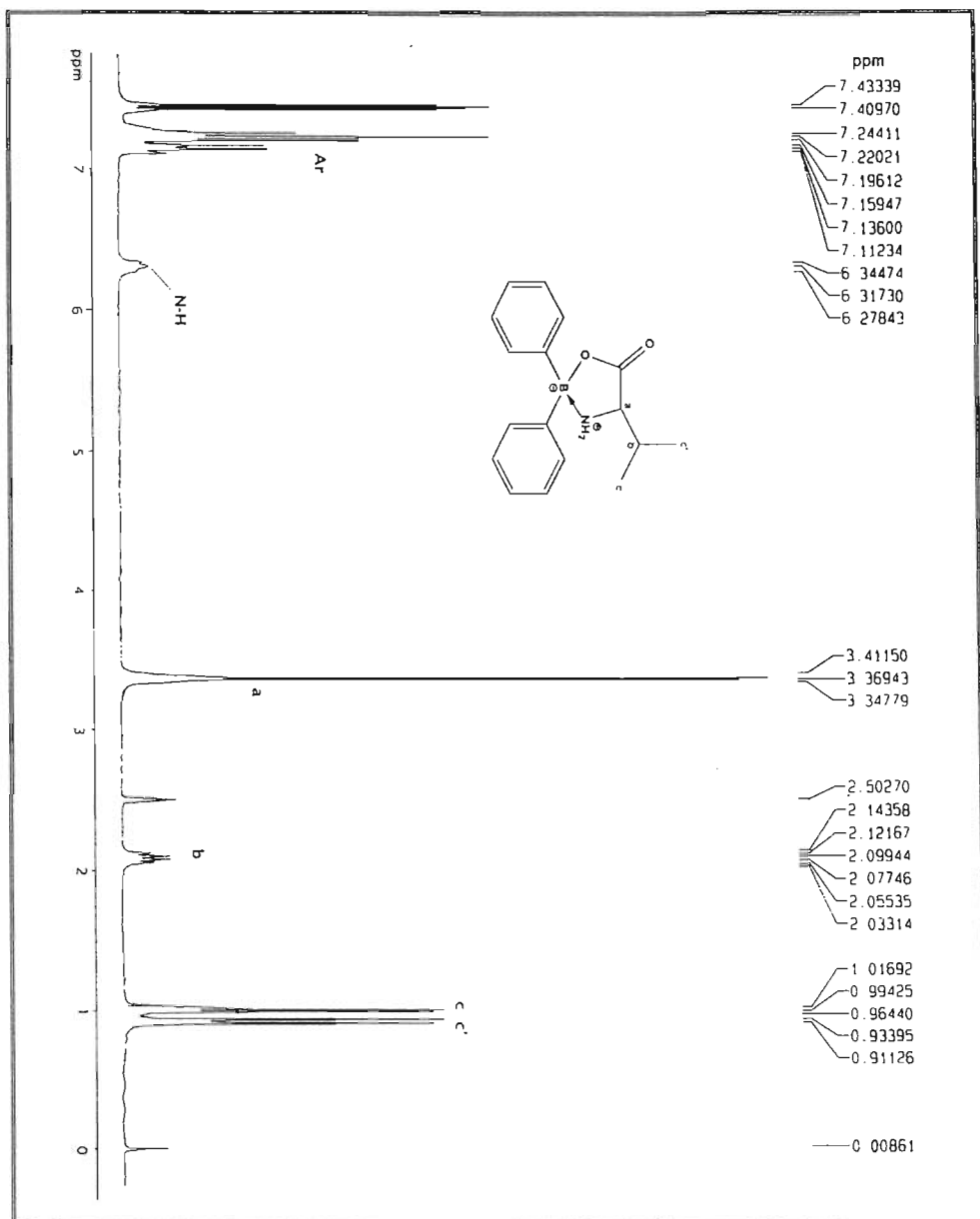
Espectro 10.- Espectro de masas obtenido por IE, del pico en 6.51 min. del cromatograma de la molécula 4



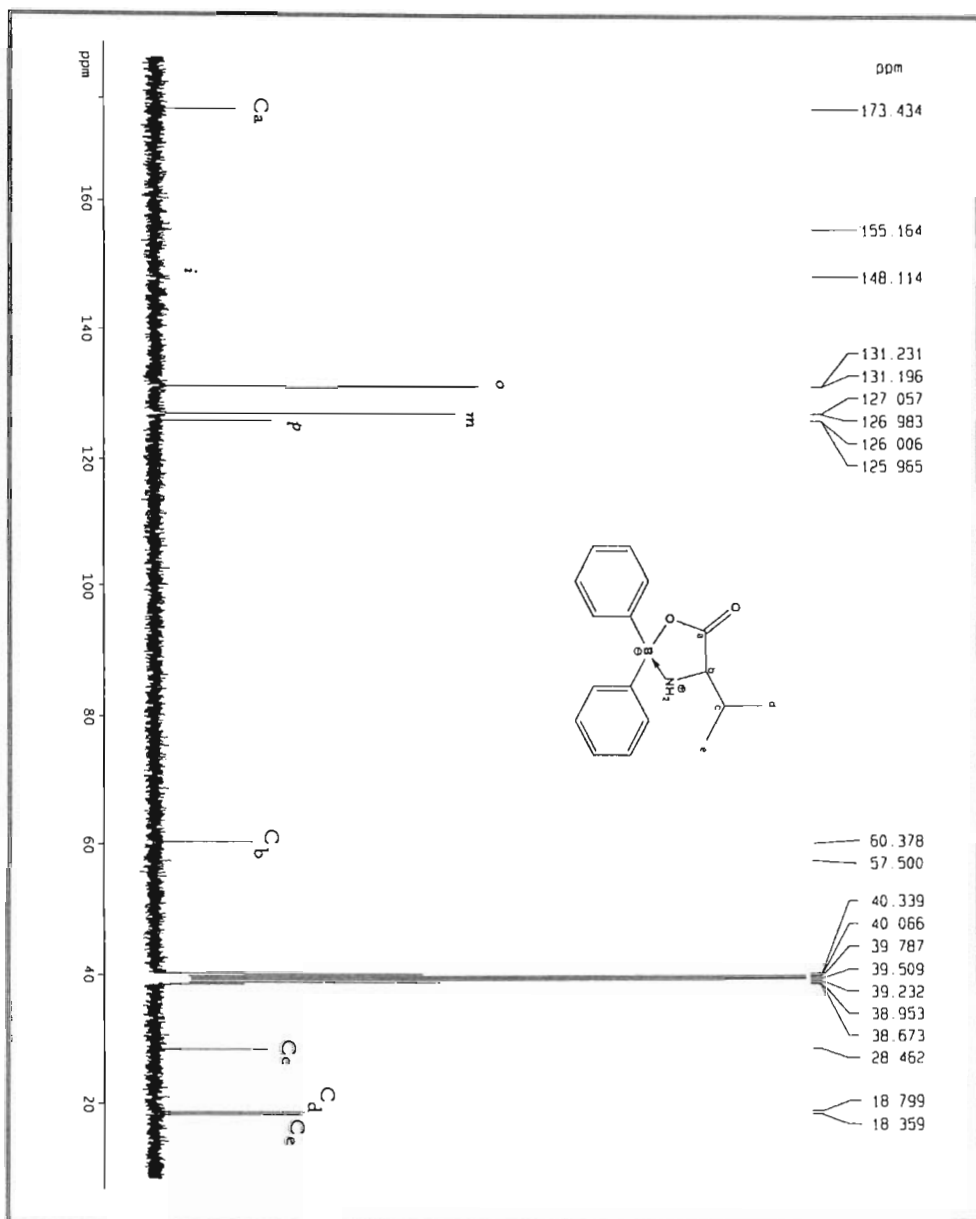
Cromatógrama 5.- Cromatógrama de gases de la molécula 5



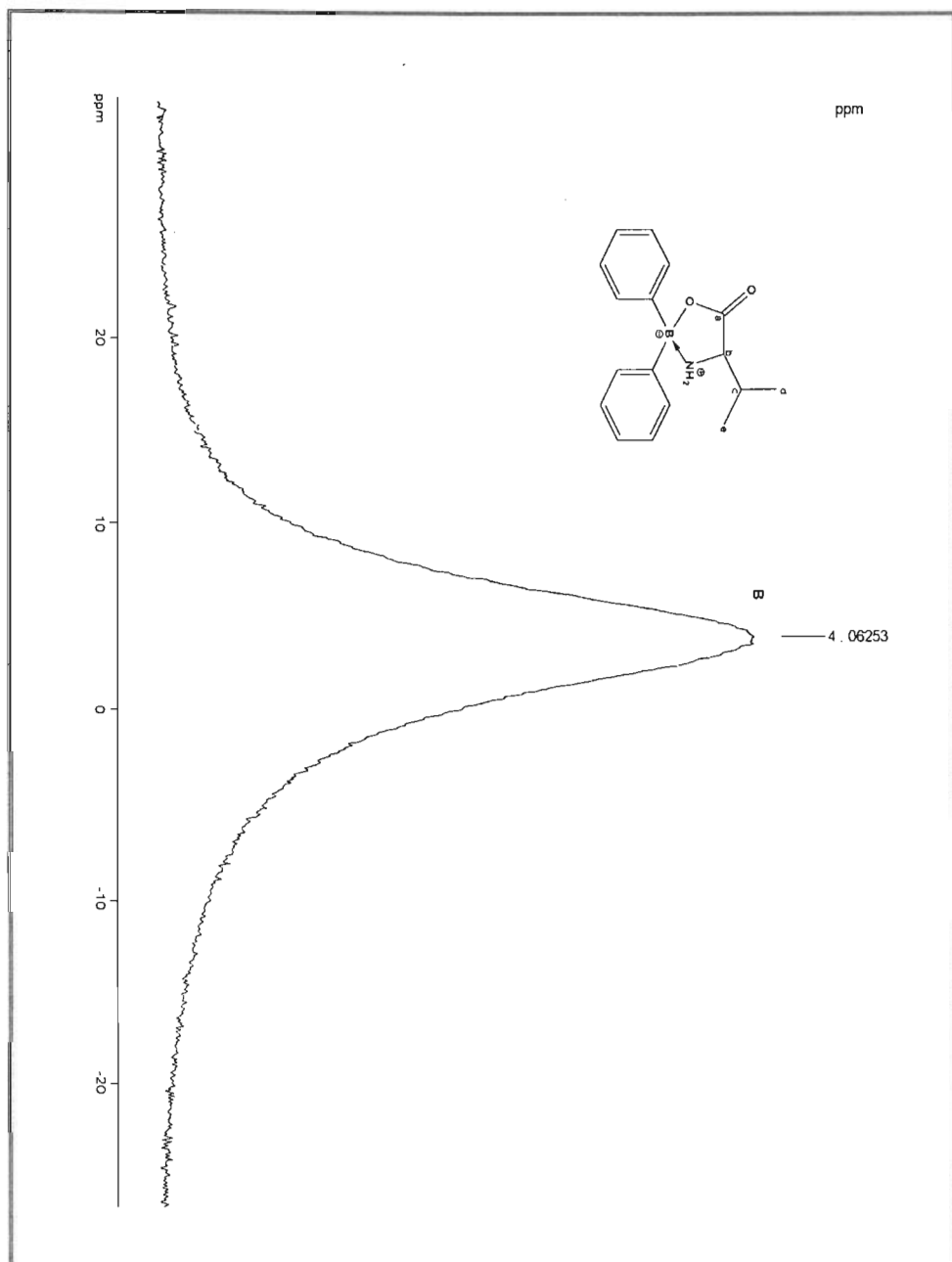
Espectro 11.- Espectro de masas obtenido por IE, del pico en 5.04 min. del cromatógrama del compuesto 5



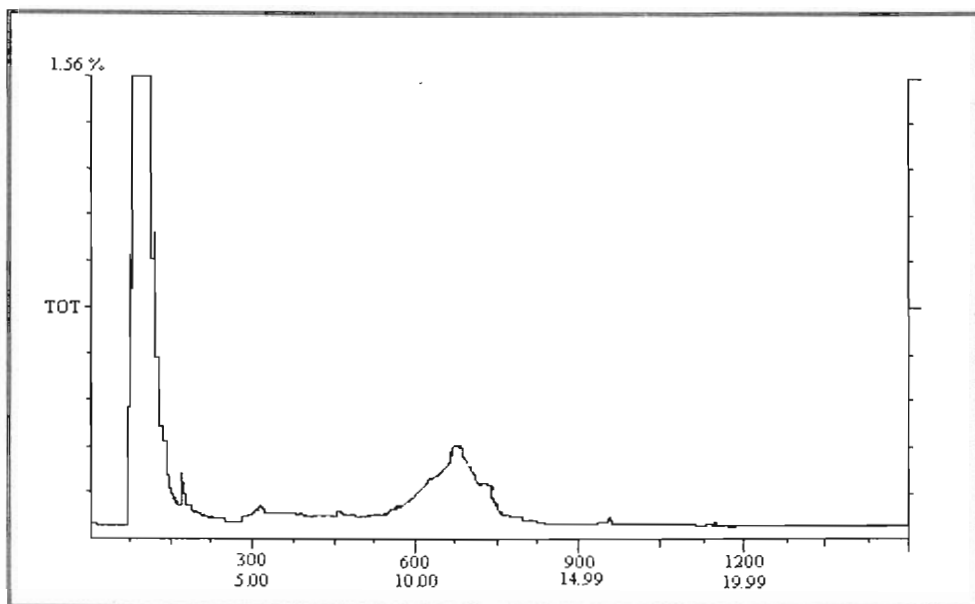
Espectro 12.- Espectro de RMN ^1H de la molécula 6



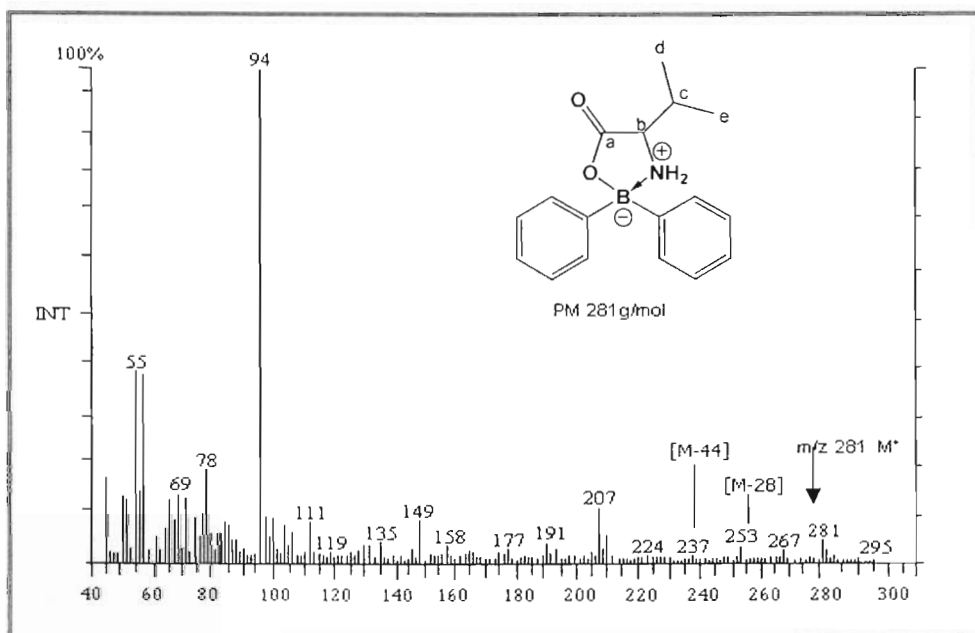
Espectro 13.- Espectro de RMN ^{13}C de la molécula 6



Espectro 14.- Espectro de RMN ^{11}B de la molécula 6



Cromatograma 6.- Cromatograma de gases de la molécula 6



Espectro 15.- Espectro de masas obtenido por IE, del pico en 24.99 min. del cromatograma de la molécula 6