



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

OBTENCIÓN DE SISTEMAS β - σ -TOLUILCETONAS
 α , β -INSATURADAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA FARMACÉUTICA BIÓLOGA

PRESENTA:

MARISOL MARTÍNEZ JUÁREZ



MÉXICO, D.F.

2009



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.

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Josefina Elizalde Torres
Vocal	Prof. Federico Jesús Jiménez Cruz
Secretario	Prof. Héctor García Ortega.
1.º Suplente	Prof. Elena Guadalupe Ramírez López
2.º Suplente	Prof. Fernando Cortes Guzmán

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 225, Departamento de Química Orgánica, División de Estudios de Posgrado,
Edificio B, Facultad de Química, UNAM.

Dr. Héctor García Ortega.
Asesor

Marisol Martínez Juárez
Sustentante

AGRADECIMIENTOS.

Gracias a la UNAM, mi segunda casa, por todos los conocimientos que adquirí durante mi trayectoria escolar desde el CCH- Oriente.

Gracias a la Facultad de Química, la cual me dio una lección de vida, la cual me hizo ver de lo que soy capaz de dar como universitaria y que daré lo mejor de mí para tener un excelente desempeño en el campo laboral, destacando siempre el nombre de la facultad y recordando siempre el juramento tanto personal como profesional.

Gracias a todos mis profesores que tuve durante mi estancia aquí, los cuales fueron mis guías durante mi carrera y ahora son mis colegas.

Gracias a la M. en C. Margarita Romero y a la Q. Marisela Gutiérrez por la obtención de los espectros y por sus recomendaciones para esta tesis.

Agradecemos a DGAPA el apoyo brindado a través del proyecto PAPIIT-IN205207.

Gracias al Departamento de Química Orgánica de Posgrado de la Facultad de Química por la oportunidad de realizar mi tesis y el apoyo brindado durante todo este tiempo.

Gracias al Dr. Héctor García Ortega por el apoyo durante mi estancia en el laboratorio y la realización de mi tesis, a mis compañeros del laboratorio 225 de Posgrado de Química y en especial a Karla, Adán, Adriana y Mariana por su apoyo en el proyecto.

Gracias a la profesora Josefina Elizalde Torres y al profesor Federico Jesús Jiménez Cruz por su tiempo y consejos para la revisión de mi tesis.

Gracias Ale Castillo por tu apoyo incondicional, paciencia y tu asesoría, eres una gran persona.

“El guerrero invencible no es aquel que ha ganado mil batallas, sino el que se ha vencido a sí mismo”

Sun Tzu

DEDICATORIAS.

Dios Mío, gracias por haberme permitido llegar a este momento tan especial, por nunca dejarme sola, gracias por permitirme concluir una más de mis metas.

Mamá, gracias por todos los sacrificios que has hecho por mí y mi hermano, por darme una carrera, por tus consejos, por ser una amiga, por ser una mamá excelente, tú eres mi ejemplo a seguir, contigo he aprendido a ser una guerrera de la vida y que nada en la vida es imposible si trabajas arduamente y con ayuda de Dios podrás llegar a tus metas, te quiero mucho.

Papá, gracias por enseñarme lo que no debo hacer en la vida y por el apoyo brindado.

Hermano, gracias por enseñarme que cuando tu trabajo te apasiona eres el mejor.

Gracias a mis familiares que han estado apoyándome, a mi tío Miguel, mi tío Chavita y a mi prima Dulce que están con Dios y formaron parte de mi decisión de estudiar esta carrera y de la cual si volviera a nacer la volvería a estudiar.

Adrián Tamasani, gracias mi vida por estar a mi lado, por todo este tiempo de felicidad por tus consejos, por apoyarme en todo momento, te admiro mucho, te amo, eres una excelente persona en todos los aspectos, y a tu familia por echarme porras en mi carrera.

A mis hermanas postizas Ingrid, Mariana, Paola, América, Perla, Maribel, Jessica, Joselín, Gabriela, Ruth por estar conmigo siempre, gracias por su amistad.

A mis amigos de la Facultad, Faby, Vero, Bertha, Marco, Ileana, Azucena, Issac, Alma, Angélica, Adriana, Mauricio, Rosa, Mónica, gracias por compartir la presión, angustia, alegría, disgustos, desvelos, triunfos, euforia que la facultad nos hizo pasar y a todos mis compañeros que tuve en mi carrera y que me aportaron algo positivo.

ÍNDICE.

1. Introducción.	1
2. Antecedentes.	2
2.1. Condensación Aldólica.	2
2.2. Sistemas Conjugados.	3
2.3. Reacción de Diels-Alder.	5
2.4. Fotoenolización.	8
3. Objetivos.	11
4. Resultados y discusión.	12
4.1. Síntesis.	12
4.2. Interpretación de espectros de IR, RMN- ¹ H, RMN- ¹³ C y UV/Vis.	16
4.3. Análisis de la relación estructura-longitud de onda máxima.	56
5. Desarrollo experimental.	58
6. Conclusiones.	67
Bibliografía.	68

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Formación de compuestos α,β -insaturados.	2
Figura 2. Productos de la condensación aldólica.	3
Figura 3. Ejemplos de dienos conjugados: dieno (1,3-pentadieno), trieno (3 <i>E</i> ,5 <i>E</i> -hepta-1,3,5-trieno y polieno (vitamina A).	4
Figura 4. Estructura del β -caroteno.	4
Figura 5. Cuando el bromo se adiciona a los carbonos 1 y 2 del 1,3-butadieno se lleva a cabo la adición 1-2, y la adición 1-4 se lleva a cabo cuando la adición es en los carbonos 1 y 4.	5
Figura 6. Reacción general de Diels-Alder.	5
Figura 7. Reacción de Diels-Alder del <i>o</i> -quinodimetano con un dienófilo en el cual se obtienen los productos exo y endo.	6
Figura 8. Se observa la conformación cisoide y transoide del dieno.	7
Figura 9. En la figura a) se observa la orientación más estable de los grupos en estado de transición ya que el dieno y el grupo carbonilo que tiene el dienófilo están más cerca, y en la figura b) es la orientación menos estable porque el dieno y el grupo carbonilo están más lejos.	7
Figura 10. Un ejemplo de un sistema policíclico es la tetraciclina.	8
Figura 11. Dienoles de la pirona y la cromona.	8
Figura 12. Fotoenolización de la 2,4-dimetilbenzofenona. El proceso inicia con la excitación del grupo carbonilo. Una radiación directa produce una excitación al estado singlete, el cual pasa rápidamente al estado triplete, y esta especie es la responsable del paso de abstracción del hidrógeno.	9

Figura 13. a) El grupo carbonilo electrofílico, b) El ion enolato nucleofílico.	12
Figura 14. Mecanismo general.	13
Figura 15. Mecanismo de la síntesis del (<i>E</i>)-3-(2,4-dimetilfenil) acrilonitrilo.	14
Figura 16. Espectro de IR de la (<i>E</i>)-3-(2,4-dimetilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.	16
Figura 17. Espectro de RMN- ¹ H (CDCl ₃ , 300 MHz) de la (<i>E</i>)-3-(2,4-dimetilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.	17
Figura 18. Ampliación del espectro de RMN- ¹ H (CDCl ₃ , 300 MHz) de la (<i>E</i>)-3-(2,4-dimetilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.	18
Figura 19. Espectro de RMN- ¹³ C (CDCl ₃ , 75 MHz) de la (<i>E</i>)-3-(2,4-dimetilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.	19
Figura 20. Espectro de UV/Vis (CHCl ₃) de la (<i>E</i>)-3-(2,4-dimetilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.	20
Figura 21. Espectro de IR de la (<i>E</i>)-3-(2,5-dimetilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.	21
Figura 22. Espectro de RMN- ¹ H (CDCl ₃ , 300 MHz) de la (<i>E</i>)-3-(2,5-dimetilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.	22
Figura 23. Ampliación del espectro de RMN- ¹ H (CDCl ₃ , 300 MHz) de la (<i>E</i>)-3-(2,5-dimetilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.	23
Figura 24. Espectro de RMN- ¹³ C (CDCl ₃ , 75 MHz) de la (<i>E</i>)-3-(2,5-dimetilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.	24
Figuar 25. Espectro de UV/Vis (CHCl ₃) de la (<i>E</i>)-3-(2,5-dimetilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.	25

Figura 26. Espectro de IR de la (<i>E</i>)-3-(2,5-dimetil-4-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.	26
Figura 27. Espectro de RMN- ¹ H (CDCl ₃ , 300 MHz) de la (<i>E</i>)-3-(2,5-dimetil-4-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.	27
Figura 28. Ampliación de RMN- ¹ H (CDCl ₃ , 300 MHz) de la (<i>E</i>)-3-(2,5-dimetil-4-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.	28
Figura 29. Espectro de RMN- ¹³ C (CDCl ₃ , 75 MHz) de la (<i>E</i>)-3-(2,5-dimetil-4-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.	29
Figura 30. Espectro de UV/Vis (CHCl ₃) de la (<i>E</i>)-3-(2,5-dimetil-4-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.	30
Figura 31. Espectro de IR de la (<i>E</i>)-4-(2,4-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.	31
Figura 32. Espectro de RMN- ¹ H (CDCl ₃ , 300 MHz) de la (<i>E</i>)-4-(2,4-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.	32
Figura 33. Ampliación del espectro de RMN- ¹³ C (CDCl ₃ , 75 MHz) de la (<i>E</i>)-4-(2,4-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.	33
Figura 34. Espectro de UV/Vis (CHCl ₃) de la (<i>E</i>)-4-(2,4-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.	34
Figura 35. Espectro de IR de la (<i>E</i>)-4-(2,3-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.	35
Figura 36. Espectro de RMN- ¹ H (CDCl ₃ , 300 MHz) de la (<i>E</i>)-4-(2,3-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.	36
Figura 37. Ampliación del espectro de RMN- ¹ H (CDCl ₃ , 300 MHz) de la (<i>E</i>)-4-(2,3-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.	37
Figura 38. Espectro de RMN- ¹³ C (CDCl ₃ , 75 MHz) de la (<i>E</i>)-4-(2,3-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.	38
Figura 39. Espectro de UV/Vis (CHCl ₃) de la (<i>E</i>)-4-(2,3-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.	39

Figura 40. Espectro de IR de la (<i>E</i>)-4-(2-etilfenil)but-3-en-2-ona.	40
Figura 41. Espectro de RMN- ¹ H (CDCl ₃ , 300 MHz) de la (<i>E</i>)-4-(2-etilfenil)but-3-en-2-ona.	41
Figura 42. Ampliación del espectro de RMN- ¹ H (CDCl ₃ , 300 MHz) de la (<i>E</i>)-4-(2-etilfenil)but-3-en-2-ona.	42
Figura 43. Espectro de RMN- ¹³ C (CDCl ₃ , 75 MHz) de la (<i>E</i>)-4-(2-etilfenil)but-3-en-2-ona.	43
Figura 44. Espectro de UV/Vis (CHCl ₃) de la (<i>E</i>)-4-(2-etilfenil)but-3-en-2-ona.	44
Figura 45. Espectro de IR de la (<i>E</i>)-4-(2,6-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.	45
Figura 46. Espectro de RMN- ¹ H (CDCl ₃ , 300 MHz) de la (<i>E</i>)-4-(2,6-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.	46
Figura 47. Ampliación del espectro de RMN- ¹ H (CDCl ₃ , 300 MHz) de la (<i>E</i>)-4-(2,6-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.	47
Figura 48. Espectro de RMN- ¹³ C (CDCl ₃ , 75 MHz) de la (<i>E</i>)-4-(2,6-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.	48
Figura 49. Espectro de UV/Vis (CHCl ₃) de la (<i>E</i>)-4-(2,6-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.	49
Figura 50. Espectro de IR del (<i>E</i>)-3-(2,4-dimetilfenil)acrilonitrilo.	50
Figura 51. Espectro de RMN- ¹ H (CDCl ₃ , 300 MHz) del (<i>E</i>)-3-(2,4-dimetilfenil)acrilonitrilo.	51
Figura 52. Ampliación del espectro de RMN- ¹ H (CDCl ₃ , 300 MHz) del (<i>E</i>)-3-(2,4-dimetilfenil)acrilonitrilo.	52
Figura 53. Espectro de RMN- ¹³ C (CDCl ₃ , 75 MHz) del (<i>E</i>)-3-(2,4-dimetilfenil)acrilonitrilo.	53
Figura 54. Espectro de UV/Vis (CHCl ₃) del (<i>E</i>)-3-(2,4-dimetilfenil)acrilonitrilo.	54

Figura 55. Obtención de compuestos de tipo tetralina.	55
Figura 56. Síntesis de la (<i>E</i>)-3-(2,4-dimetilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.	59
Figura 57. Síntesis de la (<i>E</i>)-3-(2,5-dimetilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.	60
Figura 58. Síntesis de la (<i>E</i>)-3-(2,5-dimetil-4-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.	61
Figura 59. Síntesis de la (<i>E</i>)-4-(2,4-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.	62
Figura 60. Síntesis de la (<i>E</i>)-4-(2,3-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.	62
Figura 61. Síntesis de la (<i>E</i>)-4-(2-etilfenil)but-3-en-2-ona.	63
Figura 62. Síntesis de la (<i>E</i>)-4-(2,6-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.	64
Figura 63. Síntesis del (<i>E</i>)-3-(2,4-dimetilfenil)acrilonitrilo.	65

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Cicloaductos para 2-metilbenzofenona.	10
Tabla 2. Características físicas de los compuestos sintetizados.	15
Tabla 3. Grupos funcionales del espectro de IR de la (<i>E</i>)-3-(2,4-dimetilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.	16
Tabla 4. Grupos funcionales del espectro de IR de la (<i>E</i>)-3-(2,5-dimetilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.	21
Tabla 5. Grupos funcionales de la (<i>E</i>)-3-(2,5-dimetil-4-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.	26

Tabla 6. Grupos funcionales del espectro de IR de la (<i>E</i>)-4-(2,4-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.	31
Tabla 7. Grupos funcionales de la (<i>E</i>)-4-(2,3-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.	35
Tabla 8. Grupos funcionales del espectro de IR de la (<i>E</i>)-4-(2-etilfenil)but-3-en-2-ona.	40
Tabla 9. Grupos funcionales de la (<i>E</i>)-4-(2,6-dimetilfenil)but-3-en-2-ona de su espectro de IR.	45
Tabla 10. Grupos funcionales del (<i>E</i>)-3-(2,4-dimetilfenil)acrilonitrilo del IR.	50
Tabla 11. Análisis de la relación estructura- $\lambda_{\text{máx}}$ de los compuestos sintetizados.	56

1. Introducción.

La conversión de aldehídos y cetonas en compuestos α,β -insaturados es de gran importancia en la química orgánica sintética. Las cetonas y aldehídos α,β -insaturados son una clase de compuestos a los cuales el hombre está expuesto. Se encuentran en la naturaleza pero también son productos de combustión de materiales orgánicos como la acroleína y el crotonaldehído, que se encuentran en el humo del tabaco y automóviles, también se han encontrado en alimentos, como el cinamaldehído y la curcumina, además de que se ha utilizado en fármacos, como el ácido etacrínico.

Los sistemas α,β -insaturados pueden ser obtenidos por diferentes tipos de reacciones. Una de ellas es la reacción de condensación aldólica, en la cual se obtienen compuestos estables debido a la conjugación del enlace doble carbono-carbono con el grupo carbonilo. Este tipo de compuestos sirven como base para la formación de estructuras más complejas.

Los sistemas conjugados, particularmente aquellos que contienen dienos participan en reacciones de Diels-Alder, en la que un dieno se une a un dienófilo: un alqueno o alquino con sustituyentes electroattractores, como es el caso de los aldehídos y cetonas α,β -insaturados. La reacción de Diels-Alder puede ser una de las mejores formas para obtener anillos de seis miembros con diversa funcionalidad y estereoquímica controlada. Se han estudiado reacciones fotoquímicas en la que la *o*-metilacetofenona se enoliza formando dos enoles, siendo más estable y mayoritaria la forma *E*, mismo que puede participar en una reacción de Diels-Alder con un dienófilo adecuado, siendo un método poco común para la obtención de anillos fusionados de tipo tetralina.

Por lo anterior, es de interés para nuestro grupo de investigación la obtención de sistemas β -*o*-toluylcetonas α,β -insaturadas para su posterior aplicación en reacciones de tipo Diels-Alder.

2. Antecedentes.

2.1 CONDENSACIÓN ALDÓLICA.

Las condensaciones aldólicas son una de las reacciones de los enolatos más importantes de los compuestos carbonílicos. La condensación aldólica se lleva a cabo entre dos compuestos que tienen grupos carbonilo en su estructura y donde al menos uno de ellos tiene un hidrógeno en posición α .

En el mecanismo catalizado por una base fuerte, uno de los compuestos se convierte en su ion enolato y experimenta una reacción de sustitución en la posición α , cuando éste se adiciona como nucleófilo al segundo compuesto se forma entonces un ion alcóxido que da el producto de condensación neutro (un alcohol) que posteriormente se deshidrata dando lugar al enlace doble^[1] (Figura 1).

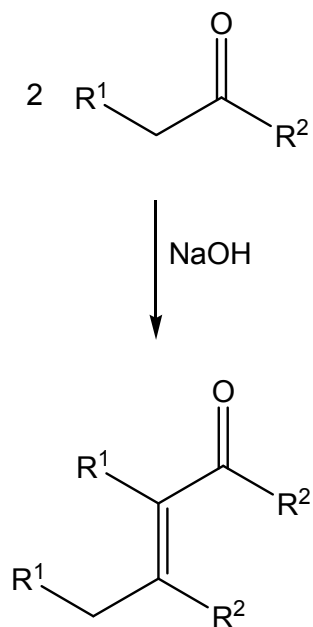


Figura 1. Formación de compuestos α,β -insaturados.

La condensación aldólica es una de las reacciones fundamentales para hacer uniones C-C.^[2] La reacción de condensación aldólica puede producir tanto β -hidroxialdehídos/cetonas así como también cetonas/aldehídos α,β -insaturados,^[3] esto dependerá de las condiciones de la reacción (Figura 2).



$R^1 = \text{H, alquilo o arilo}$

β -Hidroxialdehído/cetona

Cetona/aldehído α,β -insaturado

Figura 2. Productos de la condensación aldólica.^[4]

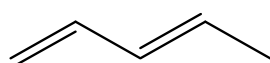
Por ejemplo, las β -hidroxi- α -metilcetonas son usualmente sintetizadas y preparadas usando acetona como precursor de enolato, esta acetona basada en la reacción de condensación aldólica es formada lentamente adicionando aldehídos hacia una solución bifásica de acetona e hidróxido de sodio, en esta reacción la acetona es usada como el solvente. Sin embargo, la eficiencia puede disminuir debido a estas posibles causas:

- 1) Ineficiencia de la solución bifásica.
- 2) Dificultad en mantener la temperatura de la reacción.
- 3) Una exposición larga de la base.

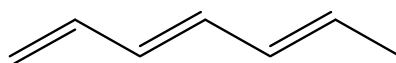
La reacción es deficiente y se pueden obtener rendimientos bajos cuando los aldehídos contienen hidrógenos en la posición alfa. Este rendimiento mejora cuando se mezcla primero la acetona y una solución acuosa de NaOH ^[2] ya que las bases son altamente eficientes en la catálisis para la formación de enlaces C-C^[5].

2.2 SISTEMAS CONJUGADOS.

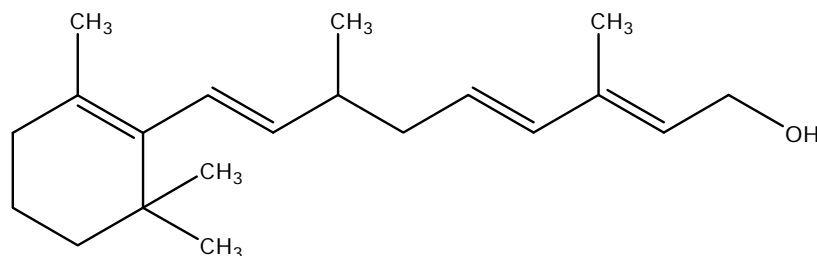
Los compuestos con más de un enlace doble (dienos, trienos, polienos), cuyas insaturaciones se encuentran alternadas con enlaces sencillos (sistemas conjugados) tienen propiedades distintivas que los hacen un campo importante de estudio (Figura 3). Por ejemplo, dan absorciones características en la región UV ya que normalmente los sistemas conjugados tienen orbitales vacantes de baja energía, así, las transiciones electrónicas hacia estos orbitales dan lugar a estas absorciones; también, los sistemas conjugados tienden a ser muy estables, debido principalmente a la hibridación de sus orbitales^[1].



1,3-Pentadieno



(3E,5E)-hepta-1,3,5-trieno



Vitamina A

Figura 3. Ejemplos de dienos conjugados: dieno (1,3-pentadieno), trieno (3E,5E)-hepta-1,3,5-trieno y polieno (vitamina A).^[2]

Dos enlaces dobles pueden interaccionar entre ellos si están separados por un enlace sencillo. A estos enlaces dobles se les conoce como enlaces conjugados. Se pueden tener sistemas que contengan sólo dos enlaces conjugados o muchos más como el β -caroteno^[2] (Figura 4).

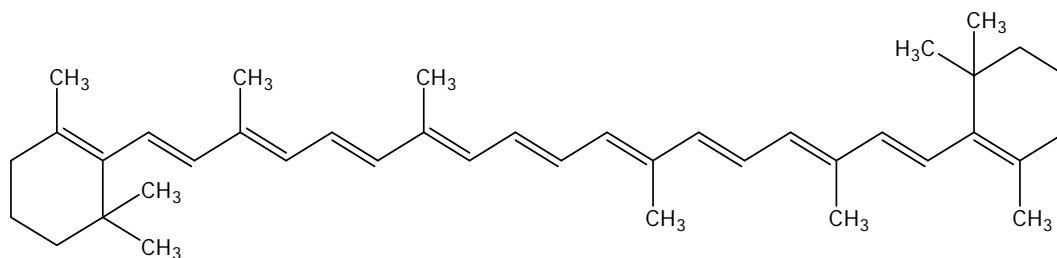


Figura 4. Estructura del β -caroteno.

Los dienos conjugados llevan acabo reacciones de adición nucleofílica, dando productos de adición, los 1,2 y los 1,4 (Figura 5).

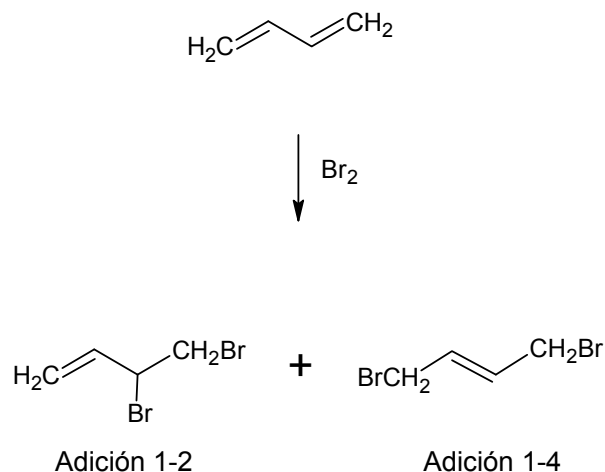


Figura 5. Cuando el bromo se adiciona a los carbonos 1 y 2 del 1,3-butadieno se lleva a cabo la adición 1-2, y la adición 1-4 se lleva a cabo cuando la adición es en los carbonos 1 y 4.^[4]

2.3 REACCIÓN DE DIELS-ALDER.

En la reacción de Diels-Alder, un enlace doble es adicionado hacia un dieno conjugado formando un anillo de seis miembros insaturado, un nuevo enlace π y dos nuevos enlaces σ son formados cuando el dienófilo reacciona con el dieno^[11] (Figura 6).

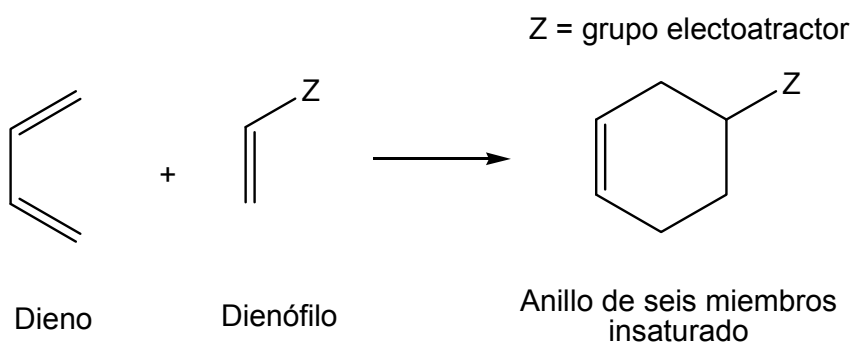


Figura 6. Reacción general de Diels-Alder.^[11]

El dieno debe tener una configuración espacial conocida como cisoide o *s-cis* cuando la reacción tiene lugar con el dienófilo.^[17]

La reacción transcurre con buen rendimiento cuando los grupos sustituyentes del dienófilo son atrayentes de electrones, tales como CHO, COR, COOH, COOR,

COCl, COAr, NO₂, Ar, CH₂Cl, CH₂COOH, C=C, y está aún más favorecida cuando el dieno tiene sustituyentes donadores de electrones tales como Br, HO, NH₃, Cl, etc.^[6,7]

El producto mayor de la ciclación del dieno en la reacción de Diels-Alder es una adición endo (Figura 7).

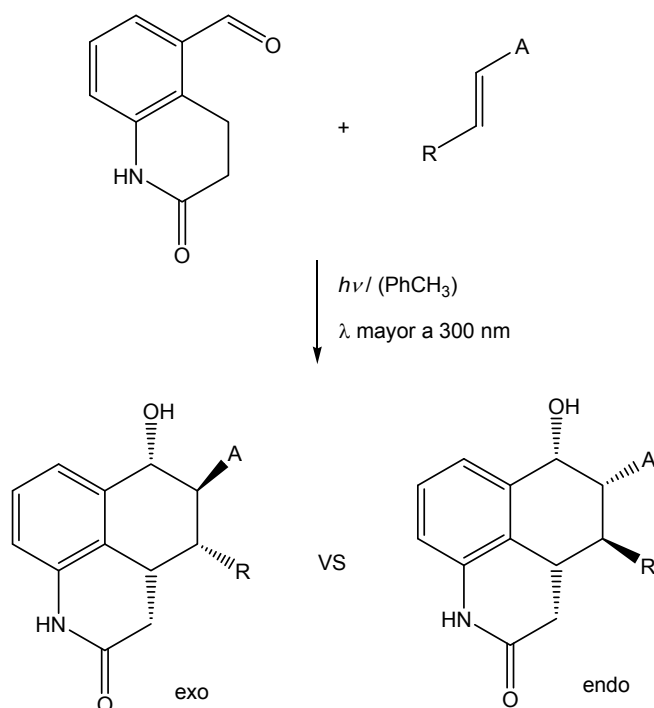


Figura 7. Reacción de Diels-Alder del *o*-quinodimetano con un dienófilo en el cual se obtienen los productos exo y endo.^[9]

Para que ocurra la reacción de Diels-Alder, el dieno debe reaccionar sobre una conformación cisoide durante el mecanismo. Los dienos no reaccionan si se encuentran en una conformación transoide, por lo que si el dieno se encuentra en esta conformación transoide durante el mecanismo, la reacción no ocurre^[8] (Figura 8).

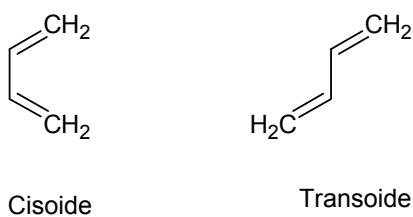


Figura 8. Se observa la conformación cisoide y transoide del dieno.^[11]

Existen estudios que han demostrado que un dienol es un intermediario de vida corta el cual puede relajarse a otro y regresar a su estado basal, hacia un estado grande o ser atrapado en una reacción de Diels-Alder con un dienófilo con deficiencia electrónica, que son utilizados para la obtención de moléculas más grandes.

En el caso de los aldehídos que tienen un grupo metoxi en posición orto el dienol formado es más estable.

Se ha determinado que el dienol *Z* no es importante en la reacción de Diels-Alder porque puede tener un rearreglo y regresar hacia el reactivo inicial, por esta razón los dienoles *E* son los mejores en esta reacción.^[18]

Se han inspeccionado modelos moleculares los cuales confirman una alta asociación con exo para el isómero *E* y endo para el isómero *Z* (Figura 9).

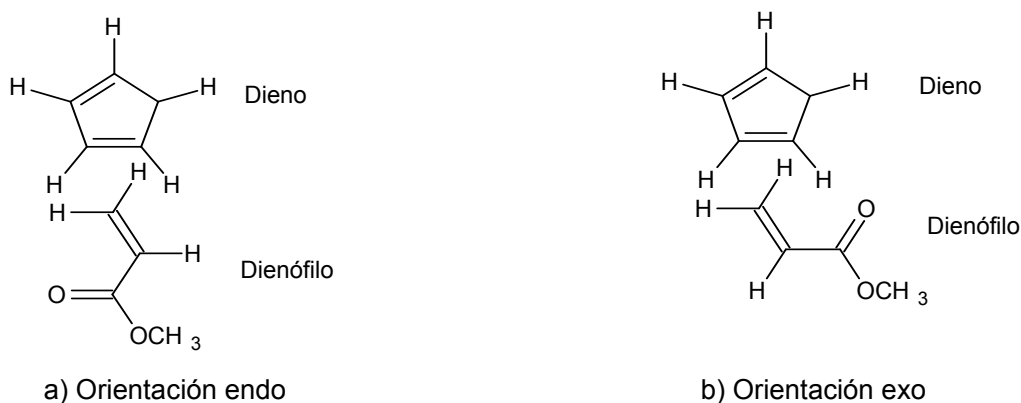


Figura 9. En la figura a) se observa la orientación más estable de los grupos en estado de transición ya que el dieno y el grupo carbonilo que tiene el dienófilo están más cerca, y en la figura b) es la orientación menos estable porque el dieno y el grupo carbonilo están más lejos.^[7]

La reacción de Diels-Alder es muy útil en la síntesis orgánica, porque se pueden hacer sistemas complejos policíclicos (Figura 10).

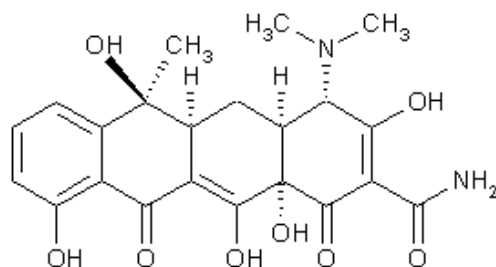


Figura 10. Un ejemplo de un sistema policíclico es la tetraciclina.^[16]

Se dice que la reacción es regioselectiva y por tanto estereoespecífica, por esta razón la reacción de Diels-Alder tiene mucha importancia en la síntesis de productos quirales.^[6]

También es utilizada en síntesis para productos naturales, la ciclación puede, frecuentemente, formar un sistema de anillos complejos en un solo paso y aumentar su estereoselectividad.

2.4 FOTOENOLIZACIÓN.

Las investigaciones de Collie^[12] y de Ullman^[13] mostraron que la irradiación con luz de las pironas y cromonas producía los dienoles correspondientes, pero que el proceso era reversible (Figura 11).

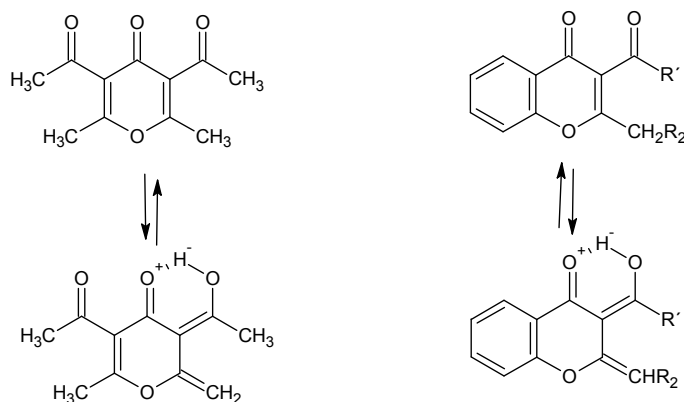


Figura 11. Dienoles de la pirona y la cromona.^[10]

El proceso de la fotoenolización es un fenómeno que ocurre con una amplia variedad de sustratos. En la reacción fotoquímica descubierta por Yang y Rivas en 1961, demostraron que se podían obtener los dienoles *E* y *Z* por la irradiación con luz UV del 2-metil y 2-benzilbenzofenona y que el isómero *E* presenta un tiempo de vida grande como para ser atrapado mediante una reacción de cicloadición con un dienófilo^[10] (Figura 12).

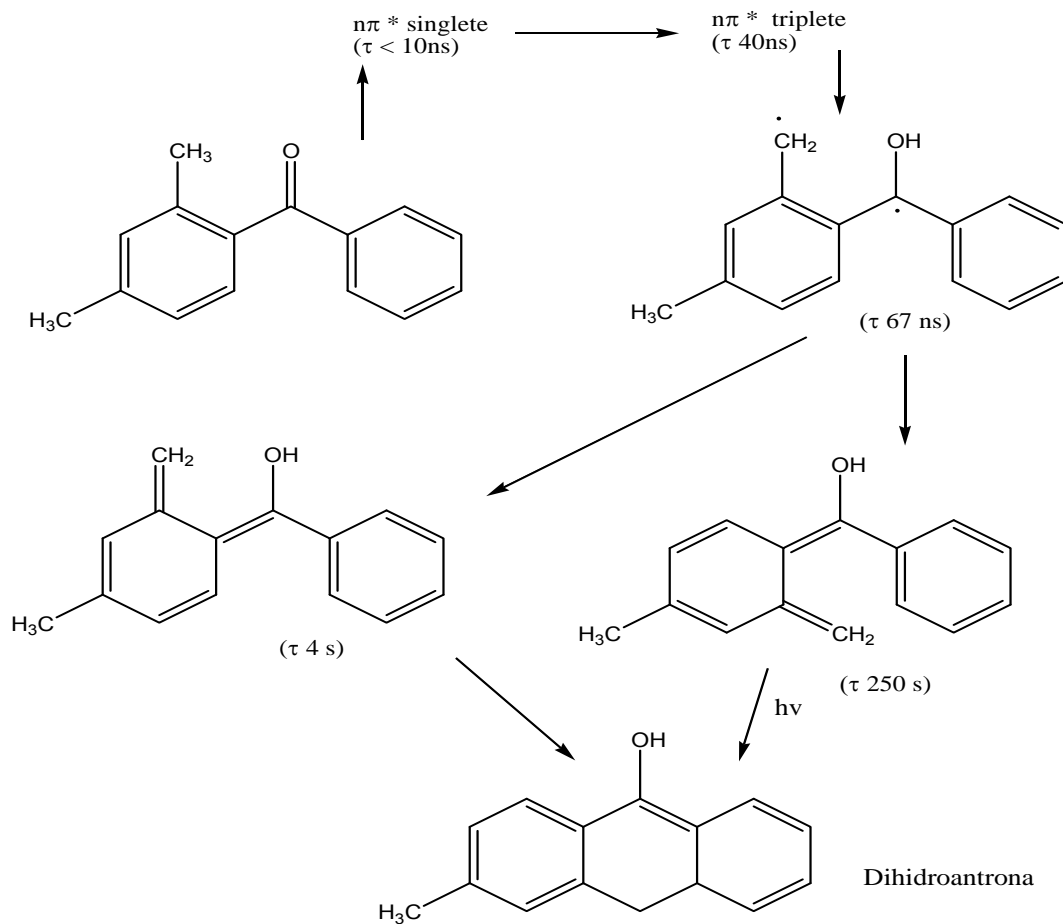


Figura 12. Fotoenolización de la 2,4-dimetilbenzofenona. El proceso inicia con la excitación del grupo carbonilo. Una radiación directa produce una excitación al estado singlete, el cual pasa rápidamente al estado triplete, y esta especie es la responsable del paso de abstracción del hidrógeno.^[10]


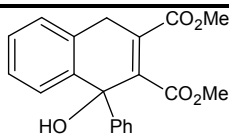
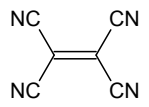
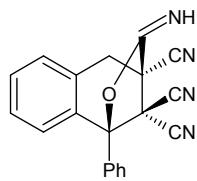
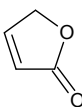
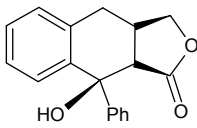
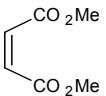
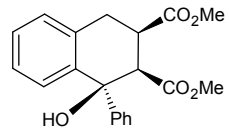
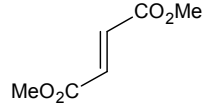
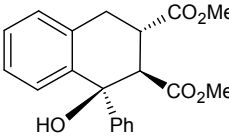
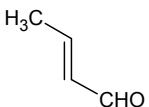
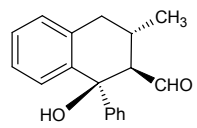
π^* =orbital de antienlace.

Por ejemplo en el caso de la 2,4-dimetilbenzofenona, la irradiación con luz UV produce la formación de los dienoles *E* y *Z*, con un tiempo de vida media de 250 y 4 segundos respectivamente. Como este compuesto tiene un grupo alquilo que

contiene un hidrógeno alfa, se puede transferir un hidrógeno intramolecularmente dando los correspondientes enoles por influencia de la luz ultravioleta. El fotoenol de la 2,4-dimetilbenzofenona reacciona rápidamente para dar un producto tipo Diels-Alder con excelente rendimiento (Figura 12).^[10]

El potencial sintético de los dienoles es muy amplio. La preparación fotoquímica de los dienoles tiene la ventaja de que sus precursores son de fácil acceso pero está limitada a la posibilidad de experimentar reacciones fotoquímicas secundarias. Aun así, una gran variedad de dienófilos han sido adicionados al fotoenol producido de la 2-metilbenzofenona, incluyendo dienófilos asimétricos^[10] (Tabla 1).

Tabla 1. Cicloaductos para 2-metilbenzofenona.^[15]

Dienófilo	Aducto	Rendimiento (%)
		53
		22
		50 (reflujo con benceno) 7 (benceno frío)
		35
		58
		27

En general, los estudios de la fotoenolización se están utilizando en la investigación de nuevos métodos sintéticos para la formación de estructuras cíclicas. La importancia de este tipo de procesos radica en que se puedan obtener compuestos biológicamente relevantes, como lo son las tetralinas.^[14]

3. Objetivos.

Sintetizar compuestos del tipo *o*-toluicetonas α,β -insaturadas por medio de condensaciones aldólicas para su posterior aplicación potencial en reacciones tipo Diels-Alder.

Purificar y caracterizar los compuestos obtenidos por espectroscopia de RMN, IR y UV.

4. Resultados y discusión.

4.1 Síntesis.

Los compuestos con grupos carbonilo sufren reacciones de adición nucleofílica, es decir, un compuesto carbonílico se comporta como un electrófilo. Pero en las reacciones de sustitución en la posición α los compuestos carbonílicos se comportan como un nucleófilo cuando se convierte en su enol o ion enolato (Figura 13). En las reacciones que se han realizado aprovechamos este tipo de reactividad de los compuestos carbonílicos para la obtención de sistemas β - α -toluicetonas α,β -insaturadas.

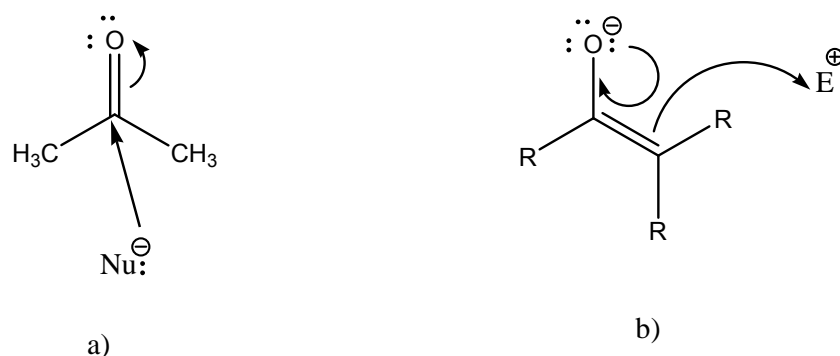


Figura 13. a) El grupo carbonilo electrofílico, b) El ion enolato nucleofílico.

Una base abstrae un protón α y crea un ion enolato estabilizado por resonancia. El ion enolato actúa como un nucleófilo y se adiciona al grupo carbonilo electrofílico de un segundo compuesto carbonílico. El disolvente protona al oxígeno con carga negativa. La protonación del ion alcóxido tetraédrico intermediario da el producto de condensación neutro y regenera el catalizador básico (Figura 14).

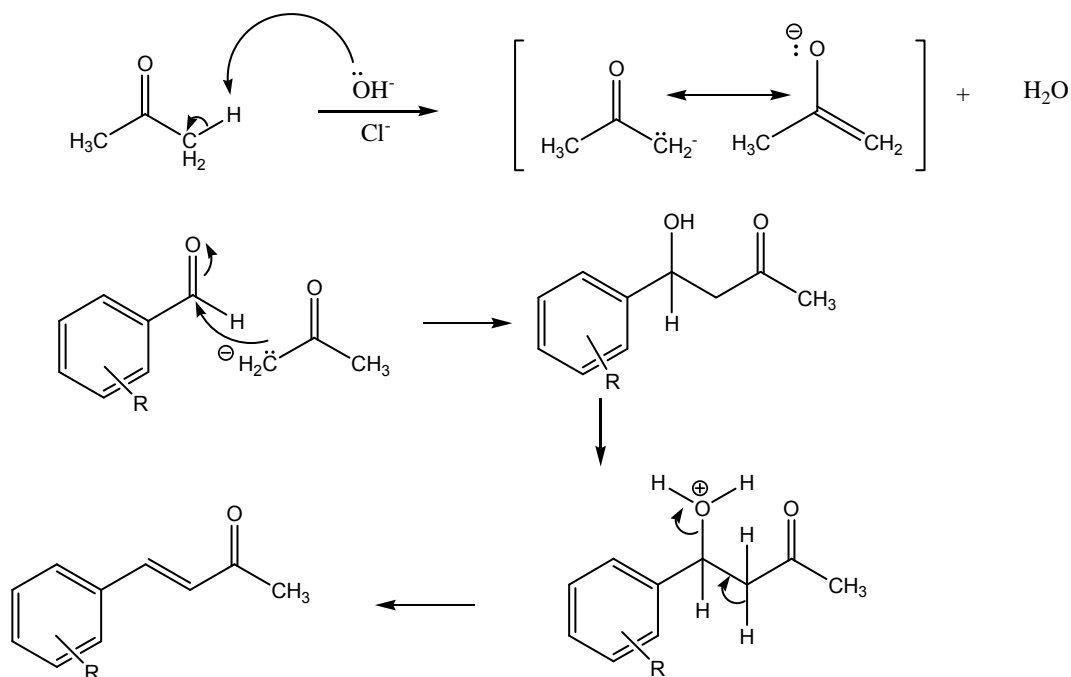


Figura 14. Mecanismo general.

Las β -hidroxi cetonas formados en las reacciones aldólicas pueden deshidratarse fácilmente para generar productos α,β -insaturados, o enonas conjugadas. De hecho, esta pérdida de agua es la que da su nombre a la reacción de condensación, debido a que el agua se condensa hacia afuera de la reacción cuando se forma el producto enona.

La mayor parte de los alcoholes son resistentes a la deshidratación por una base debido a que el ion hidróxido es un grupo saliente pobre, pero de los productos aldólicos se deshidratan fácilmente debido al grupo carbonilo.

Bajo condiciones básicas se elimina un hidrógeno α ácido, lo que produce un ion enolato que expulsa al grupo saliente $^- \text{OH}$. El valor real de la deshidratación aldólica es que la eliminación del agua de la mezcla de la reacción puede utilizarse para desplazar el equilibrio aldólico hacia el producto. Aun cuando el paso aldólico inicial puede ser desfavorable, como por lo regular es para las cetonas, la etapa de deshidratación subsecuente permite muchas condensaciones aldólicas que se realizan con un rendimiento bueno.

Siempre que la molécula objetivo contenga un β -hidroxialdehído/cetona o un grupo funcional enona conjugada, podría provenir de una reacción aldólica. En las reacciones de condensación aldólica se pueden obtener mezcla de los isómeros *E* y *Z*, en nuestro caso se obtuvo mayoritariamente el isómero *E* debido a que éste tiene menor impedimento estérico.

Con la adición de cianuro se obtiene compuestos similares ya que al igual que un grupo carbonilo, un grupo nitrilo se polariza fuertemente y tiene un átomo de carbono electrofílico.

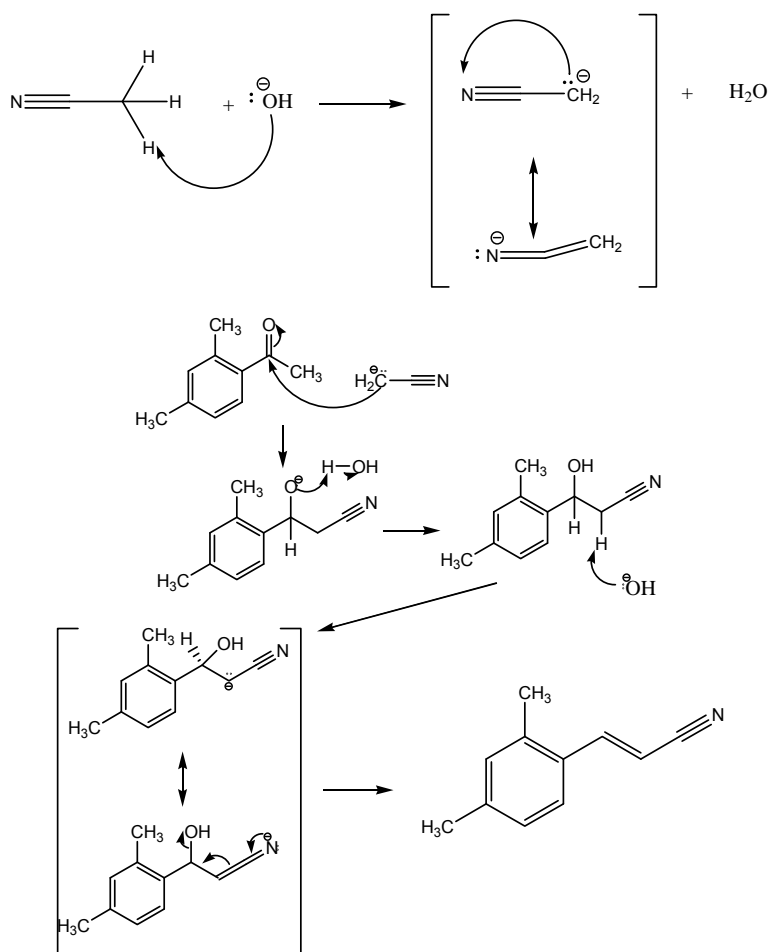
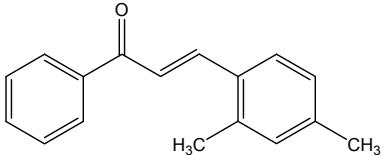
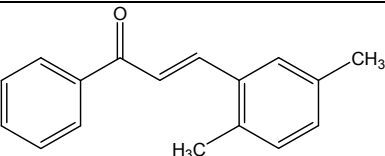
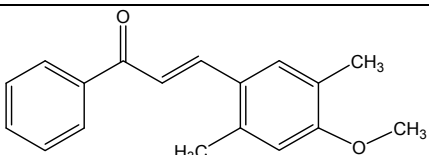
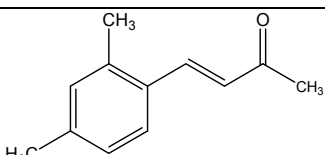
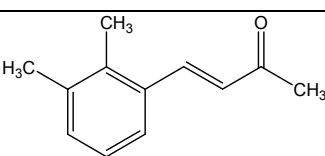
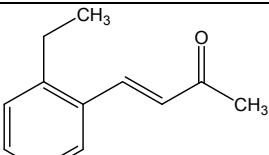
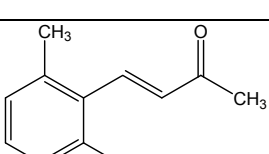
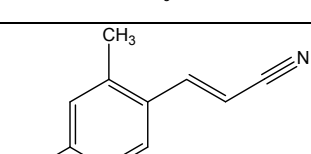


Figura 15. Mecanismo de la síntesis del (*E*)-3-(2,4-dimetilfenil)acrilonitrilo.

Tabla 2. Características físicas de los compuestos sintetizados.

COMPUESTO	ASPECTO	PUNTO DE FUSIÓN (°C)	RENDIMIENTO (%)
	Sólido verde claro	71-72	73
	Sólido amarillo	47-50	80
	Sólido verde	32-35	73
	Líquido amarillo	No aplica	71
	Sólido amarillo	34-35	75
	Sólido amarillo	41-44	46
	Líquido café	N/A	51
	Sólido color paja	33-35	35

La caracterización espectroscópica correspondiente a cada compuesto se muestra a continuación.

4.2 Interpretación de espectros IR, RMN-¹H, RMN-¹³C y UV/Vis.

(*E*)-3-(2,4-dimetilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.

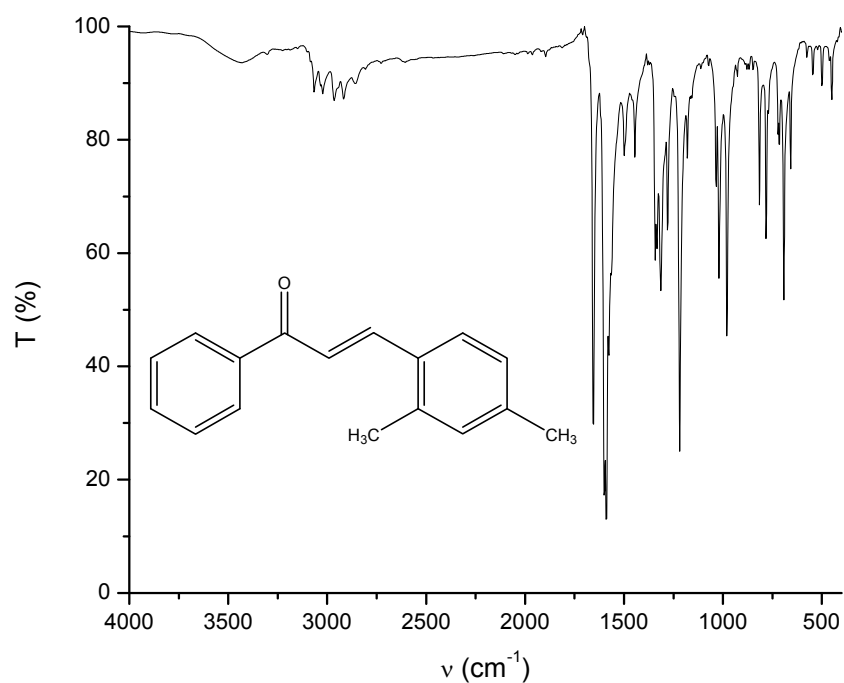


Figura 16. Espectro de IR de la (*E*)-3-(2,4-dimetilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.

Tabla 3. Grupos funcionales del espectro de IR de la (*E*)-3-(2,4-dimetilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.

Grupo funcional	Frecuencia (cm ⁻¹)
C=C posición (<i>E</i>)	979
Anillos bencénicos	1590-1440
C=O conjugado	1654-1589
C-H	2917
=C-H	3065 y 3023

En las frecuencias de 3065 y 3023 cm^{-1} se observa la vibración correspondiente al enlace hidrógeno-carbono sp^2 tanto del alqueno como del anillo aromático. Teniendo la presencia de una banda en 979 cm^{-1} propia de la vibración de un enlace doble de geometría *E*. Las bandas entre 1590 y 1440 cm^{-1} corresponden a las vibraciones carbono sp^2 -carbono sp^2 de los anillos bencénicos, con sus correspondientes vibraciones de mono y tri-sustitución. Se observa una banda correspondiente al enlace hidrógeno-carbono sp^3 a una frecuencia de 2917 cm^{-1} que junto con la banda de 1381 cm^{-1} confirma la presencia de metilos. La banda correspondiente al enlace oxígeno-carbono sp^2 (carbonilo) de la cetona α,β -insaturada se encuentra a 1654 y 1589 cm^{-1} .

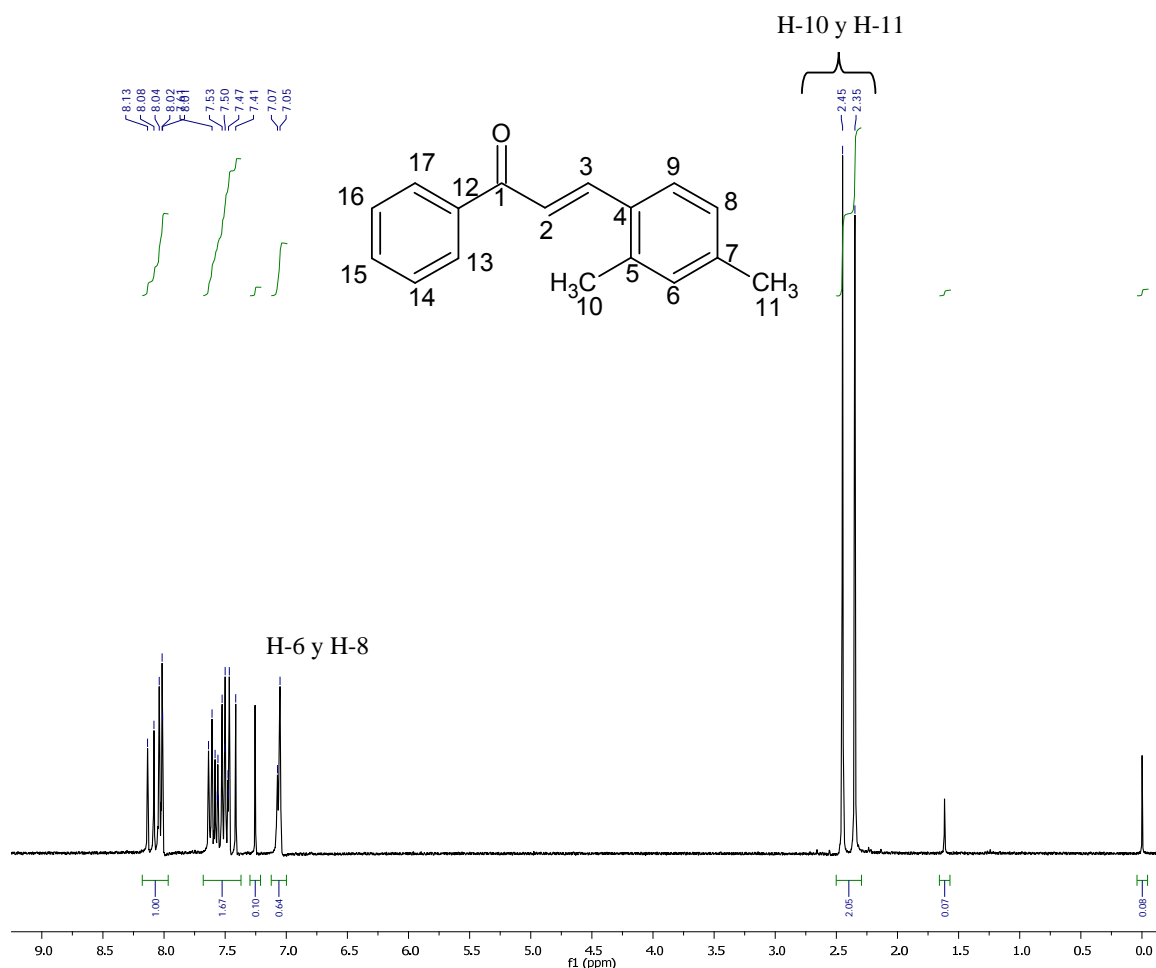


Figura 17. Espectro de RMN- ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) de la (*E*)-3-(2,4-dimetilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.

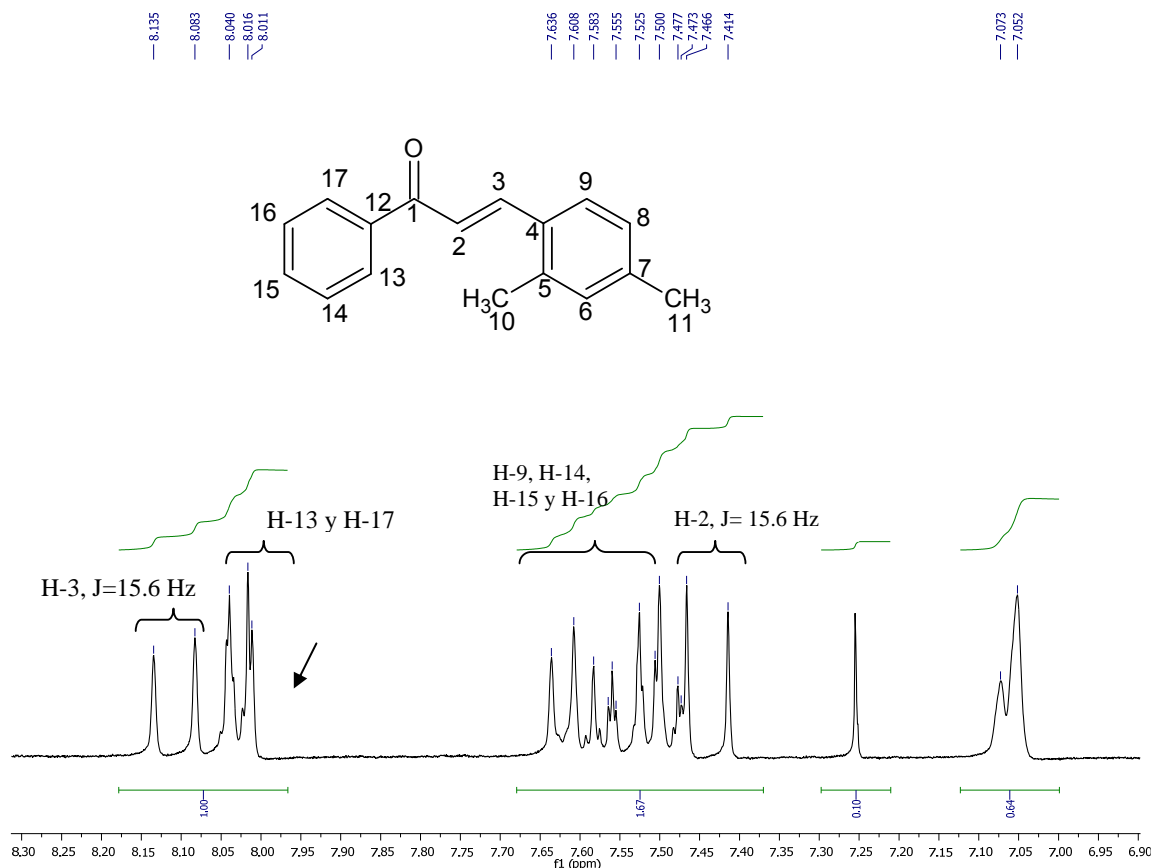


Figura 18. Ampliación del espectro de RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) de la (*E*)-3-(2,4-dimetilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.

En el espectro de resonancia magnética nuclear se observan los siguientes desplazamientos:

En este espectro a campo alto se observan dos señales singlete con un desplazamiento de 2.35 y 2.45 ppm debido a la presencia de los protones H-10 y H-11, los cuales corresponden a los hidrógenos de los metilos y cada una integra para 3 hidrógenos. En 7.06 ppm se encuentra la señal ancha que integra para dos hidrógenos y que corresponde a los hidrógenos de uno de los anillos aromáticos, H-6 y H-8. En 7.44 ppm se observa la presencia de un doblete con una constante de acoplamiento de 15.6 Hz que integra para un hidrógeno y corresponde al hidrógeno H-2, el valor obtenido de la constante de acoplamiento indica que se trata de un alqueno de tipo *E*. Entre 7.47 y 7.64 ppm se observa un multiplete el cual integra para cuatro hidrógenos y se asignaron a los hidrógenos H-9, H-14, H-15 y H-16 de los anillos aromáticos. La señal para los hidrógenos H-13 y H-17 del anillo aromático

se encuentra entre un desplazamiento de 8.01 a 8.04 ppm como un multiplete que integra para dos hidrógenos. A un desplazamiento químico de 8.10 ppm se tiene la presencia de un doblete con una constante de acoplamiento de 15.6 Hz correspondiente al hidrógeno H-3 que junto con el hidrógeno H-2 son propios para la α,β -insaturación de la cetona.

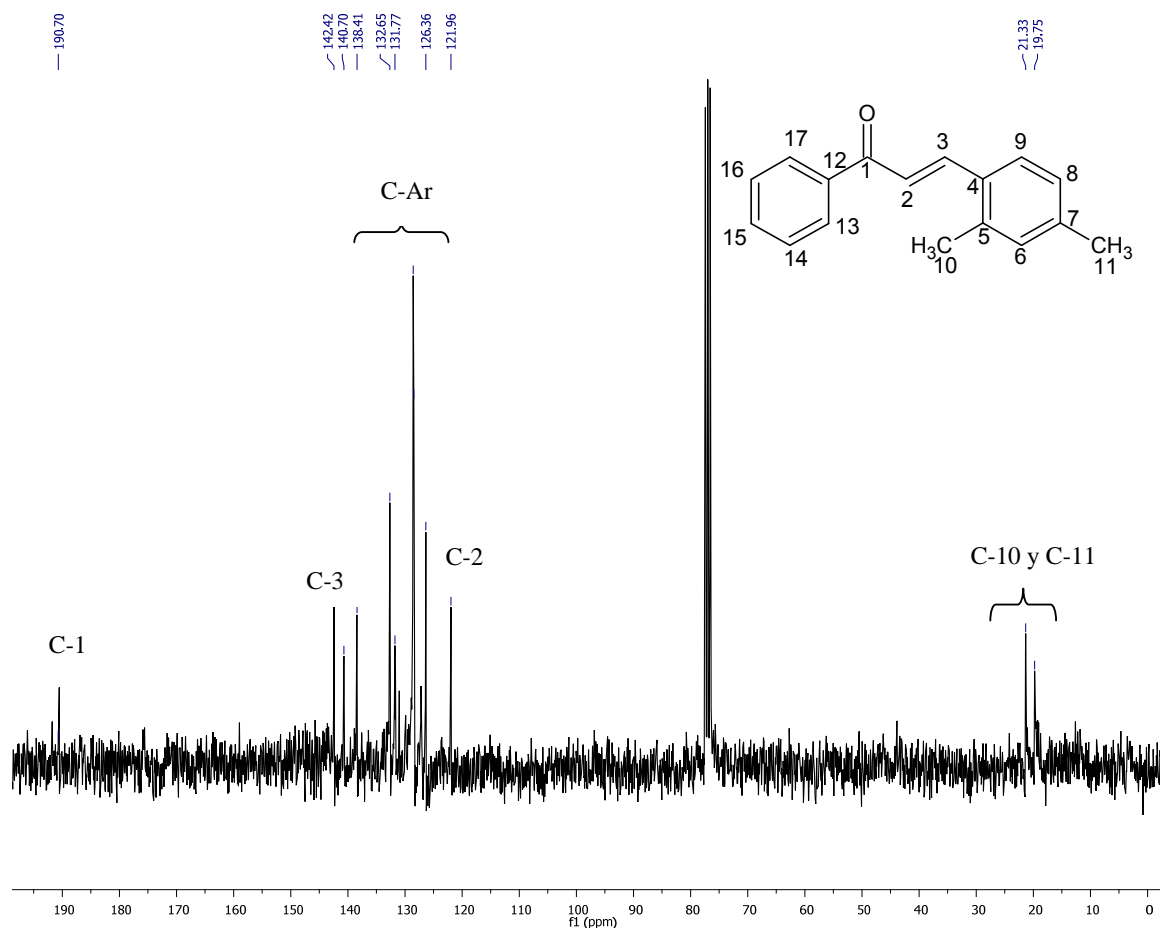


Figura 19. Espectro de RMN- ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) de la (E) -3-(2,4-dimetilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.

En el espectro de RMN- ^{13}C a alto campo se observa la presencia de los carbonos alifáticos C-10 y C-11 a un desplazamiento de 19.75 y 21.33 ppm. En 121.96 y 142.42 ppm se encuentran los carbonos correspondientes al enlace doble, mientras que en 190.70 ppm se observa el carbono del grupo carbonilo. Los carbonos correspondientes de los anillos aromáticos se encuentran en un desplazamiento químico entre 126.36 a 140.70 ppm.

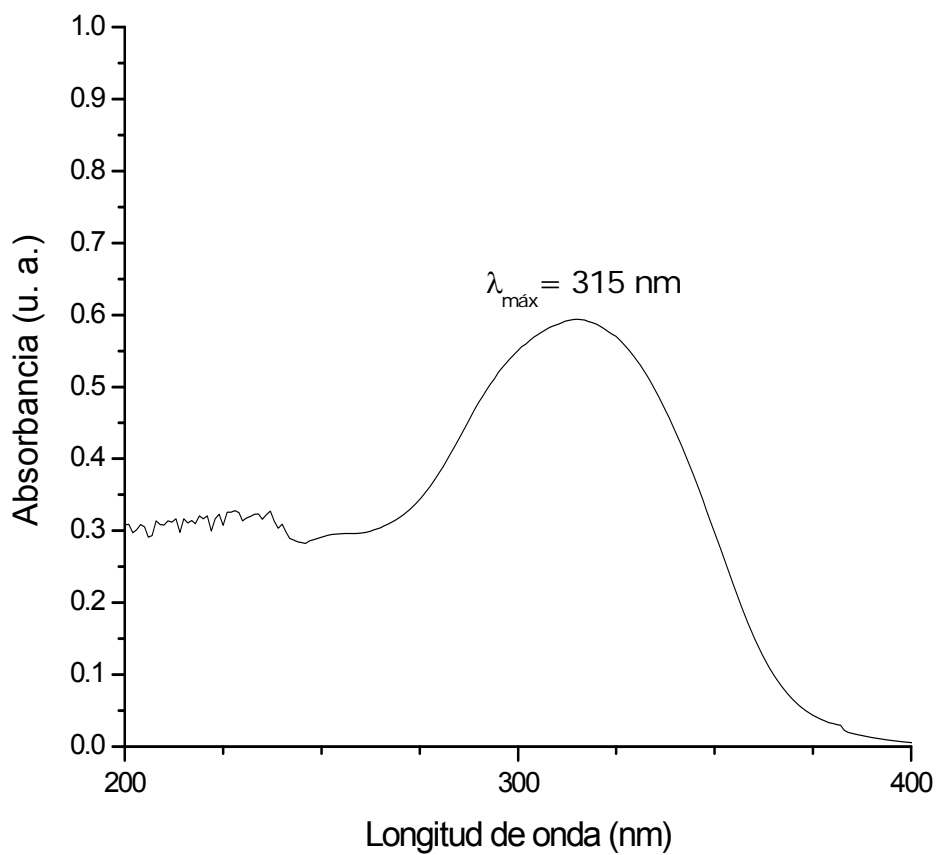


Figura 20. Espectro de UV/Vis (CHCl_3) de la (*E*)-3-(2,4-dimetilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.

La transición π - π^* de este compuesto carbonílico α,β -insaturado y vecino a un anillo bencénico aparece a una longitud de onda de 315 nm.

(E)-3-(2,5-dimetilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.

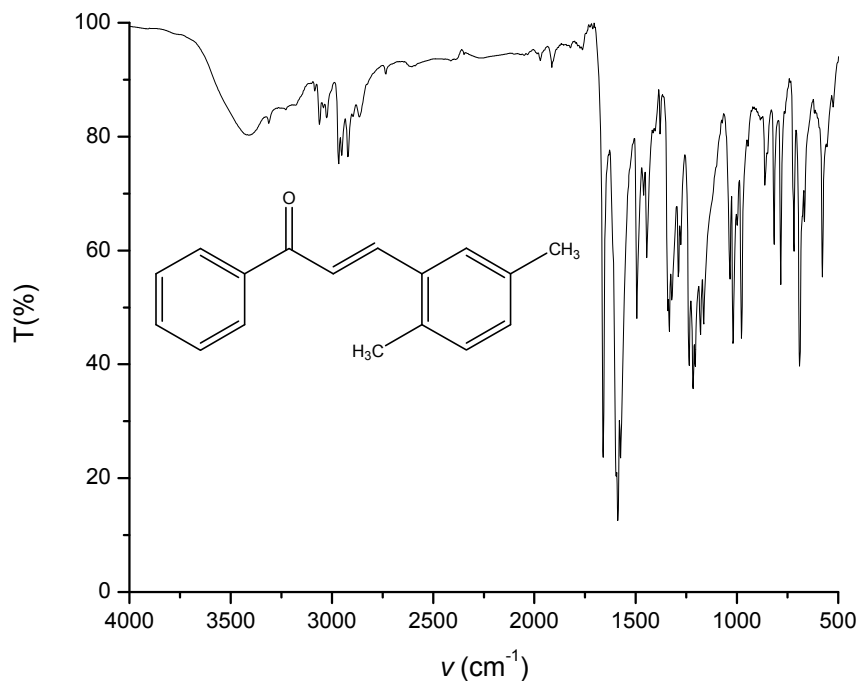


Figura 21. Espectro de IR de la (E)-3-(2,5-dimetilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.

Tabla 4. Grupos funcionales del espectro de IR de la (E)-3-(2,5-dimetilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.

Grupo funcional	Frecuencia (cm ⁻¹)
C=C posición <i>E</i>	978
Anillos bencénicos	1440-1588
C=O en alfa insaturada	1660-1587
C-H	2951-2865
=C-H	3062, 3025

En el espectro se observan bandas a 3062 y 3025 cm⁻¹ que corresponden a las vibraciones de los enlaces hidrógeno-carbono sp², en donde la presencia de una banda en 978 cm⁻¹ es propia de la vibración de un enlace doble de geometría *E*. La banda correspondiente al enlace oxígeno-carbono sp² (carbonilo) de la cetona α,β-insaturada se encuentra a 1660 y 1587 cm⁻¹.

Las bandas entre 1588 y 1440 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones carbono sp²-carbono sp² de los anillos bencénicos, con sus correspondientes vibraciones de

mono y tri-sustitución. La señal correspondiente al enlace hidrógeno-carbono sp^3 se observa a una frecuencia de 2921 cm^{-1} que junto con la banda de 1379 cm^{-1} se confirma la presencia de metilos.

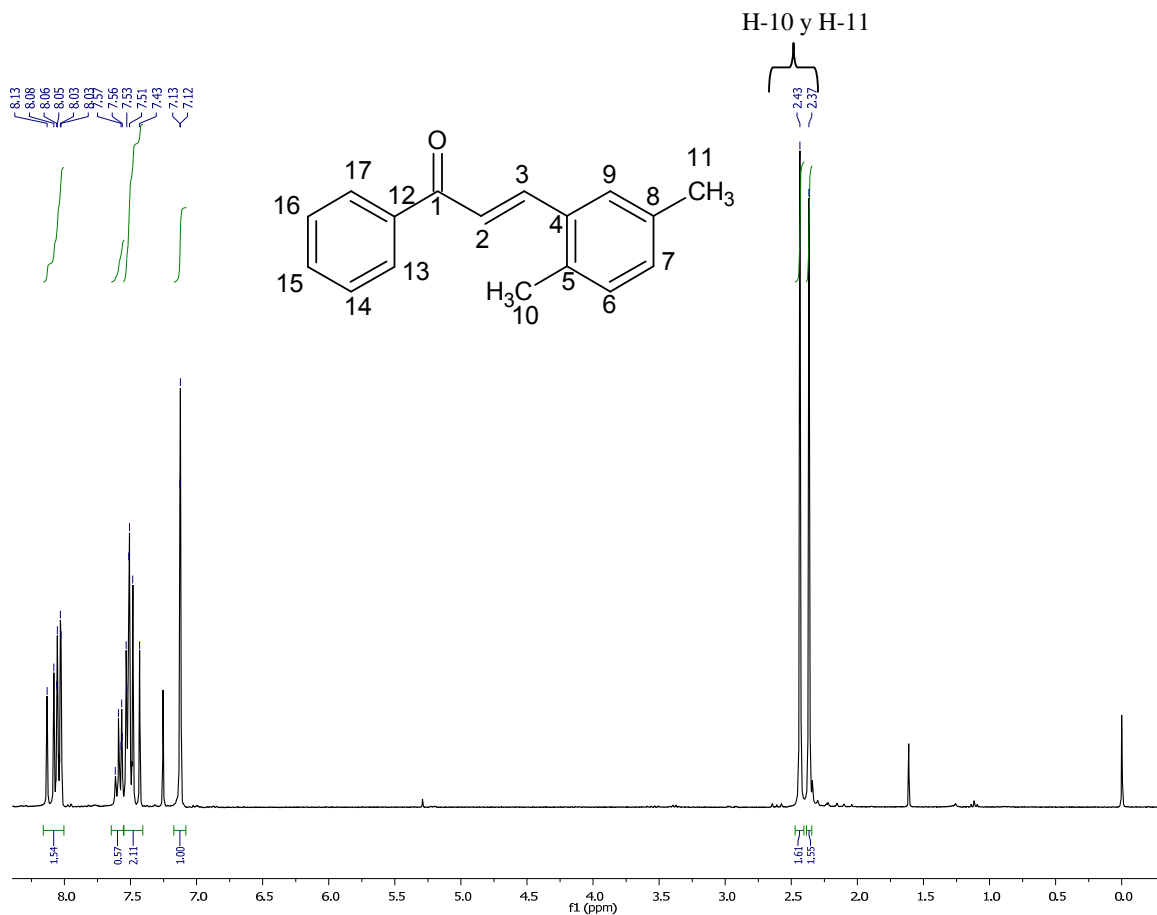


Figura 22. Espectro de RMN- ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) de la (E) -3-(2,5-dimetilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.

En el espectro de resonancia magnética nuclear se observan los siguientes desplazamientos:

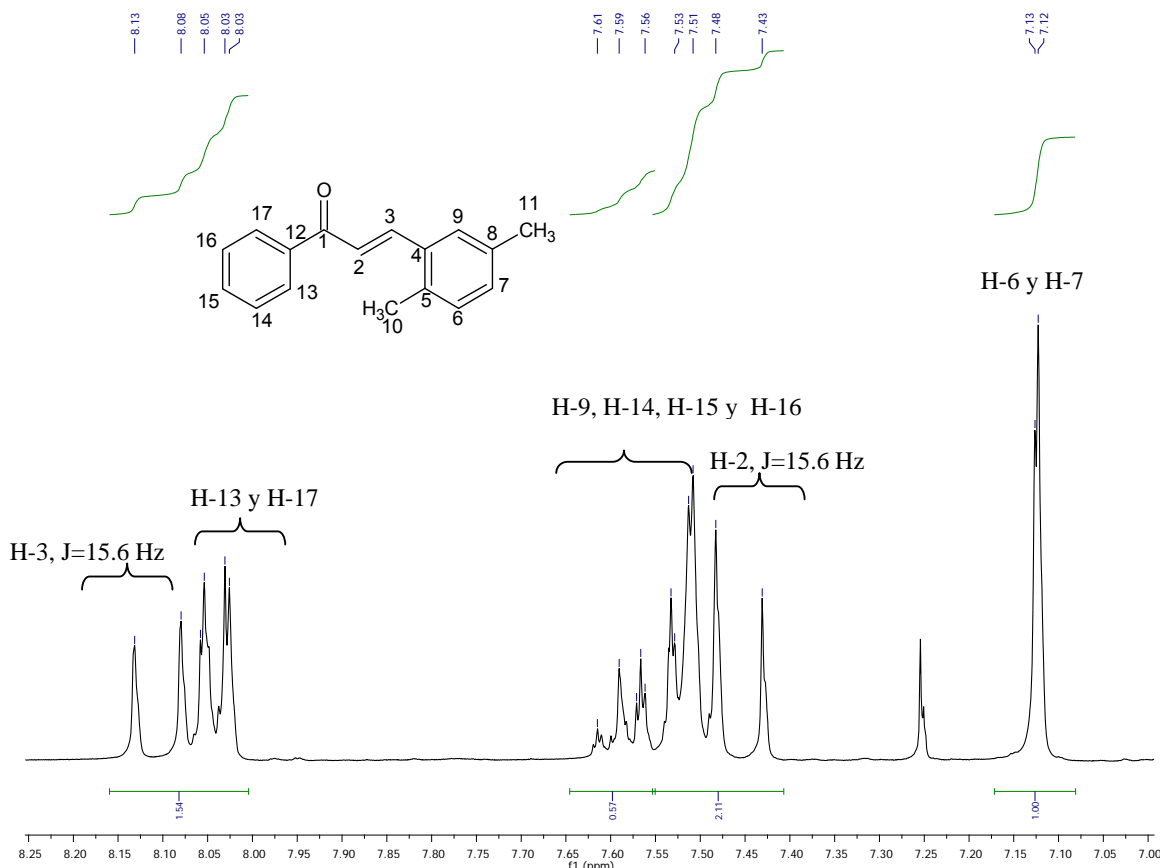


Figura 23. Ampliación del espectro de RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) de la (*E*)-3-(2,5-dimetilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.

En la región correspondientes a los hidrógenos unidos a carbonos sp³ se observa que a campo alto hay dos singletes con un desplazamiento químico de 2.37 y 2.43 ppm debido a la presencia de los hidrógenos H-10 y H-11, cada uno integra para 3 hidrógenos. En 7.13 ppm se encuentra la señal ancha que corresponde a los hidrógenos H-6 y H-7. En 7.45 ppm se observa la presencia de un doblete con una constante de acoplamiento de 15.6 Hz y una integración de uno que corresponde al hidrógeno H-2. A un desplazamiento químico de 8.10 ppm se tiene la presencia de un doblete con una constante de acoplamiento de 15.6 Hz correspondientes al hidrógeno H-3, lo cual junto con el protón H-2 son propios para la insaturación de geometría *E*. Entre 7.51 y 7.57 ppm se observa un multiplete el cual integra para cuatro hidrógenos correspondientes a H-9, H-14, H-15 y H-16. La señal para H-13 y H-17 se encuentra entre un desplazamiento de 8.03 a 8.06 ppm como un multiplete que integra para dos hidrógenos.

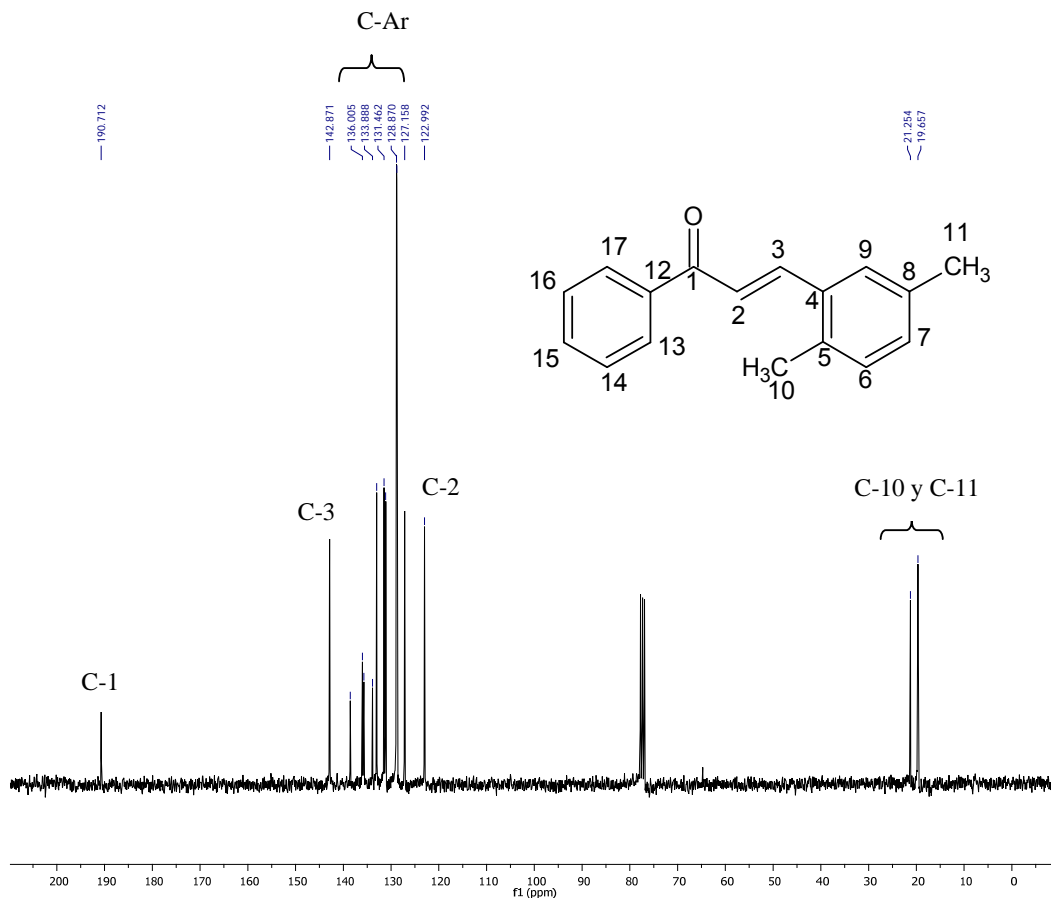


Figura 24. Espectro de RMN-¹³C (CDCl₃, 75 MHz) de la (E)-3-(2,5-dimetilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.

A un desplazamiento de 19.65 y 21.25 ppm se observa la presencia de los carbonos alifáticos C-10 y C-11. En 122.99 y 142.87 ppm se encuentran los carbonos correspondientes al enlace doble, los carbonos correspondientes de los anillos aromáticos se encuentran en un desplazamiento químico entre 127.15 a 140.70 ppm y en 190.71 ppm se observa el carbono del grupo carbonilo.

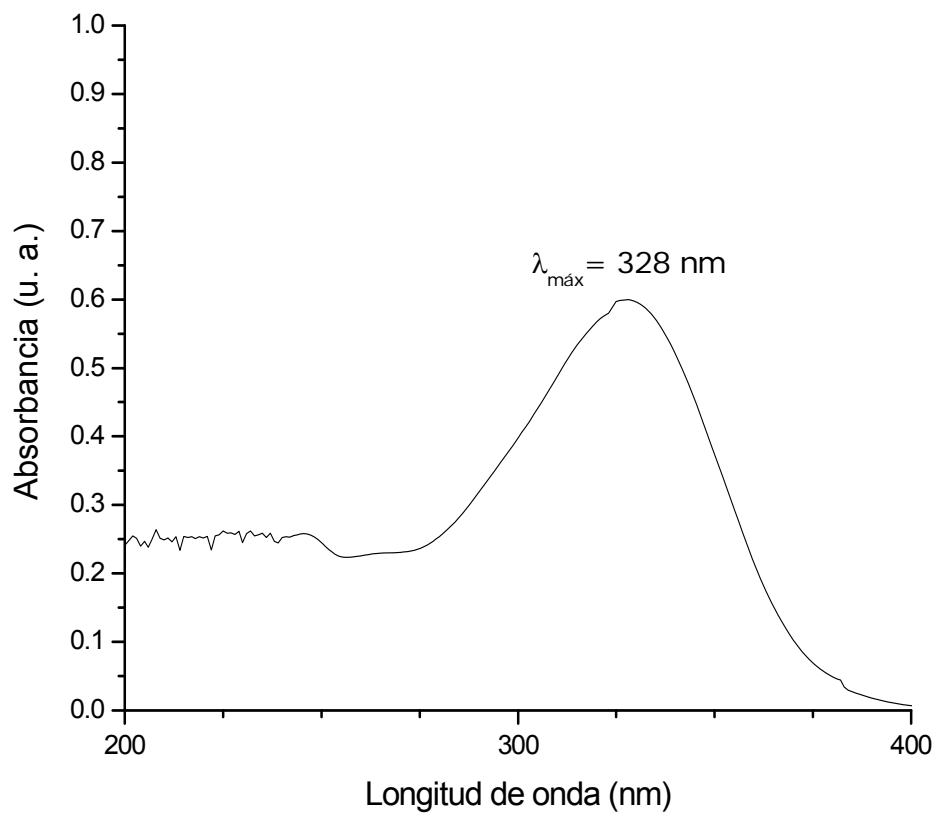


Figura 25. Espectro de UV/Vis (CHCl_3) de la (*E*)-3-(2,5-dimetilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.

Este compuesto tiene un máximo de absorción en 328 nm.

3-(2,5-dimetil-4-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.

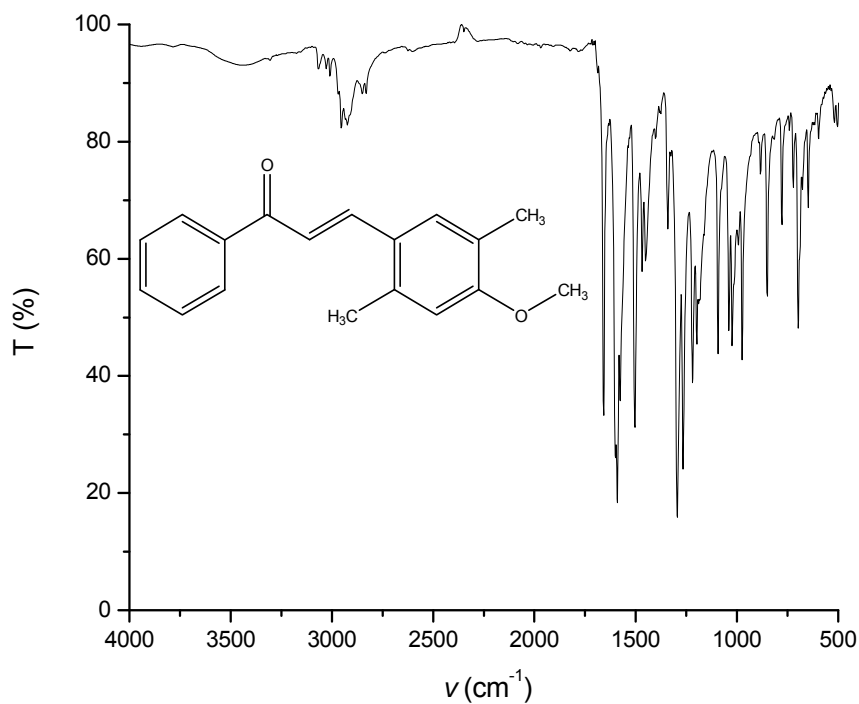


Figura 26. Espectro de IR de la (*E*)-3-(2,5-dimetil-4-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.

Tabla 5. Grupos funcionales de la (*E*)-3-(2,5-dimetil-4-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.

Grupo funcional	Frecuencia (cm ⁻¹)
C=C (<i>E</i>)	974
Anillos bencénicos	1590-1467
C=O en alfa insaturada	1658 y 1590
Ar-OCH ₃	2850
C-H	2953 y 2923
=C-H	3067- 3009

Se observa la vibración correspondiente al enlace hidrógeno-carbono sp² en el espectro entre las frecuencias de 3067 y 3009 cm⁻¹, y la presencia de una banda en 974 cm⁻¹ corresponde a la vibración de un enlace doble con geometría *E*. Una banda correspondiente al enlace hidrógeno-carbono sp³ a una frecuencia de 2921 cm⁻¹ que junto con la banda de 1341 cm⁻¹ confirma la presencia de metilos aromáticos y las

bandas entre 1590 y 1467 corresponde a las vibraciones carbono sp^2 -carbono sp^2 de los anillos bencénicos, con sus correspondientes vibraciones de mono y tetra-sustitución. La banda correspondiente al enlace oxígeno-carbono sp^2 (carbonilo) de la cetona α,β -insaturada se encuentra a 1658 y 1590 cm^{-1} . La banda correspondiente a la vibración del enlace del anillo bencénico y el grupo metoxi se observa en 2850 cm^{-1} .

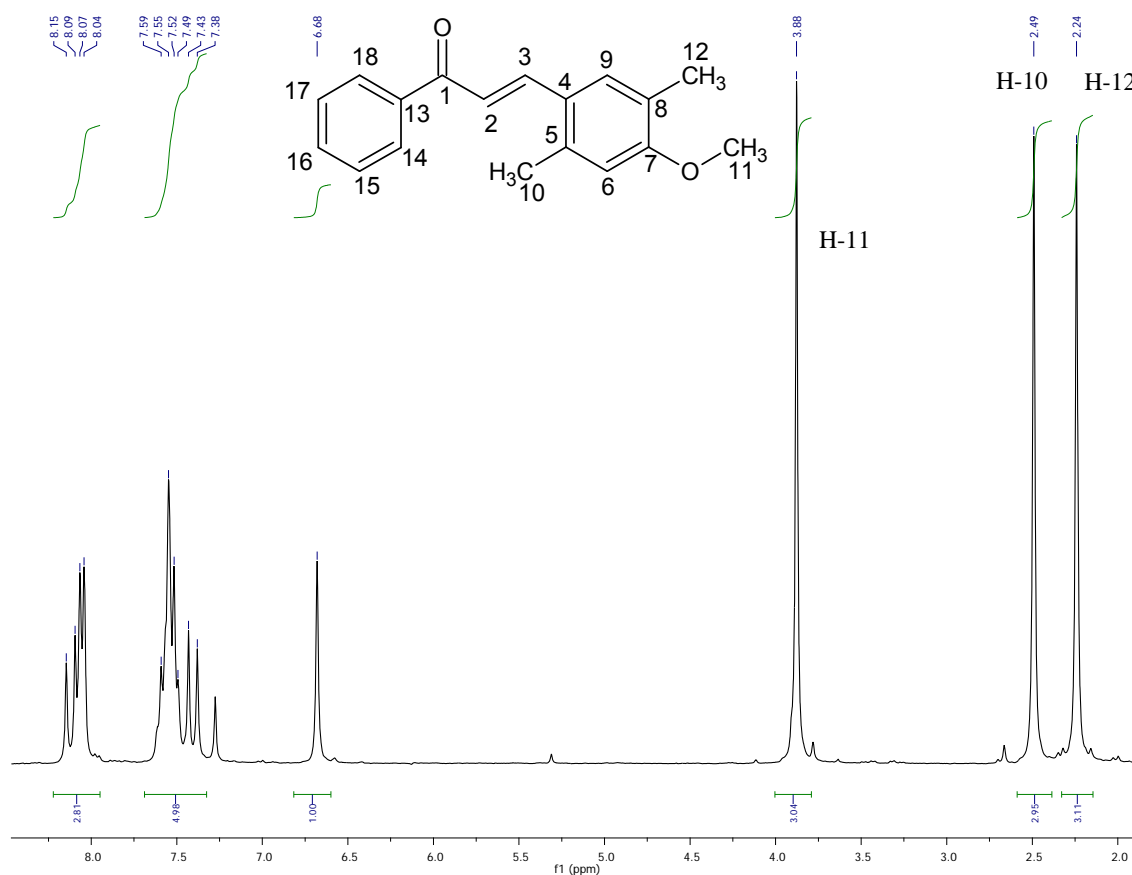


Figura 27. Espectro de RMN- 1H ($CDCl_3$, 300 MHz) de la *(E)*-3-(2,5-dimetil-4-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.

En el espectro de resonancia magnética nuclear se observan los siguientes desplazamientos:

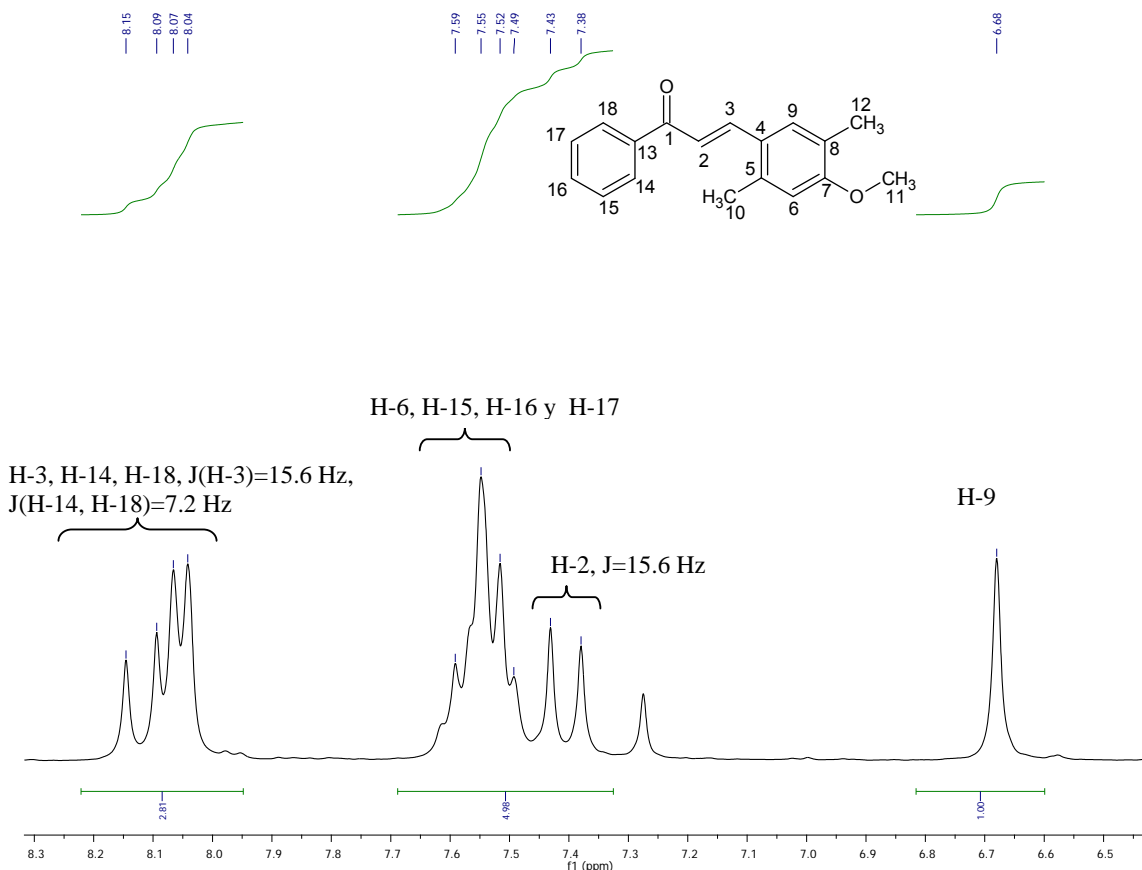


Figura 28. Ampliación de RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) de la (*E*)-3-(2,5-dimetil-4-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.

A campo alto se observan dos singuletes con un desplazamiento químico de 2.24 y 2.49 ppm debido a la presencia de los hidrógenos H-12 y H-10, cada uno integra para 3 hidrógenos. En 3.88 ppm se encuentra un singulete que corresponde a la señal que integra para los tres hidrógenos del grupo metoxi. También se observa otro singulete a 6.88 ppm, esta señal integra para un hidrógeno, H-9. Enseguida la presencia de un multiplete que contiene el doblete correspondiente al hidrógeno H-2 con su constante de acoplamiento de 15.6 Hz integran para cinco hidrógenos correspondientes a H-2, H-6, H-15, H-16 y H-17. La última señal corresponde a un multiplete que en el caso anterior también contiene un doblete pero del H-3 y una constante de acoplamiento es de 15.6 Hz, y un segundo doblete con una constante de acoplamiento de 7.2 Hz del H-14 y H-18 este multiplete integra para tres hidrógenos. Los hidrógenos que confirman la instauración de geometría *E* son los hidrógenos H-2 y H-3, el desdoblamiento de estas señales es un doblete que forma

parte de un multiplete, sin embargo, si es posible calcular su constante de acoplamiento la cual es igual para ambas.

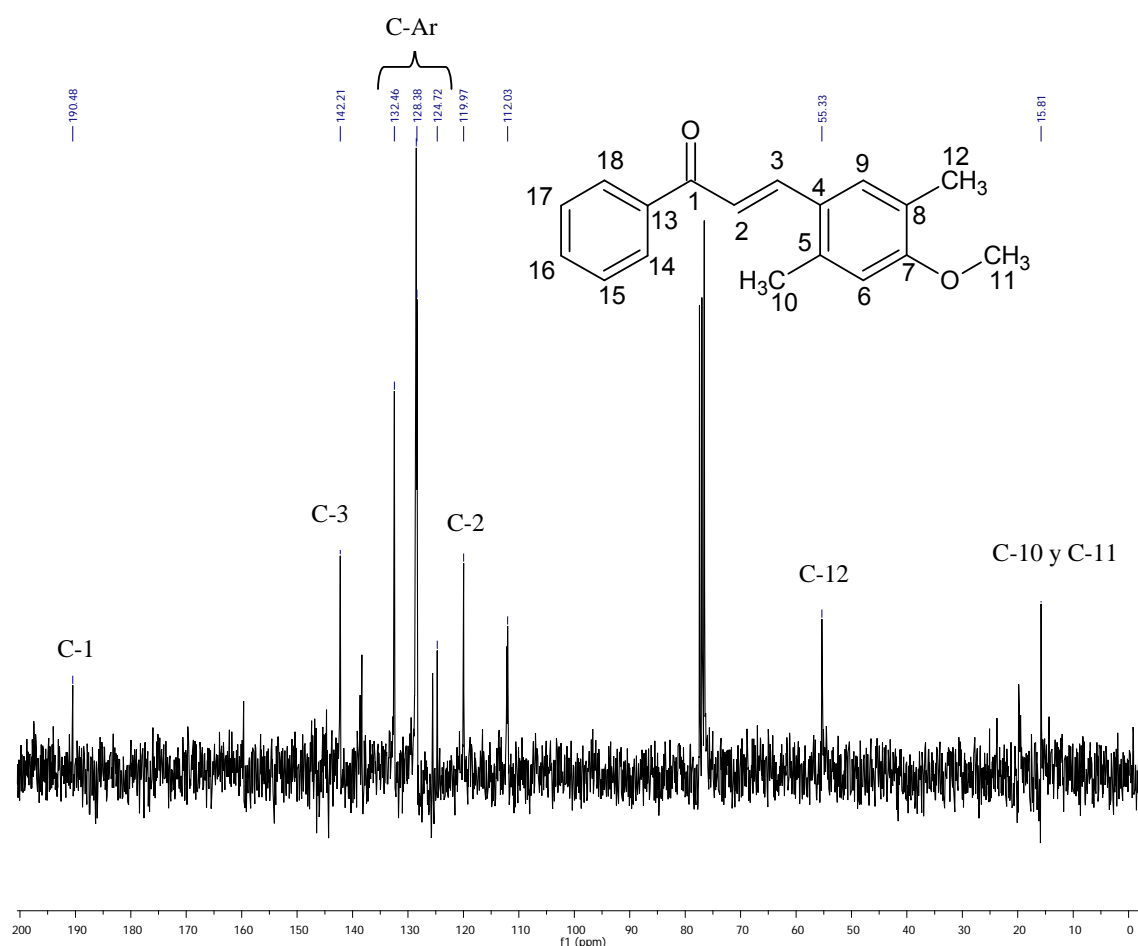


Figura 29. Espectro de RMN- ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) de la (E) -3-(2,5-dimetil-4-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.

Los carbonos de los metilos del anillo bencénico y del grupo metoxi C-10, C-11 y C-12 se observan a un desplazamiento de 19.75, 15.81 y 55.33 ppm. En 142.21 y 119.97 ppm se encuentran los carbonos correspondientes al enlace doble, mientras que en 190.48 ppm se observa el carbono del grupo carbonilo. Los carbonos correspondientes de los anillos aromáticos se encuentran en un desplazamiento químico entre 124.72 a 138.63 ppm.

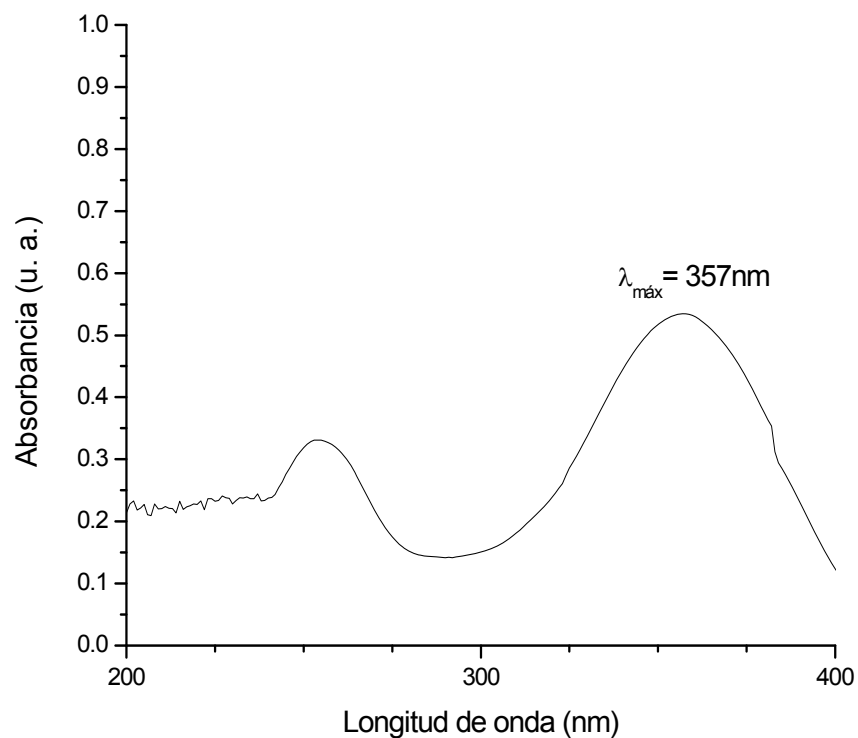


Figura 30. Espectro de UV/Vis (CHCl_3) de la (*E*)-3-(2,5-dimetil-4-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.

Este compuesto tiene un máximo de absorción a 357 nm correspondiente a la transición $\pi-\pi^*$, y presenta otra absorción a 254 nm correspondiente a la transición $n-\pi^*$ debida al grupo metoxilo unido al anillo aromático.

(E)-4-(2,4-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.

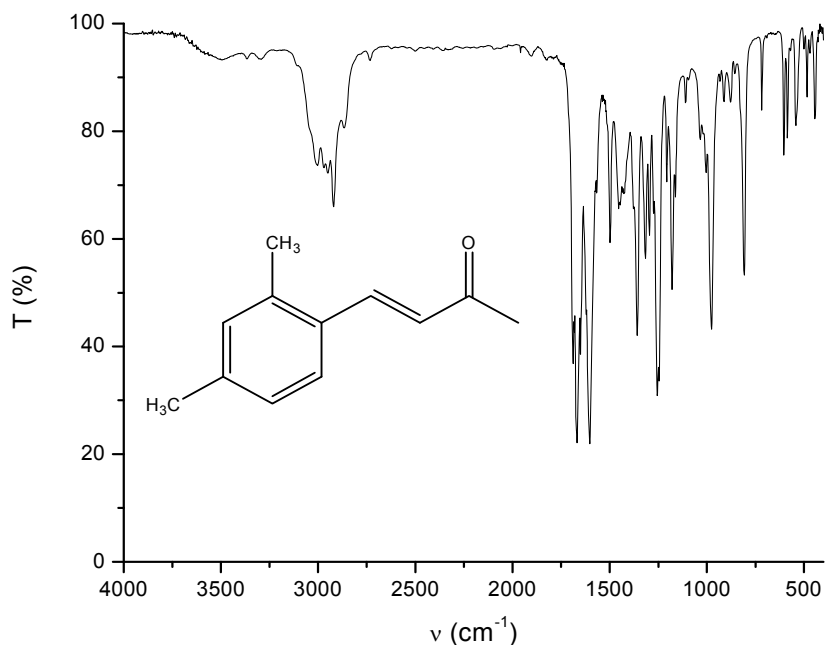


Figura 31. Espectro de IR de la (E)-4-(2,4-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.

Tabla 6. Grupos funcionales del espectro de IR de la (E)-4-(2,4-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.

Grupo funcional	Frecuencia (cm ⁻¹)
C=C geometría <i>E</i>	976
C=O alfa, beta-insaturado	1667 y 1602
CH ₃ -C=O	1453
CH ₃ aromático	1357
Anillo bencénico	1498 a 1602
C-H	2920
=C-H	3002

En la frecuencia de 3002 cm⁻¹ se observa la vibración correspondiente al enlace carbono sp²-hidrógeno y una banda en 976 cm⁻¹ de la vibración de un enlace doble con geometría *E*. Las bandas entre 1602 y 1498 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones carbono sp²-carbono sp² de los anillos bencénicos, con su señal correspondiente de tri-sustitución. También se observa una banda correspondiente al enlace carbono

sp^3 -hidrógeno a una frecuencia de 2920 cm^{-1} que junto con la banda de 1357 cm^{-1} confirma la presencia de los metilos del anillo bencénico, y el metilo unido al grupo carbonilo de la cetona se observa en 1453 cm^{-1} . La banda correspondiente al enlace carbono sp^2 -oxígeno de la cetona α,β -insaturada se encuentra a 1667 y 1602 cm^{-1} .

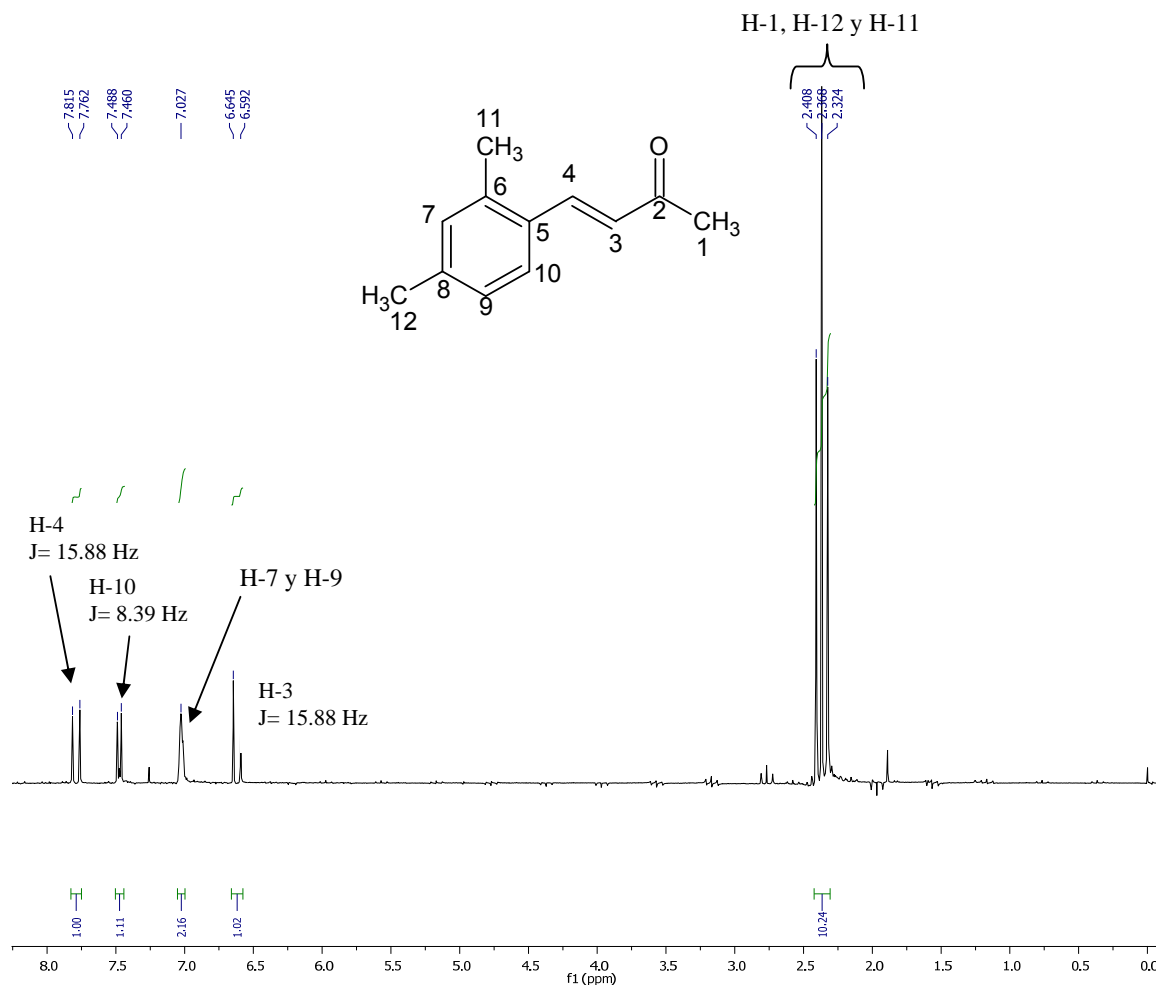


Figura 32. Espectro de RMN- ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) de la (E) -4-(2,4-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.

En el espectro de RMN- ^1H se observan los siguientes desplazamientos:

A campo alto en el espectro de RMN- ^1H se observan 3 señales entre 2.41 y 2.32 ppm, cada una integran para 3 hidrógenos y se asignaron a los hidrógenos de los grupos metilo, H-1, H-11 y H-12. En 6.62 ppm se encuentra un doblete e integra para un hidrógeno, presenta una constante de acoplamiento de 15.88 Hz, lo cual indica la presencia de un alqueno con geometría E , esta señal se asignó al

hidrógeno H-3. La señal correspondiente al otro hidrógeno del alqueno, H-4, se encuentra a 7.79 ppm, el cual también es un doblete y tiene la misma constante de acoplamiento de 15.88 Hz. En 7.47 ppm se observa la presencia de un doblete, esta señal integra para un hidrógeno y corresponde al hidrógeno H-10, la cual presenta una constante de acoplamiento de 8.39 Hz lo que nos indica que tiene un hidrógeno vecino en posición *orto*. En 7.03 ppm se tiene una señal múltiple, la cual integra para dos hidrógenos y que corresponde a H-7 y H-9. En teoría, las señales para estos hidrógenos se pueden identificar mejor cuando se aumente el campo a 400 MHz y por medio del cálculo podemos decir que la señal de H-7 se encontrará a más bajo campo debido a que se encuentran entre dos metilos en posición orto los cuales lo protegen. El H-9 se encontrará a más alto campo ya que se encuentra más desprotegido con respecto al H-7.

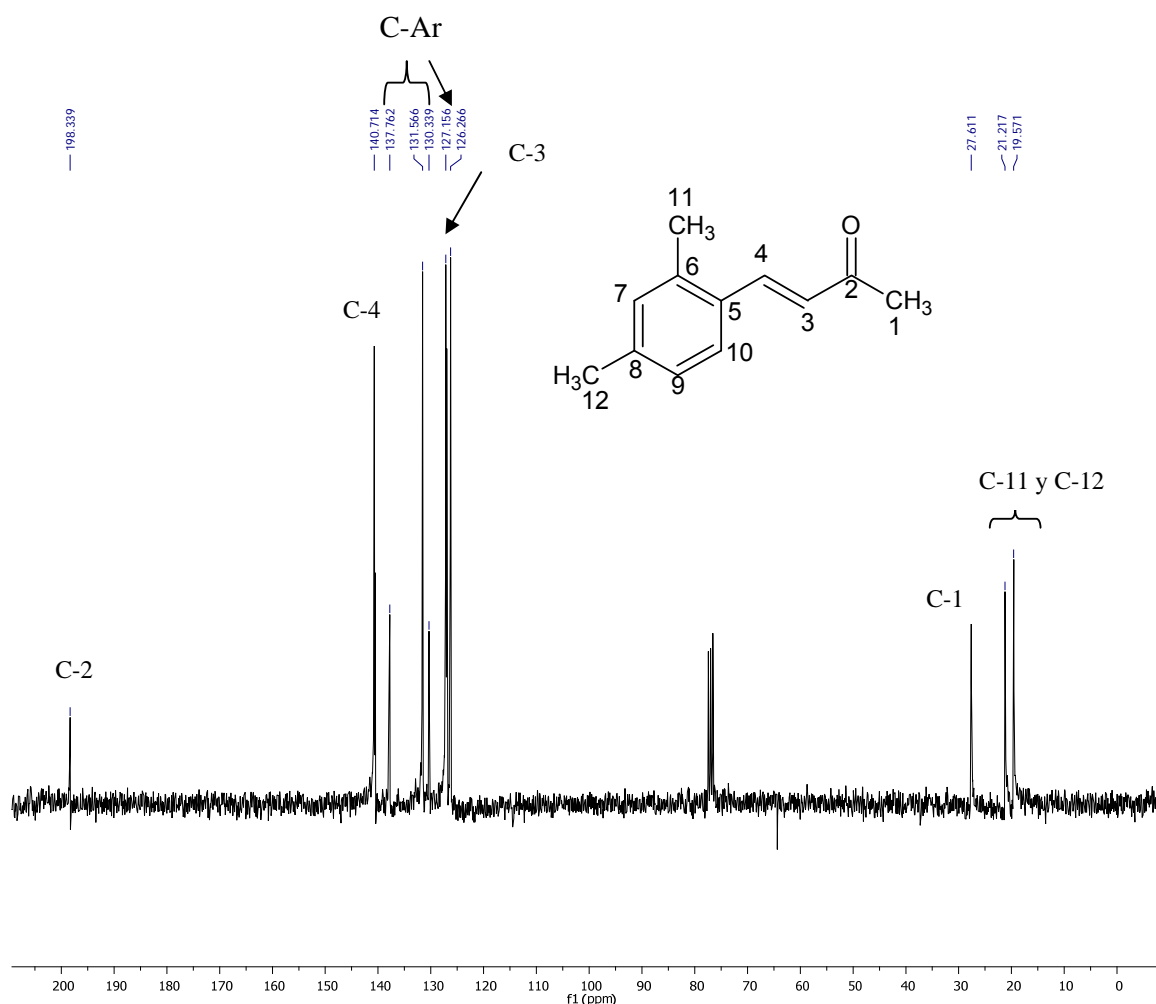


Figura 33. Amplificación del espectro de RMN- ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) de la *(E)*-4-(2,4-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.

En el espectro de RMN-¹³C podemos observar a alto campo la presencia de los carbonos alifáticos C-1, C-11 y C-12 a un desplazamiento entre 19.58 a 27.61 ppm. En 127.16 y 140.72 ppm se encuentran los carbonos correspondientes al enlace doble, mientras que en 198.34 ppm se observa el carbono del grupo carbonilo. Los carbonos correspondientes al anillo bencénico se encuentran en un desplazamiento químico entre 126.27 a 140.72 ppm.

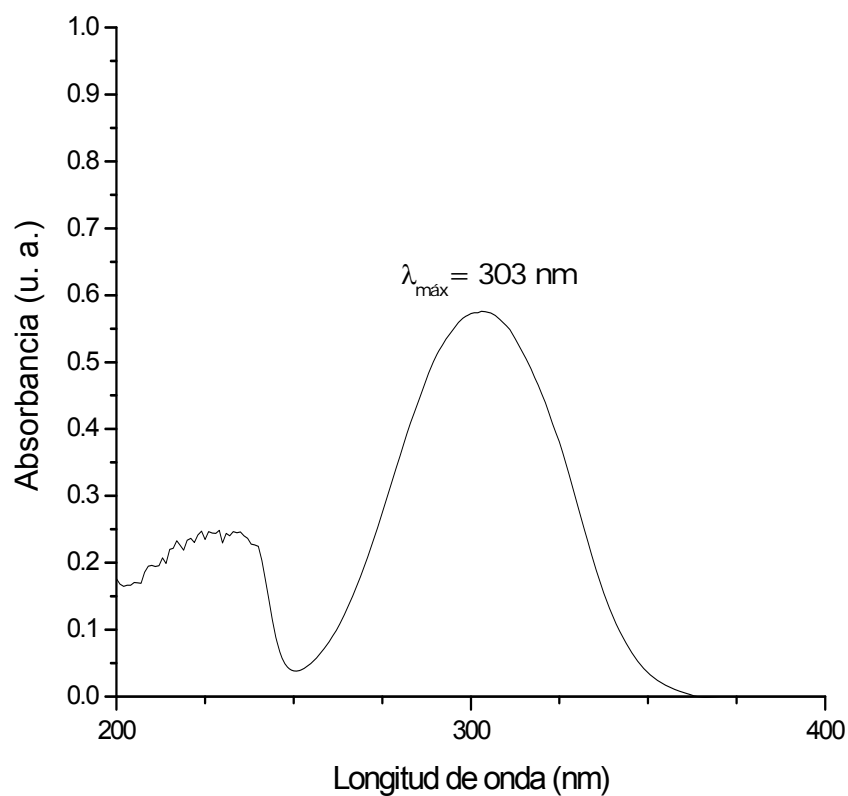


Figura 34. Espectro de UV/Vis (CHCl₃) de la (*E*)-4-(2,4-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.

Este compuesto tiene un máximo de absorción en cloroformo a 303 nm.

(E)-4-(2,3-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.

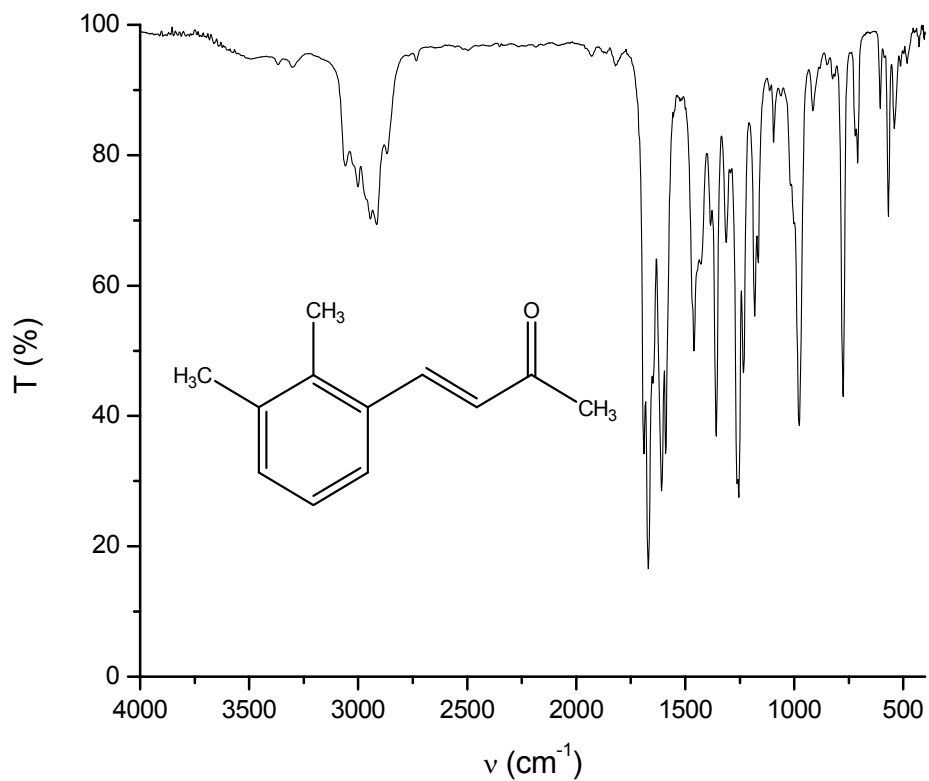


Figura 35. Espectro de IR de la (E)-4-(2,3-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.

Tabla 7. Grupos funcionales de la (E)-4-(2,3-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.

Grupo funcional	Frecuencia (cm ⁻¹)
C=C (E)	978
CH ₃	1358
CH ₃ -C=O	1459
Anillo bencénico	1460 a 1589
CH ₃ -C=O	1459
C=O alfa, beta-insaturado	1670 y 1608
C-H	2915
=C-H	3001

A 3001 cm^{-1} se observa la vibración correspondiente al enlace carbono sp^2 -hidrógeno. Teniendo la presencia de una banda en 978 cm^{-1} de la vibración de un enlace doble con geometría *E*. Las bandas entre 1589 a 1459 corresponden a las vibraciones carbono sp^2 -carbono sp^2 del anillo bencénico tri-sustituido. Se observa una banda correspondiente al enlace carbono sp^3 -hidrógeno a una frecuencia de 2915 cm^{-1} que junto con la banda en 1358 cm^{-1} se observa la presencia de los metilos del anillo bencénico y en 1459 cm^{-1} el metilo del grupo carbonilo de la cetona α,β -insaturada. La banda correspondiente al enlace carbono sp^2 -oxígeno (carbonilo) de la cetona α,β -insaturada se encuentra a 1670 y 1608 cm^{-1} .

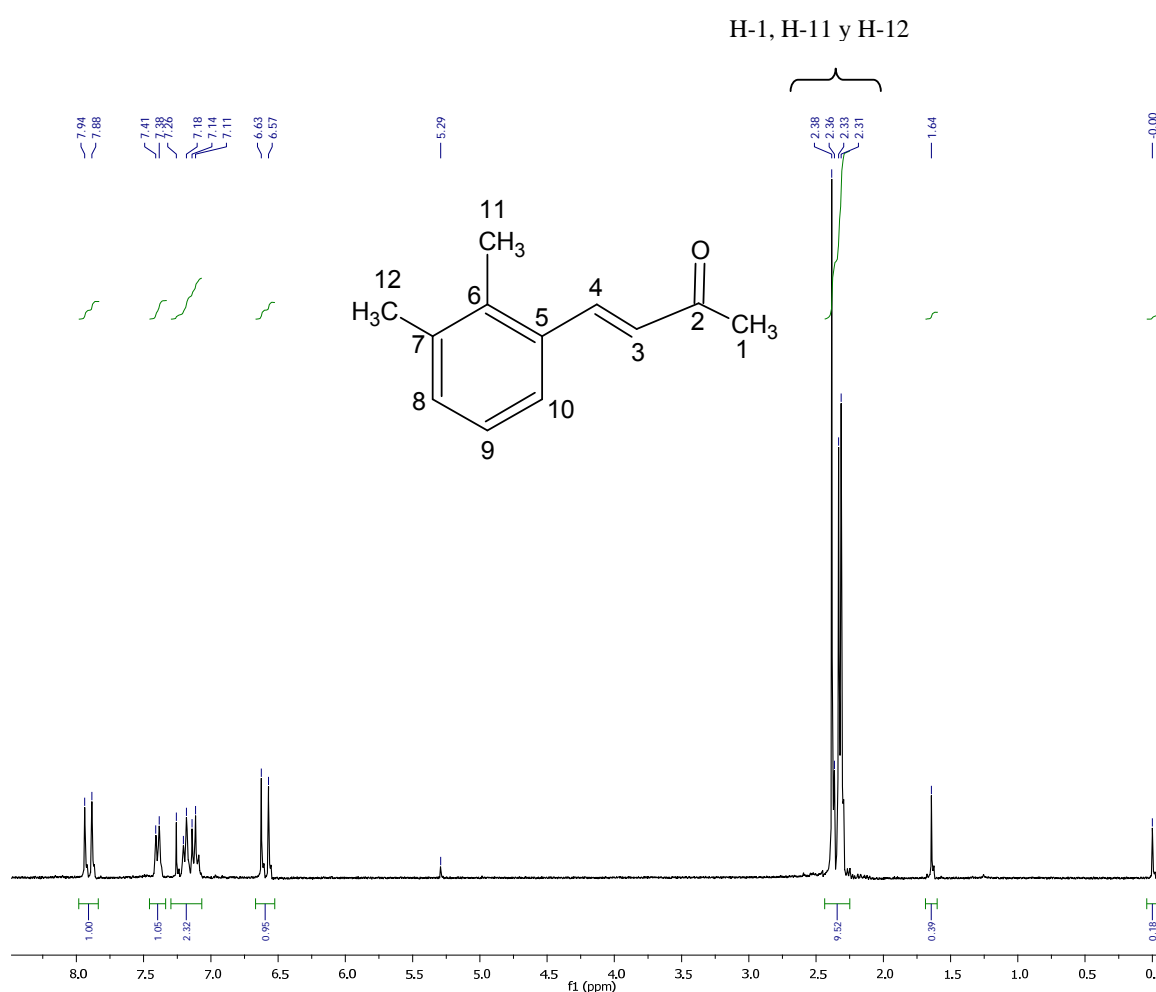


Figura 36. Espectro de RMN- ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) de la *(E)*-4-(2,3-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.

En el espectro de resonancia magnética nuclear de protón se observan los siguientes desplazamientos:

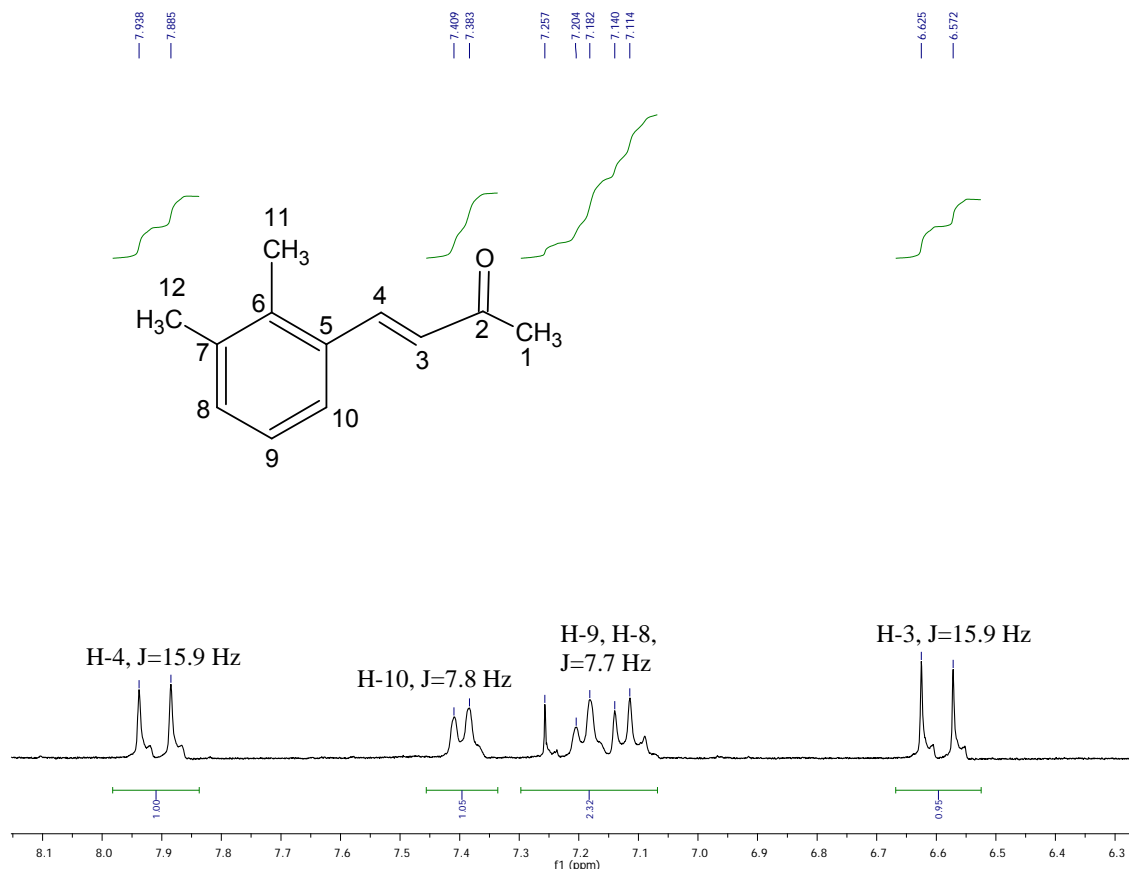


Figura 37. Ampliación del espectro de RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) de la (*E*)-4-(2,3-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.

La presencia de los hidrógenos H-1, H-11 y H-12 que corresponden a los protones de los metilos, las señales se muestran como singuletes para cada uno, los cuales integran para nueve hidrógenos y su desplazamiento químico es de 2.38 a 2.31 ppm. En 6.60 ppm se encuentra un doblete cuya señal corresponde a H-3 y la cual integra para un hidrógeno del enlace doble con una constante de acoplamiento de 15.9 Hz, el doblete del otro hidrógeno H-4 del doble enlace se encuentra a 7.91 ppm, el cual también tiene la misma constante de acoplamiento de 15.9 Hz. En 7.39 ppm se observa la presencia de un doblete con una constante de acoplamiento de 7.8 Hz que corresponden al hidrógeno H-10, esta señal integra para un hidrógeno. En 7.18

a 7.11 ppm se tiene un doblete y triplete que se encuentran traslapados y estos integran para dos hidrógenos y se asignaron a los hidrógenos H-9 y H-8.

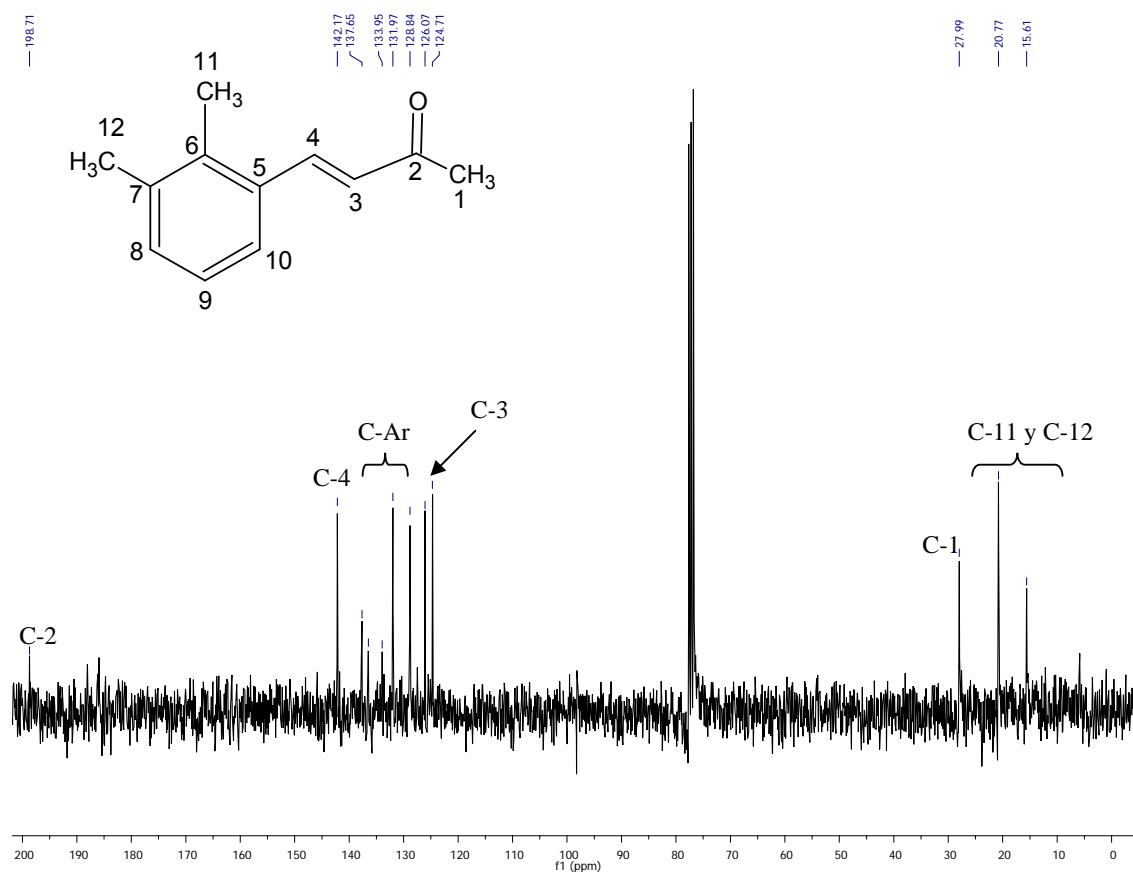


Figura 38. Espectro de RMN-¹³C (CDCl₃, 75 MHz) de la (*E*)-4-(2,3-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.

En este espectro se observa la presencia de los carbonos alifáticos C-1, C-11 y C-12 a un desplazamiento de 27.99, 20.77 y 15.61 ppm respectivamente. Los carbonos C-4 y C-3 que corresponden al enlace doble se encuentran a un desplazamiento de 142.17 y 126.07 ppm. El carbono C-2 correspondiente al grupo carbonilo de la cetona α,β -insaturada se encuentra a un desplazamiento de 198.71 ppm, mientras que los carbonos correspondientes al anillo bencénico se encuentran en un desplazamiento químico entre 137.65 y 124.71 ppm.

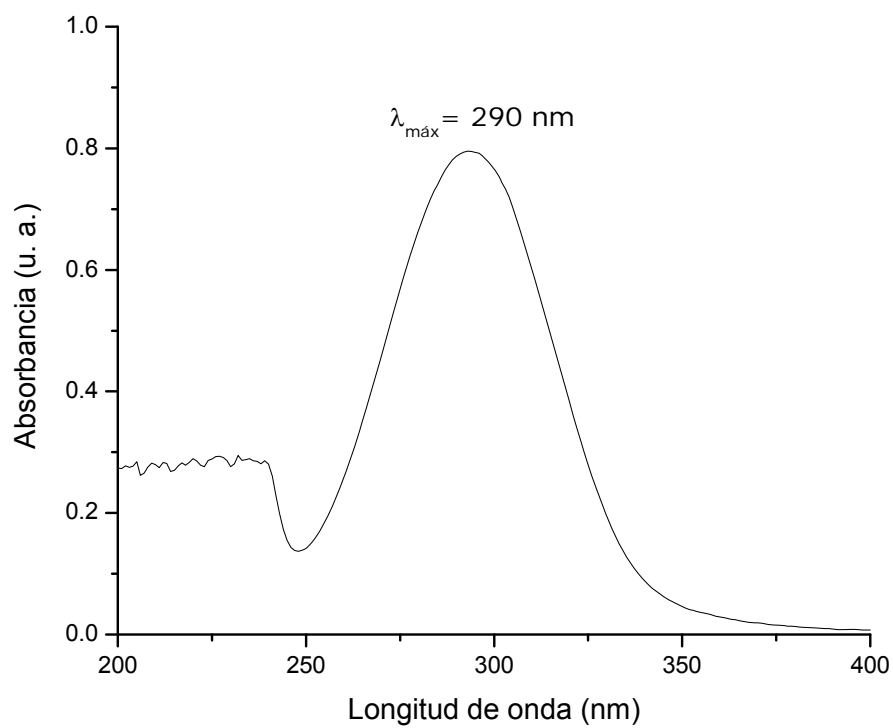


Figura 39. Espectro de UV/Vis (CHCl_3) de la (*E*)-4-(2,3-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.

Este compuesto tiene un máximo de absorción en cloroformo a 290 nm.

(E)-4-(2-etilfenil)but-3-en-2-ona.

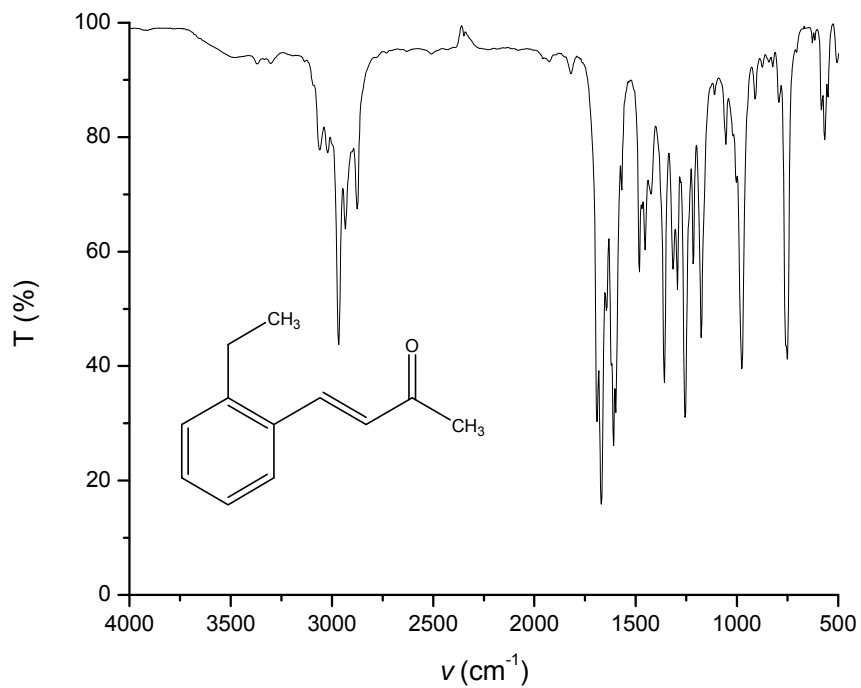


Figura 40. Espectro de IR de la (E)-4-(2-etilfenil)but-3-en-2-ona.

Tabla 8. Grupos funcionales del espectro de IR de la (E)-4-(2-etilfenil)but-3-en-2-ona.

Grupo funcional	Desplazamiento (cm ⁻¹)
C=C (E)	975
CH ₃ aromático	1358
CH ₃ -C=O	1453
Anillo bencénico	1482 a 1609
C=O alfa, beta-insaturado	1670 y 1609
C-H	2966 a 2874
=C-H	3369 a 3020

A 3064 cm^{-1} se observa la vibración correspondiente al enlace carbono sp^2 -hidrógeno. Teniendo la presencia de una banda en 985 cm^{-1} propia de la vibración de una doble ligadura en posición *E*. La banda correspondiente al enlace carbono sp^2 -oxígeno (carbonilo) de la cetona α,β -insaturada se encuentra a 1670 y 1609 cm^{-1} . Las bandas en 1612 a 1466 corresponde a las vibraciones carbono sp^2 -carbono sp^2 de los anillos bencénicos, con su correspondiente vibración de di-sustitución. La señal correspondiente al enlace carbono sp^3 -hidrógeno a una frecuencia de 2955 cm^{-1} y la banda de 1359 cm^{-1} corresponde a la presencia de metilos.

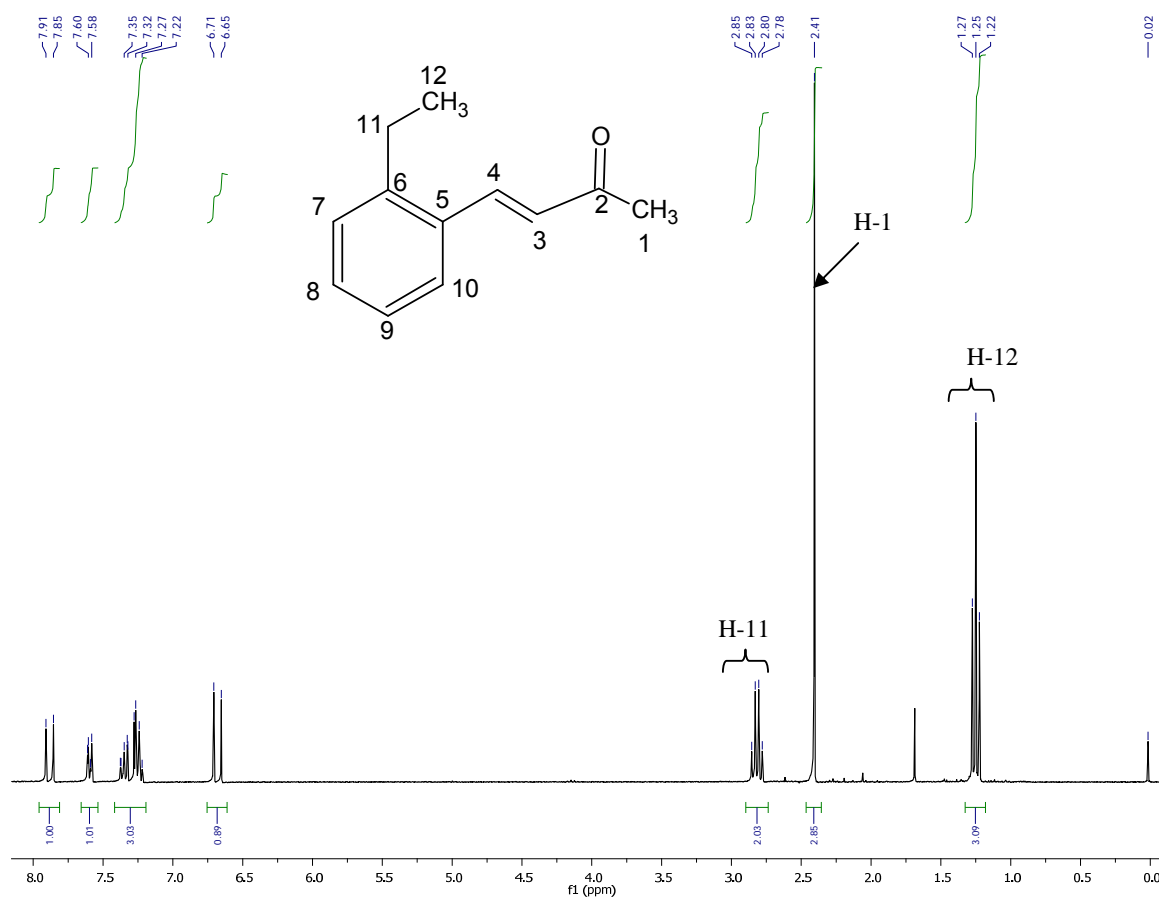


Figura 41. Espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$ (CDCl_3 , 300 MHz) de la *(E)*-4-(2-etilfenil)but-3-en-2-ona.

En el espectro de resonancia magnética nuclear se observan los siguientes desplazamientos:

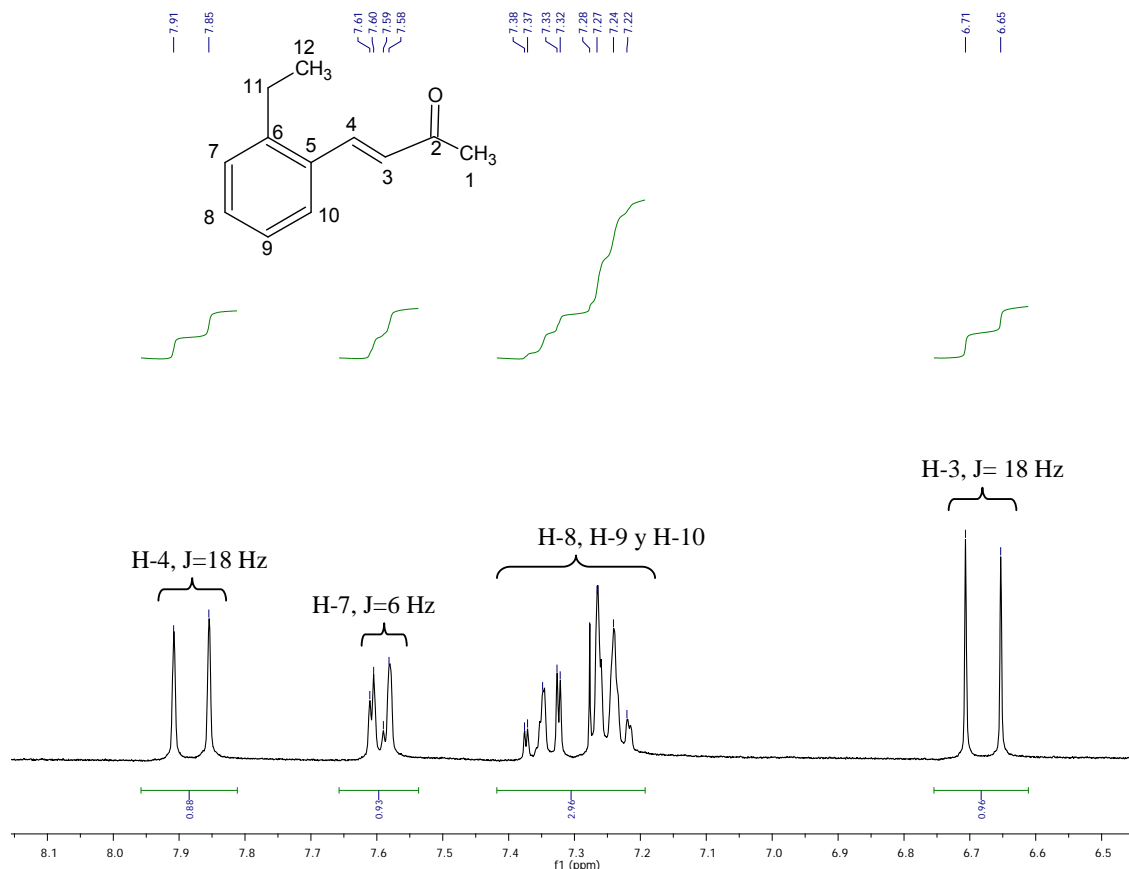


Figura 42. Amplificación del espectro de RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) de la (*E*)-4-(2-etilfenil)but-3-en-2-ona.

En el espectro se observa un triplete que integra para tres hidrógenos correspondientes a los hidrógenos del metilo H-12 el cual tiene un desplazamiento químico de 1.25 ppm, el singulete que se encuentra a 2.41 ppm corresponde a los hidrógenos del metilo H-1 que integra para tres hidrógenos, este se ubica en medio del triplete y el cuadruplete cuyo desplazamiento químico es de 2.81 ppm y el cual pertenece al H-11 e integra para dos hidrógenos. En 6.68 ppm se encuentra un doblete cuya señal corresponde a H-3 el cual integra para un hidrógeno del enlace doble con una constante de acoplamiento de 18 Hz, el doblete del otro hidrógeno H-4 del doble enlace se encuentra a 7.88 ppm, el cual también tiene la misma constante de acoplamiento de 18 Hz. En 7.59 ppm se observa la presencia de un doblete que corresponde al protón H-7 e integra un hidrogeno y presenta una constante de acoplamiento de 6 Hz. De 7.22 a 7.35 ppm se tiene un multiplete el

cual integra para tres hidrógenos que corresponden a H-8, H-9 y H-10 del anillo bencénico.

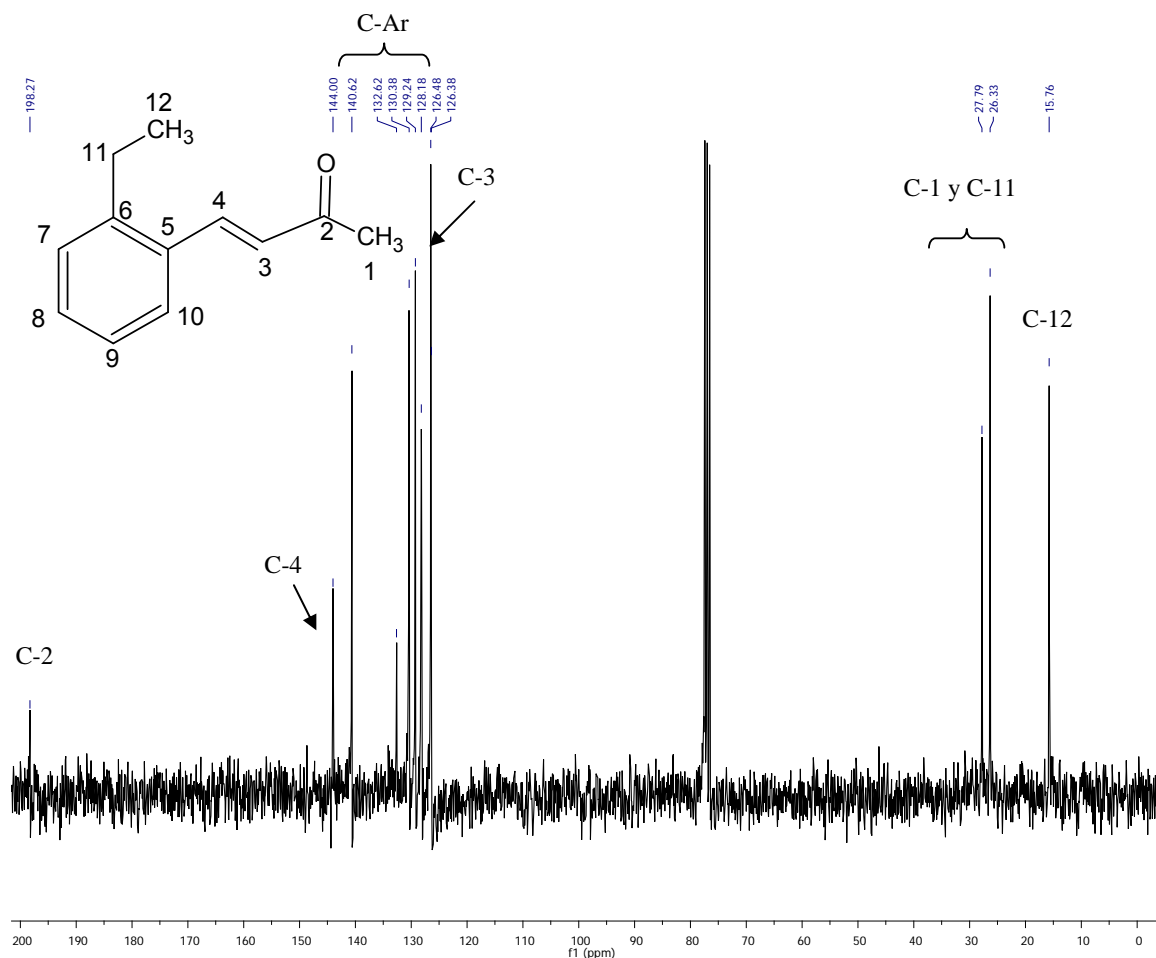


Figura 43. Espectro de RMN-¹³C (CDCl₃, 75 MHz) de la (E)-4-(2-etilfenil)but-3-en-2-ona.

Los carbonos C-4 y C-3 que corresponden al doble enlace se encuentran a un desplazamiento de 144.00 y 126.38 ppm. El carbono C-2 correspondiente al grupo carbonilo de la cetona α,β -insaturada se encuentra a un desplazamiento de 198.27 ppm, mientras que los carbonos correspondientes al anillo bencénico se encuentran en un desplazamiento químico entre 140.62 a 126.38 ppm. En el espectro se observa la presencia de los carbonos alifáticos C-1, C-11 y C-12 a desplazamientos de 27.99, 26.33 y 15.61 ppm.

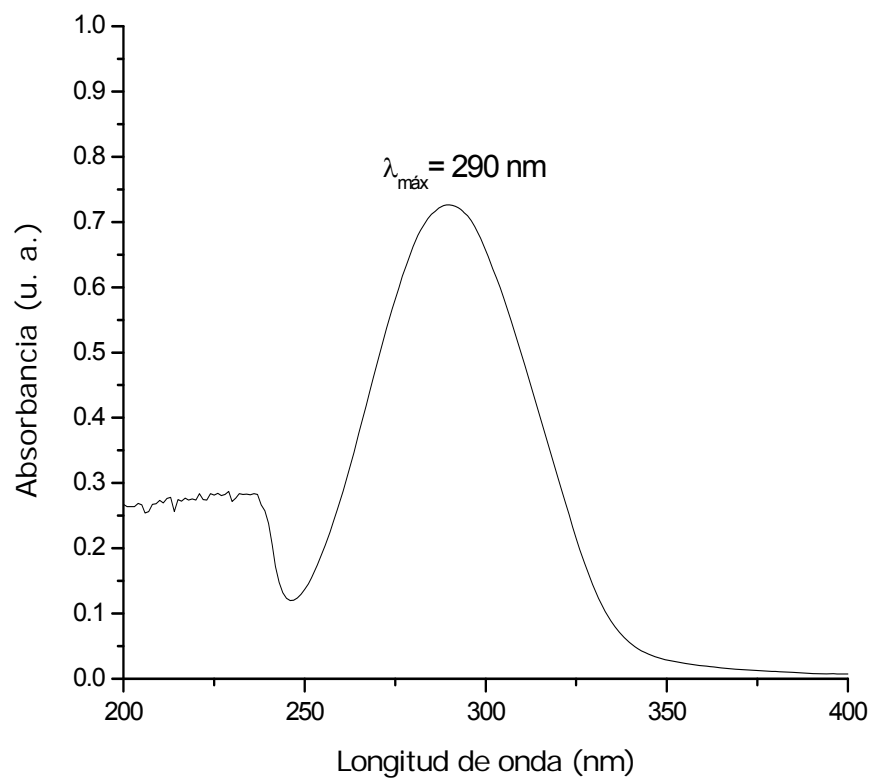


Figura 44. Espectro de UV/Vis (CHCl_3) de la (*E*)-4-(2-etilfenil)but-3-en-2-ona.

El compuesto tiene un máximo de absorción en cloroformo a 290 nm.

(E)-4-(2,6-dimetilfenil)but-3-en-2-ona

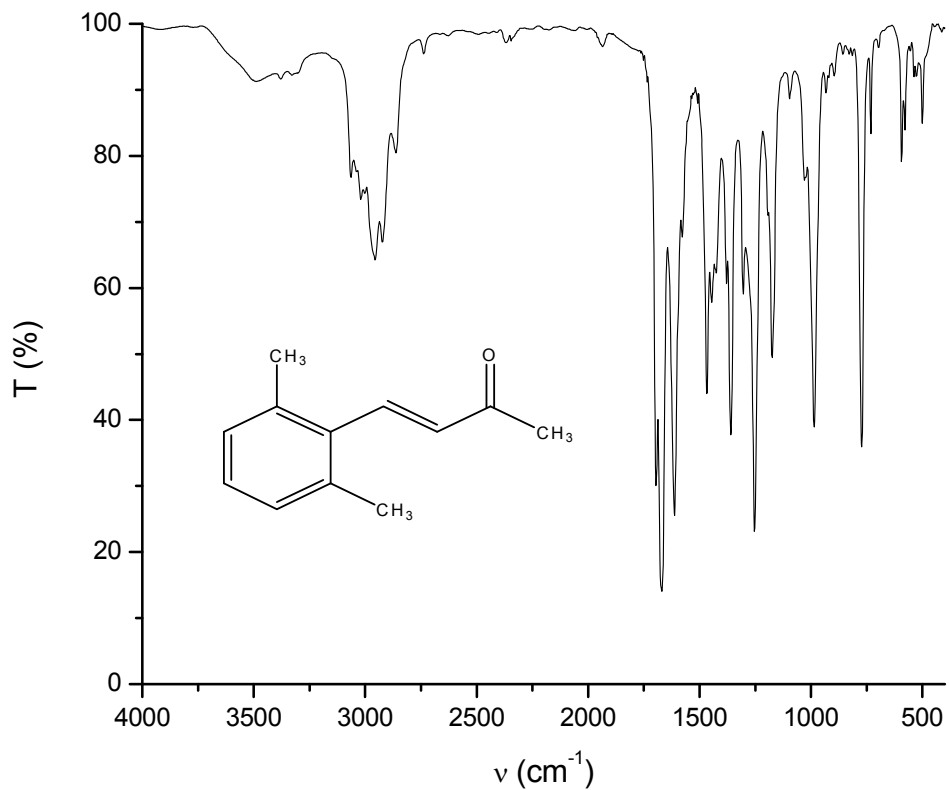


Figura 45. Espectro de IR de la (E)-4-(2,6-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.

Tabla 9. Grupos funcionales de la (E)-4-(2,6-dimetilfenil)but-3-en-2-ona de su espectro de IR.

Grupo funcional	Desplazamiento (cm ⁻¹)
C=C	986
CH ₃ aromático	1359
CH ₃ -C=O	1446
Anillo bencénico	1578 a 1467
C=O alfa, beta-insaturado	1669 y 1612
C-H	2955 a 2861
=C-H	3064

La vibración correspondiente al enlace carbono sp^2 -hidrógeno se encuentra a una frecuencia de 3064 cm^{-1} . Teniendo la presencia de una banda en 986 cm^{-1} propia de la vibración de un enlace doble con geometría *E*. Las bandas en 1578 a 1467 cm^{-1} corresponden a las vibraciones carbono sp^2 -carbono sp^2 de los anillos bencénicos, con su correspondiente vibración de di-sustitución. Se observa una banda correspondiente al enlace carbono sp^3 -hidrógeno a una frecuencia de 2955 cm^{-1} que junto con la banda de 1359 cm^{-1} confirma la presencia de metilos. La banda correspondiente al enlace carbono sp^2 -oxígeno (carbonilo) de la cetona α,β -insaturada se encuentra a 1669 y 1612 cm^{-1} .

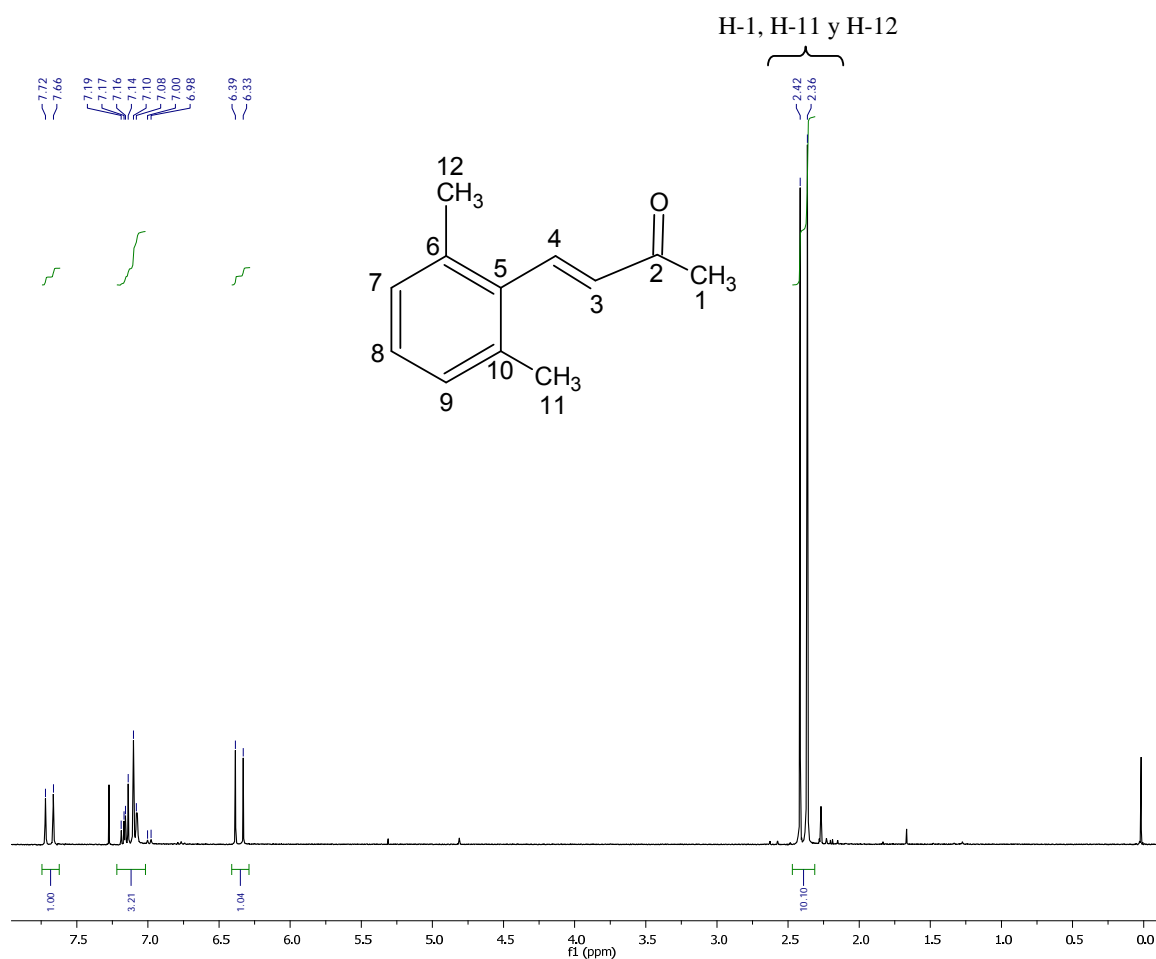


Figura 46. Espectro de RMN- ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) de la (*E*)-4-(2,6-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.

En el espectro de resonancia magnética nuclear se observan los siguientes desplazamientos:

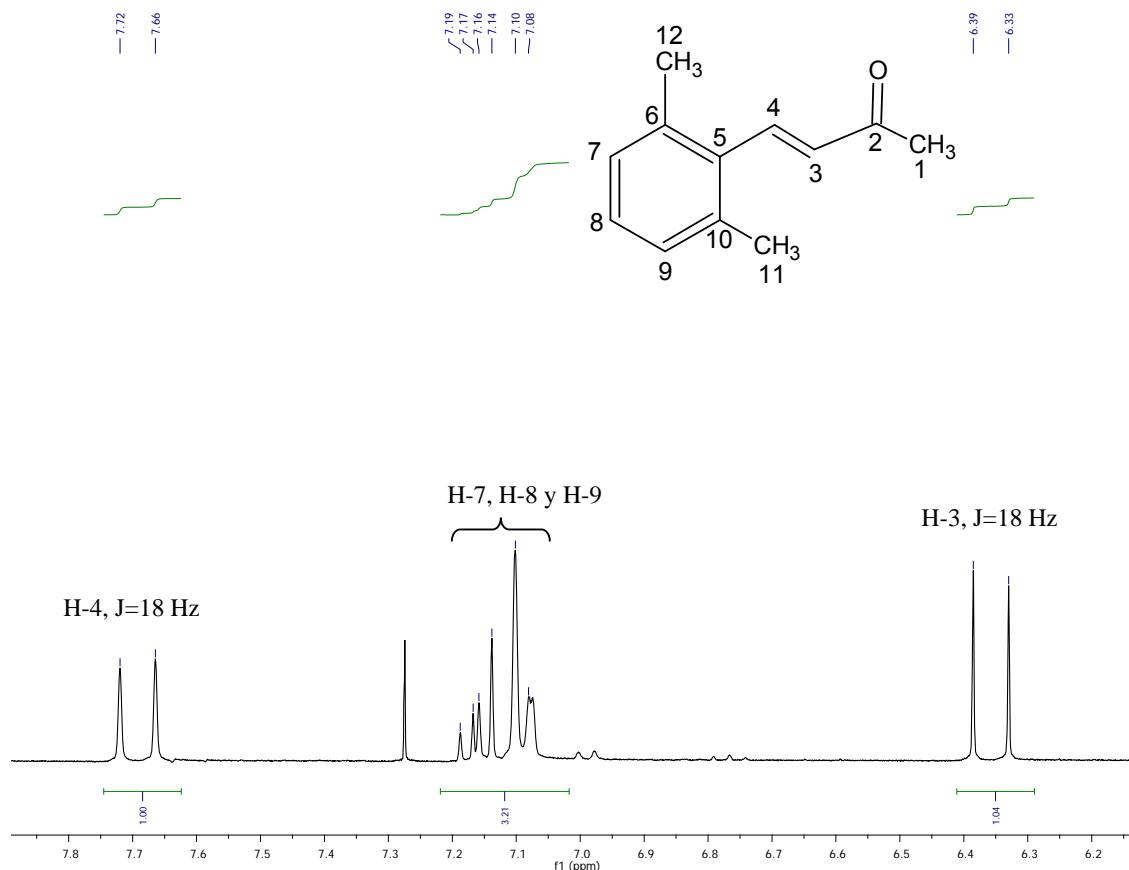


Figura 47. Ampliación del espectro de RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) de la (*E*)-4-(2,6-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.

En este espectro a campo alto en el desplazamiento químico de 2.36 a 2.42 ppm se observa la presencia de los protones H-1, H-12 y H-11 que corresponden a los hidrógenos de los metilos, cada señal es un singulete, el primero integra para seis hidrógenos y se asignó a los metilos unidos al anillo aromático, el segundo integra para tres hidrógenos y se asignó al metilo unido a la cetona. En 6.36 ppm se observa un doblete el cual integra para un hidrógeno y se asignó al H-3 del enlace doble y presenta una constante de acoplamiento de 18 Hz, el doblete del otro hidrógeno H-4 del enlace doble se encuentra a 7.69 ppm, el cual también tiene la misma constante de acoplamiento de 18 Hz. Entre 7.19 y 6.98 ppm se tiene la señal de un multiplete, que integra para tres hidrógenos y se asignaron a H-7, H-8 y H-9.

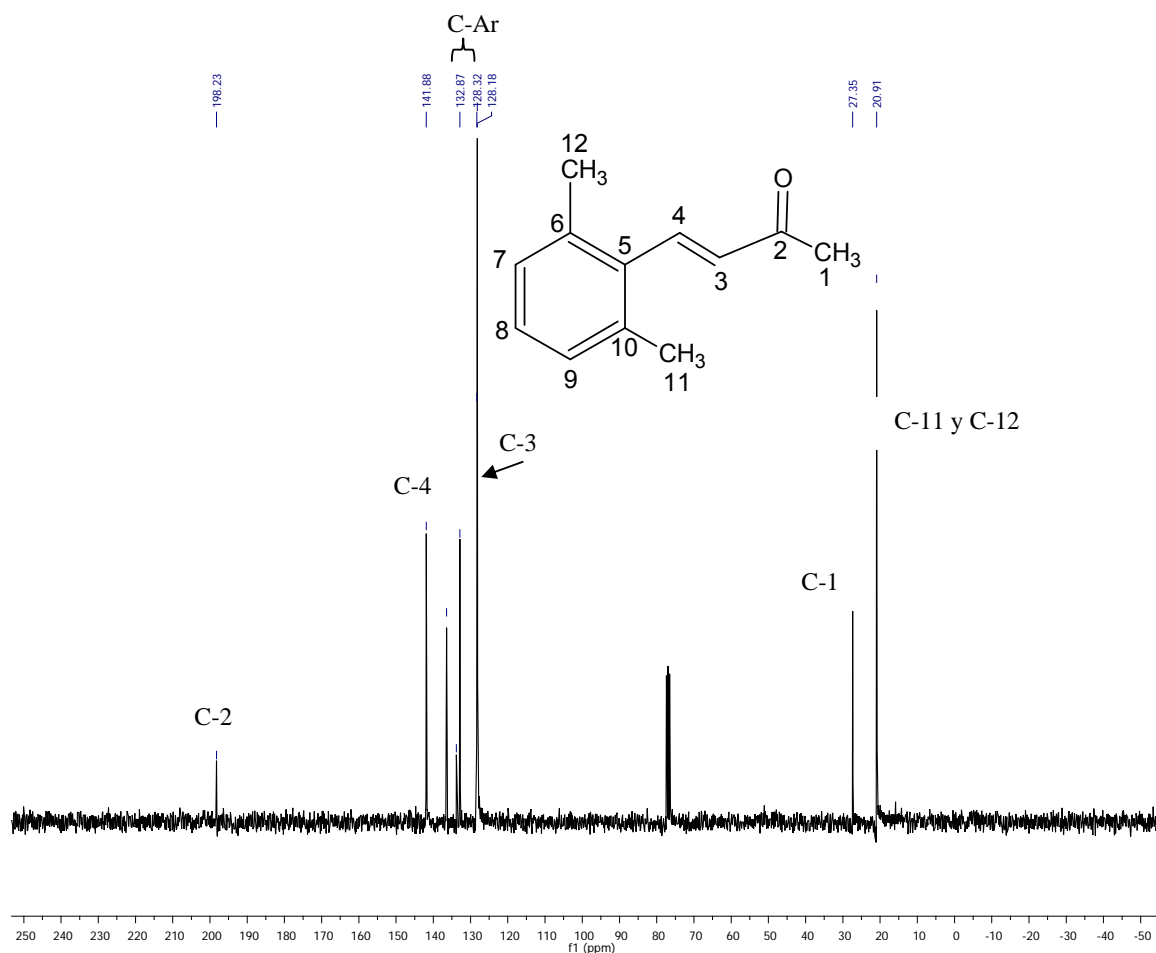


Figura 48. Espectro de RMN- ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) de la *(E)*-4-(2,6-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.

A un desplazamiento de 27.35 y 20.91 ppm se observan los carbonos alifáticos que corresponden a los carbonos C-1, C-11 y C-12. Los carbonos del enlace doble C-4 y C-3 se encuentran a un desplazamiento de 141.88 y 128.18 ppm. El carbono C-2 correspondiente al grupo carbonilo de la cetona α,β -insaturada se encuentra a un desplazamiento de 198.23 ppm, mientras que los carbonos correspondientes al anillo bencénico se encuentran en un desplazamiento químico entre 137.07 a 128.32 ppm.

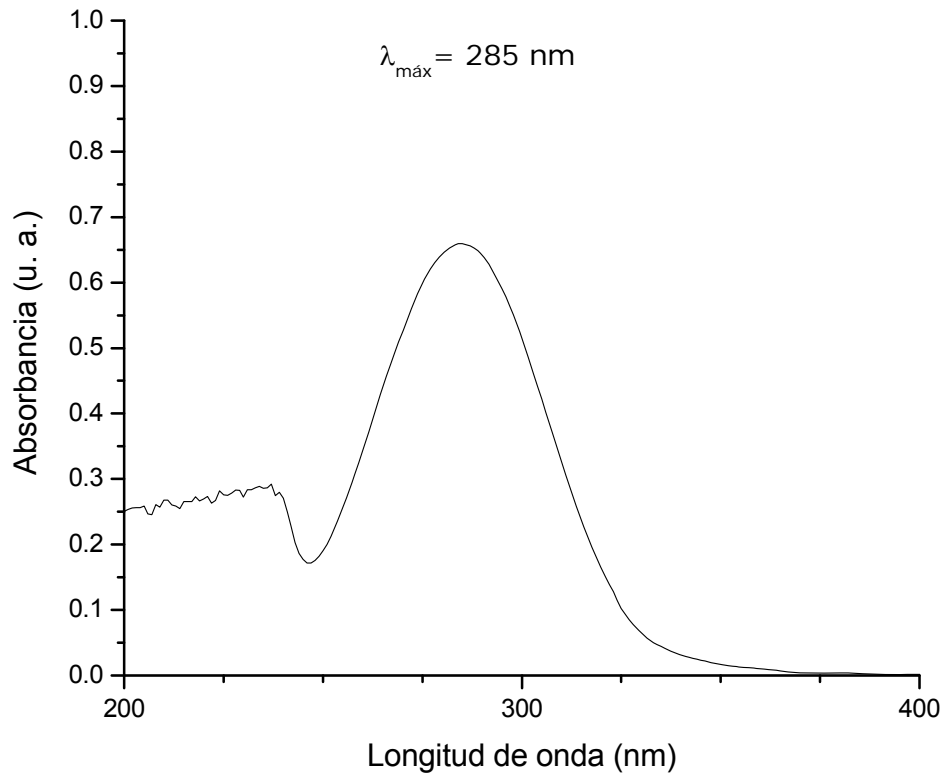


Figura 49. Espectro de UV/Vis (CHCl_3) de la (*E*)-4-(2,6-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.

Este compuesto tiene un máximo de absorción en cloroformo a 285 nm.

(E)-3-(2,4-dimetilfenil)acrilonitrilo.

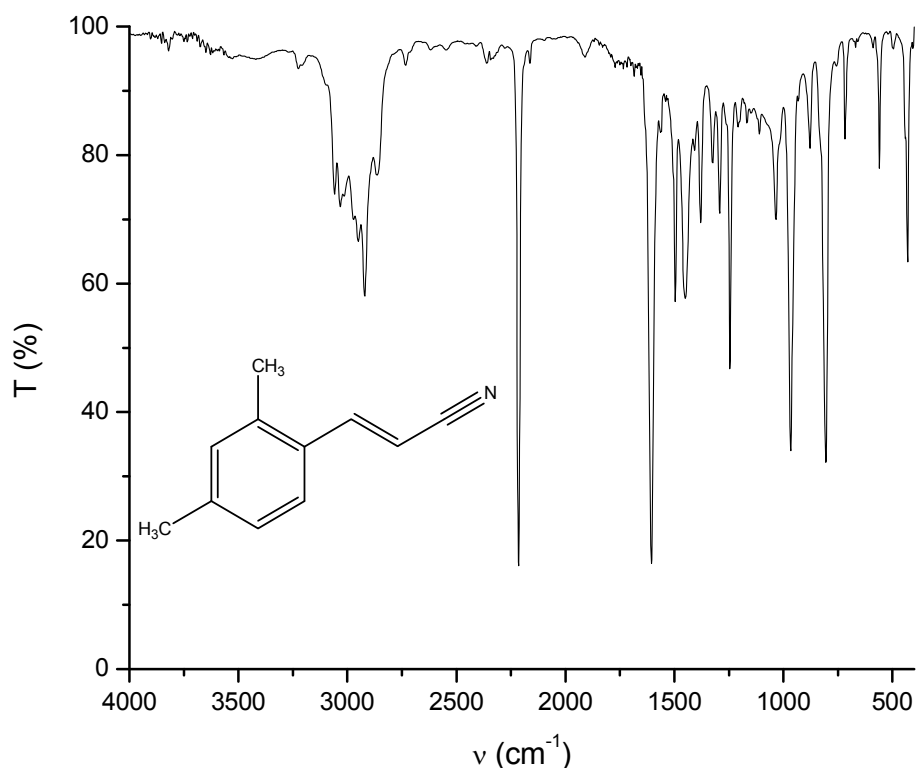


Figura 50. Espectro de IR del (E)-3-(2,4-dimetilfenil)acrilonitrilo.

Tabla 10. Grupos funcionales del (E)-3-(2,4-dimetilfenil)acrilonitrilo del IR.

Grupo funcional	Frecuencia (cm ⁻¹)
C=C (<i>E</i>)	966
CH ₃	1379
Anillo bencénico	1450 a 1605
CN	2214
C-H	2863 a 2949
=C-H	3032 y 3058

La presencia de una banda en 966 cm⁻¹ es la vibración de un enlace doble con geometría *E*. En las frecuencias de 3058 y 3032 cm⁻¹ se encuentra la vibración correspondiente al enlace carbono sp²-hidrógeno. Las bandas entre 1605 a 1450 corresponden a las vibraciones carbono sp²-carbono sp² del anillo bencénico tri-sustituido. A una frecuencia de 2863 a 2949 corresponde al enlace carbono sp³-

hidrógeno que junto con la banda de 1379 cm^{-1} confirma la presencia de metilos. Se puede observar una banda delgada característica del grupo CN que se encuentra a una frecuencia de 2214 cm^{-1} .

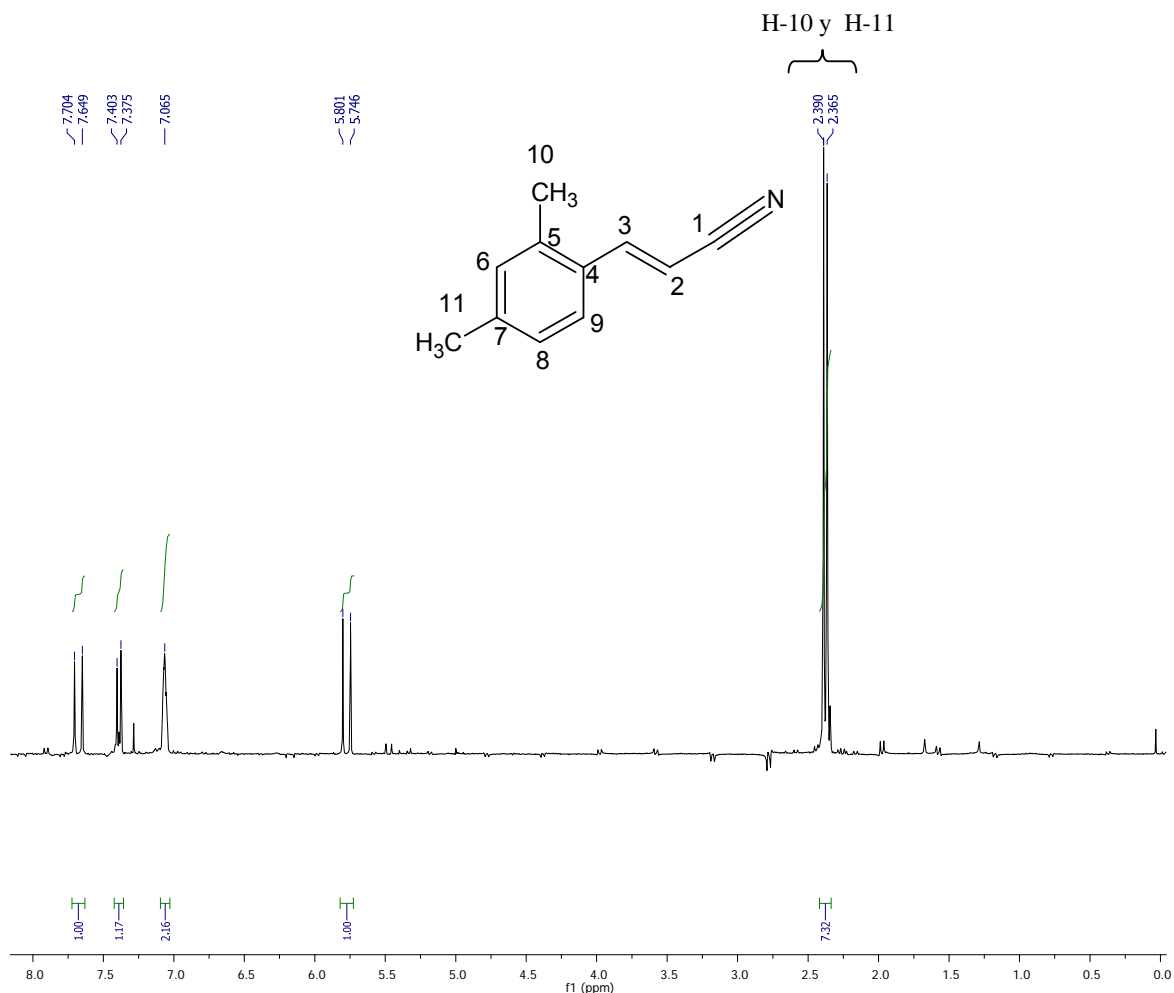


Figura 51. Espectro de RMN- ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) del *(E)*-3-(2,4-dimetilfenil)acrilonitrilo.

En el espectro de resonancia magnética nuclear de protón se observan los siguientes desplazamientos:

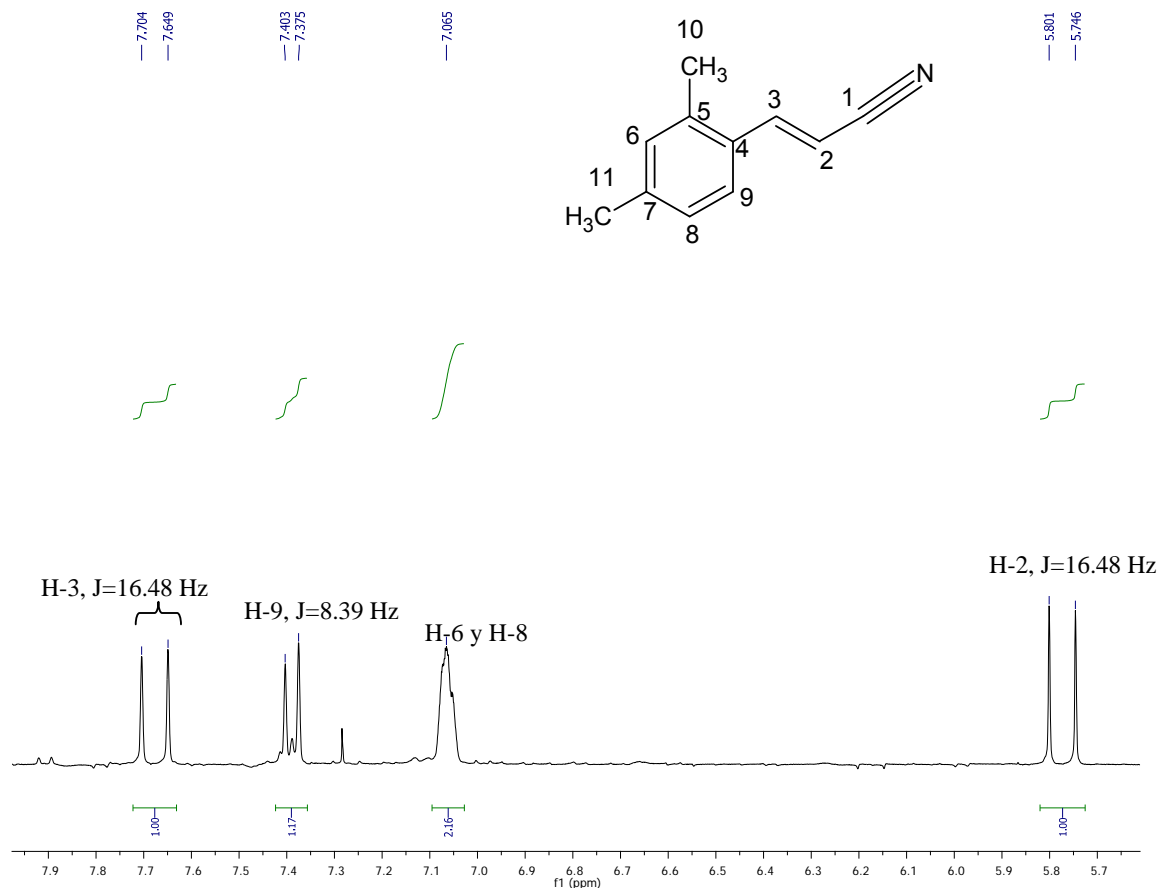


Figura 52. Ampliación del espectro de RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) del (*E*)-3-(2,4-dimetilfenil)acrilonitrilo.

El desplazamiento químico de dos señales a 2.39 y 2.36 ppm, no presentan multiplicidad por lo que se asignaron a los hidrógenos H-10 y H-11 ya que además integran para 3 hidrógenos cada una, hidrógenos de los metilos. En 5.77 ppm se encuentra un doblete cuya señal corresponde a H-2 y la cual integra para un hidrógeno del enlace doble y tiene una constante de acoplamiento de 16.48 Hz. El doblete del otro hidrógeno H-3 del enlace doble se encuentra a 7.68 ppm, el cual también tiene la misma constante de acoplamiento de 16.48 Hz. En 7.39 ppm se observa la presencia de un doblete con una constante de acoplamiento de 8.39 Hz, integra para un hidrogeno y corresponde al hidrógeno H-5. En 7.06 ppm se tiene una señal no muy bien definida, un multiplete, integra para dos hidrógenos y se asignó a H-6 y H-8. Esta última señal como en el caso anterior se definirá al incrementar el campo de 299.7 a 400 Hz y así poder identificarlos con mayor claridad.

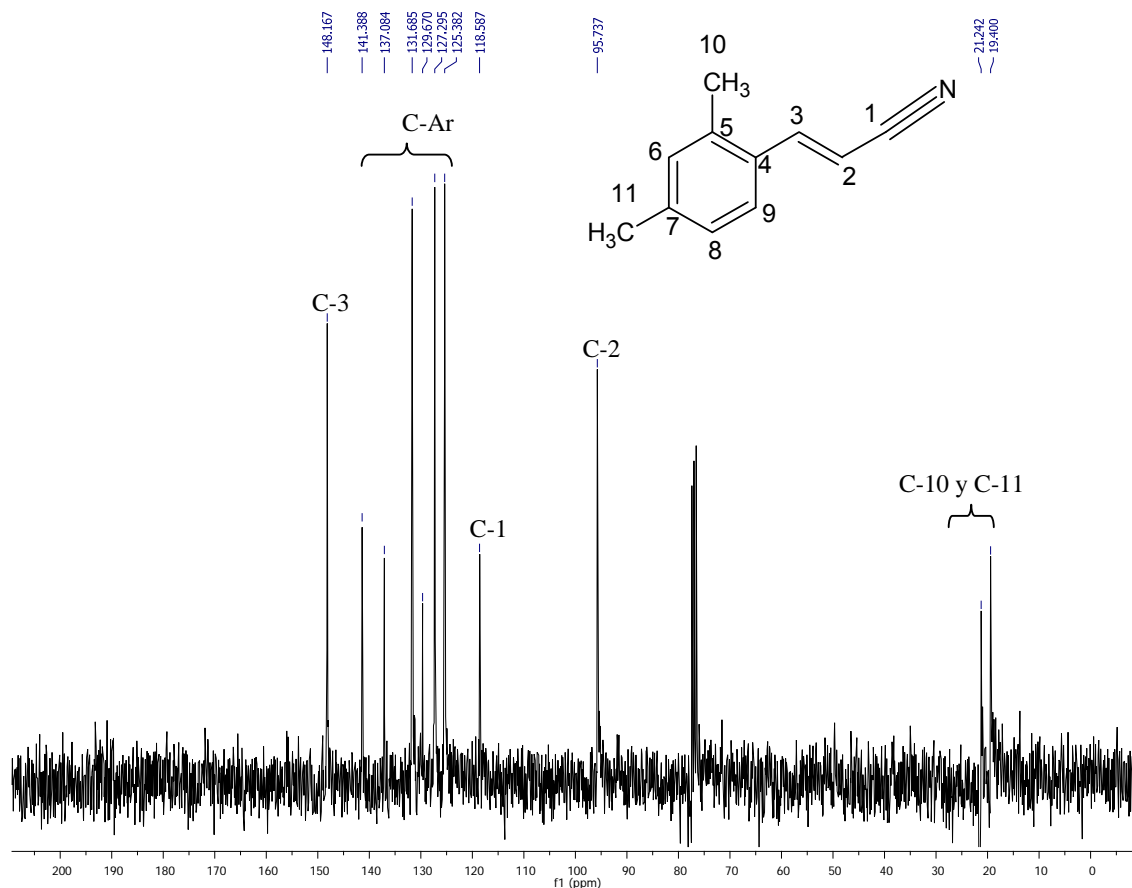


Figura 53. Espectro de RMN- ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) del *(E)*-3-(2,4-dimetilfenil)acrilonitrilo.

En el espectro de RMN- ^{13}C el carbono C-1 correspondiente al grupo CN se encuentra a un desplazamiento de 118.59 ppm, mientras que los carbonos correspondientes al anillo bencénico se encuentran en un desplazamiento químico entre 127.19 y 141.39 ppm. La presencia de los carbonos alifáticos C-10 y C-11 se observan a un desplazamiento entre 21.24 y 19.40 ppm. Los carbonos C-3 y C-2 que corresponden al enlace doble se encuentran a un desplazamiento de 127.16 y 95.74 ppm respectivamente.

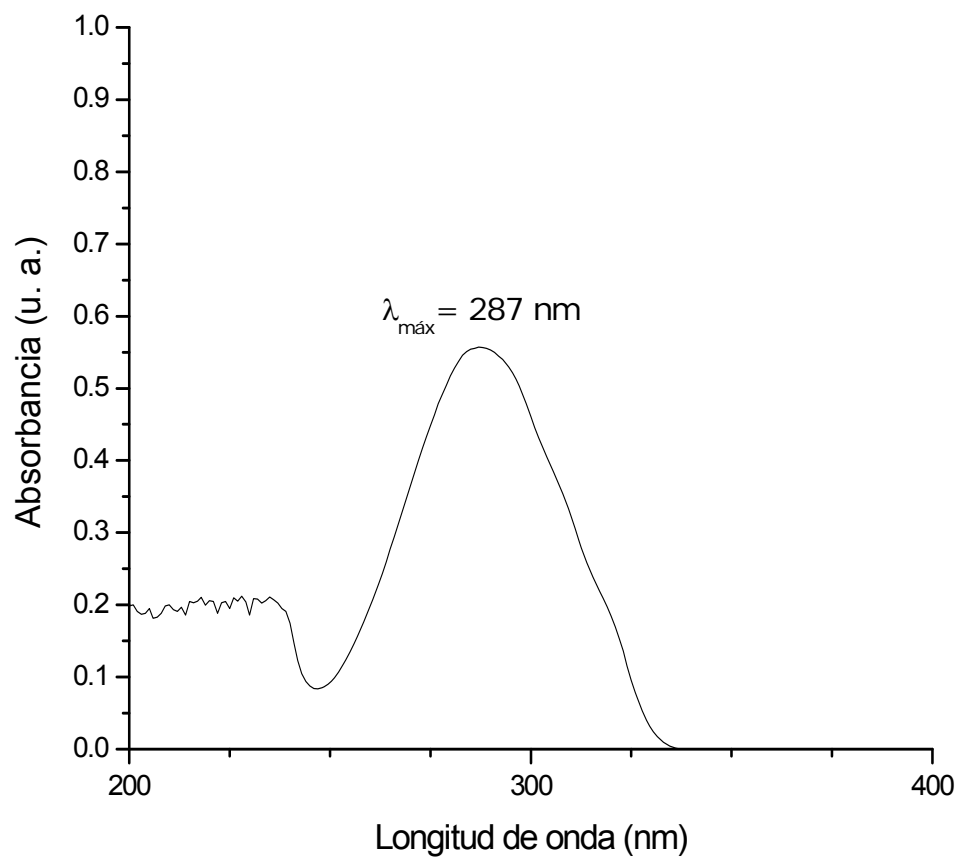


Figura 54. Espectro de UV/Vis (CHCl_3) del (*E*)-3-(2,4-dimetilfenil)acrilonitrilo.

Este compuesto presenta un máximo de absorción en cloroformo a 287 nm.

Una de las aplicaciones que se pretende dar a los compuestos obtenidos es utilizarlos para transformaciones de tipo electrocíclico. Con base a los antecedentes es de esperarse que cuando una molécula de tipo β -*o*-toluicetonas α,β -insaturadas de Tipo I, con un metilo en posición *orto* y un sistema α,β -insaturado que sea capaz de enolizarse, que al ser irradiado forme un intermediario lineal conjugado que se cycle intramolecularmente por medio de una reacción electrocíclica para obtener un alcohol alílico que posea un centro estereogénico (Figura 16). Esta propuesta está dirigida a un futuro estudio enfocado a la síntesis de productos naturales con estructura de tipo tetralina.^[16,19,20]

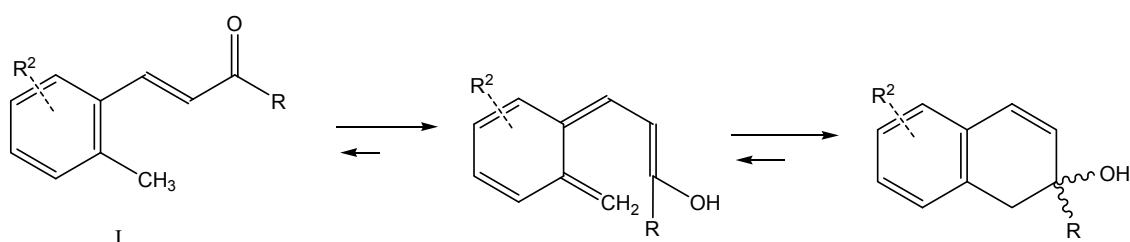
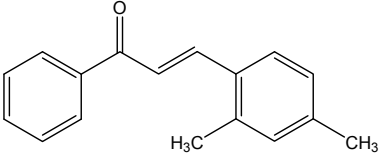
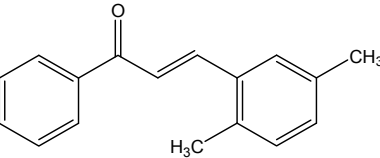
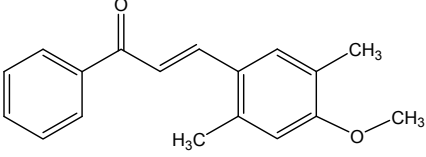
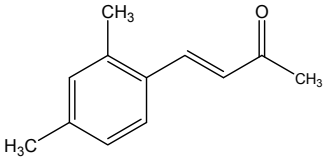
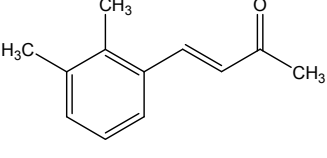
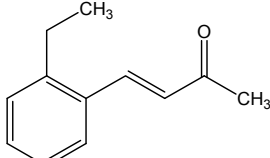
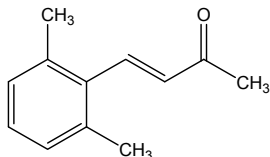
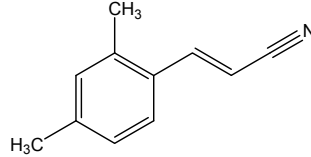


Figura 55. Obtención de compuestos de tipo tetralina.

Análisis de la relación estructura-longitud de onda máxima.

Tabla 11. Análisis de la relación estructura- $\lambda_{\text{máx}}$ de los compuestos sintetizados.

Compuesto	Estructura	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Diferencia de energía HOMO-LUMO $\pi \rightarrow \pi^*$ (J)
1		315	6.31×10^{-19}
2		328	6.06×10^{-19}
3		357	5.57×10^{-19}
4		303	6.56×10^{-19}
5		290	6.85×10^{-19}
6		290	6.85×10^{-19}
7		285	6.97×10^{-19}
8		287	6.93×10^{-19}

La longitud de onda necesaria para efectuar la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ en una molécula conjugada depende de la diferencia de energía entre HOMO y LUMO, la cual a su vez depende de la naturaleza del sistema conjugado; por lo tanto en el espectro de UV se puede derivar información estructural acerca de la naturaleza de cualquier sistema electrónico π conjugado presente en una molécula.

Uno de los factores más importantes que afectan la longitud de onda de la absorción UV por una molécula es el grado de conjugación. En nuestro caso el compuesto 3 tiene el mayor grado de conjugación ya que tiene una absorción a una longitud de onda mayor y por lo tanto la diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO es menor, comparado con los demás compuestos. En el caso de los compuestos 7 y 8, estos presentan una menor longitud de onda máxima de absorción, a comparación de los otros compuestos, lo que nos indica que es mayor la diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO. (Tabla 11).

5. Desarrollo experimental.

La caracterización de los productos sintetizados fue realizada en los siguientes equipos: Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrofotómetro *Perkin-Elmer FT-IR Spectrum RXI*, las determinaciones se realizaron en pastilla de KBr y en película de ventanas de KBr. Los espectros de RMN-¹H y RMN-¹³C se obtuvieron en un espectrofotómetro *Varian Unity Inova* empleando una frecuencia de 300 MHz para RMN-¹H y 75 MHz para RMN-¹³C. Los espectros de UV/Vis se obtuvieron en un espectrofotómetro *Perkin-Elmer Spectromer Lambda 2* con celda de cuarzo de 1.0 cm. Las cromatografías en columna fueron realizadas con sílica gel (Merck, 230-400 mesh). Todos los reactivos fueron obtenidos en Aldrich.

Síntesis general de las *o*-toluilcetonas α,β -insaturadas.

En un matraz redondo, equipado con un agitador magnético, se mezcla la cetona, el *o*-metilarilaldehído y etanol, esta mezcla se agita y enfría con un baño de agua. Se agregan lentamente una disolución de NaOH al 10 % con un embudo de adición. La reacción se sigue por cromatografía en capa fina utilizando una mezcla 95:5 hexano-acetato de etilo como eluyente en la cual se compara la mezcla de reacción con la materia prima. Cuando se observa la ausencia de materia prima en la mezcla de ésta, ésta se detiene agregando una disolución de HCl al 10 % hasta obtener un pH de 6. Se forman dos fases, la fase orgánica se separa y se extrae realizando tres extracciones de la fase acuosa utilizando un volumen igual al del agua. La fase acuosa se lava tres veces con acetato de etilo y después se desecha. Las fases orgánicas se juntan, se le eliminan las trazas de agua con sulfato de sodio anhidro y para eliminar el exceso de disolvente, éste se evapora con un evaporador rotatorio. El producto se purifica por cromatografía en columna utilizando el disolvente adecuado como eluyente y se concentran las fracciones que contienen el producto.

Síntesis de la (*E*)-3-(2,4-dimetilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.

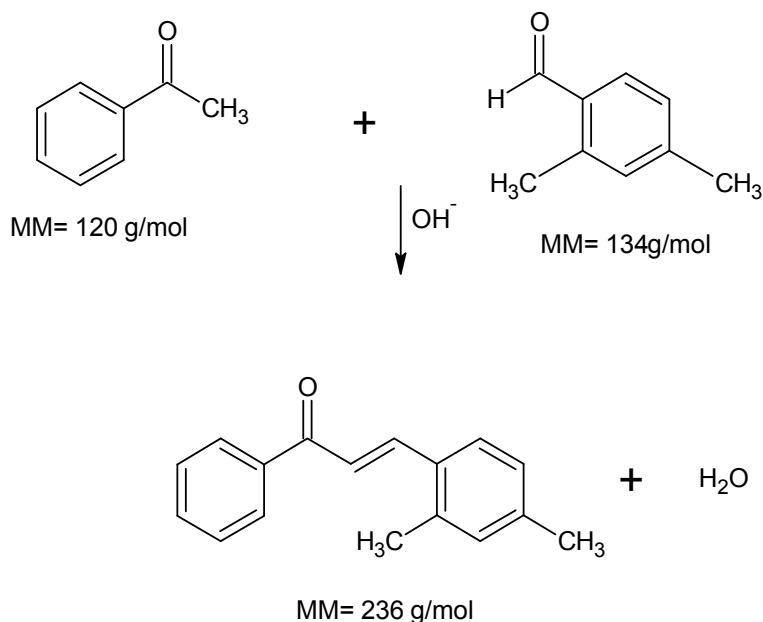


Figura 56. Síntesis de la (*E*)-3-(2,4-dimetilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.

Se adicionaron 3 g (2.5×10^{-2} mol) de acetofenona en 7.5 mL de etanol, 1.5 g de NaOH (3.75×10^{-2} mol) en 12.5 mL de agua, después se adicionaron lentamente 3.727 g (2.78×10^{-2} mol) de 2,4-dimetilbenzaldehído, la cual se mantiene en agitación constante durante 16 horas. Para purificar el compuesto se realizó una recristalización con etanol. Se obtuvo un sólido verde claro con rendimiento del 73 %. Punto de fusión 71-72 °C.

RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz): 2.35 y 2.45 (s, 6H, H-10 y H-11, 2CH₃), 7.06 (sa, 2H, H-6 y H-8), 7.44 (d, 1H, H-2, =CH, J=15.6 Hz), 7.47-7.64 (m, 4H, H-9, H-14, H-15 y H-16), 8.01-8.04 (m, 2H, H-13 y H-17), 8.10 (d, 1H, H-3, =CH, J=15.6 Hz) ppm.

RMN-¹³C (CDCl₃, 75 MHz): 19.75 (C-10), 21.33 (C-11), 121.96 (C-2), 126.36 (C-8, C-9), 128.45-128.56 (C-13, C-14, C-16 y C-17), 131.67-131.77 (C-6, C-15), 132.65 (C-4), 138.41 (C-12), 140.70 (C-5, C-7), 142.42 (C-3), 190.70 (C-1) ppm.

UV/Vis (CHCl₃, λ_{máx}): 315 nm.

IR (Pastilla KBr): 979 (C=C posición *E*), 1590-1440 (Anillos bencénicos), 1654 y 1589 (C=O conjugado), 2917 (C-H), 3065 y 3023 (=C-H) cm⁻¹.

Síntesis de la (*E*)-3-(2,5-dimetilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.

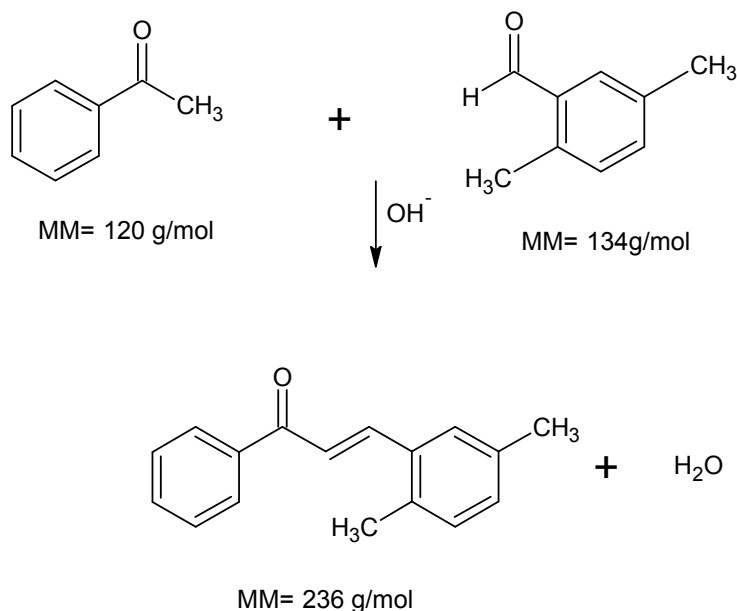


Figura 57. Síntesis de la (*E*)-3-(2,5-dimetilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.

La reacción se lleva a cabo con 0.509 g (4.24×10^{-3} mol) de acetofenona en 1.3 mL de etanol, se enfría el matraz en un baño de hielo y se agrega una solución de 0.169 g (4.23×10^{-3} mol) de NaOH en 2.1 mL de agua. Se adiciona lentamente 0.574 g (4.28×10^{-3} mol) de 2,5-dimetilbenzaldehído y se mantiene en agitación constante durante 16 horas. El compuesto se purificó con cromatografía de columna, el eluyente utilizado fue una mezcla de hexano-acetato, 98:2. Se obtuvo un sólido amarillo claro con rendimiento del 80 %. Punto de fusión 47-50 °C.

RMN-¹H (CDCl_3 , 300 MHz): 2.37 y 2.43, (s, 6H, H-10, H-11, 2CH₃), 7.13 (sa, 2H, H-6, H-7), 7.45 (d, 1H, H-2, =CH, J=15.6 Hz), 7.51-7.57 (m, 4H, H-9, H-14, H-15, H-16), 8.03-8.06 (m, 2H, H-13, H-17), 8.10 (d, 1H, H-3, =CH, J=15.6 Hz) ppm.

RMN-¹³C (CDCl_3 , 75 MHz): 19.65 (C-10), 21.25 (C-11), 122.99 (C-2), 127.15 (C-8, C-9), 128.87 (C-13, C-14, C-16 y C-17), 131.462 (C-6, C-15), 133.88 (C-4), 136.00 (C-12), 138.55 (C-5, C-7), 142.87 (C-3), 190.71 (C-1) ppm.

UV/Vis (CHCl_3 , $\lambda_{\text{máx}}$): 328 nm.

IR (Pastilla KBr): 978 (C=C posición *E*), 1440-1588 (Anillos bencénicos), 1660 y 1587 (C=O en alfa insaturada), 2951-2865 (C-H), 3062 y 3025 (=C-H) cm^{-1} .

Síntesis de la 3-(2,5-dimetil-4-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.

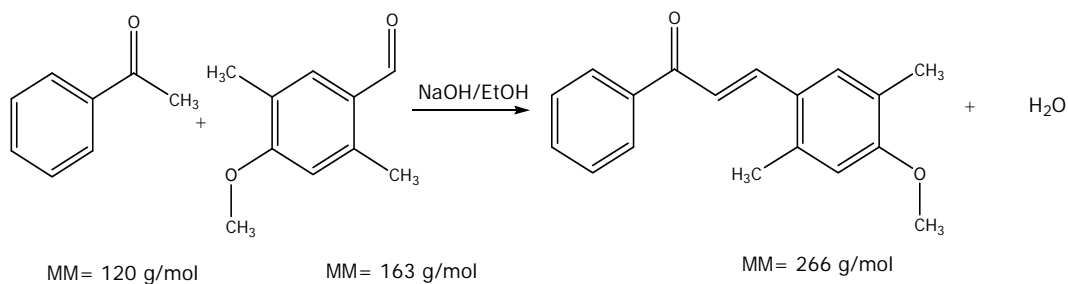


Figura 58. Síntesis de la 3-(2,5-dimetil-4-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona.

Se mezclaron 0.2 g (5×10^{-3} mol) de NaOH disueltos en 5 mL de agua, 20 mL de etanol y 0.63 g (3.87×10^{-3} mol) de 2,5-dimetil-4-metoxibenzaldehído manteniendo agitación constante y en baño de hielo. En seguida se añadieron lentamente y con agitación 0.45 g (3.75×10^{-3} mol) de acetofenona. Una vez terminada la adición de los reactivos, se quitó el baño de hielo y se dejó la mezcla de reacción en reflujo y con agitación constante durante 20 h. La reacción fue monitoreada antes del reflujo por CCF. Se separó la fase orgánica, se hicieron dos extracciones con acetato de etilo, se juntaron y secaron las fases orgánicas y se evaporó el disolvente. Se obtuvo un sólido verde con rendimiento del 73 %. Punto de fusión 32-35 °C.

RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz): 2.24 (s, 3H, H-12, CH₃), 2.49 (s, 3H, H-10, CH₃), 3.88 (s, 3H, H-11, CH₃), 6.68 (s, 1H, H-9, CH₃), 7.43-7.56 (m, 5H, H-2, H-6, H-15, H-16, H-17, J(H-2) = 15.6 Hz), 8.04-8.15 (m, 3H, H-3, H-14, H-18, J(H-3) = 15.6 Hz, J(H-14, H-18) = 7.2 Hz) ppm.

RMN-¹³C (CDCl₃, 75 MHz): 15.81 y 19.75 (C-10 y C-11), 55.33 (C-12), 112.03 (C-6), 119.97 (C-2), 124.72 (C-8), 125.56 (C-4), 128.38 (C-14, C-15, C-17 y C-18), 132.46 (C-9 y C-16), 138.63 (C-5, C-13), 142.21 (C-3), 159.65 (C-7), 190.48 (C-1) ppm.

UV/Vis (CHCl₃, $\lambda_{\text{máx}}$): 357 nm.

IR (Pastilla KBr): 974 (C=C posición *E*), 1590-1467 (Anillos bencénicos), 1658 y 1590 (C=O en alfa insaturada), 2850 (Ar-OCH₃), 2953 y 2923 (C-H), 3067- 3009 (=C-H) cm⁻¹.

Síntesis de la (*E*)-4-(2,4-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.

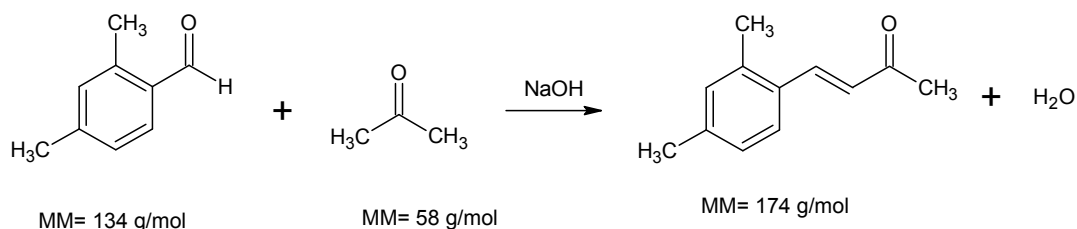


Figura 59. Síntesis de la (*E*)-4-(2,4-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.

La reacción se realiza mezclando 8.2 mL (11.14×10^{-2} mol) de acetona, 0.67 g (5×10^{-3} mol) de 2,4-dimetilbenzaldehído recién destilado y 0.5 mL de agua destilada. A esta mezcla, se agrega lentamente 2 mL de disolución acuosa de NaOH al 10 % desde un embudo de adición manteniendo la temperatura entre 25-31 °C, mientras se agita y se enfría la disolución con un baño de agua. Después de 2 h la reacción se detiene. El producto se purifica por cromatografía en columna utilizando como eluyente hexano-acetato de etilo 95:5. Se obtuvo un líquido amarillo con rendimiento del 71 %.

RMN-¹H (CDCl₃, 300 Hz): 2.41, 2.37, 2.32 (s, 9H, H-1, H-12, H-11, 3CH₃), 6.62 (d, 1H, H-3, =CH, J = 15.88 Hz), 7.03 (m, 2H, H-7, H-9), 7.47 (d, 1H, H-10, J = 8.39 Hz), 7.79 (d, 1H, H-4, =CH, J = 15.88 Hz) ppm.

RMN-¹³C (CDCl₃, 75 MHz): 19.58 y 21.23 (C-11, C-12), 27.62 (C-1), 126.27 (C-9), 127.16 (C-3), 130.34 (C-10), 131.57 (C-5, C-7), 137.76 (C-8), 140.72 (C-4, C-6) 198.34 (C-2) ppm.

UV/vis (CHCl₃, λ_{máx}): 293 nm.

IR (Pastilla KBr): 976 (C=C geometría *E*), 1667 y 1602 (C=O alfa,beta-insaturado), 1453 (CH₃-C=O), 1357 (CH₃ aromático), 1498 a 1602 (Anillo bencénico), 2920 (C-H), 3002 (=C-H) cm⁻¹.

Síntesis de la (*E*)-4-(2,3-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.

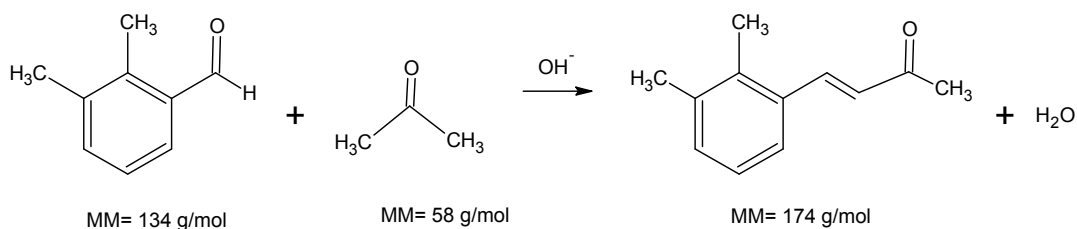


Figura 60. Síntesis de la (*E*)-4-(2,3-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.

Se mezclan 8.2 mL (11.18×10^{-2} mol) de acetona, 0.68 g (5.07×10^{-3} mol) de 2,3-dimetilbenzaldehído y 0.5 mL de agua destilada, esta mezcla se agita y enfría con un baño de agua y se agregan lentamente 2 mL de disolución de NaOH al 10 % con un embudo de adición. Transcurrido 2.15 h se detiene la reacción al agregar 1.8 mL de una disolución de HCl al 10 %. El compuesto se purifica por cromatografía en columna utilizando como eluyente hexano:acetato de etilo, 95:5. Se obtuvo un sólido amarillo claro con rendimiento del 75 %. Punto de fusión 34-35 °C.

RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz): 2.38, 2.33, 2.31 (s, 9H, H-1, H-11, H-12, 3CH₃), 6.60 (d, 1H, H-3, =CH, J = 15.9 Hz), 7.18 a 7.11 (d y t, 2H, H-9, H-8, J = 7.7 Hz), 7.39 8 (d, 1H, H-10, J = 7.8 Hz), 7.91 (d, 1H, H-4, J = 15.9 Hz) ppm.

RMN-¹³C (CDCl₃, 75 MHz): 20.77 y 15.61 (C-11 y C-12), 27.99 (C-1), 124.71 (C-6), 126.07 (C-3), 128.84 (C-8), 131.97 (C-7), 136.48 (C-10), 137.36 (C-9), 136.48 (C-10), 142.17 (C-4), 198.71 (C-2) ppm.

UV/Vis (CHCl₃, λ_{máx}): 290 nm.

IR (Película): 978 (C=C *E*), 1358 (CH₃), 1459 (CH₃-C=O), 1670 y 1608 (C=O alfa, beta-insaturado), 2915 (C-H), 3001 (=C-H) cm⁻¹.

Síntesis de la (*E*)-4-(2-etilfenil)but-3-en-2-ona.

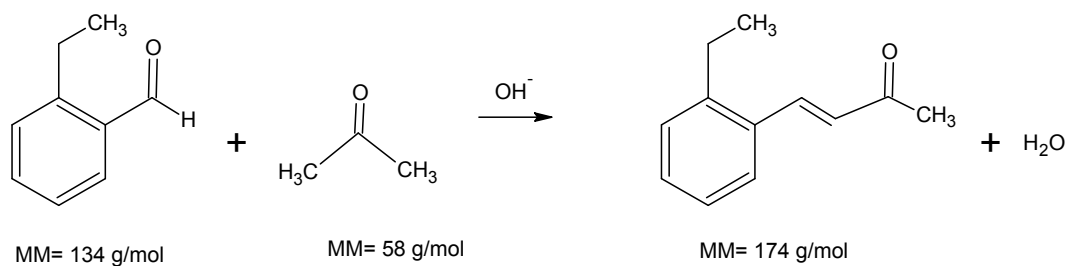


Figura 61. Síntesis de la (*E*)-4-(2-etilfenil)but-3-en-2-ona.

Se mezclan 8.2 mL (11.18×10^{-2} mol) de acetona, 0.67 g (5×10^{-3} mol) del 2-etilbenzaldehído y 0.5 mL de agua destilada, esta mezcla se agita y enfría con un baño de agua se agregan lentamente 2 mL de disolución de NaOH al 10 % con un embudo de adición. Transcurrido 2.15 h se detiene la reacción al agregar 1.8 mL de una disolución de HCl al 10 %. El compuesto se purifica por cromatografía en columna utilizando como eluyente hexano. Se obtuvo un sólido amarillo con rendimiento del 46 %. Punto de fusión 41-44 °C.

RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz): 1.25 (t, 3H, H-12, CH₃), 2.41 (s, 3H, H-1, CH₃), 2.81 (c, 2H, H-11, CH₂), 6.68 (d, 1H, H-3, =CH, J = 18 Hz), 7.22 a 7.35 (m, 3H, H-8, H-9, H-10), 7.59 (d, 1H, H-7, J = 6 Hz), 7.88 (d, 1H, H-4, =CH, J = 18 Hz) ppm.

RMN-¹³C (CDCl₃, 75 MHz): 15.76 (C-12), 26.33, 27.79 (C-1, C-11), 126.38 (C-3), 126.48 (C-9), 128.18 (C-10), 130.38 (C-7), 129.24 (C-8), 132.62 (C-5), 140.62 (C-6), 144.00 (C-4), 198.27 (C-2) ppm.

UV/Vis (CHCl₃, λ_{máx}): 290 nm.

IR (Película, cm⁻¹): 975 (C=C posición *E*), 1358 (CH₃ aromático), 1453 (CH₃-C=O), 1482 a 1609 (Anillo bencénico), 1670 y 1609 (C=O alfa,beta-insaturada), 2966 a 2874 (C-H), 3369 a 3020 (=C-H) cm⁻¹.

Síntesis de la (*E*)-4-(2,6-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.

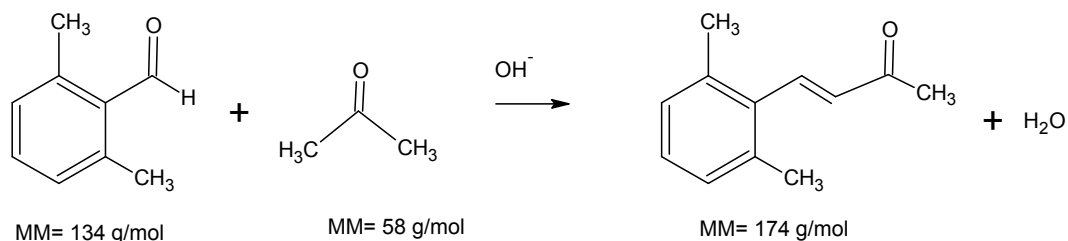


Figura 62. Síntesis de la (*E*)-4-(2,6-dimetilfenil)but-3-en-2-ona.

Se mezclan 8.2 mL (11.18×10^{-2} mol) de acetona, 0.68 g (5.07×10^{-3} mol) de 2,6-dimetilbenzaldehído y 0.5 mL de agua destilada, esta mezcla se agita y enfría con un baño de agua se agregan lentamente 2 mL de disolución de NaOH al 10 % con un embudo de adición. Transcurrido 2 h se detiene la reacción al agregar 1.8 mL de una disolución de HCl al 10 %. El compuesto se purifica por cromatografía en columna utilizando como eluyente hexano:acetato de etilo, 95:5. Se obtuvo un líquido café con rendimiento del 51 %.

RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz): 2.42, 2.36 (s, 9H, H-1, H-11, H-12, 3CH₃), 6.36 (d, 1H, H-3, =CH, J = 18 Hz), 7.19 a 6.98 (m, 3H, H-7, H-8, H-9), 7.69 (d, 1H, H-4, =CH, J = 18 Hz) ppm.

RMN-¹³C (CDCl₃, 75 MHz): 20.91 (C-11, C-12), 27.35 (C-1), 128.18 (C-3), 128.32 (C-7, C-8, C-9), 132.87 (C-5), 137.07 (C-6, C-10), 141.88 (C-4), 198.23 (C-2) ppm.

UV/Vis (CHCl₃, λ_{máx}): 285 nm.

IR (Pastilla KBr): 986 (C=C), 1359 (CH₃ aromático), 1446 (CH₃-C=O), 1578 a 1467 (Anillo bencénico), 1669 y 1612 (C=O alfa,beta-insaturada), 2955 a 2861 (C-H), 3064 (=C-H) cm⁻¹.

Síntesis del (*E*)-3-(2,4-dimetilfenil)acrilonitrilo.

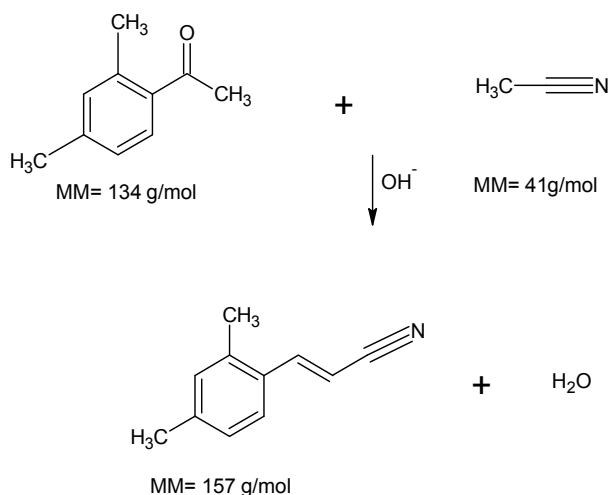


Figura 63. Síntesis del (*E*)-3-(2,4-dimetilfenil)acrilonitrilo.

Para la purificación del acetonitrilo, se hacen pasar 200 mL de acetonitrilo por una columna de sílica, después se agrega carbonato de calcio y se realiza una destilación simple, finalmente se vierte en un frasco limpio y seco agregando. La reacción se lleva a cabo con 0.85 g (6.34×10^{-3} mol) de 2,4-dimetilbenzaldehído, se agregan 2 mL de CH_3CN y se coloca en un embudo de adición, enseguida se vierte 0.3 g (7.5×10^{-3} mol) de NaOH en un matraz de dos bocas (se debe agregar rápidamente para evitar que se hidrate) y se cierra, posteriormente se agregan 5 mL de CH_3CN ; después de agregarlo se pone a reflujo en atmósfera de nitrógeno, una vez alcanzado el reflujo se agregan lentamente el 2,4-dimetilbenzaldehído disuelto en CH_3CN , y se deja agitando aproximadamente 2.5 a 3 h. Se hace cromatografía en capa fina de la materia prima y la sustancia que se está preparando para verificar que ya no quede materia prima, utilizando como eluyente heptano: acetato de etilo, 95:5. Una vez terminado el tiempo de agitación, se vierte el producto obtenido en un vaso de precipitado de 100 mL con 60 mL de hielo y se enjuaga el matraz con agua destilada, para posteriormente hacer una extracción por triplicado con acetato de etilo (proporciones iguales a la del agua). El producto se purifica por cromatografía en columna, usando como mezcla de disolvente heptano: acetato de etilo, 98:2. Se obtuvo un sólido color paja con rendimiento del 35 %. Punto de fusión 33-35 °C.

RMN- ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): 2.39, 2.36 (s, 6H, H-10, H-11, 2 CH_3), 5.77 (d, 1H, H-2, =CH, $J = 16.48 \text{ Hz}$), 7.06 (m, 2H, H-6, H-8), 7.39 (d, 1H, H-9, $J = 8.39 \text{ Hz}$), 7.68 (d, 1H, H-3, =CH, $J = 16.48 \text{ Hz}$) ppm.

RMN-¹³C (CDCl₃, 75 MHz): 21.24 y 19.40 (C-10, C-11), 95.74 (C-2), 118.59 (C-1), 125.38 (C-8), 129.67 (C-4), 127.19 (C-9), 131.68 (C-6), 137.08 (C-5), 141.39 (C-7), 148.17 (C-3) ppm.

UV/Vis (CHCl₃, λ_{máx}): 287 nm.

IR (Pastilla KBr): 966 (C=C geometría *E*), 1379 (CH₃), 1450 a 1605 (Anillo bencénico), 2214 (CN), 2863 a 2949 (C-H), 3032 y 3058 (=C-H) cm⁻¹.

6. Conclusiones.

Se obtuvieron los siguientes compuestos: (*E*)-3-(2,4-dimetilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona, 3-(2,5-dimetil-4-metoxifenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona, (*E*)-4-(2,4 dimetilfenil)but-3-en-2-ona, (*E*)-4-(2,3-dimetilfenil)but-3-en-2-ona, (*E*)-4-(2-etilfenil)but-3-en-2-ona, (*E*)-4-(2,6-dimetilfenil)but-3-en-2-ona y (*E*)-3-(2,4-dimetilfenil)acrilonitrilo.

La condensación aldólica seguida de deshidratación permite sintetizar sistemas tipo *o*-toluicetonas α,β -insaturadas con rendimientos aceptables, sin embargo, es muy importante el orden de adición de los reactivos para optimizar el rendimiento del producto. El cual fue en general, adicionar primero la cetona y la base, NaOH.

Los compuestos obtenidos fueron caracterizados por IR, RMN-¹H, RMN-¹³C y UV/Vis comprobándose su estructura y en la cual todos presentan isomería *E*.

Perspectivas: Los estudios de la síntesis y caracterización de los compuestos obtenidos aportan los datos necesarios para llevar acabo la segunda etapa del proyecto y por lo tanto la aplicación en reacciones tipo Diels-Alder.

Bibliografía.

- [1]. Wade L. G. Química Orgánica. Pearson Educación. 5ta ed., Madrid, **2004**, 638-640, 1017-1021.
- [2]. Fox M., Whitesell J. Química Orgánica. 2da ed., México, Pearson Educación, **2000**, 62.
- [3]. Tanaka K., Motomatsu S., Koyama K., Fukase K. Efficient aldol condensation in aqueous biphasic system under microfluidic conditions. *Tetrahedron Letters*, 49, **2008**, 2010-2012.
- [4]. McMurry J. Química Orgánica. 6ta ed., Thomson, México, **2004**, 142-143, 469-470, 859-861.
- [5]. Abelló S., Vijaya-Shankar D., Pérez-Ramírez J. Stability, reutilization and scalability of activated hydrotalcites in aldol condensation. *Applied Catalysis A: General*, 342 **2008**, 119-125.
- [6]. Primo Yúfera E. Química Orgánica Básica y Aplicada de Moléculas a la Industria. Tomo I, Universidad Politécnica de Valencia, Barcelona, **1994**, 196-200, 495-497.
- [7]. Carey F. Química Orgánica. 3ra ed., McGraw-Hill, España, **1999**, 285, 657, 355-356.
- [8]. Yanai H., Takahashi A., Taguchi T. Dimethylaluminum methide complex $\text{Tf}_2\text{CHAlMe}_2$: an effective catalyst for Diels-Alder reaction of α,β -unsaturated lactone derivatives with cyclopentadiene. *Tetrahedron*, 63, **2007**, 12149-12159.
- [9]. Koner A. L., Singhal N., Nau W. M., Moorthy J. M. Substituent electronic effects on the persistence and absorption spectra of (*Z*)- α -xylylenols. A nanosecond laser flash photolysis study. *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 7439-7442.

- [10]. Sammes P. G. Photoenolisation. *Tetrahedron*, **1976**, 32, 405-422.
- [11]. Dewar M. J. S., Pierini A. B. Mechanism of the Diels-Alder reaction. Studies of the addition of maleic anhydride to furan and methylfurans. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 203-208.
- [12]. Collie J. N. *J. Chem. Soc.*, **1904**, 85, 971.
- [13]. Huffman K. R., Loy M., Ullman E. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 5417.
- [14]. Grosch B., Orlebar C. N., Herdtweck E., Massa W., Bach T. Highly enantioselective Diels-Alder reaction of a photochemically generated *o*-quinodimethane with olefins. *Angewandte Chemie*, **2003**, 42, 3693-3696.
- [15]. Block E., Stevenson R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1973**, 308.
- [16]. Aleksandrov A., Simonson T. Molecular mechanics models for tetracycline analogs. *J. Comp. Chem.*, **2008**, 30, 243-255.
- [17]. Pine s. H. Organic Chemistry. 4ta ed., McGraw-Hill, USA, **1980**, 570-573.
- [18]. Nicolaou K. C., Gray D. L. F., Tae J. Total synthesis of hamigerans and analogues thereof. Photochemical generation and Diels- Alder trapping of hydroxy-*o*-quinodimethanes. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 613-627.
- [19]. Griesbeck A. G., Mattay J. Synthetic Organic Photochemistry. En Synthetic Organic Photochemistry. A. G. Griesbeck and J. Mattay Eds., Marcel Dekker, New York, **2005**, 1-10.
- [20]. Wagner P. J. Abstraction of γ -Hydrogens by Excited Carbonyls. En Synthetic Organic Photochemistry. A. G. Griesbeck and J. Mattay Eds., Marcel Dekker, New York, **2005**, 11-40.