



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**

**USO DEL ACIDO CROMICO SOPORTADO EN TONSIL
EN LA OXIDACION DE ALCOHOLES**

**TESIS CON
FALLA DE CRIGEN**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A
ALFREDO FLORES GARCIA

DIRECTOR DE TESIS:
M. EN C. ANDRES CARLOS CANO CALDERON
CUAUTITLAN IZCALLI, ESTADO DE MEXICO, 1989





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.

INDICE

	PAGINA	
CAP. I	INTRODUCCION	I
CAP. II	OXIDACIONES EN FASE HOMOGENEA	1
CAP. III	OXIDACIONES EN FASE HETEROGENEA	23
CAP. IV	PARTE EXPERIMENTAL	40
CAP. V	DISCUSION DE RESSULTADOS	62
CAP. VI	CONCLUSIONES	64
	BIBILOGRAFIA	65

I. INTRODUCCION.

Uno de los tipos de reacciones más importantes es la de Oxido-Reducción. En ella intervienen dos semireacciones, cada una incluye un par redox y el proceso neto es la transferencia de uno o más electrones.

Una semireacción se representa de la siguiente manera:



donde $n e^-$ es el número de electrones transferidos, Red es la forma reducida (también llamada reductor o agente reductor) y Oxid es la forma oxidada (también llamada oxidante o agente oxidante).

En la ecuación anterior se muestra que la oxidación es un proceso en el cual un átomo o molécula pierde electrones y la reducción es el proceso inverso, es decir, un átomo o molécula gana electrones.

En la Química Orgánica ambos procesos son cambios que pueden acompañar a reacciones de adición, sustitución y eliminación. Sin embargo, la transferencia de electrones no suele ser completa, teniendo lugar un cambio en los enlaces covalentes entre átomos de distinta electronegatividad. Así una definición útil de oxidación para compuestos orgánicos es la ganancia de oxígeno o la pérdida de hidrógeno; inversamente, la reducción del compuesto es la pérdida de oxígeno o la ganancia de hidrógeno. Según esto, la hidrogenación a un alqueno es una reducción, mientras que la deshidrogenación es

un proceso de oxidación. Una definición suficientemente amplia puede ser que si un compuesto en una determinada reacción se oxida o se reduce, el otro se reducirá u oxidará, respectivamente.

De una gran variedad de agentes oxidantes inorgánicos disponibles para la oxidación de compuestos orgánicos, probablemente los más usados sean el permanganato de potasio y los derivados de Cr(VI).^{2 y 6}

En principio se utilizaron a los agentes oxidantes disueltos en el medio de reacción; ya más recientemente se han soportado en materiales inorgánicos, como la sílice por ejemplo, lo cual ha dado una mayor selectividad a las reacciones y condiciones más suaves.^{3 y 4}

Se han reportado una gran variedad de procedimientos útiles para la oxidación de alcoholes a compuestos carbonílicos⁵; pero se han hecho pocos intentos para soportar el ácido crómico, entre ellos podemos mencionar su fijación en Amberlyst A-26,⁷ en sílica gel⁸ y más recientemente empleando una montmorillonita K-10⁹ y en silicato de aluminio.³³

Dentro de esta línea se ha centrado el interés en la aplicación de una arcilla bentonítica de producción nacional denominada comercialmente IONSIL, la cual ha sido utilizada como soporte de reactivos como el Ag CO.¹⁰

El objetivo de este trabajo radica en probar la actividad del ácido crómico soportado en tonsil frente a una serie de alcoholes en diferentes solventes, bajo diferentes condi-

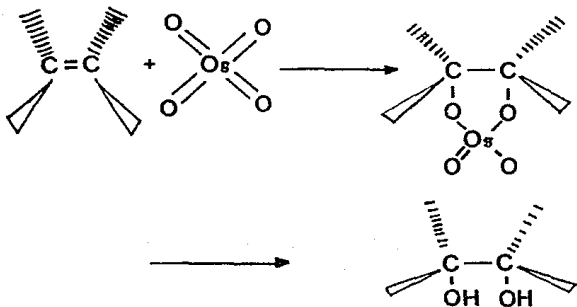
ciones de temperatura y tiempos de reacción. La cuantificación de los compuestos carbonílicos se hizo utilizando la Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución y la cromatografía de gases.

II. OXIDACIONES EN FASE HOMOGENEA.

Los términos de Oxidación y de Reducción aplicados a las reacciones orgánicas son difíciles de definir, sin embargo la determinación de los estados de oxidación de las moléculas orgánicas comienza admitiendo que el carbono elemental se encuentra en un estado de oxidación de cero y que cuando se forma un enlace de carbono y un átomo de mayor electronegatividad, el primero tendrá una valencia de +4 y a esto se denomina oxidación. Así cuando el carbono se une a un átomo de menor electronegatividad, como el hidrógeno, a esto lo llamaremos reducción.

Estas definiciones abarcan a muchas pero no a todas las oxidaciones de compuestos orgánicos, ya que, en algunos casos un compuesto puede ganar o perder oxígeno al mismo tiempo. Por ejemplo, los alquenos pueden adicionar agua o los alcoholes pueden eliminarla.

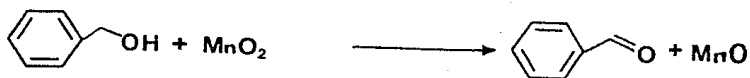
Uno de los criterios más útiles para interpretar este tipo de reacciones viene dado al analizar el comportamiento del reactivo inorgánico. Por ejemplo, en la conversión de una olefina en un α -glicol, el Osmio (VIII) se transforma en Osmio (VI); como el reactivo se ha reducido, el compuesto orgánico tiene que haberse oxidado.



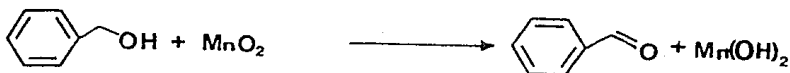
El ajuste de las reacciones de óxido-reducción de compuestos orgánicos puede resultar difícil debido a que con frecuencia conducen a varios productos. Sin embargo, resulta útil saber como ajustar las ecuaciones para tener idea sobre los estados de oxidación implicados en la reacción y también para conocer la eficiencia de los reactivos utilizados.

Para igualar una ecuación es necesario conocer todos los productos que intervienen en la reacción. Una vez establecido esto, la estequiometría puede resultar obvia y el ajuste ser inmediato. La hidrogenación de benceno a ciclohexano y la oxidación de el alcohol bencílico a benzaldehído son dos ejemplos de reacciones que pueden ser ajustadas por simple observación (Figura 1.2).

No ajustada



Ajustada



En donde el Dioxido de Manganeso se reduce y por lo tanto el compuesto orgánico se oxida

Algunas veces la estequiometria de la reacción puede no ser tan evidente. En estos casos es preferible dividir la reacción global en dos semireacciones, una para las especies oxidadas y otra para las especies reducidas

De aquí en adelante llamaremos oxidaciones en fase homogénea, aquellas en las que el reactivo oxidante no se encuentra soportado y se halla disuelto en el medio de la reacción, ya sea acuoso o no acuoso. Así probablemente los oxidantes más utilizados en fase homogénea sean los derivados de Cr (VI) y de Mn. Existen otros como el tetraacetato de plomo, el cual se usa en la oxidación de 1-2 dioles en disolventes orgánicos como el benceno y los alcóxidos de alumi-

nio que se utilizan en la oxidación de alcoholes secundarios a cetonas (oxidaciones de Oppenauer).

2.1. OXIDACIONES CON DERIVADOS DE MANGANESO.

El permanganato de potasio, un compuesto de Mn (VII), es un agente oxidante fuerte. Su reactividad depende de la selección de las condiciones experimentales en las que se lleve a cabo la reacción; por ejemplo, en medio ácido es reducido a Mn (II) con la transferencia de 5 electrones, mientras que en medio alcalino o neutro el Dióxido de Manganeso es formado. El permanganato de Potasio tiene la desventaja de que sólo es usado en medio acuoso y que por lo tanto muchos compuestos orgánicos que no son solubles en agua no pueden oxidarse y además solo algunos solventes son resistentes a su acción fuertemente oxidante.

2.1.1. OXIDACION DE ALQUENOS.

De todos los compuestos alifáticos, los alquenos son los más fáciles de oxidar. La decoloración del permanganato de potasio es una prueba cualitativa para detectar dobles enlaces.

La oxidación de alquenos en medio alcalino nos lleva a la formación de un 1-2 diol. Se cree que la reacción procede a través de la formación de ésteres cíclicos de 5 miembros. En estas reacciones de hidroxilación cis implican la adición de dos átomos de oxígeno del reactivo a los átomos de carbono del alqueno (ver figura 2.1.1) y se forman por el lado menos

impedido estéricamente como en el caso del norborneno (figura 2.1.2.).

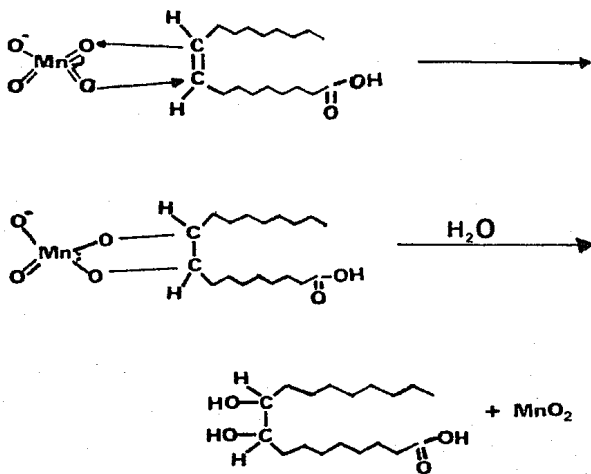


Figura 2.13.

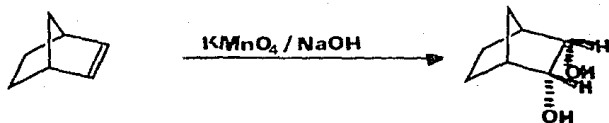


Figura 2.12.

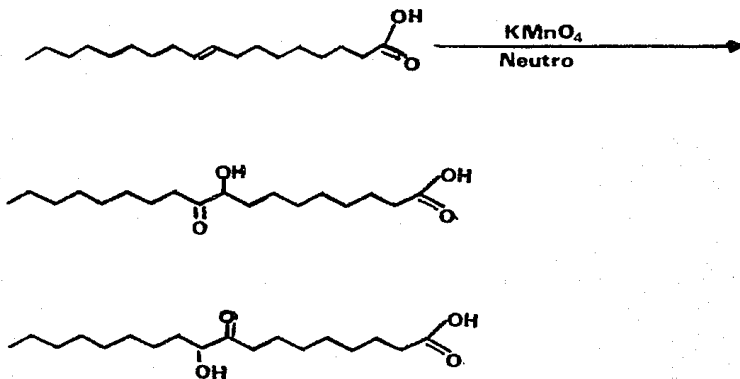
Se ha sugerido que el enlace π se compleja inicialmente con un orbital d vacío del metal. Este ataque electrofílico inicial del reactivo es seguido por la formación de los enlaces C - O.

Si la reacción se lleva a cabo en agua marcada isotópicamente con ^{18}O , el diol resultante no contiene oxígeno marcado, lo cual indica que los átomos de oxígeno proceden del permanganato de potasio.

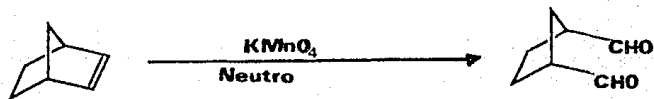
El permanganato de potasio tiene la ventaja de ser barato y de manejo seguro. Sin embargo, tiene la desventaja de dar bajos rendimientos debido a que el 1-2 diol formado durante la reacción puede sufrir posterior sobreoxidación.

La oxidación de alquenos en medio neutro nos lleva a la formación de diferentes productos con respecto a la alcalina,

asi por ejemplo:

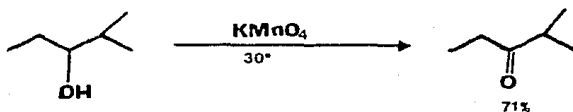


Mientras que en el caso del Norborneno conduce a un producto más oxidado, como el aldehído:

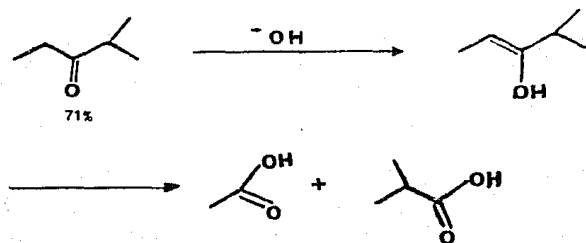


2.1.2. OXIDACION DE ALCOHOLES.

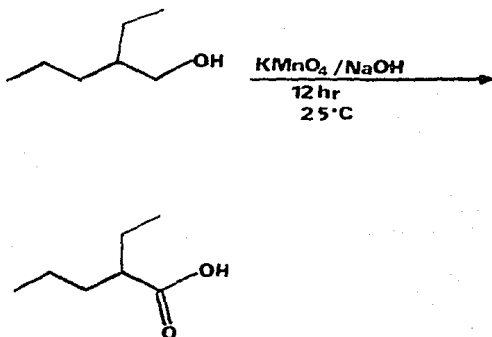
La oxidación de Alcoholes se lleva a cabo en medios alcalinos. La oxidación de Alcoholes Secundarios con Permanganato de potasio da como resultado cetonas en buenos rendimientos.



Sin embargo, la oxidación posterior de la cetona puede llevar a un problema, ya que, si existen hidrógenos en la posición α , se puede dar lugar a la formación de enoles y con una oxidación posterior se obtienen productos de cadena más corta, ver el siguiente ejemplo:



La oxidación de alcoholes primarios casi nunca dan los aldehidos, ya que estos se oxidan hasta los ácidos. Por ejemplo:



Se ha propuesto un mecanismo para la oxidación de alcoholes, el cual toma en cuenta en primer lugar que la velocidad de la reacción depende de la concentración de la base; se ha supuesto que la base forma un alcóxido.

En segundo lugar se observa un efecto isotópico en el hidrógeno unido al carbono que soporta el grupo OH, lo cual indica que el paso determinante de la velocidad del proceso, tiene que implicar la pérdida de este hidrógeno.

El mecanismo propuesto lleva a que el ión permanganato se desproporciona a ión manganato y a dióxido de manganeso como se ilustra en la figura 2.1.2.1.

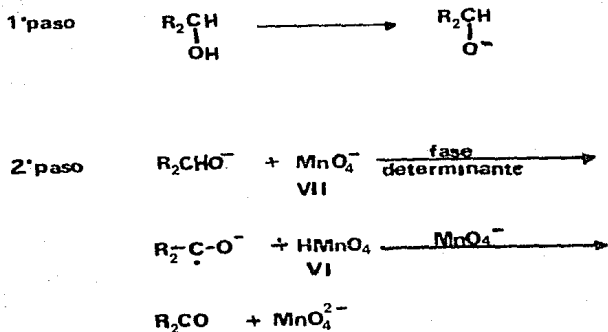


Figura 2.1.2.1.

El dióxido de manganeso, que es un oxidante suave, tiene la ventaja de ser específico para grupos hidroxilo alifáticos y bencílicos y además la reacción se lleva en condiciones suaves (25 °C) en un solvente neutro como el cloroformo, benceno o éter de petróleo.

Existen numerosas maneras de preparar el dióxido de manganeso.¹¹ El mejor método parece ser aquel en el cual se hace reaccionar sulfato de manganeso con permanganato de potasio en solución alcalina.²

Los alcoholes con enlaces olefínicos y acetilénicos son²

oxidados a aldehídos sin afectar los dobles enlaces como se ve en la figura 2.1.2.2. y la reacción ha sido usada para la oxidación de alcoholes polinsaturados en las series de carotenos y vitamina a.

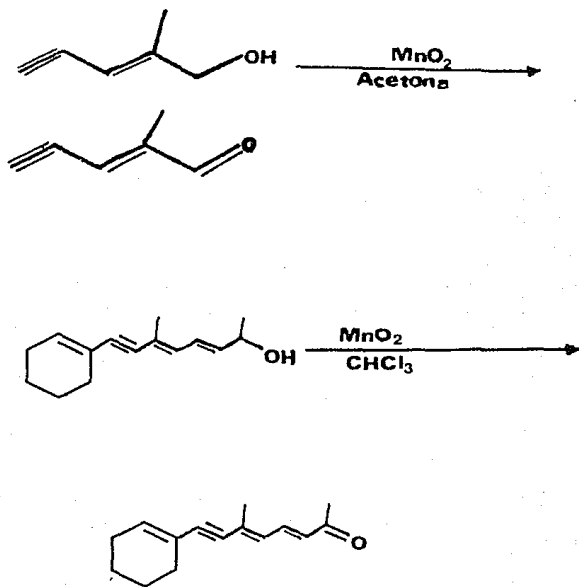


Figura 2.1.2.2.

Bajo las condiciones descritas los alcoholes saturados¹¹ no son oxidados, permitiéndonos una selectividad en la oxidación en casos específicos (ver figura 2.1.2.3.).

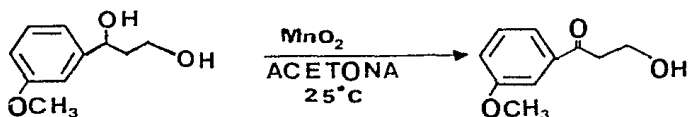


Figura 2.1.2.3.

Otro ejemplo es la oxidación de alcoholes primarios alílicos a aldehído sin sobre oxidación significativa a ácido carboxílico (ver Figura 2.1.2.4.).

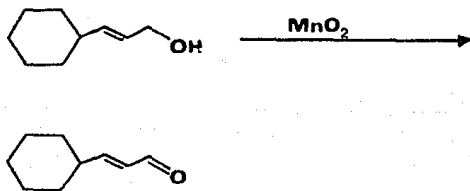


Figura 2.1.2.4.

Finalmente un último aspecto importante de la reacción es que no produce ninguna isomerización cis-trans del enlace α, β -olefínico.

2.2. OXIDACIONES CON DERIVADOS DE CROMO.

Existe una gran variedad de compuestos de cromo, cuya principal aplicación se ha encontrado en reacciones de oxidación. Ejemplos de esto son el trióxido de cromo (CrO_3), el ión dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) y el ión cromato ácido (HCrO_4^-).

El trióxido de cromo es un polímero, el cual se disuelve en agua con despolimerización para formar ácido crómico (ver Figura 2.2.1.). Es utilizado en solución con ácido sulfúrico diluido, algunas veces conteniendo ácido acético.

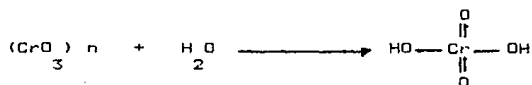


Figura 2.2.1.

Una solución comparable a la anterior es obtenida por la adición de dicromato de potasio o de sodio en ácido sulfúrico diluido. Estas soluciones contienen una mezcla en equilibrio entre los iones cromato ácido y dicromato (ver Figura 2.2.2.)

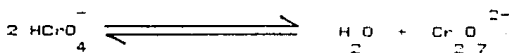
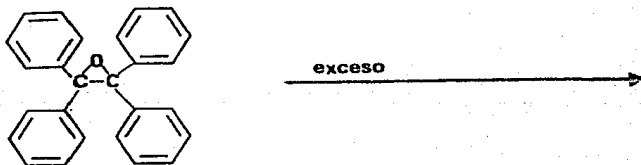
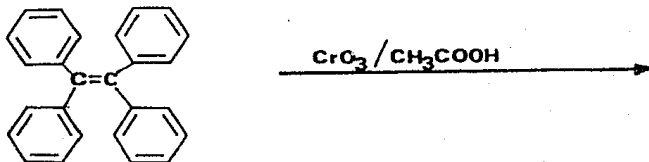
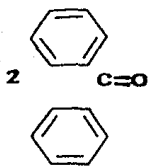


Figura 2.2.2.

2.2.1. OXIDACION DE DOBLES ENLACES.

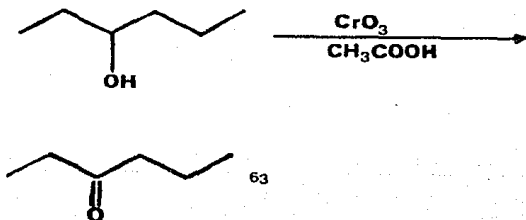
La reacción en realidad es de poca utilidad sintética, debido a la obtención de una mezcla de productos en bajos rendimientos. Si se utiliza el ácido crómico en ácido acético, se consiguen reacciones como la siguiente:





2.2.2. OXIDACION DE ALCOHOLES.

El reactivo más usado para la oxidación de alcoholes es el ácido crómico y esencialmente la de los alcoholes secundarios a cetonas. La reacción se lleva a cabo en una solución del alcohol y el ácido crómico en presencia de ácido sulfúrico diluido con ácido acético. Por ejemplo:



La oxidación de alcoholes primarios al respectivo aldehído requiere de un gran cuidado ya que el oxidante se debe adicionar en cantidades limitantes y el aldehído debe ser removido por destilación a medida que se va produciendo, todo esto debido a que es muy susceptible de sufrir sobreoxidación hasta el ácido carboxílico y más aun al reaccionar el aldehído con el alcohol remanente para formar un hemiacetal y posterior descomposición a un éster (ver Figura 2.2.2.1.).

Las soluciones ácidas del ácido crómico no pueden ser usadas en alcoholes que contengan dobles o triples enlaces carbono - carbono, ya que estas son susceptibles de sufrir también oxidación. Para tales casos, se utiliza una solución fría de alcohol en acetona, a la cual se le adiciona gota a gota una solución de ácido crómico en ácido sulfúrico diluido.

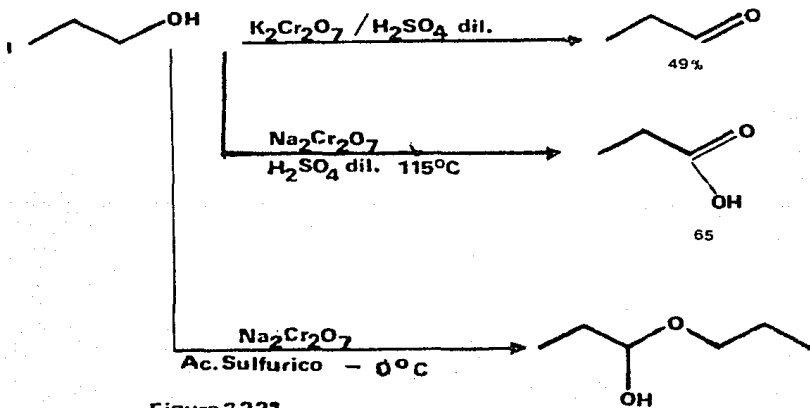
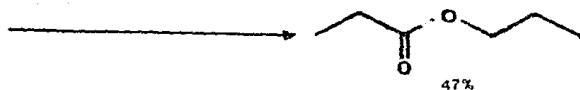


Figura 2.2.2.1.



cont. figura 2.2.2.1.

La reacción es de esta manera selectiva y no hay oxidación del grupo sensible al ácido (ver Figura 2.2.2.2.).

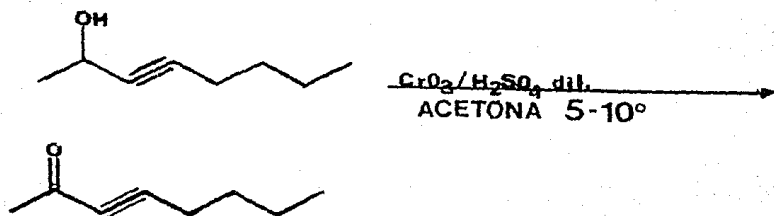


Figura 2.2.2.2.

Otro reactivo para oxidar alcoholes con grupos sensibles a los ácidos es el complejo formado por la piridina-trióxido

de cromo (VI), el cual es preparado adicionando el compuesto de cromo a la piridina. La reacción es efectuada a 25 °C en solución de piridina por la adición del alcohol a el reactivo previamente preparado. En estas condiciones los alcoholes secundarios dan las cetonas en buenos rendimientos. La reacción es menos exitosa con alcoholes primarios. Mientras que los alcoholes alílicos y bencílicos son convertidos a aldehidos en buenos rendimientos (ver figura 2.2.2.3.).

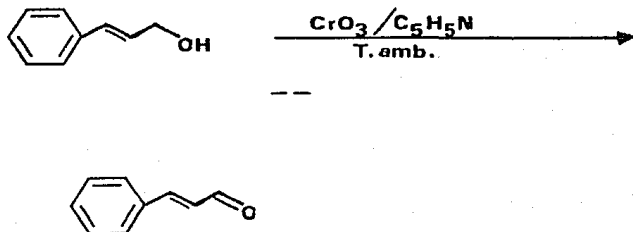


Figura 2.2.2.3.

24

Una modificación posterior hecha por Collins, en la cual se aísla el complejo y se lleva a cabo la reacción con cloruro de metileno bajo condiciones anhidras, da altos rendimientos con alcoholes primarios. Así el 1-octanol da el octanal en un rendimiento del 97 %.

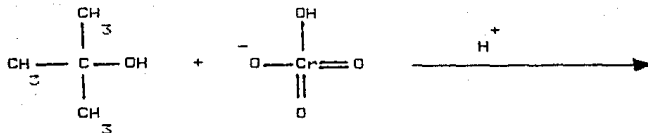
Otro derivado es el cloruro de cromilo, el cual es un

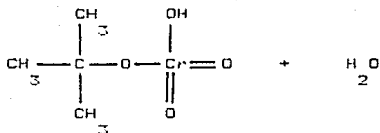
agente oxidante fuerte que nos da mezclas complejas de productos.²⁵ Sin embargo Sharpless ha demostrado que empleando una mezcla de cloruro de cromilo, con alcohol terbutílico y piridina en cloruro de metileno a bajas temperaturas se puede utilizar para la oxidación de alcoholes.²⁶

2.2.3. MECANISMO DE REACCION.

El mecanismo de la oxidación con ácido crómico ha sido estudiado por diferentes autores, pero esencialmente por Westheimer,¹³ algunos de cuyos resultados coinciden con las siguientes observaciones:

1. Se ha propuesto que se lleva a cabo primero la formación de un éster de cromato del alcohol. Se han identificado y caracterizado algunos de ellos como el del borneol y de alcoholes terciarios.^{14 y 15} Todos los ésteres aislados han sido diésteres del oxiácido, $(OH)_2CrO_2$; aunque los monoésteres han sido propuestos también como intermediarios,³² por ejemplo:





2. Se ha propuesto que el paso determinante de la velocidad de la reacción debe ser la descomposición del éster ¹⁶ Se ha demostrado que existe un marcado efecto isotópico cuando se sustituye el hidrógeno unido al carbono que soporta el grupo hidroxilo por deuterio (ver, figura 2.2.3.1).

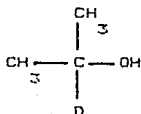


Figura 2.2.3.1.

Esto es que el 2-deutero-2-propanol es oxidado por el ácido crómico a solo una sexta parte de lo que es oxidado el isopropanol. Así la eliminación de este hidrógeno secundario es el paso determinante. Por otro lado si la formación del éster nos lleva a un intermediario impedido estéricamente, la descomposición

es acelerada.

3. Se ha comprobado la existencia de especies de Cr (IV) y Cr (V) como intermediarios.

Se ha propuesto que para captar este hidrógeno secundario, se requiere de la presencia de una base. En muchas soluciones acuosas se supone que esta base es el agua (ver Fig. 2.2.3.2.).

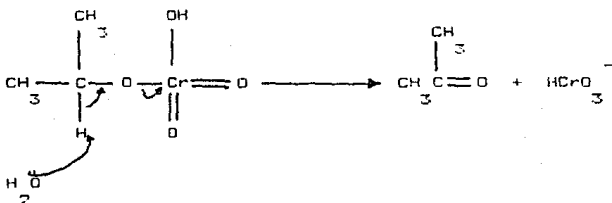
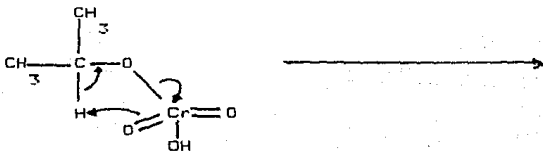


Figura 2.2.3.2.

Aunque no se puede descartar una reacción cíclica intramolecular (ver Fig. 2.2.3.3.).



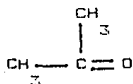
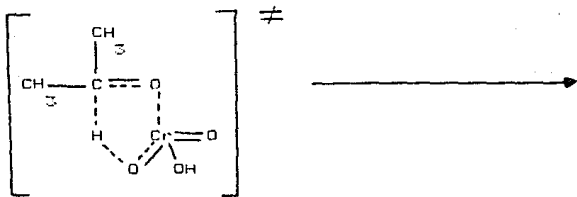
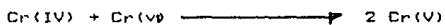
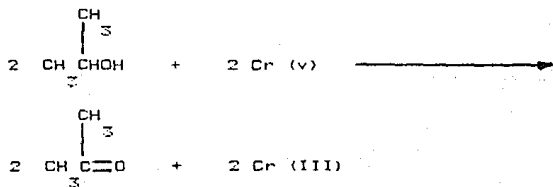


Figura 2.2.3.3.

Para la posterior reducción del Cr(IV) a un estado más estable Cr(III) se ha supuesto lo siguiente:



Para posterior oxidación de 2 moles del alcohol:



III. OXIDACIONES EN FASE HETEROGENEA.

Aunque una patente de 1924 reportó el uso de reactivos químicos en soportes porosos, recientemente ha renacido el interés por utilizar reactivos absorbidos o intercalados en un soporte inorgánico para efectuar la reacción, particularmente dentro del ámbito de la química orgánica.

De las grandes ventajas presentadas al inmovilizar los reactivos en un sólido poroso estan las siguientes:

- (a). Tienen más selectividad que las reacciones homogéneas correspondientes y por lo tanto algunas transformaciones poco probables con reacciones homogéneas son posibles.
- (b). Las condiciones de reacción son mas suaves, permitiendo así que algunas moléculas altamente sensibles sean usadas como reactantes y
- (c). Finalmente la manipulación para la obtención del producto de reacción es mucho mas sencilla, ya que todo se reduce a una sencilla filtración para eliminar el reactivo soportado y una evaporación de el solvente usado como medio de reacción.

La efectividad de los reactivos soportados parece ser debida a la combinación de varios factores:

- (a). Un incremento en el área de la superficie efectiva para la reacción.

- (b). La presencia de poros que restringen a el reactivo y al sustrato, bajando así la entropía de activación de la reacción y
- (c). Un sinergismo (por reacciones de desplazamiento) resultante de llevar el electrófilo y el nucleófilo a aproximarse, mientras que al mismo tiempo se incrementa la basicidad del último.

Uno de los aspectos importantes es que en muchos casos el reactivo y el producto inorgánicos, que se produce durante la reacción son fuertemente adsorbidos en la superficie del soporte inorgánico; por lo cual hay poca o ninguna contaminación de productos orgánicos o solventes por materiales inorgánicos.

Las reacciones son llevadas a cabo en solventes comunes, por ejemplo: Tolueno, Tetracloruro de Carbono, Benceno, Eter y otros. Y los soportes más utilizados son: Celita, Alúmina, Sílice, Grafito y Montmorillonita K-10.

3.1. CARBONATO DE PLATA SOPORTADO EN CELITE.

En 1968, Fetizon y colaboradores notaron que el carbonato de plata era un efectivo agente oxidante, pero era difícil de filtrar, lavar y manejar; por lo cual, la reproducibilidad de las oxidaciones era muy baja. Estos problemas fueron eliminados por la precipitación del reactivo en celita. Este

reactivos soportados.

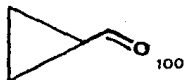
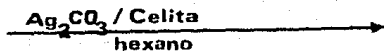
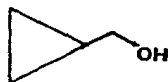
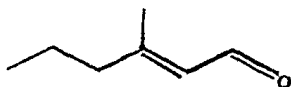
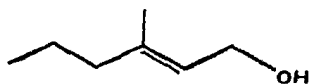
La reacción es heterogénea y se lleva a cabo en un reflujo con un solvente inerte y con un exceso del reactivo Ag_2CO_3 /Celita. El solvente más utilizado es el benceno; sin embargo, se ha utilizado también tolueno, heptano y diclorometano.

3.1.1. OXIDACION DE ALCOHOLES.

El reactivo de Fetizon es de gran utilidad para la oxidación de alcoholes a aldehídos y cetonas y especialmente en alcoholes que contienen grupos funcionales sensibles a los ácidos o a las bases. La reacción produce buenos rendimientos, la sobreoxidación de los aldehídos se ve raramente. Esto es debido a que el Carbonato de Plata es un selectivo y relativamente suave oxidante ($\text{Ag}^+ + 1 \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag} + 0.8 \text{ volts}$) y también al hecho de que la reacción se lleva a cabo en medio neutro.

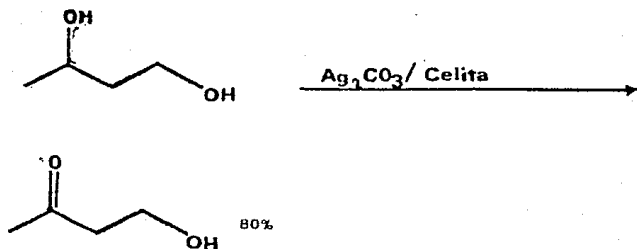
En las condiciones experimentales se colocan 8 g. del reactivo en 100 ml. de benceno, se elimina la humedad por destilación azeotrópica. Se adiciona el alcohol en benceno y la mezcla se coloca en reflujo por 1 hora. Se enfría, filtra y evapora el solvente.

Algunos ejemplos de la oxidación son los siguientes:

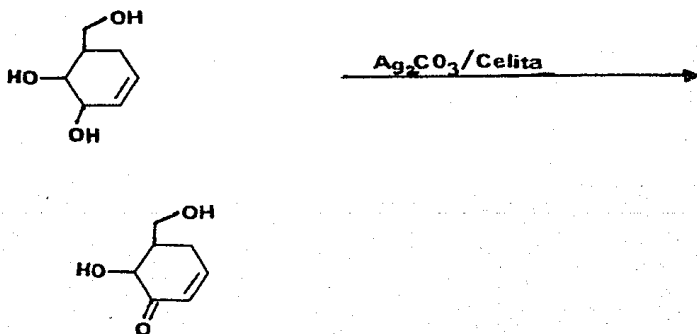


3.1.2. OXIDACION DE DIOLES Y TRIOLES.

Una muy importante característica de la reacción es la oxidación selectiva de diferentes tipos de alcoholes a diferentes velocidades. Así, los alcoholes secundarios son oxidados más rápidamente que los primarios, por ejemplo:



Así también los alcoholes activados, por ejemplo los bencílicos y alílicos son oxidados más rápidamente que los alcoholes no activados, por ejemplo :



Las razones de la oxidación selectiva no están bien determinadas, pero se han definido 4 factores muy claros:

- (1) El tipo de hidroxilo presente, ya sea primario, secundario, terciario, alílico o bencílico.
- (2) La relativa disposición de los hidroxilos, por ejemplo 1,2-, 1,3-, etc.
- (3) Efectos electrónicos y
- (4) la estereoquímica de la adsorción del diol o triol en el reactivo $\text{Ag CO} / \text{Celita}$.

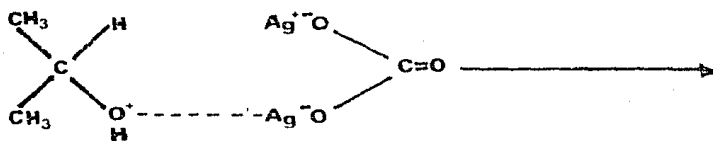
La más espectacular utilidad sintética de este sistema soportado se puede hallar en la oxidación selectiva de los dioles y trioles esteroidales, las reacciones pueden ser realizadas esencialmente bajo las condiciones experimentales descritas para alcoholes simples. Hay pocas dudas de que la naturaleza de los productos dependen de la estereoquímica de los grupos hidroxilo y de otros grupos funcionales polares presentes en el esteroide, ellos dos determinan la manera en que el esteroide será absorbido en la superficie del reactivo. Así también el efecto del solvente, esencialmente la polaridad, juega un papel esencial.

3.1.3. MECANISMO DE LA OXIDACION.

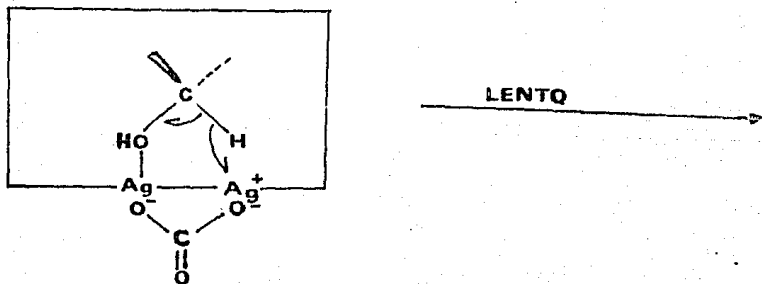
Se ha estudiado en detalle el mecanismo ²¹ y se han

llegado a las siguientes conclusiones:

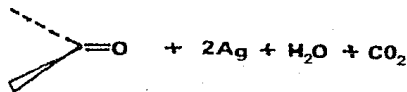
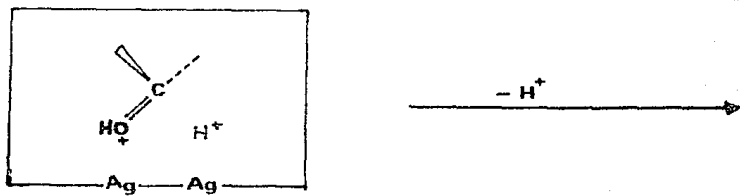
- (1) El alcohol se absorbe en la superficie del oxidante, lo cual facilita la formación de un enlace covalente coordinado entre un catión de plata y el grupo hidroxilo del alcohol.



- (2) La orientación de los enlaces es tal que los grupos C - H y el C - OH son coplanares entre si y perpendiculares a la superficie del reactivo. A continuación se efectúa una transferencia de electrones concertada involucrando un segundo catión de plata:



El primer grupo carbonilo protonado sufre una desprotonación rápida. Así la abstracción del α -hidrógeno es el paso determinante y varios estudios de los efectos isotópicos hidrógeno-deuterio han dado evidencias a esta conclusión.^{21,22,23}



Es interesante hacer notar que cuando las reacciones son llevadas a cabo en benceno o tolueno en reflujo, mucha del agua formada es removida del medio de reacción por destilación azeotrópica. Cuando se utilizan otros disolventes como heptano o diclorometano mucha del agua permanece en el medio de reacción.

Esto podría tener importantes consecuencias mecanísticas y probablemente en cambios dramáticos en la distribución de los productos de reacción.

3.2. COMPUESTOS DE CROMO EN DIFERENTES SOPORTES.

Como ya se mencionó los derivados de Cromo (VI) son agentes oxidantes fuertes, que en muchos casos producen mezclas de productos. Al comenzar a explorar la posibilidad de moderar la reactividad de estos agentes empleándolos como reactivos quimiosorbidos en diversos soportes, se vio que las oxidaciones se iban haciendo más moderadas y selectivas. Además de poseer las ventajas ya mencionadas de fácil manejo de la mezcla de reacción.

3.2.1. OXIDACIONES DE ALCOHOLES.

Dentro de las primeras experiencias para soportar el ácido crómico esta el realizado por Lalancette y colaboradores,²⁷ los cuales lo intercalaron en grafito. Ellos demostraron que oxidaba selectivamente alcoholes primarios; mientras dejaba casi intactos a los secundarios y terciarios (ver tabla 3.2.1.1.) Se ha sugerido que el mecanismo de oxidación debe de ser cercano a aquel esquema B propuesto por Wiberg y Schaffer²⁸ puesto que no existe alguna base interna. Sin embargo no se han hecho investigaciones para confirmar esto.

La preparación del reactivo no es tan sencilla, ya que

se requiere de tubos pyrex de pared gruesa, de altas temperaturas (200 C) y de un vacío y sellado de dichos tubos.

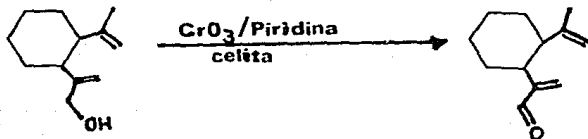
La oxidación es muy sencilla ya que se establece el contacto entre el reactivo soportado (10 gr.) en tolueno con el alcohol (0.005 mol) se colocan a reflujo y el aldehído es obtenido por el procedimiento ya mencionado. No existen problemas de contaminación por sales de Cromo, ya que estas permanecen en la lattice del grafito, bajo las condiciones experimentales usadas en la ausencia de agua.

Posteriormente Ebert y colaboradores²⁹ han provisto de una gran evidencia de que el reactivo preparado por Lalancette no tiene Cr⁰ sino Cr⁰ intercalado en el grafito.
3 2 8

Tabla 3.2.1.1.

Alcohol	Tiempo de Reacción (Hr)	Rendimiento de Aldehído (%)
1-Hexadecanol	24	95
Alcohol Bencilico	24	98
Cinamol	96	100
Ciclohexanol	24	2

Otro de los reactivos soportados es el Trióxido de Cromo /Piridina (Reactivo de Collins) depositado en Celita, el cual ha sido utilizado para la oxidación de alcoholes alifáticos a el aldehído respectivo. Como por ejemplo:
30



Un tercer reactivo es el preparado soportando CrO₃ en Amberlyst A-26, una resina de intercambio aniónico, la cual contiene grupos cuaternarios de amonio.

A diferencia de los reactivos anteriores su preparación es muy sencilla, ya que sólo se agregan 35 gr. de resina a una solución de CrO₃ en 100 ml. de agua. Los iones cloruro son rápidamente desplazados y una forma CrO₄²⁻ de la resina es obtenida en 30 minutos. Esta resina no tiene gran pérdida de actividad al almacenarse a temperatura ambiente por varias semanas.

Este reactivo se ha probado en la oxidación de una gran variedad de alcoholes primarios y secundarios, obteniéndose

buenos rendimientos (ver Tabla 3.2.1.2.). La naturaleza del solvente parece no afectar críticamente los rendimientos, ya que hidrocarburos, éteres, hidrocarburos clorados o benceno son igualmente efectivos; más bien la elección es orientada por la solubilidad de el alcohol, los productos y la temperatura de reflujo necesaria.

Como se puede ver en la Tabla 3.2.1.2. la reacción es más rápida para los alcoholes alílicos y bencílicos. Sin embargo la reacción es bastante general, ya que alcoholes primarios y secundarios saturados son oxidados en buen rendimiento.

Por lo anterior se puede deducir que la reacción depende de la estructura del alcohol y de la relación sustrato-resina. A mas alta relación mas rapidez de la reacción.

El hecho de que los iones Cromo permanecen unidos a la resina, antes y después de la reacción es de gran valor para evitar la contaminación.

Tabla 3.2.1.2. *

Alcohol	Rel. mmol Sust. / gr. de Resina.	tiempo de Reacción (hrs.)	Rendimiento (%)
Alcohol bencílico	1 / 3.5	1	98 ^a , 96 ^b
	1 / 0.75	2	98 ^b
Cinamol	1 / 3.5	1	95 ^a , 96 ^c
	1 / 0.75	2	92 ^a
Ciclohexanol	1 / 3.5	3	77 ^d
Mentol	1 / 3.5	3	86 ^d , 93 ^b
	1 / 1.2	9	91 ^b

a THF b Benceno c Cloroformo d Hexano

* Todas las reacciones se llevan a cabo a reflujo.

Otro derivado de Cromo que ha sido soportado es el Cloruro de Cromilo en Sílica y Alúmina³¹. Su preparación, al igual que el reactivo anterior, es sencilla. Se colocan 10 gr de Cloruro de Cromilo en 100 ml. de Cloruro de Metileno y se van adicionando con agitación a una mezcla de Sílice y alúmina en 150 ml. de Cloruro de Metileno. El sólido es recuperado por filtración y secado bajo presión reducida.

La reacción con alcoholes primarios y secundarios da buenos rendimientos (Tabla 3.2.1.3.). Parece no haber reacción con halocarburos, ésteres, lactonas, nitrilos y éteres. Pero los

dobles enlaces sufren rompimiento oxidativo, lo cual es su gran desventaja.

Tabla 3.2.1.3.^a

Alcohol	Tiempo de Reacción (Hr)	% del Producto
i-Octanol	5	94
Benzoina	24	89
3- Colestanol	5	89
Alcohol Bencilico	5	94
2-Bromo Ciclohexanol	24	95

^a La reacción es llevada a cabo en Cloruro de Metileno a 25 °C. Con una relación de Sustrato-Oxidante de 0.1 mol a 180 gr.

⁸ Santaniello y colaboradores han soportado el ácido crómico en Sílica gel. Este reactivo es también de fácil preparación, se adicionan 2 gr. de Trióxido de Cromo en 50 ml. de agua, lentamente y con agitación se adicionan 20 gr. de Sílice. Después se elimina el agua evaporando a vacío y se coloca en una estufa a 100 °C por 1 hora. El reactivo así obtenido mantiene su actividad al menos 1 semana bajo vacío y en la

obscuridad.

Las reacciones fueron llevadas a cabo en éter y en una relación Alcohol-Oxidante de 1 mmol / 3 gr.

Parece que la reacción es general, ya que oxida alcohol primarios, secundarios y bencílicos (ver Tabla 3.2.1.4.) y los tiempos de reacción son cortos (alrededor de 10 minutos). Dando unos rendimientos bastante aceptables.

Tabla 3.2.1.4.

Alcohol	Tiempo de Reacción (min.)	% de Producto
n-Decanol	10	86
Alcohol Bencílico	10	90
n-Pentadecanol	10	85

Jean-Marie Melot y colaboradores han soportado el Trióxido de Cromo en Montmorillonita K 10 para la oxidación de nitro alcoholes a α -nitro carbonilos, los cuales son intermediarios muy útiles en síntesis orgánica.

Para la formación del reactivo se colocan 10 gr. de Trióxido de Cromo en 50 ml. de agua y se adicionan 20 gr. de

Montmorillonita K 10. La mezcla es secada bajo destilación a presión reducida. El reactivo es estable por dos semanas en la obscuridad.

La reacción es llevada a cabo usando una solución de α -nitro alcohol (5 mmol) en diclorometano, la cual se adiciona a una suspensión de 3.0 a 4.3 gr. del reactivo en diclorometano a -15°C y como se ve en la Tabla 3.2.1.5 se obtienen buenos rendimientos.

Tabla 3.2.1.5.

Alcohol	Tiempo de Reacción (hrs.)	% Producto	Masa de $\text{CrO}_3/\text{K10}$ 3
2-nitropropanol	3.5	90	3.5
1-nitro-2-propanol	3	76	3
1-nitro-4-metil-3-pentanol	4.3	93	4.3

33
Y finalmente Ji - Dong Lu y Yuan - Yao Wu han soportado el ácido crómico en Silicato de Aluminio para utilizarlo en la oxidación de alcohol primarios a aldehidos.

El reactivo se prepara, adicionando con agitación, a una

solución de anhídrido crómico (5 gr) en 50 ml de agua, 20 gr de silicato de aluminio. Después se evapora a vacío. El reactivo así obtenido se puede guardar varias semanas bajo vacío y en la obscuridad sin perder su actividad.

Las reacciones se llevan a cabo en éter de petróleo y en tetracloruro de carbono con agitación y se pueden ver en la tabla 3.2.1.6. algunos de los resultados.

Tabla 3.2.6.1.

Producto	Tiempo de Reacción(hrs.)	Rendimiento
Acetaldehído ^a	5	85
Propanal	48	75
Butanal	24	77
Pentanal	48	74
Benzaldehído ^a	48	90

^a Solvente fue el CCl₄

4

IV. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. DESCRIPCION DE APARATOS.

Para llevar a cabo las reacciones se utilizó un equipo compuesto por un refrigerante entrada, matraz de bola de una boca, dispuesto en posición de reflujo.

Los cromatogramas fueron realizados en un cromatógrafo de gases varian serie 1400 con detector de ionización de flama y un cromatógrafo de líquidos de alta resolución waters, con los siguientes componentes: bomba modelo 510, detector de longitud de onda variable modelo 481, inyector u6k e Integrador modelo 740. Los infrarrojos fueron hechos en un Espectrofotómetro Infrarrojo Acculab 10 marca Beckman en pastillas de KBr y celdas selladas de NaCl.



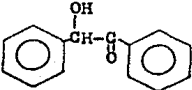
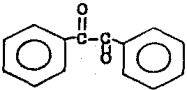


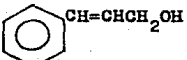
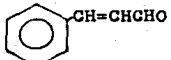
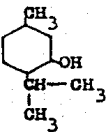
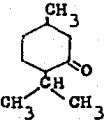
Los sustratos utilizados en las reacciones fueron los siguientes:

- 4.4.1. Alcohol Bencílico.
- 4.4.2. Benzofina.
- 4.4.3. Ciclohexanol.
- 4.4.4. Cinamol.
- 4.4.5. Mentol.

Todos los sustratos, así como sus productos de oxidación que se utilizaron como estándares en la cuantificación, fueron purificados y se compararon sus puntos de fusión (ver tabla 4.1.1.), espectros infrarrojos y de resonancia magnética nuclear con los reportados en la literatura.

Para determinar las condiciones óptimas de las oxidaciones

Tabla 4.1.1.

Reactivos	Productos	p.f. reportado	p.f. obtenido
 Alcohol bencílico	 Benzaldehído		
 Benzoina	 Bencilo	137°C	135-138°C
 Ciclohexanol	 Ciclohexanona		
 Cinamol	 Cinamaldehído	33°C	32°C
 Mentol	 Mentona	41-43°C	42-43°C

de los alcoholes se tomaron en cuenta los resultados obtenidos en trabajos previos como la del alcohol bencílico utilizando CrO_3 soportado en sílica gel⁸ y aquel utilizado para la oxidación de mentol en CrO_3 soportado en amberlyst A-26.⁷

La cuantificación de los productos de reacción se llevo a cabo en un Cromatógrafo de Líquidos de Alta Resolución Waters y en un Cromatógrafo de Gases Varian serie 1400, ya descritos. Las longitudes de onda adecuadas para la determinación de cada producto de reacción por cromatografía de líquidos de alta resolución fueran obtenidas corriendo el espectro UV para cada producto y obteniendo la longitud de onda más adecuada. Esto se hizo usando un Espectrofotómetro UV-Visible marca Varian modelo DMS90. Las fases móviles y condiciones empleadas para las separaciones se describen en cada sustrato.

Se estableció el uso de 3 solventes de reacción, los cuales son los siguientes:

- 1) Eter Etílico.
- 2) Tetrahidrofurano.
- 3) Diclorometano.

Los tiempos de reacción fueron de 0.5 y 1.0 hora. Bajo temperatura ambiente con el éter etílico y el cloruro de metileno y temperatura ambiente y a reflujo con el tetrahidrofurano.

Se utilizó la relación de sustrato/reactivo soportado de 1mmol/3 gr.

4.2. PREPARACION DEL REACTIVO SOPORTADO.

A una solución de 4 gr de CrO₃ en 50 ml de agua destilada se le adicionan lentamente 20 gr de la Bentonita (Tonsil Optimun Extra) y se agita la mezcla de 15 - 20 minutos. Después de este tiempo, se destila el agua a vacío, casi a sequedad y la masa obtenida, se termina de secar en una estufa a vacío a una temperatura de 50 °C durante una hora. El sólido amarillo claro obtenido, se pulveriza y se guarda en un desecador a vacío y protegido de la luz durante una noche.

El reactivo así preparado mantiene su actividad por 2 - 3 semanas (resguardado de la luz).

4.3. PROCEDIMIENTO GENERAL PARA LA OXIDACION DE LOS ALCOHOLES

A una solución del alcohol (1 mmol en 50 ml) en éter etílico, tetrahidrofurano o cloruro de metileno, se le adicionan 3 gr del reactivo soportado y se agita la mezcla a temperatura ambiente o a reflujo por espacio de 0.5 - 1.0 hora. Posteriormente la mezcla de reacción es filtrada. El sólido inorgánico es lavado con 2 - 3 porciones de 15 ml del solvente usado. Los filtrados son combinados y el solvente es removido por destilación a baja presión. Determinándose después el contenido de aldehído o cetona por cromatografía de líquidos de alta resolución o de cromatografía de gases.

4.4. CUANTIFICACION ESPECIFICA DE LOS ALDEHIDOS Y LAS CETONAS

Se consideró más adecuado hacer la cuantificación de los productos de oxidación por los métodos ya mencionados debido a que por estos podemos separar específicamente nuestro producto principal de otros posibles productos de oxidación, además de cuantificarlos. En las tablas 4.4.1 y 4.4.2. se pueden ver las condiciones de cuantificación de cada producto de reacción.

Tabla 4.4.1. ¹

Producto de Reacción	Fase Móvil	Flujo ml/min.	Sensibilidad y Longitud de onda
Bencilo	Metanol:Agua (80:20)	1.3	1.0 aufs ² 254 nm
Ciclohexanona	Metanol:Agua (60:40)	1.3	0.1 aufs 280 nm
Cinamaldehido	Metanol:Agua (60:40)	1.5	0.5 aufs 280 nm
Mentona	Metanol:Agua (80:20)	1.3	0.02 aufs 280 nm

¹ Se utilizó en todos los métodos una columna Micro-Bondapak C₁₈ de tamaño de partícula de 10 micras y de 30 cm x 3.9 mm de diámetro interno.

² Escala total de unidades de absorbancia.

Tabla 4.4.2.

Producto de Reacción:	Benzaldehido
Gas Acarreador:	Nitrógeno
Temperatura de Columna:	195 °C
Temperatura de Inyector:	225 °C
Temperatura de Detector:	225 °C
Detector:	Ionización de flama
Columna:	Columna de acero inoxidable de 5 pies x 1/8 de pulgada de carbowax 20 M al 20 % soportado en chromosorb w malla 100/120.

4.4.1. Alcohol Bencilico.

La cuantificación del Benzaldehido se llevo a cabo por Cromatografía de Gases. Utilizando como estandar interno el Fenol. Un cromatograma típico se ve en la figura 4.4.1.1.

Como se ve en la Tabla 4.4.3. y en las gráficas 4.4.1. y 4.4.2. los mejores rendimientos son obtenidos en el Eter Etílico y en el diclorometano (arriba de 85 %). Mientras que como se ve en la gráfica 4.4.3. y 4.4.4. en Tetrahidrofurano los rendimientos a reflujo no pasan del 70 % .

START 00.00.00.00.

3.0
10.0
STOP

0-918
SAMPL #
SITE #
PORT #
INSTANS

#	TIME	CONC	PK	QTY.
0	1.48	78.2025		40951
0	1.48	4.2075		4817
0	6.71	57.1833		4181
	TOTAL	99.9999		107190

Figura 4.4.1.1.

Tabla 4.4.3.

Producto	Solvente/ tiempo de reacción			
	éter		diclorometano	
	0.5 hr	1.0 hr	0.5 hr	1.0 hr
Benzaldehido	87.99	91.26	92.61	95.64
Bencilo	9.27	10.11	58.82	57.78
Ciclohexanona	37.33	43.70	15.34	19.59
Cinamaldehido	30.30	32.13	11.25	10.52
Mentona	80.46	83.03	54.56	62.97

	THF sin reflujo		THF con reflujo	
	0.5 hr	1.0 hr	0.5 hr	1.0 hr
	Benzaldehido	63.83	57.33	64.97
Bencilo	24.94	25.80	20.17	28.83
Ciclohexanona	24.73	27.26	34.51	31.46
Cinamaldehido	63.40	61.73	64.99	68.33
Mentona	42.87	42.33	43.93	46.74

Preparación del Estandar Interno:

Se pesan 1.33 gr de Fenol en un matraz volumétrico. Se adicionan 10 ml de metanol y se agita hasta disolver. Se afora con agua.

Preparación del Estandar:

Se colocan 110 mg de Benzaldehido en un matraz volumétrico de 25 ml. Se adicionan 5 ml de la solución de estandar interno y se afora con agua.

Preparación de la Muestra:

Despues de remover el solvente de la mezcla de reacción, esta se pasa cuantitativamente a un matraz volumétrico de 25 ml. Se adicionan 5 ml del estandar interno, se agita hasta disolver y se afora con agua.

Procedimiento:

Se inyectan 2 microlitros tanto del estandar como de las muestras en el Cromatógrafo de Gases estabilizado a las condiciones especificadas en la tabla 4.4.2.

Calculos:

$$\frac{\text{area del estandar}}{\text{area del estandar interno}} = \text{respuesta del estandar}$$
$$\frac{\text{area de la muestra}}{\text{area del estandar interno}} = \text{respuesta de la muestra}$$

$$\frac{\text{respuesta del estandar}}{\text{respuesta de la muestra}} \times \frac{\text{peso estandar}}{25 \text{ ml}} \times 25 \text{ ml} =$$

mg de Benzaldehido en la muestra.

El rendimiento es calculado de la siguiente manera:

Peso Molecular del alcohol ----- Peso Molecular del aldehido

108.13 mg/mmol	-----	106.12 mg/mmol
103.2 mg	-----	101.29 mg
Mg de alcohol puestos a reaccionar.		Mg de aldehído que se debían haber obtenido
101.29 mg	----	100 %
93.81 mg	----	x
		x = 92.61 % de rendimiento.

Los cálculos de los demás sustratos se hacen de una manera similar

4.4.2. Benzoina.

Como se ve en la Tabla 4.4.3 y en las Gráficas 4.4.2., 4.4.3 y 4.4.4. el mejor rendimiento se obtiene en el diclorometano (cerca del 60 %), mientras como se ve en la gráfica 4.4.1. el más bajo se obtiene en éter etílico.

Preparación del Estandar:

Se pesan 40 mg del Bencilo en un matraz volumétrico de 100 ml y se disuelven y afora con metanol. Se pipetea 25 ml en un matraz volumétrico de 100 ml y se afora con metanol.

Preparación de la Muestra:

Después de remover el solvente de la mezcla de reacción, se transfiere el residuo a un matraz volumétrico de 100 ml de manera cuantitativa. Se disuelve y afora con metanol. Se pipetea 10 ml en un matraz volumétrico de 100

START 2

MOETRA DE BENZINA EM DICLOFOMETHO 1.0 HR
SEM REFLUJO

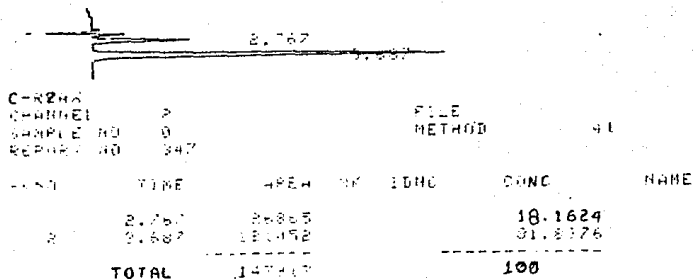


Figura 4.4.2.1.

ml y se afora con metanol.

Procedimiento:

Se inyertan en un cromatógrafo previamente estabilizado a las condiciones indicadas en la tabla 4.4.1. , 20 microlitros de el estandar y de la muestra.

Cálculos:

$$\frac{\text{Área de la muestra}}{\text{Área del estandar}} \times \frac{40 \text{ mg}}{100 \text{ ml}} \times \frac{25 \text{ ml}}{100 \text{ ml}} \times \frac{100 \text{ ml}}{10} \times \frac{100}{10}$$

= mg de Bencilo

4.4.3. Ciclohexanol.

Como se ve en la tabla 4.4.3. y en la Gráfica 4.4.1 el mejor rendimiento se obtiene en eter (aproximadamente 40 %) y como se ve en la Figura 4.4.2. el mas bajo rendimiento se obtiene en diclorometano.

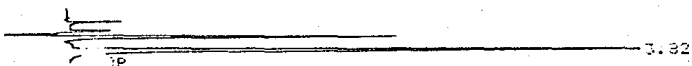
Preparación del Estandar:

Se pesan 50 mg del Ciclohexanona en un matraz volumétrico de 50 ml y se disuelven y afora con metanol al 60 %.

Preparación de la Muestra:

Después de remover el solvente de la mezcla de reacción, se transfiere el residuo a un matraz volumétrico

START 00.00.00.00.
WTR-1.0 HR.
DICHLOROMETANO



C-21R
SAMPL #
FILE #
DEPT #
METHOD

00
5
6175
41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		3.82	99.9999		26513
	TOTAL		99.9999		26513

Figura 4.4-3.1.

de 100 ml de manera cuantitativa. Se disuelve y afora con metanol al 60 % .

Procedimiento:

Se inyectan en un cromatógrafo previamente estabilizado a las condiciones indicadas en la Tabla 4.4.1. , 20 microlitros de el estandar y de la muestra.

Cálculos:

$$\frac{\text{área de la muestra}}{\text{área del estandar}} \times \frac{50 \text{ mg}}{50 \text{ ml}} \times \frac{100 \text{ ml}}{\quad} = \text{mg de Ciclohexanona}$$

4.4.4. Cinamol.

Como se ve en la Tabla 4.4.3. y en las Gráficas 4.4.3. y 4.4.4. los mejores rendimientos se obtienen en tetrahidrofurano, dando más altos a reflujo que a temperatura ambiente. Los rendimientos más bajos como se ve en la Gráfica 4.4.2. se obtienen en diclorometano (aproximadamente 60 %).

Preparación del Estandar:

Se pesan 55 mg del Cinamaldehído en un matraz volumétrico de 50 ml y se disuelven y afora con metanol. Se pipetea 3 ml en un matraz volumétrico de 100 ml y se afora con metanol.

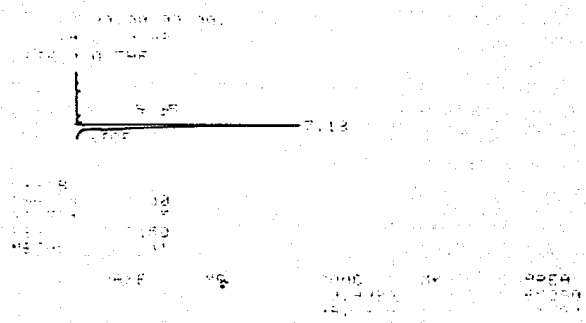


Figura 4.4.4.1.

Preparación de la Muestra:

Después de remover el solvente de la mezcla de reacción, se transfiere el residuo a un matraz volumétrico de 100 ml de manera cuantitativa. Se disuelve y afora con metanol. Se pipetea 25 ml en un matraz volumétrico de 100 ml y se afora con metanol.

Procedimiento:

Se inyectan en un cromatógrafo, previamente estabilizado a las condiciones indicadas en la Tabla 4.4.1. 20 microlitros de el estandar y de la muestra.

Cálculos:

$$\frac{\text{Área de la muestra}}{\text{Área del estandar}} \times \frac{55 \text{ mg}}{100 \text{ ml}} \times \frac{3 \text{ ml}}{100 \text{ ml}} \times \frac{100 \text{ ml}}{\text{-----}} \times \frac{100}{25}$$

= mg de Cinamaldehído.

4.4.5. Mentol.

Como se ve en la Tabla 4.4.3. y en la Gráfica 4.4.1. los mejores rendimientos se obtienen en eter (alrededor de 80-85 %) y los mas bajos en tetrahidrofurano (aproximadamente de 43-48 %).

Preparación del Estandar:

Se pesan 150 mg del Mentona en un matraz volumétrico de 50 ml y se disuelven y afora con metanol al 80 %.

Preparación de la Muestra:

Después de remover el solvente de la mezcla de reacción, se transfiere el residuo a un matraz volumétrico de 50 ml de manera cuantitativa. Se disuelve y afora con metanol al 80 % .

Procedimiento:

Se inyectan en un cromatógrafo previamente estabilizado a las condiciones indicadas en la Tabla 4.4.1. , 20 microlitros de el estandar y de la muestra.

Cálculos:

$$\frac{\text{área de la muestra}}{\text{área del estandar}} \times \frac{150 \text{ mg}}{50 \text{ ml}} \times \frac{50 \text{ ml}}{50 \text{ ml}} = \text{mg de Mentona}$$

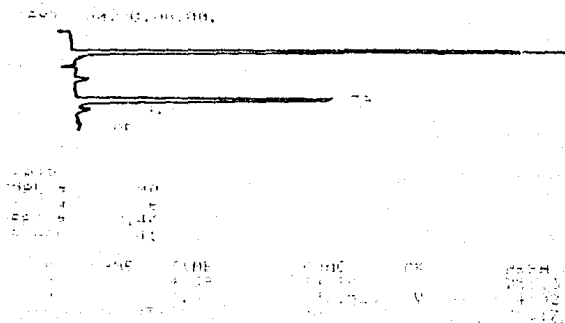


Figura 4.4.5.1.

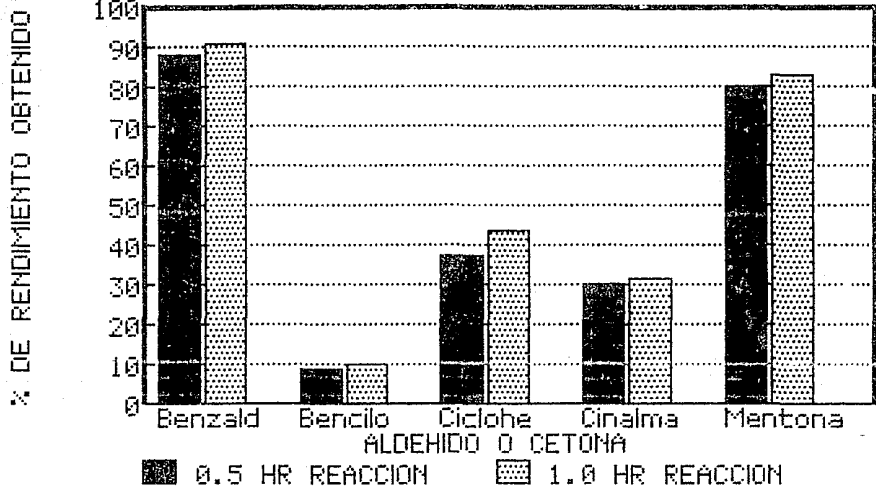


Figura 4.4.1.

% DE RENDIMIENTO OBTENIDO

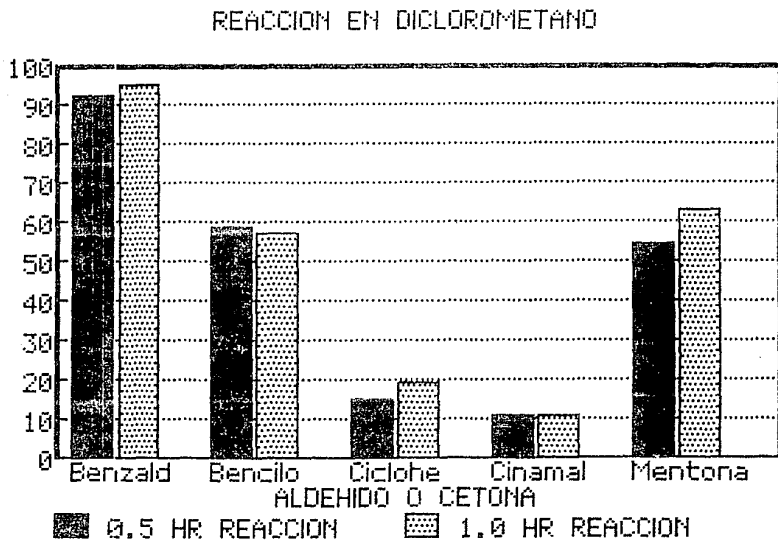


Figura 4.4.2.

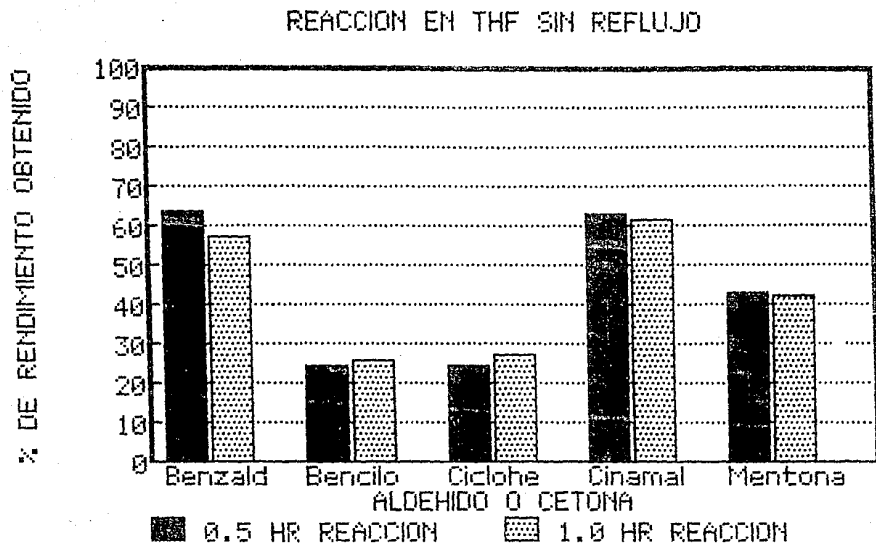


Figura 4.4.3.

REACCION EN THF CON REFLUJO

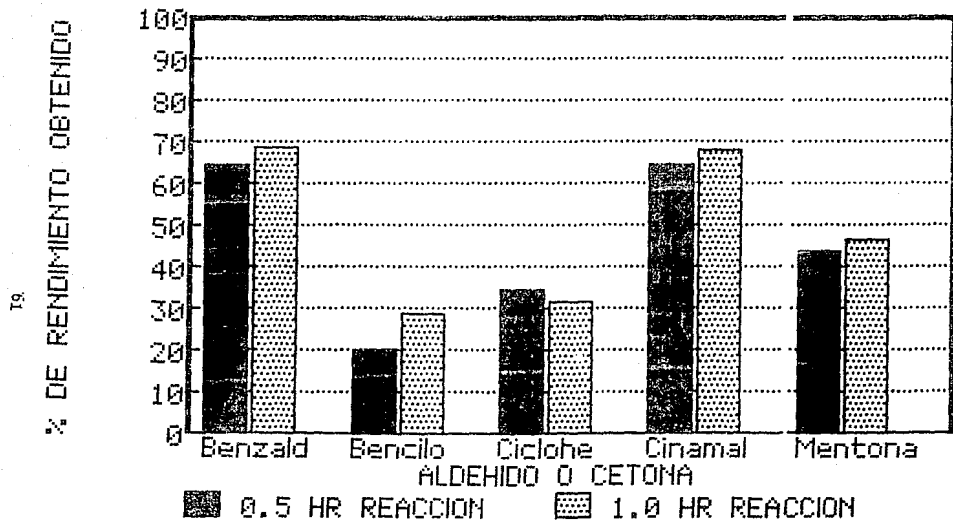


Figura 4.44.

V. DISCUSION DE RESULTADOS.

De acuerdo a los datos obtenidos en las reacciones efectuadas, se puede observar que el reactivo empleado Acido Crómico /Tonsil es activo para la oxidación de todos los alcoholes probados, resaltando el hecho de que los alcoholes primarios, dan exclusivamente los aldehidos, sin obtenerse el ácido carboxílico respectivo, lo cual normalmente es difícil bajo las condiciones acuosas en las que el ácido crómico es empleado.

Al tratar de ver el efecto de diferentes disolventes, no se puede llegar a una conclusión definida, ni tomando en cuenta valores de constantes dieléctricas, ni momento dipolar, por lo que los diferentes resultados pueden aducirse a la diferencia en solubilidad, tanto de sustratos como de productos.

Para comprobar esto se metieron algunas reacciones en tolueno, el cual es un solvente no polar, y como se ve en la tabla 4.4.4. los rendimientos no se incrementan grandemente.

Comparando nuestros resultados con aquellos en donde es utilizado el ácido crómico sobre otros soportes, podemos decir que con excepción de los resultados obtenidos por Santaniello y colaboradores⁸, los tiempos de reacción son mucho menores para obtener rendimientos comparables e igualmente selectivos para la obtención de aldehidos a partir de alcoholes primarios, con la ventaja de que definitivamente el Tonsil es un soporte mucho más barato que el grafito, la resina Amberlyst A-26, la silica gel y el silicato de aluminio.

Tabla 4.4.4.

Producto	Tolueno/tiempo de reacción	
	0.5 hr	1.0 hr
Bencilo	59.26	60.27
Ciclohexanona	36.78	42.47

VI. CONCLUSIONES.

1. El ácido crómico soportado en tonsil con respecto a la mayoría de otros reactivos semejantes (por ejemplo referencias 7, 8, 27 y 33) tiene dos ventajas importantes :
 - a) Efectua la reacción en tiempos menores y con rendimientos comparables.
 - b) Utiliza como soporte una arcilla bentonítica de fabricación nacional de bajo costo.
2. Alcoholes primarios dan exclusivamente los aldehídos sin obtenerse productos de sobreoxidación.
3. La influencia del solvente puede llegar a ser importante, pero no así la temperatura de la reacción (ver tabla 4.4.3. y gráficas 4.4.3 y 4.4.4.) en donde las reacciones hechas en THF no incrementan su rendimiento grandemente al ponerlas a reflujo.

BIBLIOGRAFIA

1. QUIMICA ORGANICA.
STANLEY H. PINE, J.B. HENDRICKSON, D.J. CRAM Y G.S.
HAMMOND.
4o EDICION (2o EDICION EN ESPA OL).
McGRAWHILL.
(1982).
2. SOME MODERN METHODS OF ORGANIC.
W. CARRUTHERS.
2o EDICION.
CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS.
(1978).
3. G.H. POSNER. ANGEW.CHEM.INT. Ed. ENGL. 12 487 (1978).
4. E.C. TAYLOR, C. CHIANG, A. McKILLOP Y J.F. WHITE. J.AM.
CHEM SOC. 98 6750 (1976).
5. VER REFERENCIAS DE 3 Y 4.
6. W.A. WATER. QUART.REV.CHEM.SOC. 12 277 (1958).
7. G. CAINELLI, G. CARDILLO, M. ORENA Y S. SANDRI. J.AM.
CHEMSOC. 98 6737 (1976).
8. E. SANTANIELLO, F. PONTI Y A. MANZOCCHI. SYNTHESIS 534
(1978).
9. JEAN-MARIE MELLOU, F. TEXIER-BOULLET Y A. FOUCAUD. TETRA-
HEDRON LETTERS 27 493 (1986).
10. E. TREJO, A. CANO Y R. MIRANDA " OXIDACION DE ANILINAS
CON CARBONATO DE PLATA SOPORTADO EN TONSIL". TRABAJO PRE-
SENTADO EN EL XXV CONGRESO MEXICANO DE QUIMICA PURA Y
APLICADA. TLAXCALA, TLAXCALA, MEXICO AGOSTO DE 1985.
11. R. J. GRITTER Y T.J. WALLACE. J.ORG.CHEM. 24 1051 (1959)
12. R.M. EVANS. QUART.REV. 13 61 (1959).
13. F. H. WESTHEIMER Y H. NOVICK. J.CHEM PHYS 11 506 (1943).
14. H. H. ZEISS Y C. N. MATHEWS. J.AM.CHEM.SOC. 78 1694
(1956).
15. VER REFERENCIAS CITADAS EN REFERENCIA 14.
16. F. H. WESTHEIMER Y N. NICOLAIDES. J.AM.CHEM.SOC. 71 25
(1949).

17. BRIT. PAT. 231901 (1924).
18. M. FETIZON Y M. GOLPIER. C.R.H. ACAD.SCI.SER. C2E2 900 (1968).
19. M. FETIZON, M. GOLPIER Y J. M. LOUIS. J.CHEM.SOC. CHEM. COMMUN. 1102 (1969).
20. M. FETIZON Y P. MOURGUES. TETRAHEDRON 30 327 (1974).
21. F. J. KAKIS ET.AL. J.ORG.CHEM. 39 523 (1974).
22. M. FETIZON, M. GOLPIER Y P. MOURGUES. TETRAHEDRON LETT. 4445 (1972).
23. F. J. KAKIS ET.AL. J.ORG.CHEM. 38 2536 (1973).
24. J. C. COLLINS, W. W. HESS Y F. J. FRANK. TETRAHEDRON LETT 30 3363 (1968).
25. R. A. STAIRS, D.G. DIAPER Y A. L. GATZKE. CAN.J.CHEM. 41 1059 (1963).
26. K. B. SHARPLESS, A. Y. TERANISHI Y J. E. BACKVALL J.AM. CHEM.SOC.
27. J.M. LALANCETTE, G. ROLLIN Y P. DUMAS. CANAD.J.CHEM. 50 3058 (1972).
28. K.B. WIBERG Y H. SCHAFFER. J.AM.CHEM.SOC. 91 933 (1969).
29. L.B. EBERT, R. A. HUGGINS Y J. I. BRAUMAN. CARBON 12 199 (1974).
30. N. H. ANDERSEN Y H.S. UH SYNTH. COMMUN. 3 115 (1973).
31. J. SAN FILIPPO Y C. CHUEN-ING. J.ORG.CHEM. 42 2182 (1977).
32. K.B. WIBER Y H. SCHAFFER J.AM.CHEM.SOC. 91 927 (1969).
33. Ji-Dong Lou y Yuan-Yao Wu. Synth. Commun. 17 1717 (1987).