



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis:

**“Síntesis de nitróxidos funcionalizados con grupos
derivados de estirilpiridina para su empleo en
reacciones de polimerización radicalica
controlada (CRP)”**

Que para obtener el título de
Ingeniero Químico

Presenta:

Ana Laura Sánchez Romero

Asesores:

Dr. Jesús Guillermo Soriano Moro
Dra. Judith Percino Zacarías

Puebla Pue.

Diciembre 2014



C. Ana Laura Sánchez Romero
PASANTE
LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA
PRESENTE:

Oficio No. FIQ/AC/701/2013
Asunto: Registro de Tema de Tesis
Fecha: 16 de Julio de 2013

Por medio del presente me permito informarle, de la aprobación del Registro de Tema de Tesis de la Licenciatura en Ingeniería Química cuyo título es el siguiente:

“SÍNTESIS DE NITROXIDOS FUNCIONALIZADOS CON GRUPOS DERIVADOS DE ESTIRILPIRIDINA PARA SU EMPLEO EN REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA CONTROLADA (CRP)”

Con el siguiente contenido:

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1	ANTECEDENTES
CAPÍTULO 2	METODOLOGÍA
CAPÍTULO 3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CONCLUSIONES
BIBLIOGRAFÍA

Director de Tesis: Dr. Jesús Guillermo Soriano Moro (Centro de Química del ICUAP)
Co-Director de Tesis: Dra. María Judith Percino Zacarías (Centro de Química del ICUAP)

Lo cual me permito comunicarle para su conocimiento y fines consiguientes aclarando que la vigencia de este tema será ÚNICAMENTE POR UN AÑO.

Facultad de Ingeniería Química
BENEMÉRITA
UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA DE PUEBLA
SECRETARÍA
ACADÉMICA
ATENTAMENTE
Pensar Bien, Para Vivir Mejor
M.I.C. MA. GPE. TITA VÁZQUEZ DE LOS MONTEROS
SECRETARIA ACADÉMICA

C.c.p. Director de Tesis.- Dr. Jesús Guillermo Soriano Moro (Centro de Química del ICUAP)
Co-Director de Tesis.- Dra. María Judith Percino Zacarías (Centro de Química del ICUAP)
Minutario Facultad de Ingeniería Química



**Benemérita
Universidad Autónoma de Puebla**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA

C.P. José Juan Morales Rodríguez
Director de la Administración Escolar
De la BUAP.
Presente

ASUNTO:
AUTORIZACIÓN
IMPRESIÓN DE TESIS

Por este conducto me permito presentar a Ud. al C. pasante de la carrera de Ingeniería Química

Ana Laura Sánchez Romero

Quién presenta como tema de tesis:

Síntesis de nitróxidos funcionalizados con grupos derivados de estirilpiridina para su empleo en reacciones de polimerización radicalica controlada (CRP)

La cual ha sido debidamente revisada y se autoriza para su impresión correspondiente.

Sin otro particular y para los fines que se estimen conducentes reitero mi distinción.

ATENTAMENTE

“Pensar Bien, para Vivir Mejor”

H. Puebla de Z., a 11 de 2014

Director de Tesis
Dr. Jesús Guillermo Soriano Moro

El presente trabajo fue realizado en el Laboratorio de Polímeros del Centro de Química del ICUAP de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, donde se desarrolla la línea de investigación “Síntesis de compuestos de alto y bajo peso molecular” bajo la dirección de la Dra. M. Judith Percino Z. y el Dr. Guillermo Soriano M.

Agradezco a la VIEP-BUAP y al PROMEP-SEP por la beca otorgada para la realización de la presente tesis. El trabajo desarrollado en la presente tesis forma parte de los proyectos VIEP-BUAP PEZM-NAT12-G y PEZM-NAT13-G titulado: “Síntesis y Caracterización de Alcoxiaminas para la Elucidación de Mecanismos de Reacción en Polimerizaciones vía Radicales Libres (CRP), así como del proyectos “Caracterización químico-espectroscópica-teórica de materiales novedosos de alto y bajo peso molecular con aplicación en diversos dispositivos” (*Continuación segundo año*) de la Red Temática de colaboración: Estudio de la relación propiedad-estructura de materiales, con financiamiento del PROMEP-SEP y del proyecto de Ciencia Básica de CONACYT (No. 157552) “Estudio Cinético y Caracterización Físicoquímica de Homo y Copolímeros Funcionalizados solubles en agua y disolventes orgánicos, obtenidos mediante Polimerización vía Radicales Libres y Controlada.”

El trabajo desarrollado se presentó en un congreso internacional y generó una publicación:

Application of IR and UV to polymer molecular weights determination. 19th European Symposium on Polymer Spectroscopy (ESOPS19). Prague, Czech Republic, 7–11 Julio de 2013.

G. Soriano-Moro, M. J. Percino, A. L. Sánchez, V. M. Chapela, M. Cerón, M. Eugenia Castro. X-ray structures of precursors of styrylpyridines-derivatives to obtain 4-((E)-2-(pyridin-2-yl)vinyl)benzamido-TEMPO (en preparación).

Índice

Índice	I
Lista de figuras	IV
Lista de tablas	VII
Introducción	1

Capítulo I: Antecedentes

1.1	Compuestos orgánicos conjugados	2
1.2	Reacción de condensación	3
1.2.1	Reacción de condensación Knoevenagel en ausencia de disolvente y catalizador	4
1.3	Estirilpiridinas	5
1.4	Síntesis de ácidos carboxílicos	13
1.4.1.	Hidrólisis de nitrilos	13
1.4.2.	Carbonación de reactivos organometálicos	14
1.4.3.	Oxidación de alcoholes primarios o aldehídos	14
1.5	Absorción y emisión de compuestos conjugados	16
1.6	Efecto de conjugación y grupos sustituyentes	18
1.7	Aplicaciones de nitroxidos	19
	Objetivos	22

Capítulo II: Parte experimental

2.1.	Disolventes y reactivos	23
2.2.	Pruebas preliminares	24
2.3.	Síntesis para la obtención de los isómeros 4,2,2 PVB y 4,2,4 PVB	25
2.3.1.	Metodología para la síntesis del isómero 4,2,2 PVB	26
2.3.2.	Metodología para la síntesis del isómero 4,2,4 PVB	26
2.4.	Oxidación de los isómeros 4,2,4 PVB y 4,2,4 PVB	27

2.4.1. Metodología para el isómero A-4,2,2 PVB	28
2.4.2. Metodología para el isómero A-4,2,4 PVB	29
2.5. Metodología para la síntesis de 4-(2-(2-piril)vinil)benzamida- 2,2,6,6 tetrametilpiperidin-1-il-oxilo	29
2.6. Equipos para la caracterización espectroscópica de los compuestos sintetizados	31

Capítulo III: Resultados y discusión

3.1 Condiciones de reacción de los compuestos obtenidos	33
3.2 Pruebas de solubilidad y punto de fusión de los compuestos sintetizados	34
3.3 Caracterización por espectroscopia IR	36
3.3.1 Bandas de absorción características de materias primas	36
3.3.2. Isómeros 4,2,2 PVB y 4,2,4 PVB	38
3.3.3. Isómeros A-4,2,2 PVB y A-4,2,4 PVB	42
3.3.4. Compuesto 2PVB-NHTEMPO	43
3.4 Caracterización por espectroscopia de RMN (^1H y ^{13}C)	47
3.4.1 Isómeros 4,2,4 PVB y 4,2,4 PVB	47
3.4.2 Isómeros de A-4,2,4 PVB y A-4,2,4 PVB	55
3.5 Caracterización por espectrometría de masas	62
3.5.1 Espectro y patrón de fragmentación de 4,2,2 PVB	62
3.5.2 Espectro y patrón de fragmentación de 4,2,4 PVB	66
3.5.3 Espectro y patrón de fragmentación de A-4,2,2 PVB	69
3.5.4 Espectro y patrón de fragmentación de A-4,2,4 PVB	72
3.6. Espectroscopia UV-Vis para los compuestos sintetizados	75
3.7 Caracterización por difracción de rayos X en monocristal	82
Conclusiones	85
Bibliografía	86

LISTA DE FIGURAS Y ESQUEMAS

Figura 1.1 Ejemplo de compuestos conjugados	2
Figura 1.2 Mecanismo propuesto para la formación de 2-estirilpiridina vía reacción de condensación Knoevenagel libre de disolvente catalizador	5
Figura 1.3 Estructura del 2-estirilpiridina o 2-estilbazol	5
Figura 1.4 Mecanismo propuesto para la obtención de 2-estirilpiridina	6
Figura 1.5 Compuestos derivados de estirilpiridina con los grupos Cl y F	8
Figura 1.6 Compuestos derivados de estirilpiridina con el grupo –CN	9
Figura 1.7 Compuestos tipo estirilpiridina	10
Figura 1.8 Estructura molecular de la 2-estirilpiridina obtenida por difracción de Rayos X	11
Figura 1.9 Estructura molecular del 1-fenil-2-(4-piridil)etanol obtenida por difracción de Rayos X	11
Figura 1.10 Estructura molecular de 2,6-diestirilpiridina obtenida por difracción de Rayos X	12
Figura 1.11 Mecanismo general de una hidrólisis	13
Figura 1.12 Mecanismo de reacción general de carbonación de reactivos Organometálicos	14
Figura 1.13 Oxidación de tolueno con permanganato de potasio	14
Figura 1.14 Ejemplo de oxidación con ácido nítrico	15
Figura 1.15 Ejemplo de oxidación con reactivo de Tollens	15
Figura 1.16 Mecanismo de oxidación utilizando reactivo de Jones	16
Figura 1.17 Transiciones electrónicas	17
Figura 1.18 Niveles de energía de un sistema fotoluminiscente	18
Figura 1.19 Ejemplos importantes de nitróxidos	20
Figura 1.20 Oxidación de alcohol para la obtención de aldehídos mediante el uso de sales de oxamonio (TEMPO en forma iónica)	20
Esquema 2.1 Reacción de condensación de 2-metilpiridina y 4-metilpiridina con tereftaldehído en ausencia de catalizador y disolvente	25
Esquema 2.2 Reacción de oxidación de 4,2,2 PVB y 4,2,4 PVB con el reactivo de Jones	27
Esquema 2.3 Ruta de síntesis para la obtención del compuesto 2PVB-NH-TEMPO	30
Figura 2.1 Sistema empleado para las reacciones de condensación de aldehídos	25

Figura 2.2 Sistema empleado para la oxidación	28
Figura 3.1 IR del isómero 4,2,2 PVB	40
Figura 3.2 IR del isómero 4,2,4 PVB	41
Figura 3.3 IR del isómero A-4,2,2 PVB	44
Figura 3.4 IR del isómero A-4,2,4 PVB	45
Figura 3.5 IR de 2PVB-NHTEMPO	46
Figura 3.6 Espectro de RMN ¹ H de 4,2,2 PVB	49
Figura 3.7 Espectro de RMN ¹³ C de 4,2,2 PVB	50
Figura 3.8 Espectro de RMN ¹ H de 4,2,4 PVB	52
Figura 3.9 Espectro de RMN ¹³ C de 4,2,4 PVB	53
Figura 3.10 Espectro de RMN ¹ H de A-4,2,2 PVB	57
Figura 3.11 Espectro de RMN ¹³ C de A-4,2,2 PVB	58
Figura 3.12 Espectro de RMN ¹ H de A-4,2,4 PVB	60
Figura 3.13 Espectro de RMN ¹³ C de A-4,2,4 PVB	61
Figura 3.14 Fragmentación de 4,2,2 PVB	63
Figura 3.15 Espectro de masas de 4,2,2 PVB	65
Figura 3.16 Fragmentación de 4,2,4 PVB	66
Figura 3.17 Espectro de masas de 4,2,4 PVB	68
Figura 3.18 Fragmentación de A-4,2,2 PVB	69
Figura 3.19 Espectro de masas de A-4,2,2 PVB	71
Figura 3.20 Fragmentación de A-4,2,4 PVB	72
Figura 3.21 Espectro de masas de A-4,2,4 PVB	74
Figura 3.22 Transiciones electrónicas del grupo carbonilo	76
Figura 3.23 Espectro de absorción U-Vis de 2-estirilpiridina en metanol	78
Figura 3.24 Espectro de absorción UV-Vis de 4-estirilpiridina en metanol	79
Figura 3.25 Espectro de absorción UV-Vis de 4,2,2 PVB en metanol	79
Figura 3.26 Espectro de absorción UV-Vis de 4,2,4 PVB en metanol	80
Figura 3.27 Espectro de absorción UV-Vis de A-4,2,2 PVB en metanol	80
Figura 3.28 Espectro de absorción UV-Vis de A-4,2,4 PVB en metanol	81
Figura 3.29 Espectro de absorción UV-Vis de 2PVB-NHTEMPO en metanol	81
Figura 3.30 Estructura molecular de 4,2,2 PVB	83
Figura 3.31 Estructura molecular de 4,2,4 PVB	83

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Catalizadores utilizados en la síntesis de estirilpiridinas	6
Tabla 2.1 Disolventes y reactivos	23
Tabla 3.1 Condiciones de reacción para los compuestos sintetizados	34
Tabla 3.2 Propiedades de los productos obtenidos	35
Tabla 3.3 Bandas características en el espectro de IR para materias primas	37
Tabla 3.4 Resumen de caracterización por RMN (^1H y ^{13}C) para los isómeros 4,2,2 PVB y 4,2,4 PVB	54
Tabla 3.5 Resumen de caracterización por RMN (^1H y ^{13}C) para los isómeros A-4,2,2 PVB y A-4,2,4 PVB	62

LISTA DE ABREVIATURAS

TEMPO	2,2,6,6 tetrametilpiperidina-1 oxil
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía
LUMO	Orbital molecular desocupado de más baja energía
NaOH	Hidróxido de sodio
THF	Tetrahidrofurano
EtOH	Etanol
MeOH	Metanol
H ₂ O	Agua
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
CrO ₃	Trióxido de cromo
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
T _{amb}	Temperatura ambiente
p.f.	Punto de fusión
p.e.	Punto de ebullición
FT-IR	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier
RMN ¹ H	Resonancia magnética nuclear de protón
RMN ¹³ C	Resonancia magnética nuclear de carbono 13
UV-Vis	Absorción de ultravioleta visible
4,2,2 PVB	4-[2-(2 piridil)vinil]benzaldehído
4,2,4 PVB	4-[2-(4 piridil)vinil]benzaldehído
A-4,2,2 PVB	Ácido de 4-[2-(2 piridil)vinil]benzoíco
A-4,2,4 PVB	Ácido de 4-[2-(4 piridil)vinil]benzoíco
2PVB-NH-TEMPO	4-(2-(2-piridil)vinil)benzamida-(2,2,6,6 tetrametilpiperidin-1-il)oxilo)

INTRODUCCIÓN

En la actualidad uno de los campos más prominentes en diferentes áreas de la ciencia de materiales es la obtención de compuestos conjugados, debido a las numerosas aplicaciones por las propiedades físicas, químicas y sobre todo ópticas que presentan. Por otra parte los compuestos conjugados al contener en su estructura grupos aromáticos les proporcionan una mayor estabilidad comparada con los compuestos con grupos alifáticos, dicha estabilidad se debe a la interacción de los orbitales π permitiendo una deslocalización de densidad electrónica en la estructura molecular.

La síntesis de este tipo de materiales se puede llevar a cabo por diferentes tipos de reacción tales como: adición, sustitución, eliminación y condensación, de tal forma que se pueden obtener compuestos de bajo peso molecular que por su relación propiedad-estructura pueden ser utilizados como precursores para la síntesis de macromoléculas constituidas por n unidades, con el fin de tener productos, que por ejemplo sean estables a altas temperaturas.

Específicamente una cantidad de compuestos conjugados aromáticos se han obtenido a partir de diferentes reacciones por condensación, la cual se efectúa al formarse el compuesto de interés y una molécula de bajo peso molecular (H_2O , CO_2 , HCl). Tal es el caso de los compuestos conocidos como estirilpiridinas, que son sintetizadas mediante una reacción de condensación conocida como Knoevenagel la cual se lleva a cabo cuando un aldehído aromático reacciona con el metilo de la piridina en presencia de algún catalizador. El Laboratorio de Polímeros de la BUAP, ha realizado aportaciones en la obtención de una gran variedad de compuestos conjugados, por medio de una reacción de condensación pero en ausencia de disolvente y catalizador, con lo que se reduce el uso de reactivos químicos, para bienestar del medio ambiente. Por otro lado, debido a la estructura de los compuestos pueden exhibir propiedades de absorción y emisión, haciéndolos materiales con aplicaciones como “dyes” (pigmentos), electroluminiscentes, etc. Dichas propiedades pueden ser afectadas al cambiar la funcionalización en la estructura del compuesto, como es el contener grupos electroattractores, electrodonadores o el TEMPO.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1.1 Compuestos orgánicos conjugados

Los compuestos conjugados son aquellos que presentan en su estructura alternancia entre enlaces dobles y enlaces sencillos, es decir la presencia de enlaces π seguidos de enlaces σ como se muestra en la Figura 1.1. La interacción de los orbitales π en un compuesto conjugado permite la deslocalización de los electrones en la estructura molecular por efecto de resonancia. Los compuestos con grupos aromáticos presentan una mayor estabilidad, comparados con sus homólogos de cadena abierta o con compuestos que contienen en su estructura grupos alifáticos debido a la conjugación electrónica. La estructura de las moléculas se encuentra asociada a la coplanaridad, lo que genera una disminución en el grado de libertad de sus moléculas permitiendo un incremento en la rigidez de su estructura, factor que se asocia al incremento de la resistencia o degradación térmica del compuesto.

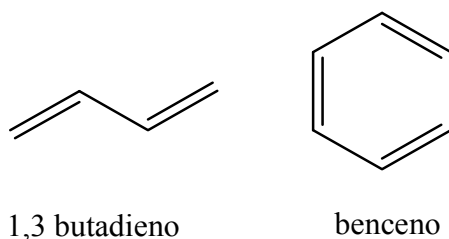


Figura 1.1 Ejemplos de compuestos conjugados

La estructura de compuestos conjugados es importante para las aplicaciones en dispositivos tales como: diodos emisores de luz [1-4], celdas fotovoltaicas [5-6] o transistores de efecto de campo [7], lo que generó interés en la síntesis de nuevos compuestos conjugados con propiedades ópticas o electrónicas específicas. Recientemente diversos grupos de investigadores se han enfocado en la síntesis de nuevos materiales orgánicos conjugados con el objetivo de fabricar dispositivos flexibles formados por películas delgadas con

aplicación en iluminación y en los “display” de las pantallas de diversos dispositivos electrónicos.

1.2 Reacción de condensación

Una de las posibles vías de síntesis para obtener compuestos conjugados es mediante reacciones de condensación. Una reacción de condensación es aquella en la que dos o más reactivos se combinan para generar un nuevo compuesto acompañado de la formación de una molécula de bajo peso molecular, en la mayoría de los casos la formación de agua. Los compuestos conjugados pueden contener diversos grupos funcionales tales como $R-C=C-R'$, $R-COOH$, $R-COO-R'$, $R-NH_2$, $R-C\equiv N$, $R-CHO$, $R-OH$, $R-X$. Particularmente los compuestos con grupo carbonilo se obtienen mediante reacción de condensación aldólica, Claisen, Cannizzaro o Knoevenagel, entre otras.

Al respecto, la reacción de condensación Knoevenagel es una reacción orgánica nombrada así en honor al químico alemán Heinrich Emil Albert Knoevenagel y es utilizada ampliamente en la síntesis orgánica para la formación de enlace C-C. Este tipo de reacción se lleva a cabo por la adición nucleófila entre aldehído o cetona y un compuesto con un grupo metileno activo, la reacción Knoevenagel es derivada de la reacción de condensación aldólica, generalmente implica el uso de un disolvente y puede ser catalizada por ácidos o bases débiles tales como: aminas [8], piperidina [9,10], anhídrido acético [11,12], cloruro de zinc [13,14], hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de potasio [15], recientemente se ha reportado el uso de líquidos iónicos como disolventes y catalizadores debido a sus propiedades físicas de no volatilidad, no inflamabilidad, estabilidad térmica y miscibilidad [16]. La reacción Knoevenagel es una reacción compleja que depende de la reactividad de los reactivos, de la fuerza de las bases usadas, la naturaleza del disolvente empleado así como de las posibles reacciones laterales (reacciones de Thorpe-Ziegler), que afectan directamente el rendimiento de la reacción, aunque en general, bajo las diversas condiciones de reacción empleadas se han obtenido altos rendimientos.

1.2.1 Reacción de condensación Knoevenagel en ausencia de disolvente y catalizador

Como se mencionó anteriormente la reacción Knoevenagel es realizada en la presencia de bases o ácidos. El uso de dichos reactivos tienen numerosos inconvenientes, tales como: el uso de disolventes tóxicos, tiempo de reacción largos y en algunas reacciones los catalizadores no son eficientes y no pueden ser reutilizados, incluso las reacciones demasiado básicas pueden llevar a la autocondensación del compuesto carbonilo. Las preocupaciones ambientales exigen condiciones de reacción más suaves, desde el punto de vista de lo que se conoce como química verde [17]. Llevar a cabo la síntesis de diferentes compuestos conjugados mediante reacciones libres de disolvente y catalizador, generan procesos químicos amigables. Al respecto, el Laboratorio de Polímeros de la BUAP ha reportado diferentes estudios empleando la reacción Knoevenagel que ha permitido obtener compuestos bajo condiciones libres de disolvente como de catalizador, lo que llevó a aislar intermediarios que han sido de interés para el sector farmacéutico. En la Figura 1.2 se presenta el mecanismo de reacción propuesto que creemos puede explicar la obtención de estirilpiridinas vía reacción Knoevenagel libre de disolvente y catalizador, utilizado una relación equimolar entre la 2-picolina y benzaldehído. El par de electrones libre del átomo del nitrógeno actúa como un nucleófilo para sustraer un hidrogeno del grupo metilo del mismo compuesto (2-picolina) formando un carbanión el cual ataca al carbono del grupo carbonilo quedando parcialmente positivo y el átomo de oxígeno cargado parcialmente negativo. El átomo de oxígeno actúa como nucleófilo para sustraer el hidrógeno del enlace N-H del anillo piridinico, formándose así el intermediario (alcohol), el cual se deshidrata *in situ* para obtener el producto 2-estirilpiridina.

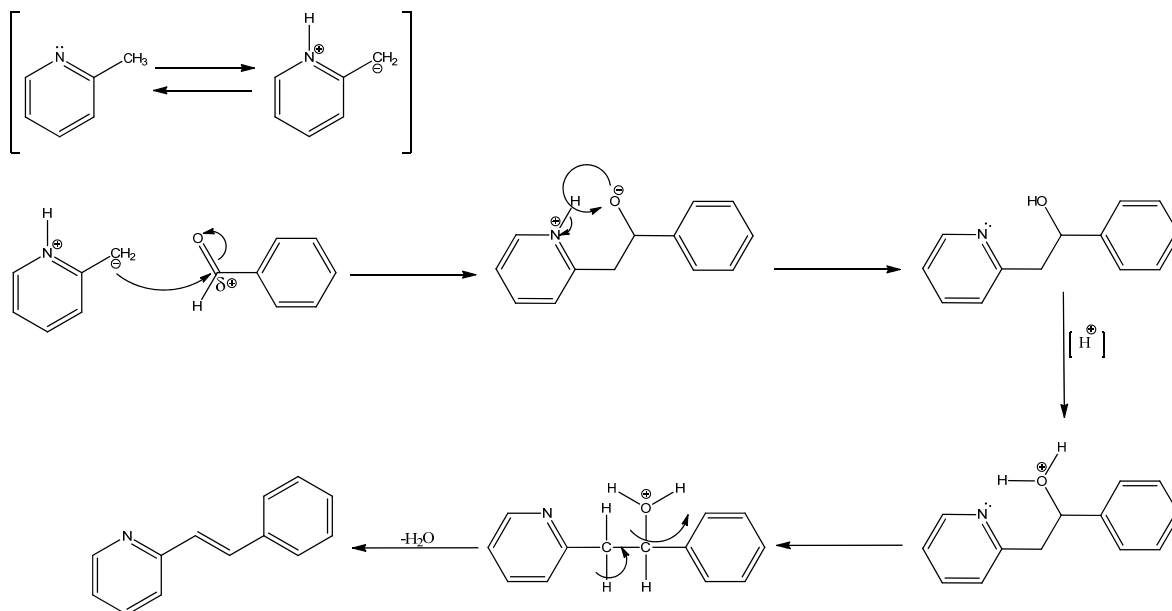


Figura 1.2 Propuesta de mecanismo plausible para la formación de 2-estirilpiridina vía reacción de condensación Knoevenagel libre de disolvente y catalizador.

1.3 Estirilpiridinas

De la reacción de condensación Knoevenagel de 2-picolina y benzaldehído se obtienen compuestos conocidos como estirilpiridinas. Los compuestos llamados estilbazoles, también conocidos como estirilpiridinas (Figura 1.3), se obtienen a partir de proporciones equimolares de metilpiridinas con aldehídos aromáticos a diferentes temperaturas en presencia de diferentes tipos de catalizadores o sin catalizador, Tabla 1.1.

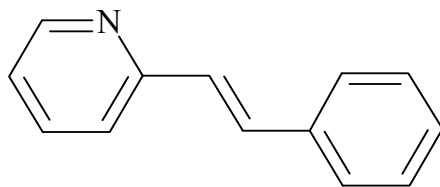


Figura 1.3 Estructura del 2-estirilpiridina o 2-estilbazol.

Tabla 1.1 Catalizadores utilizados en la síntesis de estirilpiridinas.

Básicos	Piperidina, hidróxido de sodio
Ácidos	Anhídrido acético, ácido acético y Mezcla de ácido y anhídrido acético
Ácidos de Lewis	ZnCl ₂

Existe un gran número de trabajos realizados para la síntesis de estirilpiridinas en los cuales se han estudiado condiciones de reacción (tiempo, temperatura y concentración), catalizadores y disolventes. Algunos de los trabajos pioneros para la síntesis de dichos compuestos fueron reportados por J. Benes *et al.* proponen el mecanismo de reacción de condensación no catalizada entre la 2-picolina con benzaldehído [18], así como el estudio cinético donde se obtiene que el producto final es la 2-estirilpiridina la cual puede ser formada por dos rutas: por reacción directa de ambos reactivos o por la formación de un producto intermediario (1-fenil-2-(2'-piridil)etanol) (III en Figura 1.4) el cual es formado llevando la reacción lentamente.

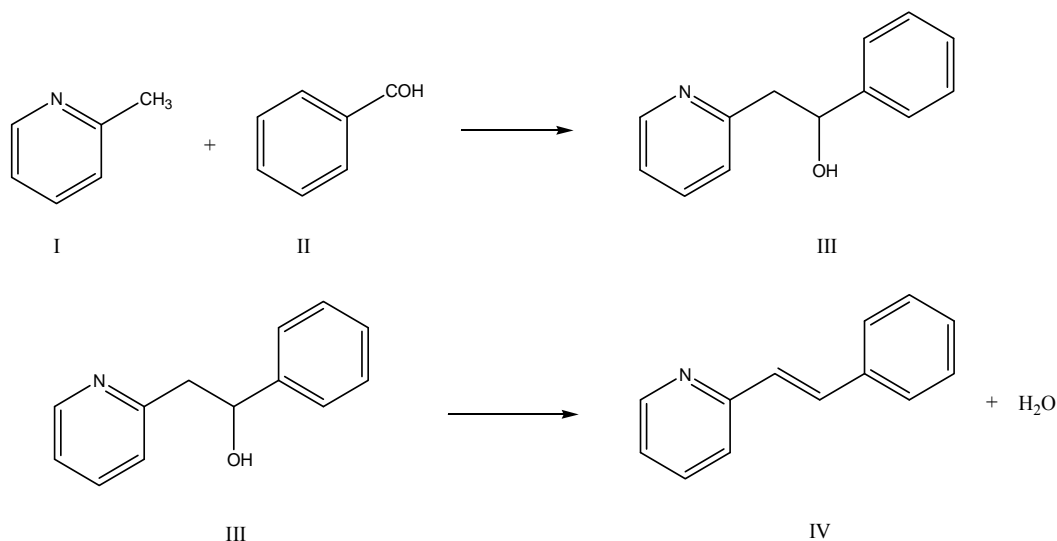


Figura 1.4 Mecanismo propuesto para la obtención de 2-estirilpiridina

Phillips [19] obtiene la 2- y 4-estirilpiridina metioiodada por reacciones de condensación de 2- y 4-picolina metioiodada con benzaldehído en solución de metanol utilizando piperidina como catalizador. Dicha reacción la efectuaron con un tiempo de reacción de 1 hora. El producto obtenido lo precipitan y recrystalizan en etanol. Posteriormente las estirilpiridinas con ioduro de metilo se transforman a las correspondientes estirilpiridinas por pirólisis.

Brigodiot Maryvonne y Marechal Ernest [20] sintetizan la 2- y la 4-estirilpiridina a partir de la reacción de condensación de 2- y 4-metilpiridina con benzaldehído en presencia de ácido *p*-toluensulfónico a una temperatura de 140-160 °C con el objetivo de analizar el proceso de formación de subproductos durante la reacción de 2-picolina con benzaldehído bajo condiciones drásticas: diferentes catalizadores, altas temperaturas y en presencia de otra estirilpiridina. Se encuentra que existe un entrecruzamiento que involucra las dobles ligaduras, asociado a la estabilidad térmica de las estirilpiridinas. Los productos obtenidos se caracterizan por cromatografía de gases de alta presión, espectroscopía de masas, análisis elemental, RMN ¹H y ¹³C.

En la última década Chavarin *et al.* [21] llevan a cabo la síntesis de 5-etil-2-(4-nitro-estiril)piridina y 5-etil-2-(4-nitro-7-ol-estiril)piridina por la reacción de 4-nitrobenzaldehído disuelto en una mezcla de DMF y THF, anhídrido benzoico disuelto en THF, ambas soluciones son mezcladas con 5-etil-2-picolina. Las condiciones de reacción que utilizan son a reflujo (180°C) y una relación molar de 1:1:1. La purificación de los productos se llevo a cabo por una solución de bicarbonato de sodio, posteriormente realizaron cromatografía de columna en sílica y alúmina, respectivamente. Por último recrystalizan en una mezcla de hexano-acetato de etilo (7.5:2.5) y hexano, respectivamente. Ambos productos fueron cristalizados con rendimientos moderados y caracterizados por p.f., H-NMR, IR espectrometría de masas y difracción de rayos X.

Por otra parte Ryszard Gawinecki y Katarzyna Trzebiatowska [22] realizan la síntesis de un gran número de sales de estirilpiridinio sustituidas (trans-1-metil-2- y -4-(*p*-aminoestiril)piridinio percloradas) las cuales son obtenidas por la condensación Knoevenagel. La síntesis la llevan por pasos partiendo de los reactivos picolina y yoduro de metileno en acetona. El producto es llamado yoduro de 1,2- y 1,4-dimetilpiridinio, posteriormente lo

hacen reacción con ácido perclórico en metanol con una relación 1:1. Una vez obtenida 1,2 y 1,4-dimetilpiridinio percloradas se hace reacción con 4-amino-benzaldehído o p-acetil-amino-benzaldehído.

El grupo de polímeros de la BUAP cuenta con una importante línea de investigación acerca de la obtención de nuevos compuestos tipo estirilpiridinas empleando la reacción Knoevenagel en ausencia de disolvente y catalizador, los compuestos sintetizados en el Laboratorio de Polímeros se han reportado en la literatura[23-38], dichos reportes incluyen la síntesis y caracterización, así como estudios teóricos. Los compuestos se han obtenido en forma de polvo o cristal, con coloración entre la gama de amarillos a cafés, puntos de fusión entre 140-260 °C y solubles en los disolventes orgánicos más comunes. En la Figura 1.5 se muestran los derivados de estirilpiridina: 2-estirilpiridina (a), 4-clorofenil-2-vinilpiridina (b), 4-fluorofenil-2-vinilpiridina (c), 4-estirilpiridina (d), 4-clorofenil-4-vinilpiridina (e).

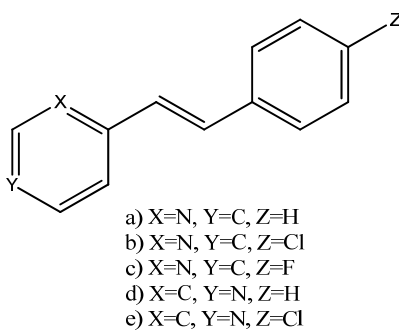


Figura 1.5 Compuestos derivados de estirilpiridina con grupos Cl y F.

En la Figura 1.6 se presentan las estructuras de los compuestos derivados de estirilpiridina y que contienen el grupo -CN: 1,2-difenilacrilonitrilo (a), 2-(2'-piridil)-1-(fenil)acrilonitrilo (b), 1,4-bis[2-ciano-2-(1-fenil)etil]benceno (c), (2-fenil)-1-(3'-piridil)acrilonitrilo (d), 1,4-bis[2-ciano-2-(*o*-piridil)etenil]benceno (e), 1,4-bis[2-ciano-2-(*o*-piridil)etenil]benceno (f). En la Figura 1.6 también se muestran los compuestos que se han sintetizado en el Laboratorio de Polímeros y contienen el grupo difenilamino: 2-(fenil)-3-(4-difenilaminofenil)acrilonitrilo (g), 2-(2'-piridil)-3-(4-difenilaminofenil)acrilonitrilo (h), 2-(3'-piridil)-3-(4-difenilaminofenil)acrilonitrilo (i) y 2-(4'-piridil)-3-(4-difenilaminofenil)

acrilonitrilo (j) y con el grupo dimetilamino: 2-(fenil)-3-(4-dimetilaminofenil)acrilonitrilo (k), 2-(2'-piridil)-3-(4-dimetilaminofenil)acrilonitrilo (l), 2-(3'-piridil)-3-(4-dimetilaminofenil)acrilonitrilo (m) y 2-(4'-piridil)-3-(4-dimetilaminofenil)acrilonitrilo (n). En la Figura 1.7 se presentan los compuestos 2,6-diestirilpiridina (a), 2,6-bis(4-clorofenil)estirilpiridina (b), 2,6-bis(3-cianofenil)estirilpiridina (c), 2,4-bis(4-clorofenil)estirilpiridina (d), 2,4-bis(3-cianofenil)estirilpiridina (e).

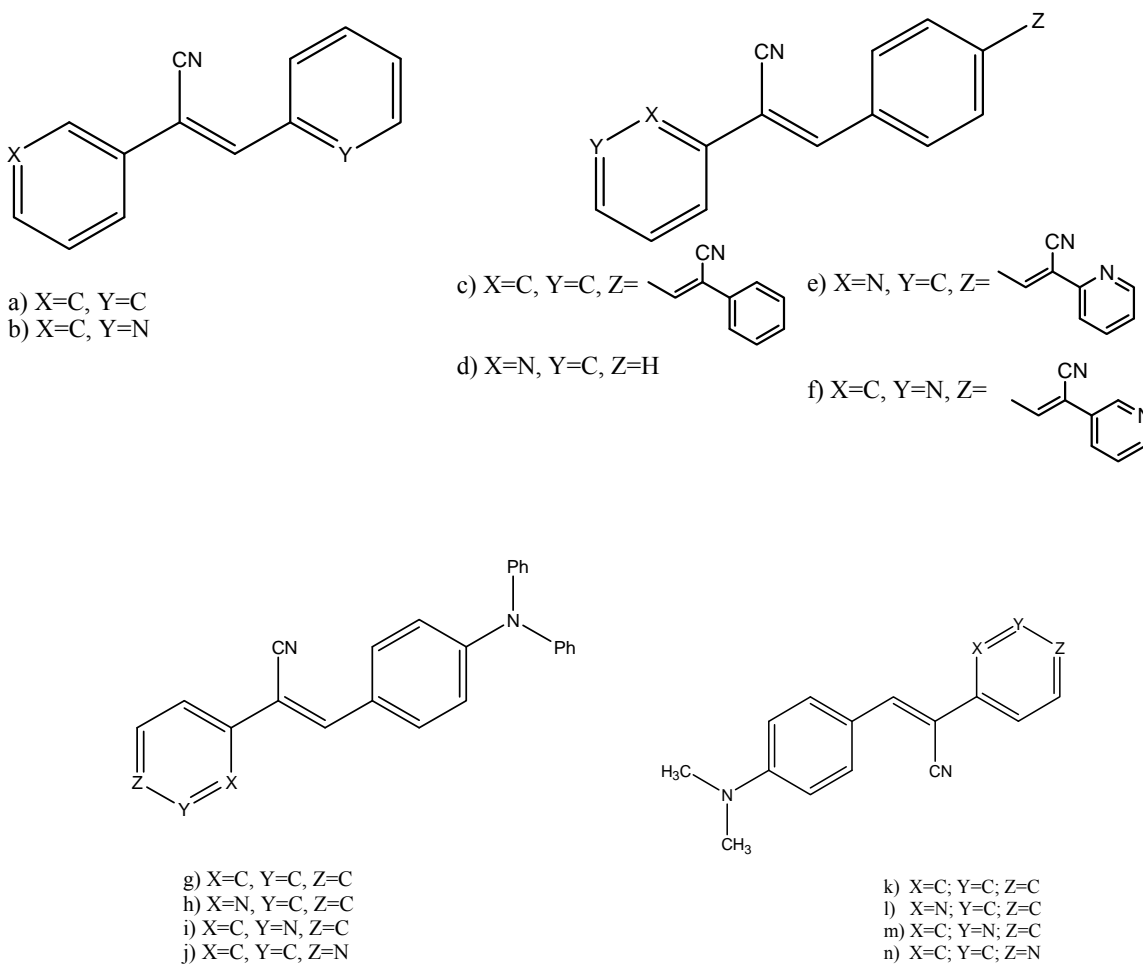


Figura 1.6 Compuestos derivados de estirilpiridina con el grupo -CN

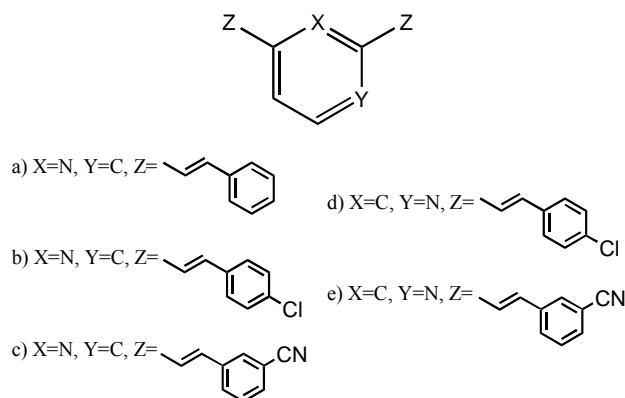


Figura 1.7 Compuestos tipo estirilpiridina.

Los productos 2-estirilpiridina y 4-estirilpiridina se obtienen a partir de la reacción de la 2-metilpiridina y la 4-metilpiridina con benzaldehído con rendimientos de 70 % y 15 %, respectivamente. Mientras que los productos 1,4-bis[2-(2-piridil)vinil]benceno, 4-[2-(4-piridil)vinil]benzaldehído y 1,4-bis[2-(4-piridil)vinil]benceno se obtienen a partir de la reacción de 2-metilpiridina y 4-metilpiridina con tereftaldehído con rendimientos de 17 %, 55 % y 45 %, respectivamente. En el caso de la reacción de 4-metilpiridina y tereftaldehído, el no usar catalizador hace posible que solo uno de los aldehídos del tereftaldehído reaccione, mostrando que la reacción de condensación, como se sabe es por pasos. Cuando se utiliza catalizador se obtiene el producto 1,4-bis-[2-(4-piridil)vinil]benceno, donde los dos grupos aldehídos del tereftaldehído se condensan.

También se ha utilizado la 2,4-lutidina y 2,6-lutidina con benzaldehído obteniendo los productos 2,4-diestirilpiridina y 2,6-diestirilpiridina con rendimientos de 7.4 % y 22.02 %, respectivamente. El método de síntesis de estirilpiridinas sin la presencia de algún catalizador hizo posible la obtención de compuestos en forma cristalina. Las estructuras moleculares de 2-estirilpiridinas, el intermediario 1-fenil-2-(4-piridil) etanol y la 2,6-diestirilpiridina se han determinado por difracción de rayos X y se muestran en las Figuras 1.8, 1.9, 1.10.

También, se han obtenido compuestos tipo estirilpiridina con grupos Cl, F y CN. Partiendo de 2-metilpiridina o 4-metilpiridina con 4-fluorobenzaldehído o 4-clorobenzaldehído

utilizando relaciones molares de 1:1 y 2-metilpiridina, 4-metilpiridina y 2,6-dimetilpiridina con 3-cianobenzaldehído con relaciones molares de 2:1 para reaccionar en ausencia de disolvente y catalizador a reflujo y agitación constante por tiempos de entre 21-39 h y temperaturas de 120-140 °C. El exceso en la relación molar corresponde al reactivo líquido y se utiliza para ayudar a disolver el reactivo sólido. La mezcla de reacción presento cambios de coloración de incolora a café. Al terminar el tiempo de reacción la mezcla presenta una apariencia aceitosa en todos los casos y se precipita empleando NaOH (2 N) o una mezcla EtOH y H₂O en relación 1:1. Los precipitados se purifican por recristalización con hexano o ciclohexano.

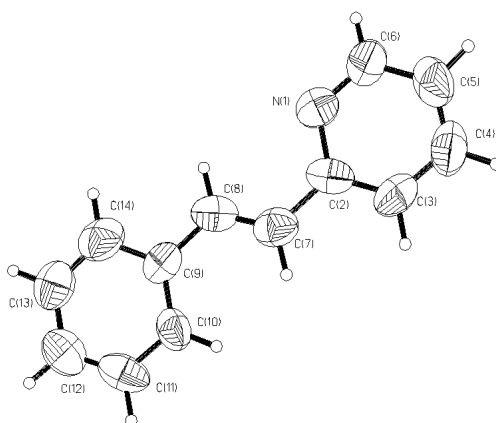


Figura 1.8 Estructura molecular de la 2-estirilpiridina obtenida por difracción de Rayos X

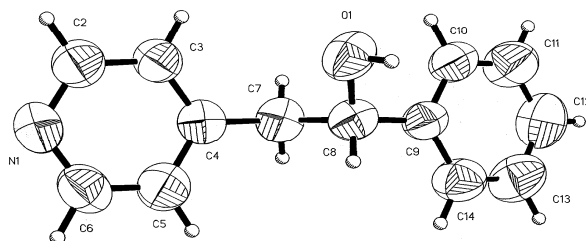


Figura 1.9 Estructura molecular del 1-fenil-2-(4-piridil)etanol obtenida por difracción de Rayos X

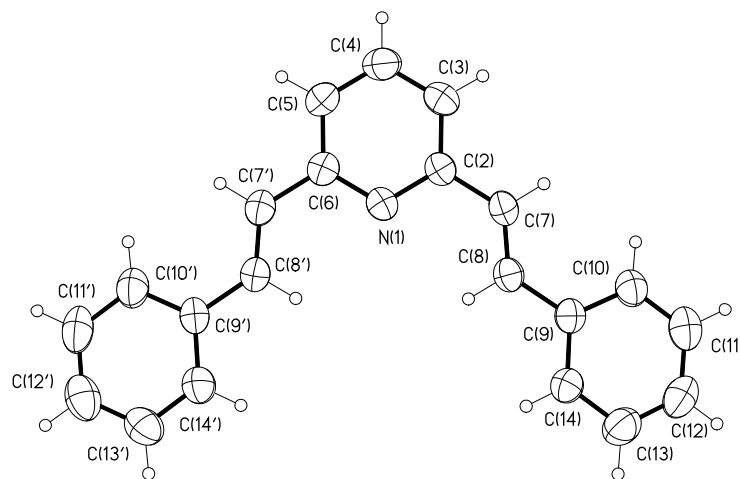


Figura 1.10 Estructura molecular de 2,6-diethylpiridina obtenida por difracción de Rayos X.

Por otra parte, las estirilpiridinas también han sido utilizadas para la funcionalización de moléculas de mayor peso molecular, como el caso de monómeros [39]. Giseop Kwak *et. al.* reporta en el 2009 la síntesis de los monómeros 6-[4'-[4''-[2-(2-piridil)etenil]fenoxicarbonil]fenoxi]hexilmetacrilato (6,4,2 PEFH) y 6-[4'-[4''-[2-(4-piridil)etenil]fenoxicarbonil]fenoxi]hexilmetacrilato (6,4,4 PEFH). Para ello, se lleva a cabo la síntesis del 2-(4-hidroxiestiril)piridina (2,4 HEPY) y 4-(4-hidroxiestiril)piridina (4,4 HEPY) a partir de la condensación de 4-hidroxibenzaldehído con 2- y 4-picolina, respectivamente. Por otra parte, la síntesis del ácido 4-[6-(metacrililoiloxi)hexilo] benzoico (4,6 MHB) se obtiene de la reacción del ácido 4-hidroxibenzoico con el 6-bromo-1-hexanol y el ácido metacrílico. Los compuestos 2,4 HEPY y 4,4 HEPY con 4,6 MHB reaccionan con 4-dimetilaminopiridina (DMAP) y dicitclohexilcarbodiimida (DCC).

Woo-Sik Kim *et. al.* [40], realizan la síntesis de poliimidas empleando 2-{2-[4-(6-hidroxiilo)fenil]etil}piridina como derivado fotorreactivo de la 2-estirilpiridina por la reacción de los grupos hidroxilo de un precursor, el cual se obtiene por la reacción entre dianhídrido 2,2'-bis[4-(3,4-dicarboxifenoxi)fenil]hexafluoropropano con 3,3'-hidroxi-4,4'-diaminobifenil. Asimismo, Seok-Hee Kim *et. al.* [41] emplean 2-{2-[4-(ω-

hidroxilalquiloxi)fenil]etil}piridina como otro derivado fotorreactivo de la 2-estirilpiridina con los grupos alquílicos: hexil y dodecil, para su posterior reacción con el precursor sintetizado a partir del anhídrido 4,4'-[2,2,2-trifluoro-1 feniletideno]difáltico con 3,3'-hidroxi-4,4'-diaminobifenil. Ambos trabajos sugieren que los polímeros obtenidos son fotosensibles y tienen alta transparencia óptica, con lo cual pueden tenerse películas delgadas flexibles.

1.4 Síntesis de ácidos carboxílicos

Por otra parte, la oxidación de aldehídos a ácidos carboxílicos es una reacción de interés en la síntesis orgánica ya que a partir de ácidos carboxílicos se pueden obtener diferentes derivados tales como ésteres y amidas. La reacción de oxidación puede llevarse a cabo por alguno de los siguientes métodos: a) hidrólisis de nitrilos, b) carbonación de compuestos organometálicos, c) oxidación de alcoholes primarios o aldehídos por medio de agentes oxidantes, d) descarboxilación de ácidos malónicos sustituidos.

1.4.1 Hidrólisis de nitrilos

Los nitrilos son compuestos que contienen el grupo funcional $-C\equiv N$. Estos compuestos se hidrolizan dando un mol de ácido carboxílico y un mol de amoníaco [42]. En solución neutra, la reacción es inconmensurablemente lenta; pero el mecanismo se cataliza con gran potencia utilizando ya sea un ácido o una base el mecanismo se presenta en la Figura 1.11.

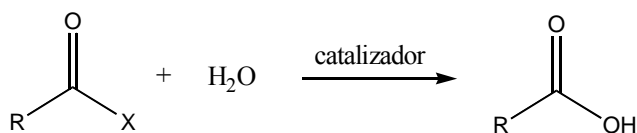


Figura 1.11 Mecanismo general de una hidrólisis

1.4.2 Carbonación de reactivos organometálicos

Los ácidos carboxílicos se preparan también a partir de haluros de alquilo, aprovechando la formación de un reactivo organometálico que luego se deja reaccionar con bióxido de carbono [42]. El producto inicial, la sal de un ácido carboxílico, se trata con ácido mineral diluido para liberar el ácido carboxílico (Figura 1.12).

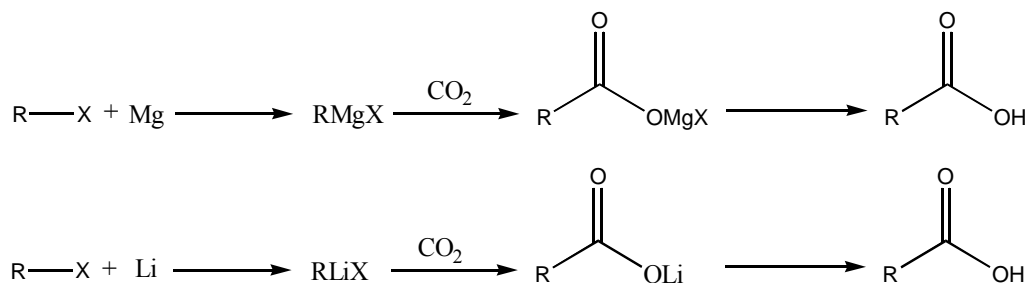


Figura 1.12 Mecanismo de reacción general de carbonación de reactivos organometálicos

1.4.3 Oxidación de alcoholes primarios o aldehídos

El tercer método de uso general para preparar ácidos carboxílicos comprende la oxidación de aldehídos o de alcoholes primarios [42]. El permanganato de potasio es un agente oxidante útil para este fin en la Figura 1.13 se muestra un ejemplo. El producto inicial de la oxidación de un alcohol primario es el aldehído correspondiente. No obstante, con permanganato acuoso, el aldehído sufre una oxidación subsecuente con mayor rapidez que el alcohol primario, de modo que normalmente no se observa en la mezcla de reacción.

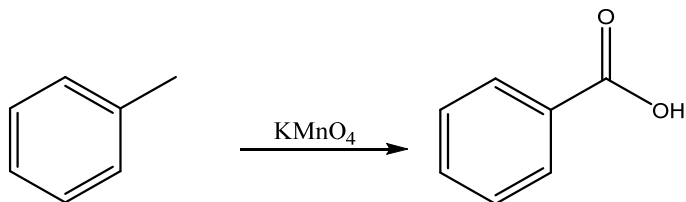


Figura 1.13 Oxidación de tolueno con permanganato de potasio

Otro reactivo que puede emplearse para oxidar alcoholes primarios o aldehídos a ácidos carboxílicos, es el ácido nítrico [43]. Aunque este procedimiento tiene buenos resultados en

compuestos simples, es demasiado vigoroso y su uso aconsejable cuando se trata de compuestos que contienen grupos funcionales sensibles al ácido en otros sitios de la molécula (Figura 1.14).

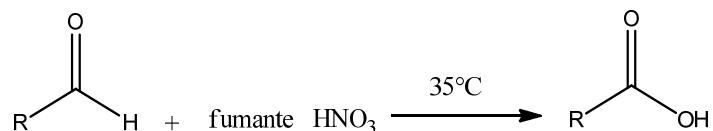


Figura 1.14 Ejemplo de oxidación con ácido nítrico

El óxido de plata suspendido en una base acuosa (reactivo de Tollens) es un reactivo extremadamente suave y selectivo para la oxidación de aldehídos a ácidos carboxílicos [43]. Durante la oxidación de Tollens se forma un espejo de plata en las paredes del recipiente de la reacción, lo cual constituye la base de una prueba cualitativa de la presencia de un grupo funcional aldehído en una molécula de estructura desconocida. Se cree que los aldehídos se oxidan a través de 1,1-dioles o hidratos intermediarios, formados por una adición nucleofílica reversible de agua al grupo carbonilo en la Figura 1.15 se da un ejemplo de este tipo de oxidación. Aun cuando se encuentra en pequeñas cantidades en el equilibrio, el hidrato reacciona como un alcohol primario o secundario normal y se oxida para formar el compuesto carbonílico. Aunque el método permite casi siempre obtener el ácido deseado con un rendimiento excelente, su aplicación es algo costosa debido al costo del óxido de plata, a menos que se recupere y recicle este metal.

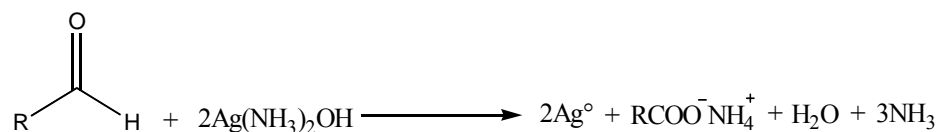


Figura 1.15 Ejemplo de oxidación con reactivo de Tollens

El reactivo de Jones (CrO_3 en ácido sulfúrico acuoso) es una elección más común a la pequeña escala del laboratorio, donde la oxidación de aldehído a ácido carboxílico suele efectuarse con cromo, en estado de oxidación +6, como oxidante [44]. Si el compuesto es soluble en agua, el oxidante utilizado es dicromato sódico disuelto en ácido sulfúrico acuoso. Para los compuestos de baja solubilidad en agua se emplea frecuentemente trióxido

de cromo disuelto en una mezcla de acetona, agua y ácido sulfúrico. Las oxidaciones de Jones ocurren con rapidez a temperatura ambiente y tiene buenos rendimientos de productos. Un inconveniente de la oxidación de Jones es que las condiciones en que se realiza son ácidas y las moléculas sensibles pueden experimentar descomposición catalizada por ácido.

El mecanismo de la oxidación de un alcohol o aldehído con ácido crómico para dar un compuesto carbonílico se presenta en la Figura 1.16 y tiene como primera etapa la formación de un éster crómico. Si el éster posee un átomo de hidrógeno en α , puede ocurrir una eliminación. El cromo se ha reducido desde un número de oxidación +6 a +4. Las etapas siguientes son muy complejas y no se conocen bien. Sin embargo si está claro que el Cr^{+4} no es estable y se reduce a Cr^{+3} , en este paso se oxidan nuevas porciones del alcohol.

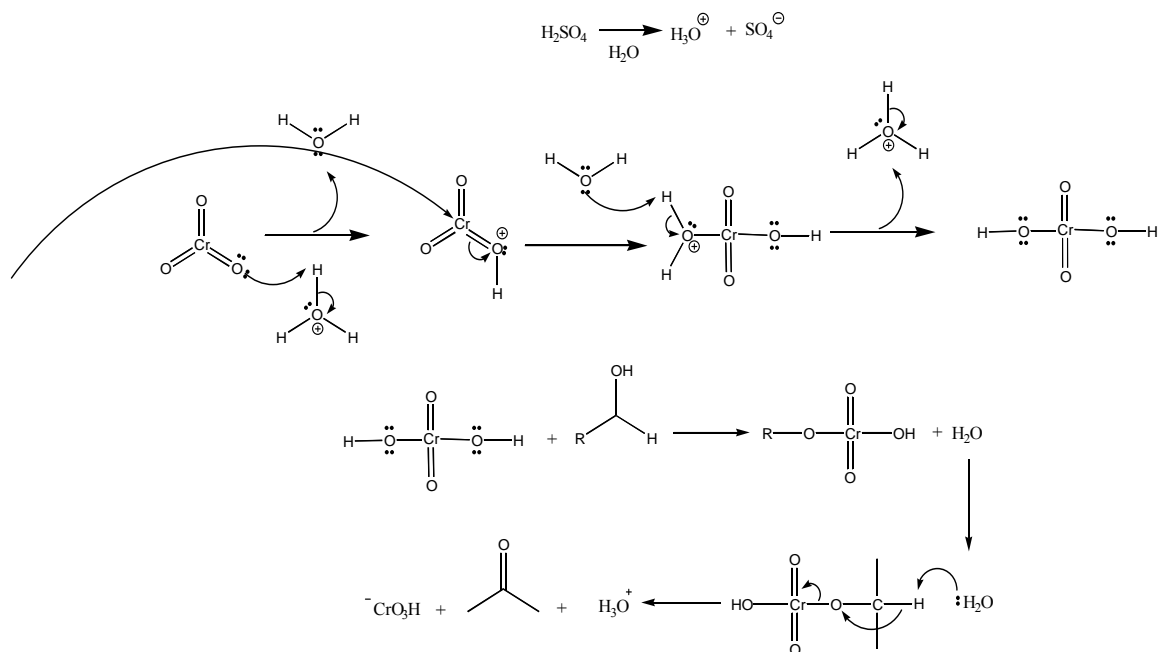


Figura 1.16 Mecanismo de oxidación utilizando reactivo de Jones

1.5 Absorción y emisión de compuestos conjugados.

Cuando una especie química absorbe radiación electromagnética ultravioleta o visible pasa a un estado excitado. Muchas sustancias en dicho estado disipan el exceso de energía en forma de calor, mediante colisiones entre átomos o entre moléculas vecinas. El proceso de

emisión de radiación como consecuencia de la desactivación de una molécula se denomina luminiscencia, mientras que el término fotoluminiscencia se refiere al caso particular en el que la excitación tenga lugar por absorción de fotones y la emisión puede clasificarse en fluorescencia y fosforescencia. Para que una sustancia origine emisión fotoluminiscente es necesario que previamente tenga lugar la absorción de radiación electromagnética. En los sistemas orgánicos es posible la transición de electrones entre niveles de energía asociados a los orbitales π enlazantes y antienlazantes de la molécula. Para que una transición electrónica se lleve a cabo, es necesaria una energía igual o superior a la diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO en la molécula (Figura 1.18).

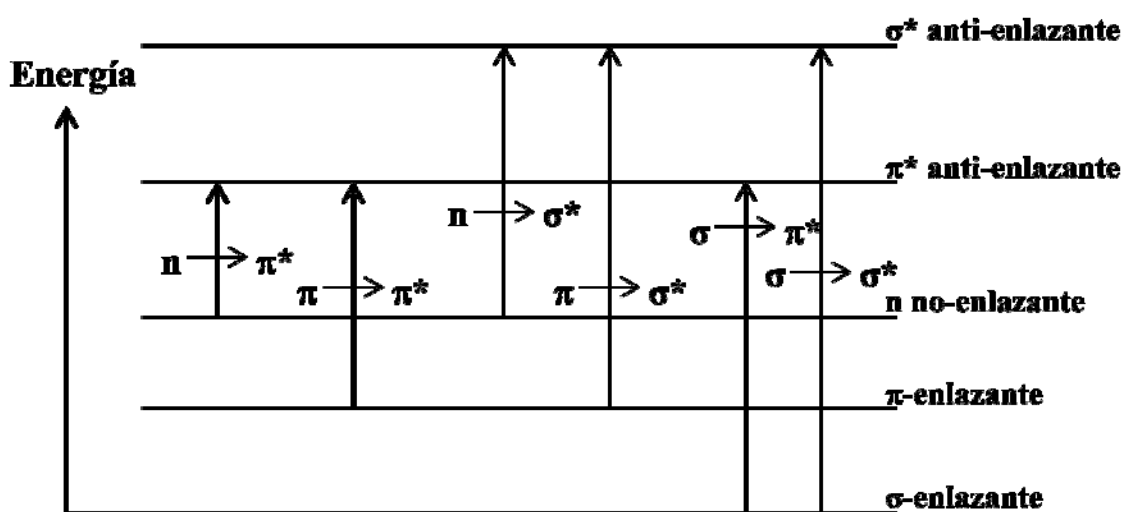


Figura 1.17 Transiciones electrónicas

Una transición electrónica requiere de la absorción de un fotón con una longitud de onda (λ) determinada, para llevar al electrón a un estado excitado, que al regresar a su estado fundamental genere la emisión de un fotón, el cual es de menor energía que el fotón absorbido. Los estados excitados pueden ser singuletes o tripletes. La relajación de una molécula excitada desde un estado singulete (S) mediante la emisión de un fotón es un proceso conocido como fluorescencia (f). En tanto que la relajación de un estado triplete (T) mediante la emisión de un fotón genera el proceso conocido como fosforescencia (Figura 1.19). Los tiempos de relajación para la fluorescencia son del orden de 10^{-9} s, mientras que para la fosforescencia los tiempos de relajación son mayores al orden de segundos. Debido a que las transiciones electrónicas en compuestos conjugados se

relacionan directamente con los orbitales π de la molécula, cualquier modificación de dichos orbitales influye directamente en la longitud de onda a la cual absorbe (λ_{abs}) y emite (λ_f) el compuesto.

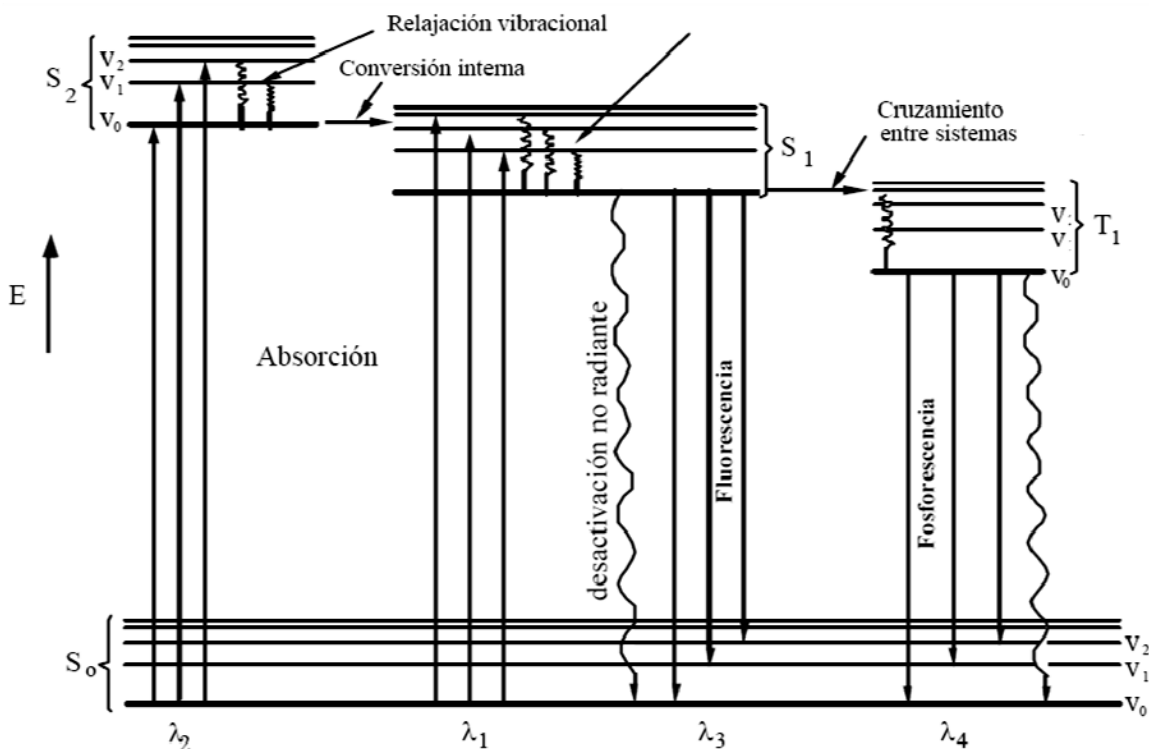


Figura 1.18 Niveles de energía de un sistema fotoluminiscente.

1.6 Efecto de la conjugación y grupos sustituyentes

La longitud de la conjugación de un compuesto orgánico o entre grupos insaturados tiene un efecto sobre las bandas de absorción en UV en particular sobre las de origen $\pi \rightarrow \pi^*$ que causan un corrimiento batocrómico, es decir, un cambio a mayores longitudes de onda en los máximos de absorción. El corrimiento se debe a la conjugación de dos o más dobles enlaces, los orbitales atómicos p se combinan para generar dos orbitales moleculares π (dos de enlace y dos de antienlace), de igual manera tres dobles enlaces crearán seis orbitales moleculares. Así, las transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ ocurren entre el orbital de enlace π de más alta energía (HOMO) al orbital de antienlace π^* de menor energía (LUMO). Por

tanto, conforme se aumenta la longitud de conjugación, la diferencia de energía entre los niveles HOMO y LUMO disminuye. Lo anterior implica que para llevar a la molécula a un estado excitado, los fotones absorbidos pueden ser de menor energía y el espectro sufrirá un desplazamiento batocrómico. A medida que el número de dobles enlaces conjugados aumenta, la banda $\pi \rightarrow \pi^*$ menos energética tiene un desplazamiento batocrómico, pudiendo presentar coloración el compuesto al comenzar a absorber selectivamente radiación en la región visible. El efecto batocrómico de la adición de dobles enlaces adicionales a la cadena conjugada depende de la fuerza de la interacción. Los compuestos conjugados presentan varios orbitales $\pi \rightarrow \pi^*$ muy cercanos en energía que hacen al modelo orbital de descripción de las transiciones electrónicas poco viables.

La conjugación en compuestos orgánicos puede verse afectada por el carácter electroatractor o electrodonador de grupos sustituyentes. La adición de grupos electroattractores tales como el grupo nitro (-NO₂), carboxilo (-COOH) o ciano (-CN) generan un incremento en el potencial de ionización. Por ejemplo Chenzhong Cao y Zhengjun Fang [45] reportan en el 2013 una serie de anilinas bencilidinas con grupos estiril como sustituyentes. También Chenzhong Cao *et al.* [46] realizan la síntesis de un gran número de compuestos derivados de estilbenos *p*-sustituidos, 3,4'-disustituidos y 3,3'-disustituidos asimismo determinan el espectro de absorción de cada compuesto. El análisis que realizan respecto a la energía de absorción UV es referente al tipo y posición del sustituyente en el compuesto, así como el cálculo para encontrar una constante para los sustituyentes en posición *meta*.

1.6 Aplicaciones de nitróxidos

Los nitróxidos son radicales libres estables con un electrón desapareado en el átomo de oxígeno (Figura 1.22), tales compuestos han resultado ser herramientas eficaces en la solución de problemas en química, física, biología y biomedicina a nivel molecular. La química de los nitróxidos es ampliamente conocida, debido a que tienen una extensa gama en síntesis orgánica [47].

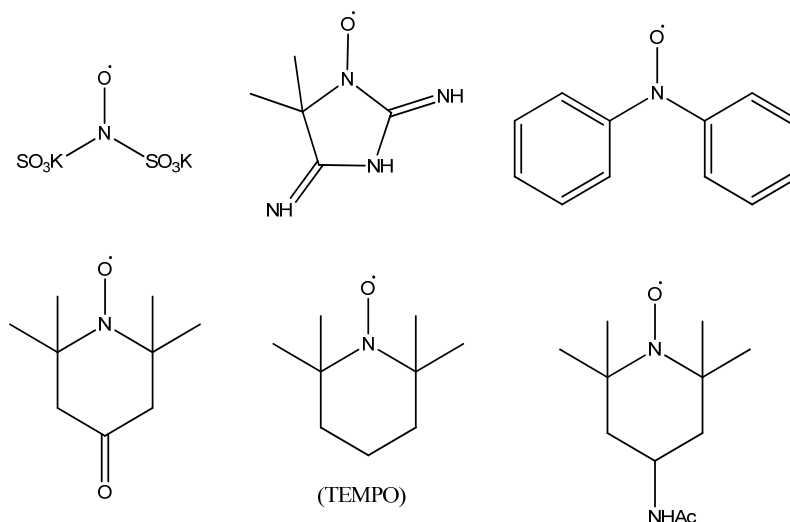


Figura 1.19 Ejemplos importantes de nitróxidos.

El primer nitróxido inorgánico fue reportado en la literatura en 1845 llamado sal de Fremy que se ha utilizado ampliamente como un agente oxidante en síntesis orgánica [47]. Por otra parte, en 1901 fue dado a conocer por Piloty y Schwerin el primer nitróxido orgánico [48]. Los nitróxidos tienen una amplia aplicación como agentes oxidantes y/o catalizadores [49, 50]. Por ejemplo, se han utilizado sales de oxamonio [51] para la oxidación de alcoholes primarios y secundarios a su correspondiente aldehído o cetonas (Figura 1.23).

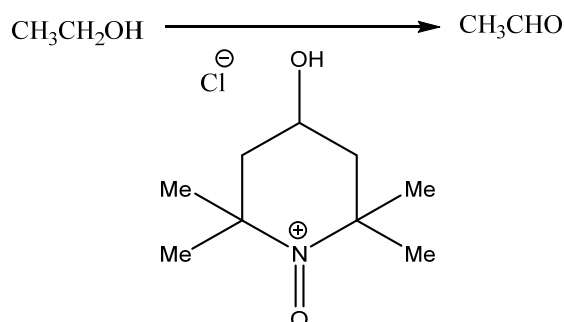


Figura 1.20 Oxidación de alcohol para la obtención de aldehídos mediante el uso de sales de oxamonio (TEMPO en forma iónica).

Wanhong Ma, Jincal Zhao, *et al.* [52, 53] llevan a cabo la oxidación selectiva de alcoholes por medio de un sistema fotocatalítico. En el 2008 Shingo Sato *et al.* [54], realiza la síntesis de compuestos híbridos entre 7-hidroxilumbeliferona o también llamada 7-

hidroxicoumatina y un ácido carboxílico derivado del 4-carboxi-TEMPO para obtener compuestos con un grupo funcional éster, dichos compuestos presentan propiedades de fluorescencia. Recientemente se publica [55] la síntesis de 4-cloro-2,6-bis(oxazolina)piridina (4-cloro-PIBOX) con 4-hidroxil-1-2,2,6,6-tetrametil-piperidinoxil (HTEMPO), el compuesto obtenido (PS-TEMPO-PYBOX) es empleado como un captador de radicales libres en síntesis controlada por NMRP. La coordinación de propiedades del complejo de poliéstereno y las propiedades fluorescentes en el espectro de emisión son estudiadas usando europio como un ion de coordinación.

OBJETIVO GENERAL

De lo expuesto anteriormente el objetivo del presente trabajo tesis es la síntesis y caracterización de los derivados de estirilpridina 4-[2-(2 piridil)vinil]benzaldehído (4,2,2-PVB) y 4-[2-(4 piridil)vinil]benzaldehído (4,2,4-PVB), la oxidación a sus correspondientes ácidos carboxílicos: ácido 4-[2-(2piridil)vinil]benzoico y 4-[2-(4 piridil)vinil]benzoico así como la obtención de 4-(2-(2-piril)vinil)benzamida-2,2,6,6 tetrametilpiperidin-1-il-oxilo como resultado de la reacción de condensación entre el ácido carboxílico y el 4-amino-TEMPO. Dicho nitróxido funcionalizado puede tener potenciales aplicación en polimerización radicalica controlada (CRP).

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Disolventes y reactivos.

Las principales características de los reactivos utilizados en la síntesis de los compuestos sintetizados en esta tesis se describen en la Tabla 2.1 En el caso de 2-metilpiridina (2-picolina) y de la 4-metilpiridina (4-picolina) fueron purificadas por destilación simple antes de ser utilizadas. El tereftaldehído y el trióxido de cromo fueron purificados por medio de una recristalización en acetato de etilo y agua, respectivamente. Para la purificación de los compuestos sintetizados, así como para pruebas de solubilidad se emplearon diversos disolventes.

Tabla 2.1 Disolventes y reactivos.

Reactivo/ disolvente	Formula Condensada	Marca	Propiedades físicas				
			P.M. (g/mol)	p.f. (°C)	p.e. (°C)	Estado (T_{amb})	ρ (g/ml)
2-metilpiridina (2-picolina)	C ₆ H ₇ N	Aldrich	93.13	----	128- 129	líquido	0.943
4-metilpiridina (4-picolina)	C ₆ H ₇ N	Aldrich	93.13	----	145	líquido	0.943
Tereftaldehído	C ₆ H ₄ (CHO) ₂	Aldrich	134.13	115- 116	245- 248	sólido	-----
Trióxido de cromo	CrO ₃	Aldrich	99.99	196	-----	sólido	-----
Cloruro de oxálilo	(COCl) ₂	Aldrich	126.93	-16	63-64	líquido	1.478
Hidróxido de sodio	NaOH	Fermont	40.0	318	1,390	solido	2.130
Bicarbonato de sodio	NaHCO ₃	Fermont	84.01	300	-----	solido	2.160
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Fermont	98.08	-----	-----	líquido	1.834
Acetona	CH ₃ COCH ₃	Fermont	58.08	-94	56	líquido	0.791
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	Fermont	84.16	4-7	80.7	líquido	0.779
Cloroformo	CHCl ₃	Fermont	119.38	63	61	líquido	1.492
N,N-Dimetil- formamida	HCON(CH ₃) ₂	Mallinckrodt Chemicals	73.09	-61	153	líquido	0.944

Dimetil-sulfóxido	(CH ₃) ₂ SO	Fermont	78.13	16-19	184	líquido	1.10
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	Fermont	46.07	-114	78	líquido	0.789
Hexano	C ₆ H ₁₄	Fermont	86.18	-95	69	líquido	0.659
Metanol	CH ₃ OH	Fermont	32.04	-97.8	64.7	líquido	0.79
Tetracloruro de carbono	CCl ₄	Química Meyer	153.82	-22.92	76.72	líquido	1.59
Tetra-hidrofurano	C ₄ H ₈ O	Química Meyer	72.10	-108.4	66	líquido	0.88

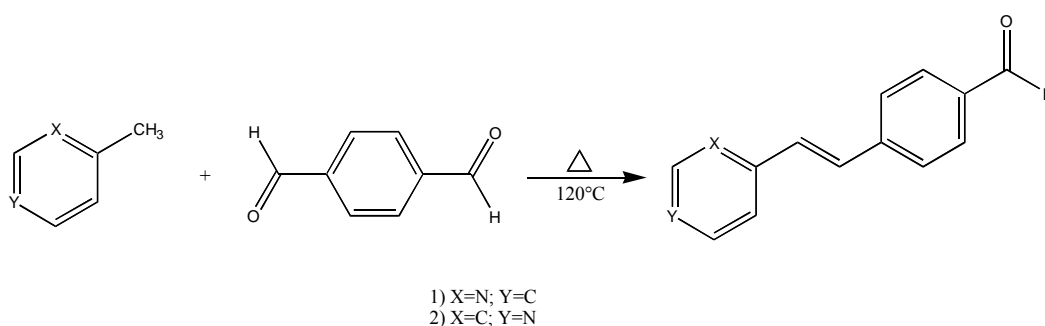
2.2 Pruebas preliminares

Las reacciones de síntesis para obtener los compuestos 4,2,2 PVB y 4,2,4 PVB estaban previamente reportadas [56]. Las primeras pruebas se realizaron con la metodología a las condiciones de reacción de 1:1 relación molar de tereftaldehído con 2 ó 4 picolina, temperatura de 120 °C y tiempos de reacción de 18 y 20 h, respectivamente. No obstante que se obtuvieron los compuestos, los rendimientos fueron bajos y los productos obtenidos contenían impurezas, debido a que no se controló adecuadamente la temperatura y la purificación se obtenían subproductos con solubilidad parecida. Después de que se obtuvieron los compuestos de interés, se caracterizaron para corroborar que los productos fueran los deseados. Posteriormente se continuo con la oxidación de dichos compuestos, pero debido al bajo rendimiento en que se obtuvieron los aldehídos, se llevó a cabo la síntesis de los compuestos 4,2,2 PVB y 4,2,4 PVB a mayor escala, para lo cual se triplicó la cantidad de reactivos utilizados para la reacción (2 ó 4 picolina y tereftaldehído). A continuación se describe la metodología utilizada con la que se obtuvo un mejor rendimiento (sección 2.3).

Para el caso de los ácidos carboxílicos se realizó la síntesis utilizando diferentes relaciones de concentración del ácido sulfúrico, ya que se desconocía como pudiera afectar al doble enlace -C=C- del compuesto, por lo que se trató con 0.1 N, 1 N y ácido sulfúrico concentrado [57], hasta la precipitación de una sal de color rojo con lo que se reporta en seguida la metodología para la obtención de A-4,2,2 PVB y A-4,2,4 PVB (sección 2.4).

2.3. Síntesis de los isómeros (4,2, 2 PVB) y (4,2,4 PVB)

A continuación se presentan las condiciones de síntesis y el esquema general (Esquema 2.1) para la obtención de los isómeros 4-[2-(2 piridil)vinil]benzaldehído (4,2,2 PVB) y 4-[2-(4 piridil)vinil]benzaldehído (4,2,4 PVB) mediante la reacción de condensación Knoevenagel. Así como, el sistema de reacción empleado para llevar a cabo la síntesis de ambos compuestos antes mencionados (Figura 2.1), el cual consta de una matraz de bola de 50 ml, provisto de un refrigerante para llevar a cabo el reflujo, baño de aceite, termómetro y un agitador magnético.



Esquema 2.1. Reacción de condensación de 2-metilpiridina y 4-metilpiridina con tereftaldehído en ausencia de catalizador y disolvente.

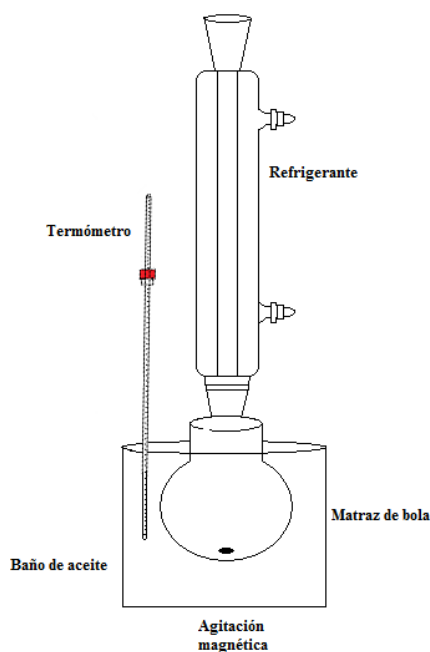


Figura 2.1 Sistema empleado para las reacciones de condensación de aldehídos.

2.3.1 Metodología para la síntesis del 4,2,2 PVB

En el sistema de reacción se colocaron 0.0253 mol de tereftaldehído (3.3934 g) y 0.0253 mol de 2-picolina (2.5 mL). La mezcla de reacción se llevó a reflujo y con agitación constante por 60 h, a una temperatura de 120°C. Se observaron cambios de color en la mezcla de reacción durante el periodo de estabilización de la temperatura, iniciando en amarillo claro, posteriormente amarillo oscuro-anaranjado, café y finalmente negro. Al término de la reacción, la mezcla presentó una apariencia viscosa. Posteriormente, la mezcla de reacción se colocó en un matraz y se adicionaron 500 mL de una solución de NaOH (2 N) con agitación constante por 12 h, obteniéndose un precipitado de color café claro que se filtró y fue secado a vacío. Después, el polvo fue lavado con agua destilada (100 mL) por 20 minutos con agitación, filtrado y secado a vacío, este lavado se realizó dos veces más.

La purificación del producto obtenido se lleva a cabo disolviendo la mayor parte del polvo café en hexano a temperatura de ebullición con una cantidad de 450 mL aproximadamente, formándose una fracción viscosa de color negro en el fondo del vaso, mientras que la parte soluble fue filtrada en caliente a vacío. En el filtrado se forma un polvo amarillo (favorecido por un baño de hielo), el cual es recristalizado dos veces en hexano, el producto obtenido es un polvo amarillo claro. Se obtuvieron cristales pequeños en una tercera recristalización con una mezcla de THF/hexano (20:80). El punto de fusión del producto fue de 80-81°C, con un rendimiento de 18.81%.

2.3.2 Metodología para la síntesis del 4,2,4 PVB

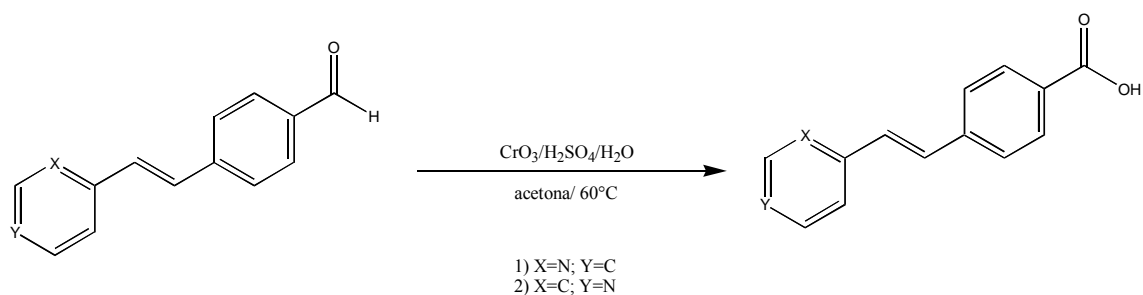
En el sistema de reacción se mezclaron 0.0205 mol de 4-picolina (2 mL) y 0.0205 mol de tereftaldehído (2.7566 g). La mezcla de reacción se llevó a cabo a reflujo y con agitación constante por 50 h, a una temperatura de 120°C. Se observaron cambios de color en el transcurso de la reacción iniciando ligeramente amarilla, amarilla, ligeramente anaranjada, anaranjada-rojizo y finalmente café rojizo. La mezcla de reacción final presentó un color café-rojizo y de apariencia viscosa. Posteriormente se colocó en un matraz y se adicionaron 500 mL de una solución de NaOH (2 N) con agitación constante por 12 h, lo cual generó un

precipitado de color café-rojizo que se filtró y se secó a vacío. En seguida, el polvo fue lavado con agua destilada (100 mL) por 15 minutos con agitación, filtrado y secado a vacío, dicho lavado fue repetido dos veces más.

La purificación del producto obtenido se lleva a cabo disolviendo la mayor parte del polvo café-rojizo en 400 mL de ciclohexano a temperatura de ebullición, formándose una fracción viscosa insoluble de color rojo, mientras que la parte soluble fue filtrada en caliente a vacío. En el filtrado se forma un polvo amarillo (favorecido por un baño de hielo), el cual es recrystalizado tres veces en ciclohexano, el producto obtenido es un polvo amarillo claro. El punto de fusión del compuesto obtenido fue de 109-111°C y el rendimiento de 20.12%.

2.4 Oxidación de los isómeros (4,2,2 PVB) y (4,2,4 PVB)

A continuación se presentan las condiciones de síntesis y el esquema general (Esquema 2.2) para la oxidación de los isómeros (4,2,2 PVB) y (4,2,4 PVB), mediante el reactivo de Jones ácido 4-[2-(2 piridil)vinil]benzoico (A-4,2,2 PVB) y ácido 4-[2-(4 piridil)vinil]benzoico (A-4,2,4 PVB), respectivamente. Así como, el sistema de reacción empleado para llevar a cabo la oxidación de aldehídos, el cual consta de un matraz de dos bocas de 100 mL provisto de un refrigerante para efectuar el reflujo, embudo de adición para gotear la solución, baño de hielo para la formación del reactivo de Jones y posteriormente baño de aceite, termómetro y agitador magnético. El sistema de reacción se muestra en la Figura 2.2.



Esquema 2.2 Reacción de oxidación de 4,2,2 PVB (1) y 4,2,4 PVB (2) con el reactivo de Jones.

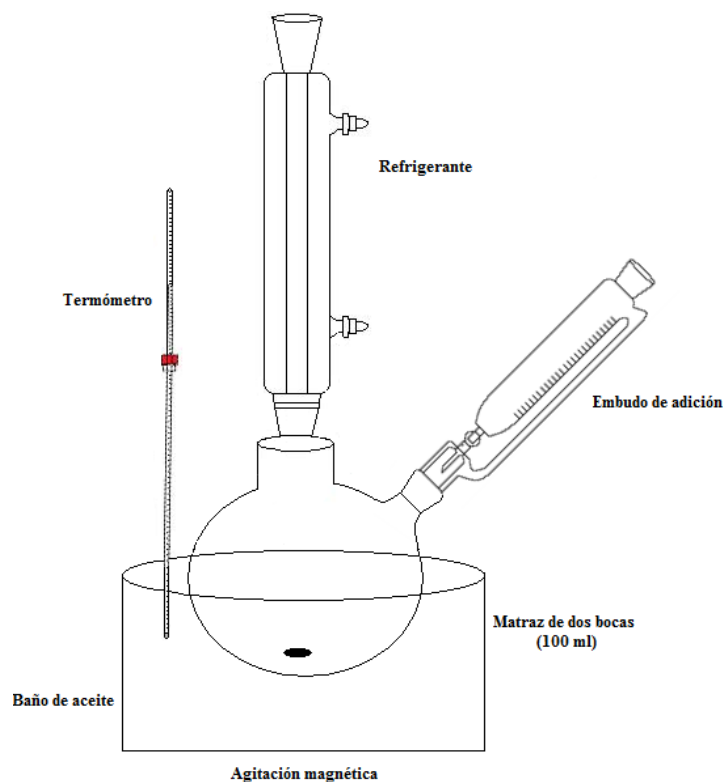


Figura 2.2 Sistema empleado para la oxidación.

2.4.1 Metodología para el isómero A-4,2,2 PVB

Formación del reactivo de Jones

En el sistema de reacción se colocaron 6.6 mmol de CrO_3 (0.66 g) disuelto en la mínima cantidad de agua destilada con agitación vigorosa, posteriormente se adicionó H_2SO_4 concentrado hasta observar un precipitado color rojo, una vez formado el precipitado se adicionó agua hasta disolverlo. Para esta etapa de la reacción se colocó un baño de hielo. Una vez que se formó *in situ* el reactivo de Jones se procede a adicionar gota a gota 6.6 mmol del 4,2,2 PVB (1.3794 g) disuelto en acetona. La mezcla de reacción se lleva a 60°C (reflujo) con agitación constante por 24 h. Durante la reacción, se observaron cambios de color en la mezcla de reacción, comenzando con amarillo-anaranjado, café y al gotear la solución del 4,2,2 PVB en acetona la coloración final fue verde fuerte.

Posteriormente, la mezcla de reacción se trató con agua destilada y bicarbonato de sodio hasta alcanzar $\text{pH}=7$. Una vez que se neutraliza la mezcla de reacción, se observó la formación de un precipitado de color amarillo claro, el cual fue filtrado y secado a vacío.

La purificación del producto se lleva a cabo mediante recristalización (tres veces) en una mezcla de acetona-agua (80:20), después el producto se lavó con hexano a temperatura de ebullición y se filtró en caliente. El punto de fusión del producto fue de 217-220°C, con un rendimiento del 39.40%.

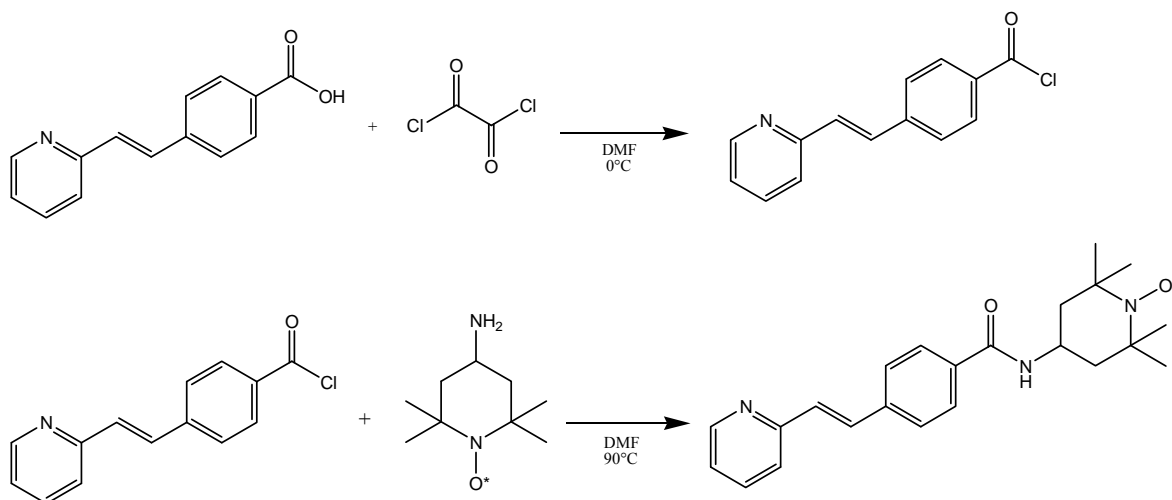
2.4.2 Metodología para el isómero A-4,2,4 PVB

La formación del reactivo de Jones se efectuó siguiendo la metodología descrita anteriormente. Una vez que se formó el reactivo de Jones se procede a adicionar gota a gota 6.6 mmol de [4,2,4] PVB (1.3794 g) disuelto en acetona. La mezcla de reacción se lleva a cabo a 60°C (reflujo) con agitación constante por 24 h. Se observaron cambios de coloración en el transcurso de la reacción iniciando con amarillo-anaranjado, café y una coloración verde claro al gotear la solución de 4,2,4 PVB en acetona, formándose un precipitado, con el tiempo la coloración de la mezcla de reacción se tornó a un verde oscuro y finalmente café. Después la mezcla de reacción se trató con agua destilada y bicarbonato de sodio hasta alcanzar pH=7. Una vez que se neutraliza la mezcla de reacción se observó un precipitado de color amarillo-anaranjado, el cual es filtrado y secado a vacío. Para la purificación se utiliza una mezcla de DMF:Metanol (20:80) para disolver la mayor parte del polvo amarillo-anaranjado, en la solución se formó un precipitado amarillo oscuro, el cual fue recristalizado dos veces en una mezcla de DMF:H₂O (80:20) y una tercera recristalización se efectuó en DMF. El producto obtenido fue un polvo amarillo que se lavó con acetona en frío y posteriormente en ciclohexano a temperatura de ebullición, el producto fue filtrado en caliente y secado a vacío. Dicho producto no fundió en el intervalo de 0-300°C y tuvo un rendimiento de 11.27%.

2.5 Metodología para la síntesis de 4-(2-(2-piridil)vinil)benzamida-(2,2,6,6 tetrametilpiperidin-1-il)oxilo)

En el Esquema 2.3 se presenta la síntesis para la obtención del compuesto 4-(2-(2-piridil)vinil)benzamida-(2,2,6,6 tetrametilpiperidin-1-il)oxilo) (2PVB-NH-TEMPO). La reacción se efectúa partiendo de los reactivos A-4,2,2 PVB con cloruro de oxalilo para obtener el cloruro de acilo *in situ* (cloruro de 4-[2-(2piridil)vinil]benzoílo) para

posteriormente hacerlo reaccionar con 4-amino TEMPO. El sistema de reacción es similar al descrito en el apartado 2.3.



Esquema 2.3 Ruta de síntesis para la obtención del compuesto 2PVB-NHTEMPO

En un matraz de bola de 25 mL se colocaron 1 mmol de A-4,2,2 PVB (0.225 g) disueltos en 5 mL de DMF, se lleva a 0°C en un baño de hielo y se mantiene en agitación mientras se adicionan lentamente 2 mmol de cloruro de oxalilo (0.22 mL), se deja en agitación durante 30 min en baño de hielo y posteriormente se eleva la temperatura lentamente hasta alcanzar la temperatura ambiente observándose una solución amarilla. La mezcla de reacción se mantiene durante 2 h a temperatura ambiente y agitación constante, observándose un cambio de coloración de color amarillo más intenso que al principio. Posteriormente se le adiciona gota a gota y a temperatura ambiente 1 mmol de 4-amino-TEMPO (0.170g) disueltos en 1 mL de DMF mostrando un cambio de coloración de amarillo intenso a amarillo pálido, se eleva lentamente la temperatura hasta alcanzar los 90 °C y se mantiene durante 48 h. Durante ese tiempo la mezcla de reacción presentó cambios graduales de coloración que fueron de amarillo, naranja y finalmente un color entre naranja y rosa.

La mezcla de reacción es líquida y ligeramente viscosa, se le adicionan 5 mL de una mezcla acetona-agua 2:1 provocando la precipitación de un sólido color naranja, el cual es filtrado a vacío, el polvo obtenido es lavado con 25 mL de etanol frío (aprox. a 12°C).

Posteriormente se recristalizó en una mezcla etanol- acetato de etilo 1:1. El producto final fue un polvo de color anaranjado claro con un punto de fusión de 140-142 °C y un rendimiento de 35%.

2.6 Equipo para la caracterización espectroscópica de los compuestos sintetizados

Todos los productos obtenidos fueron caracterizados mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR), espectrometría de masas por impacto electrónico, absorción UV-Vis, resonancia magnética nuclear de protón y carbono (RMN ^1H y RMN ^{13}C). También se llevaron a cabo pruebas de solubilidad y determinación del punto de fusión mediante un equipo ESEV con un intervalo de medición de 0-300°C. La caracterización espectroscópica confirmó la obtención de los compuestos.

Los espectros de FT-IR se obtuvieron en un espectrómetro Bruker Vertex 70 por la técnica de reflectancia difusa. Para la medición se empleó KBr como blanco y sustrato. Por otra parte, la determinación de los espectros de RMN ^1H y RMN ^{13}C se llevó a cabo en un espectrómetro Bruker 500-D con referencia interna de tetrametilsilano, usando cloroformo (CDCl_3) o dimetilsulfóxido deuterados como disolventes para la obtención de los espectros. Así mismo, los espectros de masas se obtuvieron por la técnica de impacto electrónico en un equipo Jeol MStatio 700-D. Para la absorción UV-Vis se midió a temperatura ambiente en disolución para todos los compuestos empleando metanol como disolvente y celdas de cuarzo de 1 cm de paso óptico. Los espectros se determinaron empleando un espectrómetro Ocean Optics SD2000 con un intervalo de detección de 150 a 800 nm. Como fuente de excitación se empleó una lámpara UV-Vis DT 1000 CE de Analytical Instrument System, cuyo espectro de emisión es de 200 a 700 nm.

La difracción de rayos-X fue detectada por el Dr. Maxine Siegler de la Universidad John Hopkins, todas las intensidades de reflexión son medidas a 110 (2) K usando un KM4/Xcalibur (detector: Sapphire3, difracción Oxford, UK) con grafito monocromado mejorado $\text{M}_\alpha\text{K}_\alpha$ radiación ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) bajo el programa de CrysAlisPro (versión 1.171.36.20, tecnologías Agilent, 2012). El programa CrysAlisPro fue utilizado para refinar las dimensiones de la celda cristalina y el procesamiento de datos. La estructura cristalina

de los compuestos se resolvió con el programa SHELXS-97 (Sheldrick, 1997). La temperatura de la recolección de datos se controló mediante el sistema Cryojet (Oxford, UK). Los átomos de H (salvo que se especifique) se colocaron en posiciones calculadas/pre-determinados, utilizando la instrucción AFIX 43 con los parámetros de desplazamiento isotrópico que tiene valores de 1.2 veces U_{eq} de los átomos de carbono unidos. Los átomos de H unidos a O1W se encontraron a partir de mapas de diferencia de Fourier y sus coordenadas y factores de temperatura isotrópicos se refina libremente.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Condiciones de reacción de los compuestos obtenidos

En este Capítulo se resumen las condiciones de reacción de los compuestos sintetizados así como los resultados de la caracterización por diferentes técnicas espectroscópicas, tales como: FT-IR, RMN (^1H Y ^{13}C), UV-Vis y espectrometría de masas y difracción de rayos X. En cuanto a la síntesis las condiciones de reacción se resumen en la Tabla 3.1. Para el caso de la obtención de los isómeros [4,2,2 PVB] y [4,2,4 PVB], cuya estructura contiene dos anillos aromáticos y un doble enlace en posición *trans*, se utilizó una relación molar de reactivos de 1:1, cabe mencionar que ambas reacciones se llevaron a cabo en ausencia de disolvente y catalizador a 120°C, con tiempos de reacción de 60 y 50 h, respectivamente. Se observó que tanto la temperatura como el tiempo de reacción son factores determinantes para la formación de los compuestos deseados.

El posible mecanismo que se propone ya que en general el reportado es para cuando se usa una base o un ácido es el descrito en la página 5 del Capítulo I. Para el caso de los compuestos [A-4,2,2 PVB] y [A-4,2,4 PVB] que son el resultado de la oxidación de los isómeros [4,2,2 PVB] y [4,2,4 PVB], respectivamente. Se utilizó una relación molar de 1:1 entre el reactivo de Jones y el correspondiente aldehído. En ambas reacciones la temperatura de reacción fue de 60°C, con un tiempo de reacción de 24 h. Las reacciones de oxidación de los dos isómeros fueron llevadas a cabo en presencia del reactivo de Jones debido a los cortos tiempos de reacción requeridos para la obtención de los productos, así como al cambio de coloración que presenta la mezcla de reacción debido a que el Cromo se reduce de Cr^{+6} a Cr^{+4} cuando se efectúa la oxidación del aldehído correspondiente.

Para el compuesto 2PVB-NH-TEMPO. Se utilizó una relación molar 1:2:1 entre A-4,2,2 PVB, cloruro de oxalilo y 4-amino TEMPO para primero formar *in situ* el cloruro de acilo correspondiente con temperatura de 0 °C y un tiempo de 2 h. Posteriormente fue añadido 4-

amino TEMPO y se elevó la temperatura a 90 °C, por 48 h y agitación constante. Para ambas etapas de la reacción se utilizó DMF como disolvente.

Tabla 3.1 Condiciones de reacción para los compuestos sintetizados.

<i>Compuesto</i>	<i>Reactivos (Relación molar)</i>	<i>t/T (h/°C)</i>	<i>Recrist.</i>	<i>Rendimiento %</i>
4,2,2 PVB	2-picolina + tereftaldehído (1:1)	60/120	C ₆ H ₁₄	18.81
4,2,4 PVB	4-picolina + tereftaldehído (1:1)	50/120	C ₆ H ₁₂	20.12
A-4,2,2 PVB	4,2,2 PVB + CrO ₃ /H ₂ SO ₄ (1:1)	24/60	Acetona/H ₂ O	39.40
A-4,2,4 PVB	4,2,4 PVB + CrO ₃ /H ₂ SO ₄ (1:1)	24/60	DMF/ MeOH	11.27
2PVB-NH- TEMPO	A-4,2,2 PVB+ C ₂ O ₂ Cl ₂ + C ₉ H ₁₉ N ₂ O	2/0 48/90	EtOH/ Ac. Et.	35

3.2 Pruebas de solubilidad y puntos de fusión de los compuestos sintetizados

Los compuestos descritos en el Capítulo II se caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas para confirmar la formación de los mismos. Los productos fueron polvos amarillos con diferente tonalidad excepto el compuesto final 2PVB-NHTEMPO el cual presento una coloración ligeramente anaranjada y se obtuvieron tres de los cinco

compuestos en su forma de monocristal que permitió su caracterización por difracción de rayos X (que será discutida en la sección 3.7). Una vez purificados los compuestos se les determinó su solubilidad en diferentes disolventes, así como su punto de fusión, presentados en la Tabla 3.2. Como se puede observar de dicha tabla los isómeros 4-[2-(2 piridil)vinil]benzaldehído (4,2,2 PVB) y 4-[2-(4 piridil)vinil]benzaldehído (4,2,4 PVB) fueron solubles en disolventes de diferente polaridad, mientras que para el ácido 4-[2-(2 piridil)vinil]benzoíco (A-4,2,2 PVB) fue soluble en disolventes polares y el ácido 4-[2-(4 piridil)vinil]benzoíco (A-4,2,4 PVB) fue parcialmente soluble en disolventes polares.

Para el aldehído 4,2,2 PVB como su respectivo ácido A-4,2,2 PVB con el átomo de nitrógeno en posición 2 se observó que los puntos de fusión son menores a sus respectivos isómeros con el átomo de nitrógeno en la posición 4 en el anillo piridínico, dicho comportamiento es posible a la formación de puentes de hidrógeno intermolecular. Por otra parte, para el caso del aldehído 4,2,4 PVB con su respectivo ácido A-4,2,4 PVB mostró un cambio significativo en sus puntos de fusión, es decir para el aldehído 4,2,4 PVB se obtuvo un punto de fusión de 109-111°C en tanto que para el ácido A-4,2,4 PVB no fundió en el intervalo de 0-300°C, lo cual se puede deber a la misma causa, i.e. enlaces de hidrógeno intermolecular.

Para el compuesto 2PVB-NH-TEMPO se observó su punto de fusión en 140-142 °C y fue soluble en la mayor parte de los disolventes con mayor polaridad como etanol, acetona, cloroformo, acetato de etilo, DMF y DMSO y parcialmente soluble en metanol, THF, hexano y ciclohexano.

Tabla 3.2 Propiedades de los productos obtenidos

<i>Compuesto</i>	<i>Apariencia</i>	<i>P.f. (°C)</i>	<i>Solubilidad</i>
4,2,2 PVB	Polvo amarillo/ cristal incoloro	80-81	CH ₃ COOC ₂ H ₅ , CH ₃ COCH ₃ , CHCl ₃ , CCl ₄ , ΔC ₆ H ₁₂ , ΔC ₆ H ₁₄ , DMF, DMSO, EtOH,

			MeOH, THF
4,2,4 PVB	Polvo amarillo/ cristal amarillo	109-111	CH ₃ COOC ₂ H ₅ , CH ₃ COCH ₃ , CHCl ₃ , CCl ₄ , ΔC ₆ H ₁₂ , ΔC ₆ H ₁₄ , DMF, DMSO, EtOH, MeOH, THF
A-4,2,2 PVB	Polvo amarillo/ cristal amarillo	217-220	CH ₃ COCH ₃ , EtOH, MeOH, THF, DMF, DMSO
A-4,2,4 PVB	Polvo amarillo	No funde	Δδ CH ₃ COCH ₃ , ΔδEtOH, ΔδMeOH, ΔδDMF, ΔδDMSO
2PVB-NHTEMPO	Polvo anaranjado	140-142	CH ₃ COOC ₂ H ₅ , CH ₃ COCH ₃ , EtOH, CHCl ₃ , DMF, DMSO, ΔδC ₆ H ₁₂ , ΔδC ₆ H ₁₄ , ΔδMeOH, ΔδTHF

Δ: Soluble a temperatura de ebullición

Δδ: Parcialmente soluble a temperatura de ebullición

3.3 Caracterización por espectroscopía de IR

3.3.1 Bandas de absorción características de materias primas

En la Tabla 3.3 se presentan las bandas más características en los espectros de IR para las materias primas: metilpiridinas, tereftaldehído y trióxido de cromo utilizados en la síntesis de los compuestos deseados. La aparición, desaparición o corrimiento de las bandas en los espectros de IR de los compuestos con respecto a los espectros de IR de los reactivos, proporciona evidencia de la formación de los productos. Las bandas más características observadas coinciden con lo reportado en tablas [58].

Tabla 3.3 Bandas características en el espectro de IR para materias primas

<i>Asignación</i>	<i>Banda reportada (cm⁻¹)</i>	<i>2-picolina (cm⁻¹)</i>	<i>4-picolina (cm⁻¹)</i>	<i>Tereftaldehído (cm⁻¹)</i>	<i>Trióxido de cromo (cm⁻¹)</i>	<i>4-amino TEMPO</i>
<i>C-H Aromático</i>	v3100-3000	3066-3011	3027-3069	3091	-----	-----
<i>C=C Aromático</i>	v1600-1585	1593	1603	-----	-----	-----
<i>C=N Anillo piridínico</i>	v1590-1570	1570	1563	-----	-----	-----
<i>-CHO</i>	2820-2720 vC-H y δ C-H	-----	-----	2866-2701	-----	-----
<i>C=O Carbonilo</i>	v1700	-----	-----	1685	-----	-----
<i>Cr=O</i>	v900-775	-----	-----	-----	891	-----
<i>C-H Alifáticos</i>	v2962-2872	-----	-----	-----	-----	2975
<i>N-H Amino</i>	v3500-3300 v1640-1560	-----	-----	-----	-----	3535-3348 1464-3159
<i>N-O* Nitróxido</i>	v1400-1340	-----	-----	-----	-----	1464-1359

v: Vibraciones de estiramiento

δ: Vibraciones de torsión o deformación

3.3.2 Isómeros 4,2,2 PVB y 4,2,4 PVB.

En las Figuras 3.1 y 3.2, se presentan los espectros de IR de los compuestos obtenidos analizando las bandas características que proporcionan evidencia de su formación. Para el caso de los isómeros 4,2,2 PVB y 4,2,4 PVB la formación del doble enlace carbono-carbono, banda que corresponde a la vibración de alargamiento -C=C- conjugado se puede asignar a la banda presente en 1637 cm^{-1} para el isómero 4,2,2 PVB debido a que en la literatura se reporta en $1600\text{-}1604\text{ cm}^{-1}$, mientras que para el isómero 4,2,4 PVB no se logra apreciar el estiramiento -C=C- , dicho comportamiento es posible a un traslape con la banda del grupo carbonilo y la banda correspondiente al doble enlace carbono-carbono del anillo aromático. Lo que proporciona mayor evidencia de la formación de los productos es la banda ubicada en el intervalo $974\text{-}979\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración fuera del plano del enlace C-H (γCH) debida a los protones del doble enlace -CH=CH- en configuración *trans* conjugada con anillos aromáticos [58]. En ese sentido, en el espectro de IR del isómero 4,2,2 PVB se encontró dicha vibración a 974 cm^{-1} , en tanto que para el isómero 4,2,4 PVB fue a 979 cm^{-1} .

Otra banda característica es la del carbonilo (C=O) correspondiente al grupo funcional aldehído, para el caso de el tereftaldehído (materia prima), dicha banda se encuentra a 1685 cm^{-1} y es ancha debido a la presencia de los dos grupos C=O , en tanto que en los espectros de IR de los isómeros 4,2,2 PVB y 4,2,4 PVB dicha banda se observó a 1695 cm^{-1} , 1688 cm^{-1} , respectivamente, la banda se caracteriza por ser menos ancha, lo cual corresponde a la presencia de que un grupo carbonilo es el que reacciona.

También se observaron las vibraciones del grupo aromático, las cuales presentan numerosas bandas de absorción, siendo las siguientes las bandas de mayor interés: la vibración del enlace C=C del anillo aromático se encontró en la región de 1600 cm^{-1} y 1598 cm^{-1} para los isómeros 4,2,2 PVB y 4,2,4 PVB, respectivamente la cual está reportada desde $1600\text{-}1585\text{ cm}^{-1}$ dependiendo de la simetría y del patrón de conjugación. La vibración del estiramiento del enlace carbono-hidrógeno ($\nu\text{C-H}$) con hibridación sp^2 se asignó para el isómero 4,2,2 PVB en 3050 cm^{-1} mientras que en el isómero 4,2,4 PVB se aprecia en 3036 cm^{-1}

(reportado en 3050-3035 cm^{-1}), para el caso de aromáticos disustituidos, se muestran vibraciones de torsión fuera del plano del enlace carbono-hidrógeno (γCH) a bajas frecuencias alrededor de 819-742 cm^{-1} y 833-801 cm^{-1} para los isómeros 4,2,2 PVB y 4,2,4 PVB, respectivamente (reportado entre 900-730 cm^{-1} [59]).

Para los productos obtenidos en esta sección, contienen en su estructura un anillo aromático 1,4-disustituido con lo que se muestra en el espectro de IR una banda asignada a la vibración del enlace carbono-hidrógeno ($\gamma\text{C-H}$) con 2H adyacentes en 819 cm^{-1} y 833 cm^{-1} y la presencia de sobretonos en el intervalo 1916-1846 cm^{-1} y 1940-1858 cm^{-1} (reportados en 2000-1800 cm^{-1}) en los isómeros 4,2,2 PVB y 4,2,4 PVB, respectivamente. Por otra parte, para el caso del anillo piridínico, solo se asignó la banda de 1598 para 4,2,2 PVB y 1567 cm^{-1} para 4,2,4 PVB correspondiente a la vibración del estiramiento del doble enlace carbono-nitrógeno ($\nu\text{C=N}$), debido a que es un compuesto aromático las bandas vibracionales de estiramiento y torsión fuera del plano del enlace C-H con hibridación sp^2 se encuentran en el mismo intervalo que el anillo aromático, por lo que es difícil identificar todas las bandas de absorción.

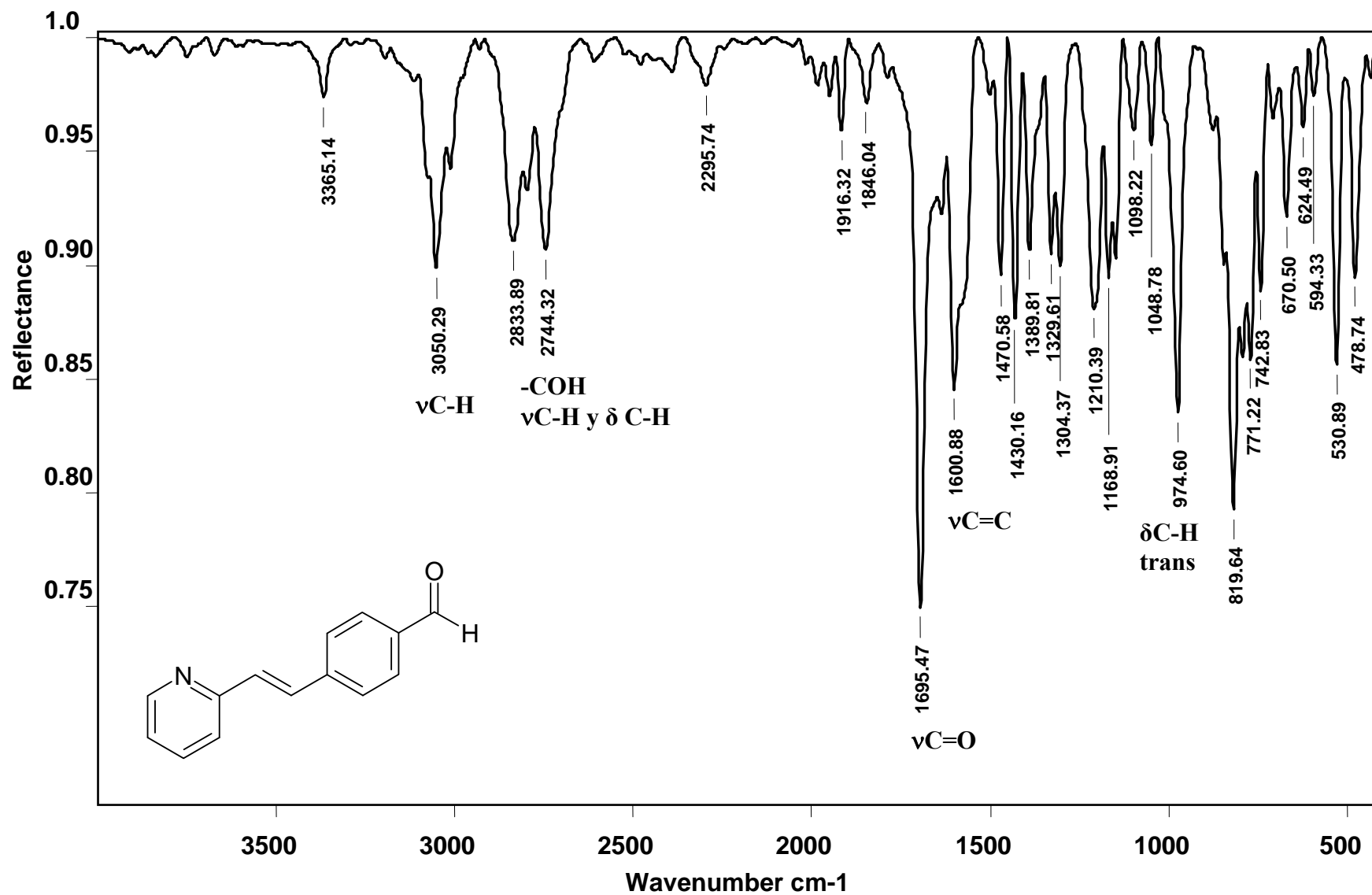


Figura 3.1. IR del isómero 4,2,2 PVB

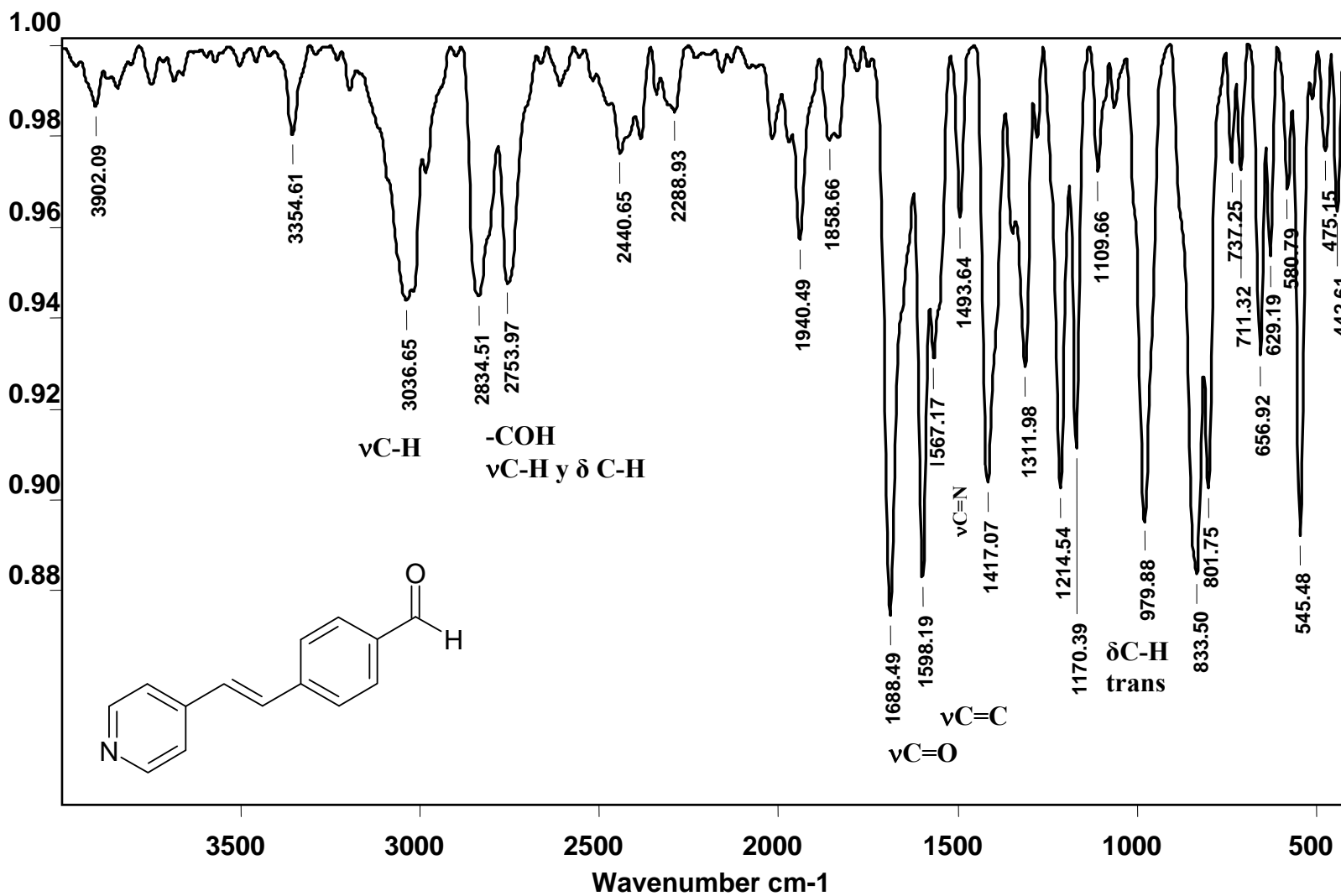


Figura 3.2. IR del isómero 4,2,4 PVB

3.3.3 Isómeros A-4,2,2 PVB y A-4,2,4 PVB.

A continuación se discute la correspondiente asignación de bandas en el espectro de IR para los compuestos A-4,2,2 PVB y A-4,2,4 PVB, cuyos espectros de IR se muestran en las Figuras 3.3 y 3.4. La banda característica de estos compuestos corresponde al estiramiento del enlace carbono-oxígeno ($\nu\text{C-O}$) del grupo funcional carboxílico observada en 1284 cm^{-1} y 1286 cm^{-1} para A-4,2,2 PVB y A-4,2,4 PVB, respectivamente. Dicha banda se caracteriza por ser intensa y ancha, lo que muestra evidencia de que la reacción de oxidación se llevo a cabo. Así como, la desaparición de la banda correspondiente al grupo carbonilo asignadas en 1695 cm^{-1} y 1688 cm^{-1} (banda intensa y fina) y las bandas de estiramiento y torsión del enlace carbono-hidrógeno ($\nu\text{C-H}$ y $\delta\text{C-H}$) del grupo funcional aldehído observadas en $2866\text{-}2743\text{ cm}^{-1}$ y $2832\text{-}2755\text{ cm}^{-1}$ para los isómeros A-4,2,2 PVB y A-4,2,4 PVB, respectivamente.

Para el caso de los ácidos carboxílicos A-4,2,2 PVB y A-4,2,4 PVB se tiene una banda de absorción a 1694 cm^{-1} y 1699 cm^{-1} asignada al grupo carbonilo ($\nu\text{C=O}$), de menor intensidad y más ancha en comparación con la banda del grupo carbonilo del aldehído correspondiente. El corrimiento a menores frecuencias del estiramiento $\nu\text{C=O}$ y $\nu\text{O-H}$ se debe a que el grupo funcional carboxílico se encuentra unido directamente a un grupo arilo y a la formación de dímeros entre las moléculas [60]. Adicionalmente, no fue posible asignar la banda correspondiente al doble enlace $-\text{CH}=\text{CH}-$ debido a que se encuentra traslapada con la banda del grupo carbonilo ($\nu\text{C=O}$). La banda característica de la vibración fuera del plano del enlace C-H (γCH) debida a los protones del doble enlace $-\text{CH}=\text{CH}-$ en configuración *trans* conjugada con anillos aromáticos se asignó en 963 cm^{-1} y 959 cm^{-1} para los productos A-4,2,2 PVB y A-4,2,4 PVB, respectivamente. El estiramiento del doble enlace carbono-carbono ($\nu\text{C=C}$) de los grupos aromáticos (piridínico y arilo) fue asignada en 1600 cm^{-1} y 1604 cm^{-1} , el estiramiento del enlace carbono-hidrógeno $\nu\text{C-H}$ con hibridación sp^2 se observó en 3061 y 3032 cm^{-1} . Para aromáticos disustituídos, se muestran vibraciones de torsión fuera del plano $\gamma\text{C-H}$ a bajas frecuencias, la banda más característica se encuentra a 820 cm^{-1} con 2H adyacentes, observada solo para A-4,2,2 PVB. La banda a

1569 cm^{-1} (A-4,2,2 PVB) y 1567 cm^{-1} (A-4,2,4 PVB) correspondiente a la vibración del doble enlace $\nu\text{C}=\text{N}$ del anillo piridínico.

3.3.4 Compuesto 2PVB-NH-TEMPO

En la Figura 3.5 se presenta el espectro de IR del producto 2PVB-NHTEMPO. Las bandas en 1587 cm^{-1} y 3545 cm^{-1} correspondientes a la vibración de estiramiento del grupo amino (-NH) da evidencia de la formación del compuesto, así como las bandas características del grupo nitróxido (-NO*) observadas en el intervalo 1468-1360 cm^{-1} y la banda de C-H de alifáticos en 2925 cm^{-1} . La banda correspondiente al doble enlace carbono-oxígeno (C=O) se observa en 1666 cm^{-1} . Otra de las bandas características es la correspondiente a la vibración fuera del plano del enlace C-H (γCH) debida a los protones del doble enlace -CH=CH- en configuración *trans* conjugada con anillos aromáticos se asignó en 977 cm^{-1} .

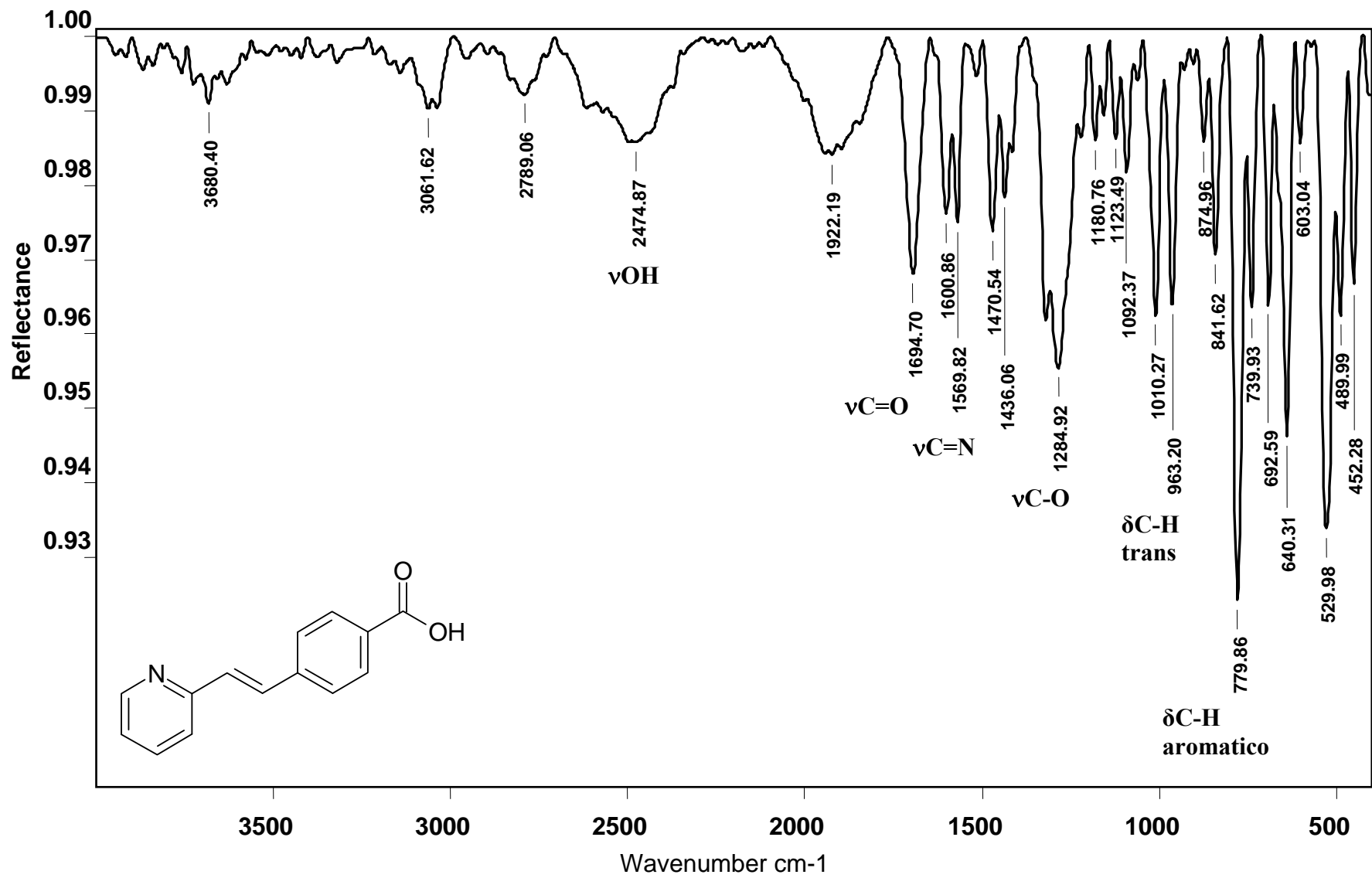


Figura 3.3. IR del isómero A-4,2,2 PVB

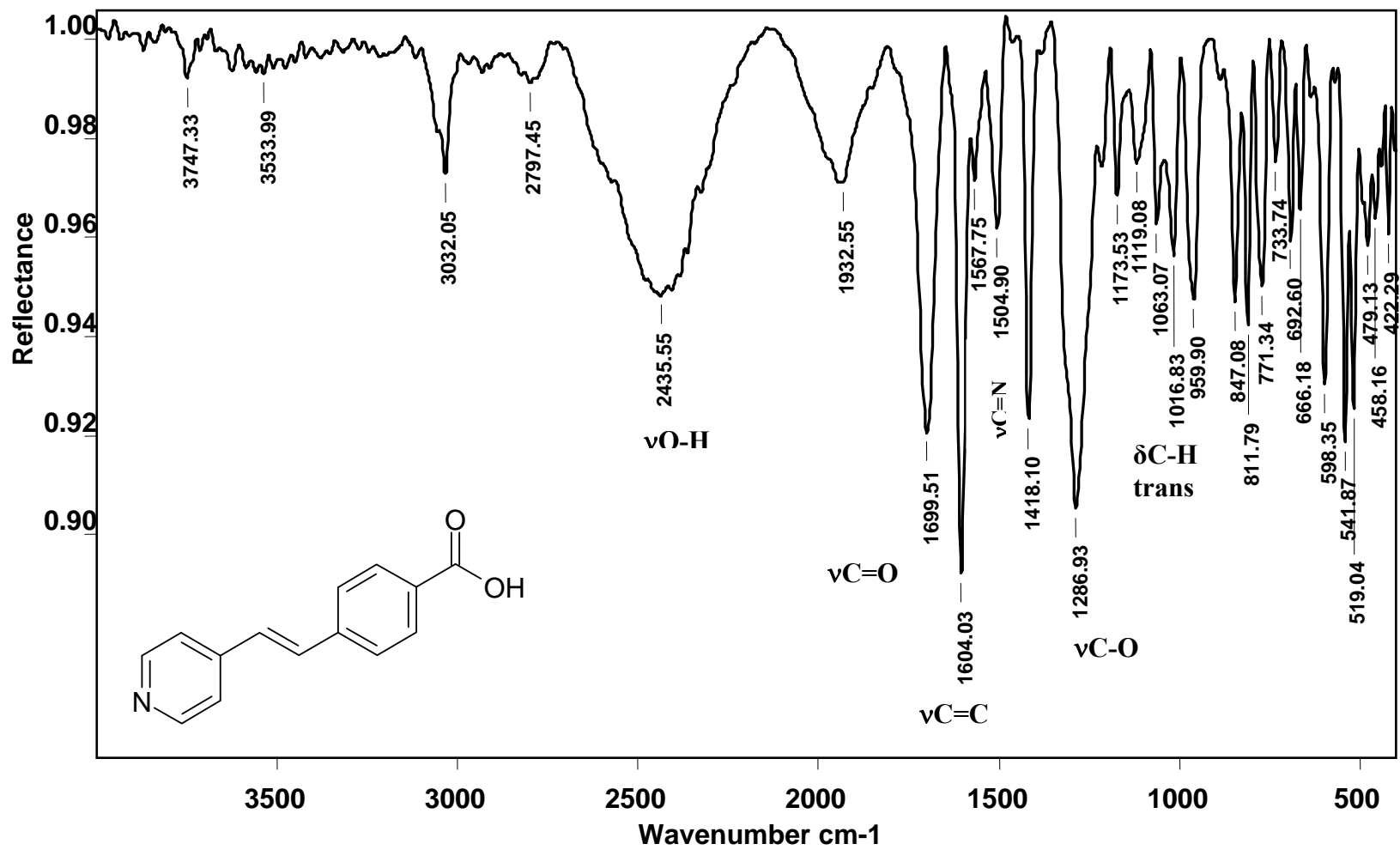


Figura 3.4. IR del isómero A-4,2,4 PVB

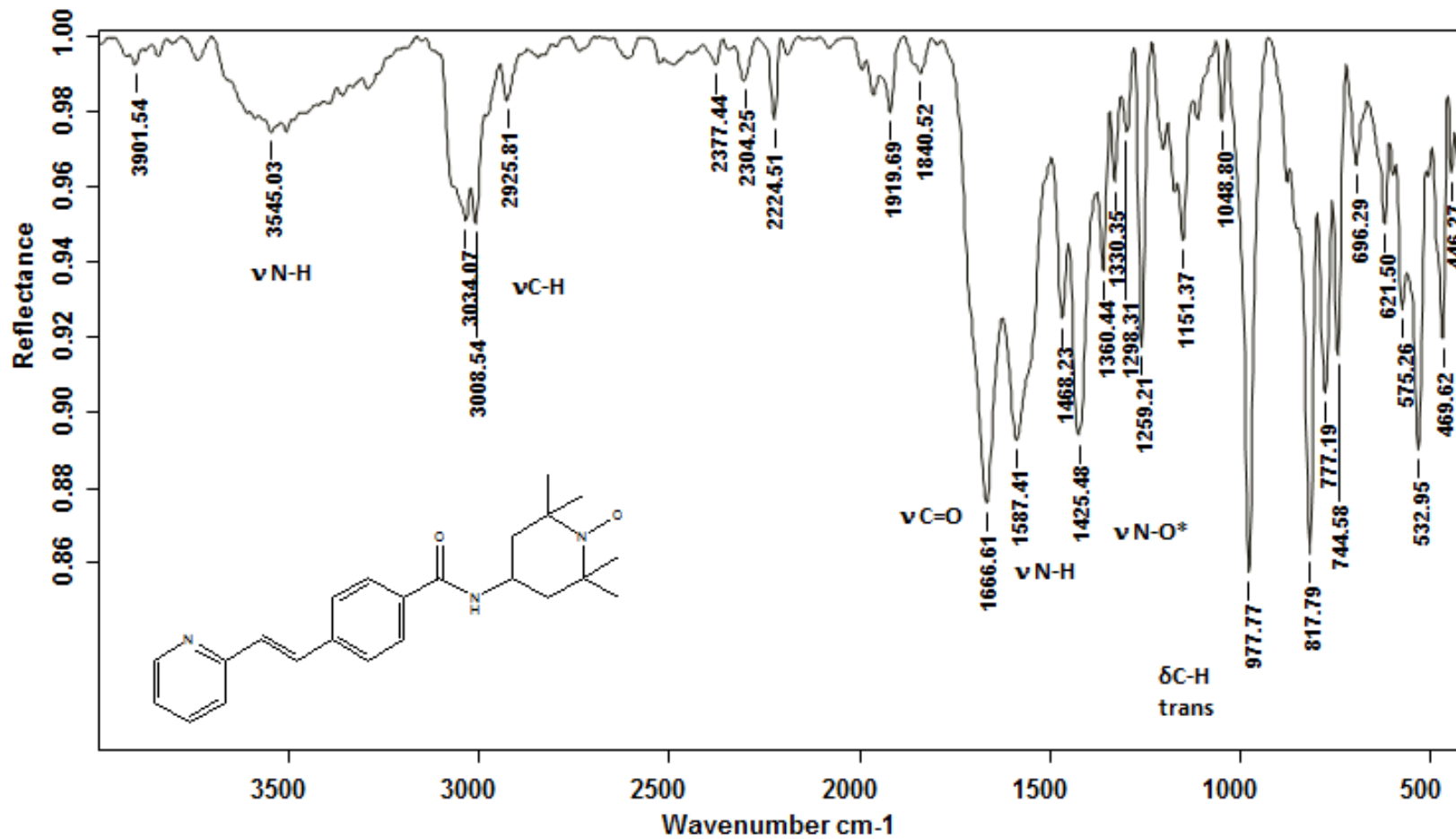


Figura 3.5. IR de 2PVB-NHTEMPO

3.4 Caracterización por espectroscopía de RMN (^1H y ^{13}C)

El empleo de la espectroscopia de RMN de ^1H y ^{13}C [60] fue muy importante en la caracterización de los compuestos obtenidos para corroborar su estructura. En esta sección se presenta el análisis de los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C de los aldehídos 4,2,2 PVB y 4,2,4 PVB, así como de los ácidos carboxílicos A-4,2,2 PVB y A-4,2,4 PVB. Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón y carbono fueron adquiridos en cloroformo deuterado (CDCl_3) para los isómeros de aldehídos y dimetilsulfóxido deuterado (DMSO) para los isómeros de ácido carboxílico como disolvente y en un campo magnético de 500 MHz.

3.4.1 Isómeros 4,2,2 PVB y 4,2,4 PVB

En las Figuras 3.5, 3.6, 3.7 y 3.8, se muestran los espectros de RMN (^1H y ^{13}C) para los isómeros 4,2,2 PVB y 4,2,4 PVB. Para el compuesto 4,2,2 PVB se muestra su espectro de RMN de ^1H en la Figura 3.6. Se asignó el singulete localizado a 10.037 ppm para el protón del grupo aldehído, la integración del área bajo la curva de esta señal mostró que solo un grupo funcional de la materia prima (tereftaldehído) había reaccionado. El doblete a 8.672-8.663 ppm que integra para uno, corresponde al protón en posición orto (H_a , ver Tabla 3.4) del anillo piridínico debido a las constantes de acoplamiento de $J_{\text{H-H}} = 5.5, 5, 4.5, 4$ Hz. La señal ubicada en 7.926 ppm aparece en forma de doblete (7.926-7.910) que integra para 2H ($\text{H}_{\text{h,h}'}$) del anillo aromático en posición orto respecto al grupo funcional aldehído, por las constantes de acoplamiento de $J_{\text{H-H}} = 8$ y 6 Hz, en 7.762 se observa un multiplete con integración de 4H ($\text{H}_{\text{b,c,d,g}}$), el desplazamiento químico (δ) así como las constantes de acoplamiento permitieron asignar a 3H del anillo piridínico y 1H del anillo aromático, en el intervalo de 7.456-7.440 ppm se tiene un doblete que integra para 1H (H_g) correspondiente al anillo aromático con una constante de acoplamiento $J_{\text{H-H}} = 8$ Hz. Para los protones correspondientes al enlace doble enlace carbono-carbono $-\text{CH}=\text{CH}-$, muestran un doblete en 7.348 ppm para el H_e y un multiplete en 7.257 ppm correspondiente al H_f , ambas con un constante de acoplamiento $J_{\text{H-H}} = 16$ Hz.

En tanto que, para el espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 4,2,2 PVB (Figura 3.7) se asignó en 191.702 ppm al carbono del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), identificado como **C-1** en la Tabla 3.5, posteriormente se asignaron los carbonos del doble enlace $-\text{CH}=\text{CH}-$ en 131.383 ppm (**C-7**) y 127.572 ppm (**C-6**). Para los carbonos del anillo piridínico se asignó la señal a 154.748 ppm al carbono en posición *orto* sustituido con el doble enlace carbono-carbono $-\text{CH}=\text{CH}-$ (**C-8**), en 149.856 ppm se observa la señal correspondiente al carbono en posición *orto* respecto al átomo de nitrógeno (**C-12**), los carbonos en posición *meta* del anillo piridínico se asignaron a 122.890 ppm (**C-9**) y 122.839 ppm (**C-11**), respectivamente. En cuanto a los carbonos del anillo aromático, se tiene que la señal a 142.691 ppm corresponde al carbono sustituido con el grupo funcional aldehído (**C-2**), el carbono sustituido con el grupo vinilo (**C-5**) se asignó a 136.834 ppm, finalmente los carbonos en posiciones *orto* y *meta* están a 131.076 ppm (**C-3**) y 130.273 ppm (**C-4**).

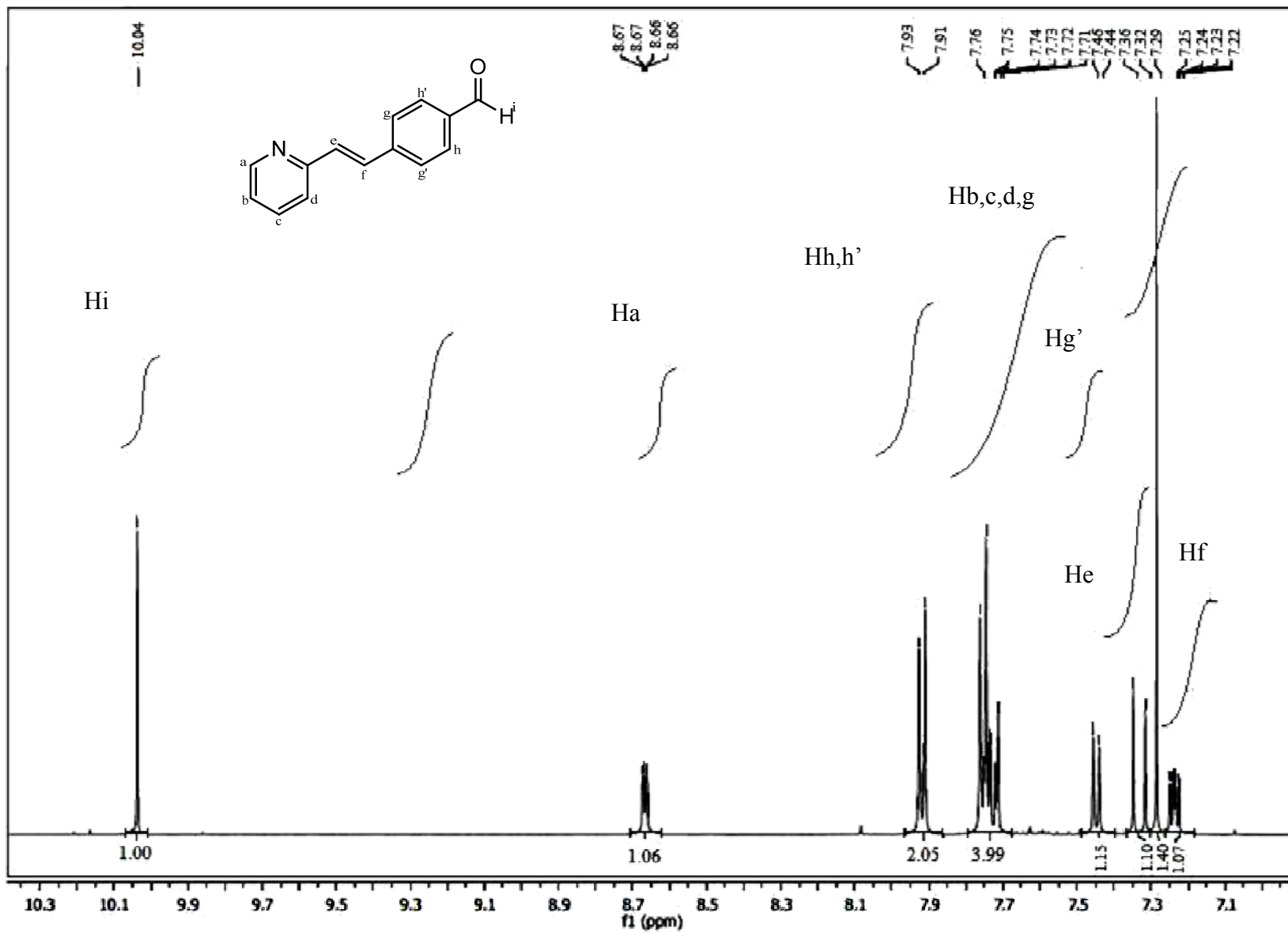


Figura 3.6. Espectro de RMN ^1H de 4,2,2 PVB

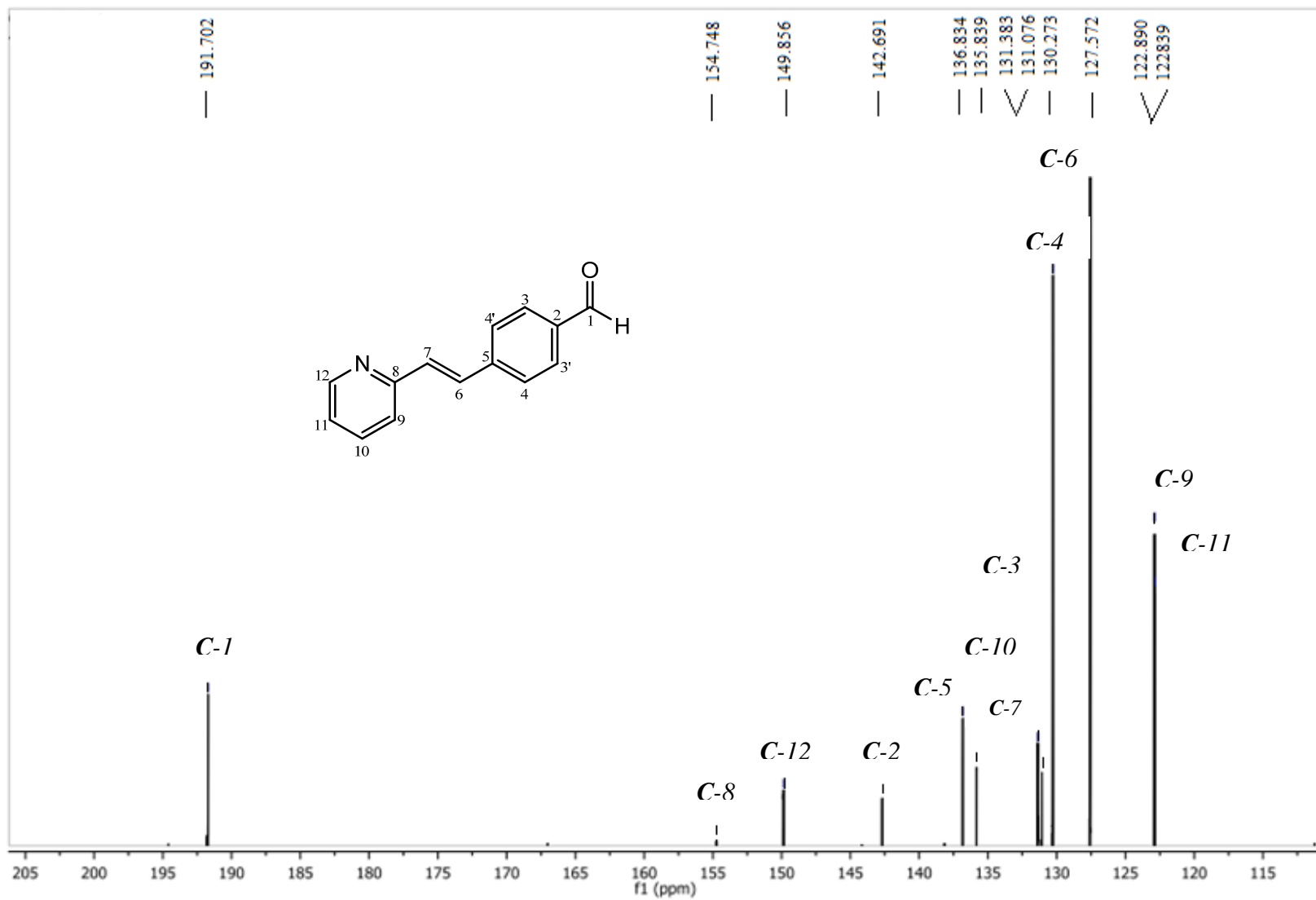


Figura 3.7. Espectro de RMN ^{13}C de 4,2,2 PVB

Para el compuesto 4,2,4 PVB su espectro de RMN ^1H (Figura 3.8) muestra menos señales que su correspondiente isómero, debido a que la molécula es simétrica por la posición del nitrógeno, por lo que la mayoría de sus señales aparecen como dobletes. En 10.036 ppm se observa la señal para el protón del grupo carbonilo del aldehído (H_g). El doblete a 8.641-8.629 ppm que integra para 2H corresponde a los protones en posición *orto* del anillo piridínico ($\text{H}_{a,a'}$) con constante de acoplamiento $J_{H-H} = 6$ Hz. Las señales ubicadas en 7.930-7.913 ppm y 7.716-7.699 ppm en forma de dobletes y con constante de acoplamiento $J_{H-H} = 8.5$ Hz, integran para 2H cada una y corresponden a $\text{H}_{e,e'}$ y $\text{H}_{f,f'}$ corresponde a los protones en posición *meta* y *para* del anillo aromático, respectivamente. La señal en 7.419 ppm muestra un multiplete que integra para los 2H restantes del anillo piridínico ($\text{H}_{b,b'}$), con constantes de acoplamiento $J_{H-H} = 5$ Hz. Las señales que pertenecen a los protones del grupo vinilo se observan en forma de dobletes en 7.368 ppm (H_c) y 7.197 ppm (H_d) ambas con constantes de acoplamiento $J_{H-H} = 16$ Hz.

En la Figura 3.9 se muestra el espectro de RMN ^{13}C del compuesto 4,2,4 PVB. La señal a 191.574 ppm se asignó al carbono del grupo carbonilo $-\text{C}=\text{O}-$ (**C-1**), los carbonos correspondientes al doble enlace $-\text{CH}=\text{CH}-$ se asignaron a las señales observadas a 131.759 (**C-7**) y 127.499 (**C-6**) ppm, respectivamente. Los carbonos pertenecientes a la piridina, mostraron tres señales debido a la simetría de la molécula, a 150.397 ppm se tienen los carbonos en posición *orto* con respecto a la posición del nitrógeno (**C-10**), el carbono sustituido por el doble enlace carbono-carbono $-\text{CH}=\text{CH}-$ corresponde a la señal observada a 143.792 ppm (**C-8**) y la señal a 121.081 ppm se asignó a los carbonos en posición *meta* respecto al átomo de nitrógeno (**C-9**). Por último, las señales de los carbonos del anillo aromático se observaron a 142.024 ppm para el carbono sustituido por el grupo funcional aldehído (**C-2**), en 136.106 ppm se asignó al carbono sustituido por el doble enlace $-\text{CH}=\text{CH}-$ (**C-5**) y los carbonos en posición *orto* y *meta* con respecto al carbono sustituido con el grupo aldehído se asignaron a 130.304 (**C-3**) y 129.371 (**C-4**) ppm, respectivamente.

En la Tabla 3.4 se resume la caracterización de los compuestos discutidos en este apartado (4,2,2 PVB y 4,2,4 PVB) por la técnica de resonancia magnética nuclear de protón y carbono 13.

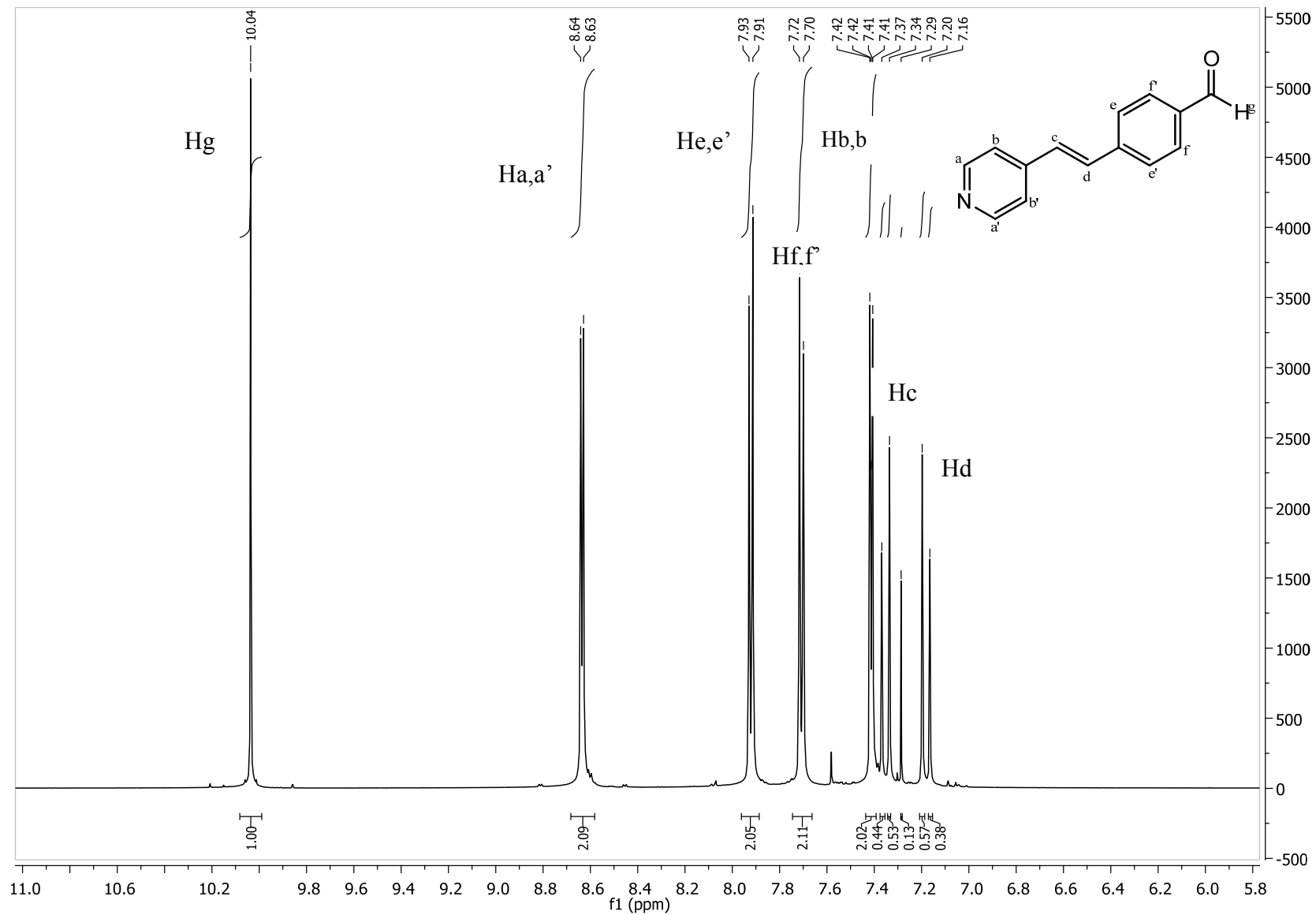


Figura 3.8. RMN ^1H de 4,2,2 PVB

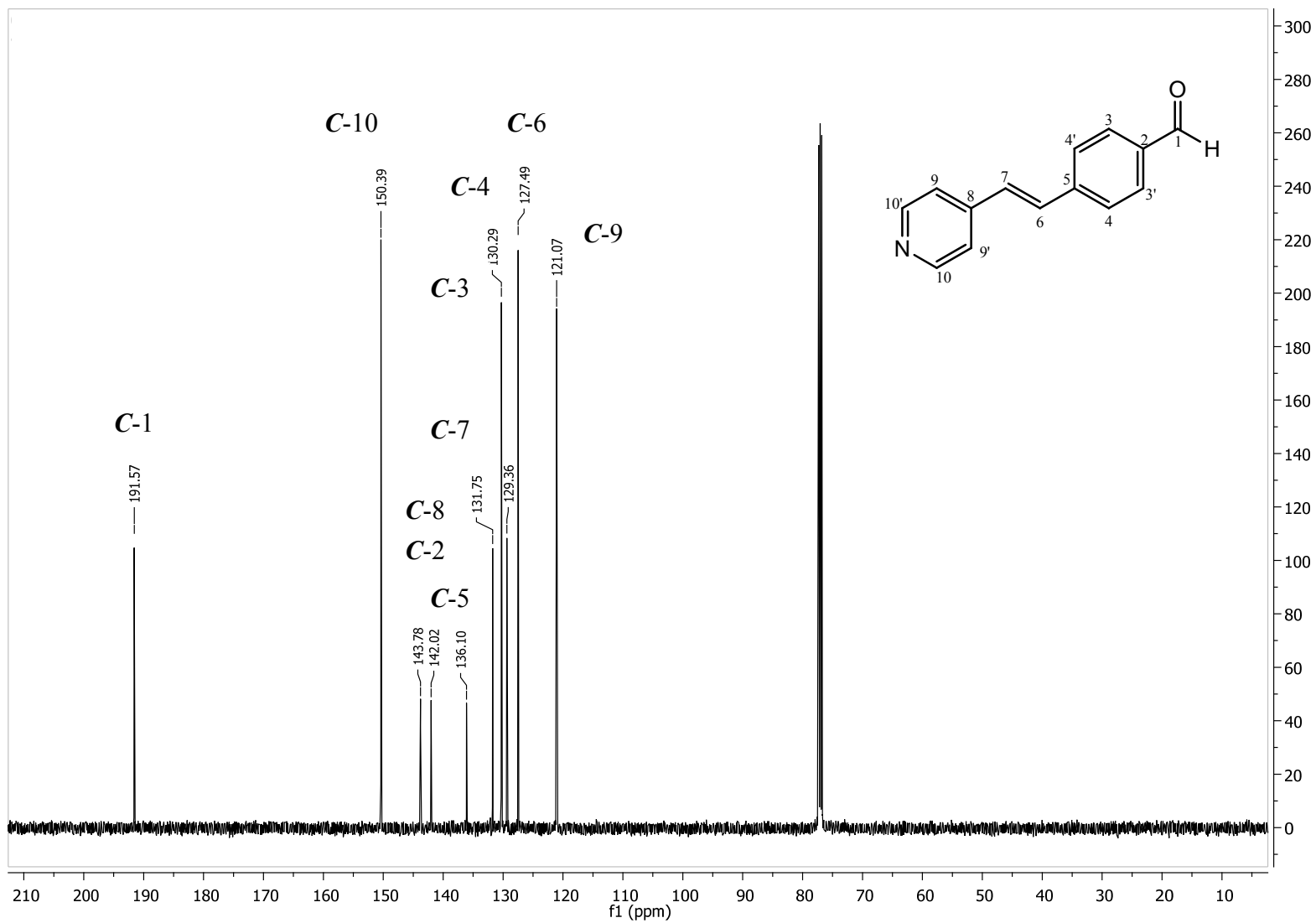


Figura 3.9. RMN ^{13}C de 4,2,4 PVB

Tabla 3.4 Resumen de caracterización por RMN (^1H y ^{13}C) para los isómeros 4,2,2 PVB y 4,2,4 PVB

Nombre	Compuesto	RMN^1H (proton, Δppm , J_{H-H} Hz)	Compuesto	$RMN^{13}C$
4,2,2 PVB		$^1\text{H-NMR}$ (CD_3Cl): δ ppm: H_i : 10.037 (s, 1H) H_a : 8.672-8.663 (d, 1H $J=5.5$, 5,4,5,4) $H_{h,h'}$: 7.926-7.910 (d, 2H, $J=8$) $H_{b,c,d,g}$: 7.762-7.722 (m, 4H, $J=7.5,6,5.5,5,4$) H_g : 7.456-7.440 (d, 1H, $J=8$) H_c : 7.348-7.316 (d, 1H, $J=16$) H_f : 7.257- 7.216 (m, 1H,		^{13}C (CD_3Cl): δ ppm: 191.702 ($\text{C}=\text{O}$, C-1) 154.748 (<i>py C-8</i>) 149.856 (<i>py C-12</i>) 142.691 (<i>Ar C-2</i>) 136.834 (<i>Ar C-5</i>) 135.839 (<i>py C-10</i>) 131.383 ($\text{CH}=\text{CH}$, C-7) 131.076 (<i>Ar C-3</i>) 130.273 (<i>Ar C-4</i>) 127.572 ($\text{CH}=\text{CH}$, C-6) 122.89 (<i>py C-9</i>) 122.839 (<i>py C-11</i>)
4,2,4 PVB		$^1\text{H-NMR}$ (CD_3Cl): δ ppm: H_g : 10.036 (s, 1H) $H_{a,a'}$: 8.641-8.629 (d, 2H, $J=6$, <i>py</i>) $H_{e,e'}$: 7.930-7.913 (d, 2H, $J=8.5$, <i>Ar</i>) $H_{f,f'}$: 7.716-7.699 (d, 2H, $J=8.5$, <i>Ar</i>) $H_{b,b'}$: 7.419 (m, 2H, $J=5$, <i>py</i>) H_c : 7.368-7.336 (d, 1H, $J=16$) H_d : 7.197-7.165 (d, 1H, $J=16$)		^{13}C (CD_3Cl): δ ppm: 191.574 ($\text{C}=\text{O}$, C-1) 150.397 (<i>py C-10</i>) 143.792 (<i>py C-8</i>) 142.024 (<i>Ar C-2</i>) 136.106 (<i>Ar C-5</i>) 131.759 ($\text{CH}=\text{CH}$, C7) 130.304 (<i>Ar C-3</i>) 129.371 (<i>Ar C-4</i>) 127.499 ($\text{CH}=\text{CH}$, C-6) 121.081 (<i>py C-9</i>).

3.4.2 Isómeros A-4,2,2 PVB y A-4,2,4 PVB

En las Figuras 3.10, 3.11, 3.12 y 3.13 se presentan los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C para los isómeros A-4,2,2 PVB y A-4,2,4 PVB. La Figura 3.10 y 3.12 muestran un acercamiento del espectro de RMN de ^1H , en dicho acercamiento no es posible observar la señal correspondiente al protón del ácido carboxílico. Sin embargo, la presencia del grupo funcional $-\text{COOH}$ se evidenciará mediante los espectros de RMN de ^{13}C .

El espectro de RMN ^1H (Figura 3.9) del compuesto A-4,2,2 PVB, muestra en 8.612 ppm una señal en forma de doblete que integra para 1H (H_a) con constantes de acoplamiento $J_{H-H} = 5.5, 4.5$ y 3.5 Hz, asignado a un protón del anillo piridínico. En 7.971 ppm se observa un doblete que integra para 2H con constantes de acoplamiento $J_{H-H} = 8$ Hz, asignados al anillo aromático ($\text{H}_{g,g'}$). Las señales de los protones restantes no se logra apreciar con gran exactitud debido a que se tiene una estructura asimétrica que genera una señal en forma de multiplete, que se encuentran en un intervalo de 7.841-7.724 ppm, con las constantes de acoplamiento se concluyó que correspondían a 2H de la piridina ($\text{H}_{b,c}$) con $J_{H-H} = 6$ y 5.5 Hz, 1H del anillo aromático (H_g) con constante de acoplamiento $J_{H-H} = 8$ Hz y 1H correspondiente al doble enlace ($-\text{CH}=\text{CH}-$) con una $J_{H-H} = 16$ Hz (H_e). La señal correspondiente a 7.602 ppm en forma de doblete integra para un protón correspondiente al anillo aromático ($\text{H}_{g'}$) con una $J_{H-H} = 8$ Hz. Por otra parte, en 7.482 ppm se observa un doblete que fue asignado al protón del doble enlace ($-\text{CH}=\text{CH}-$) con constante $J_{H-H} = 16$ Hz (H_f). Por último, en el intervalo 7.315-7.288 ppm se tiene otro multiplete que integra para 1H correspondiente al protón en posición *meta* respecto al átomo de nitrógeno (H_d) con una $J_{H-H} = 5.5$ Hz.

En la Figura 3.10 se muestra el espectro de RMN ^{13}C del compuesto A-4,2,4 PVB, la señal del carbono correspondiente al grupo $-\text{COOH}$ se observó a 167.52 ppm (C-1), lo cual confirmó la formación del compuesto, así como la desaparición de la señal del carbono correspondiente al grupo aldehído observada a 191.702 ppm. Los carbonos correspondientes al doble enlace ($-\text{CH}=\text{CH}-$) se asignaron a 130.94 (C-7) y 127.55 ppm (C-6), respectivamente. Los carbonos pertenecientes al anillo piridínico se encuentran a: 154.95 ppm para el carbono sustituido con el doble enlace carbono-carbono $-\text{CH}=\text{CH}-$ (C-

8), 150.09 ppm para el carbono en posición *orto* respecto al átomo del nitrógeno (**C-12**), el carbono en posición *para* en 141.11 ppm y los carbonos en posición *meta* respecto al átomo del nitrógeno a 123.42 (**C-9**) y 123.34 (**C-11**) ppm, respectivamente. Por último, las señales de los carbonos del anillo aromático se asignaron a 137.44 ppm para el carbono sustituido por el doble enlace -CH=CH- (**C-5**) y 131.33 ppm para el carbono sustituido por el grupo funcional aldehído (**C-2**), los carbonos en posición *orto* y *meta* respecto al carbono sustituido por el grupo aldehído se observan a 130.65 (**C-3**) y 130.26 (**C-4**) ppm.

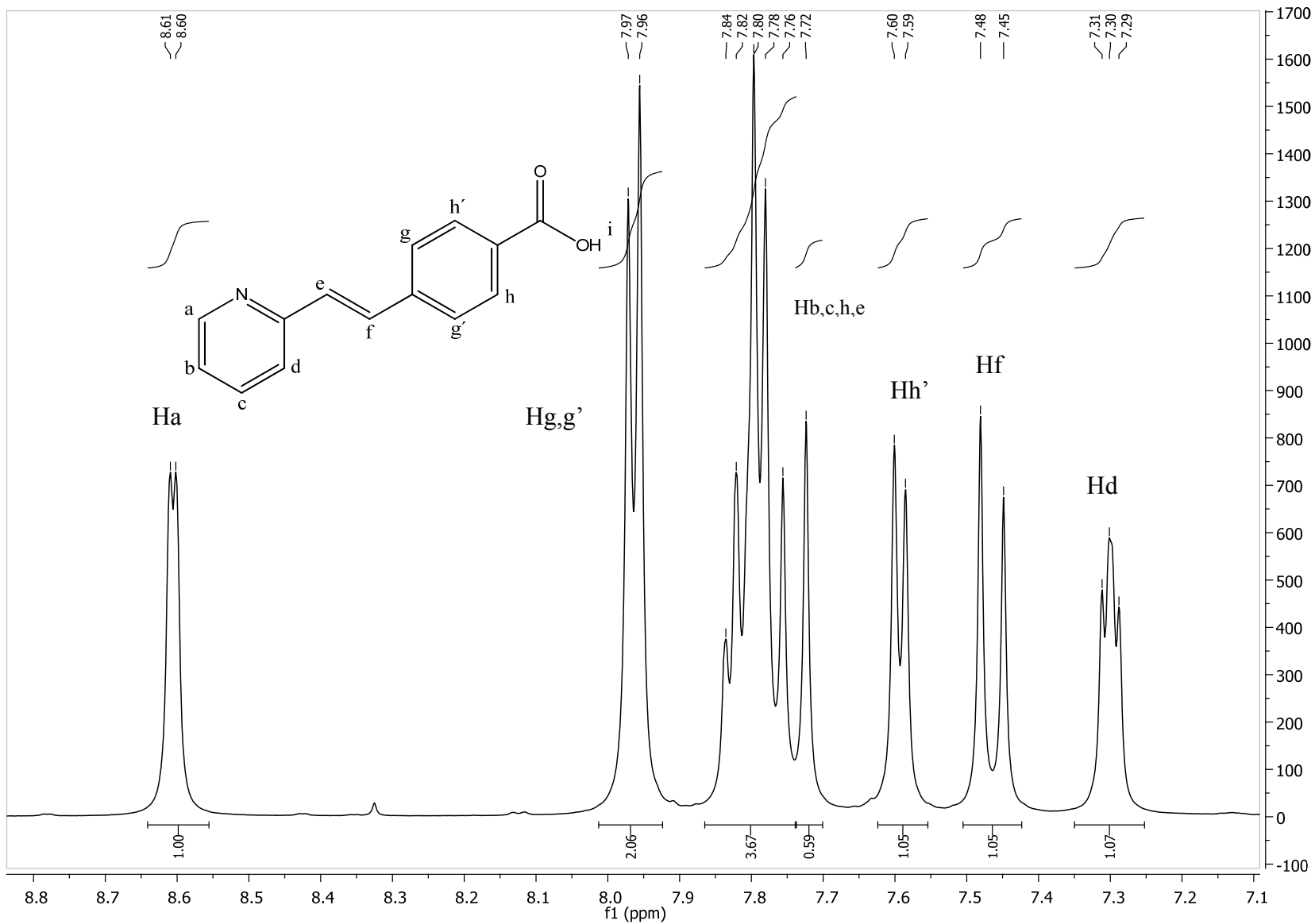


Figura 3.10. RMN ^1H de A-4,2,2 PVB

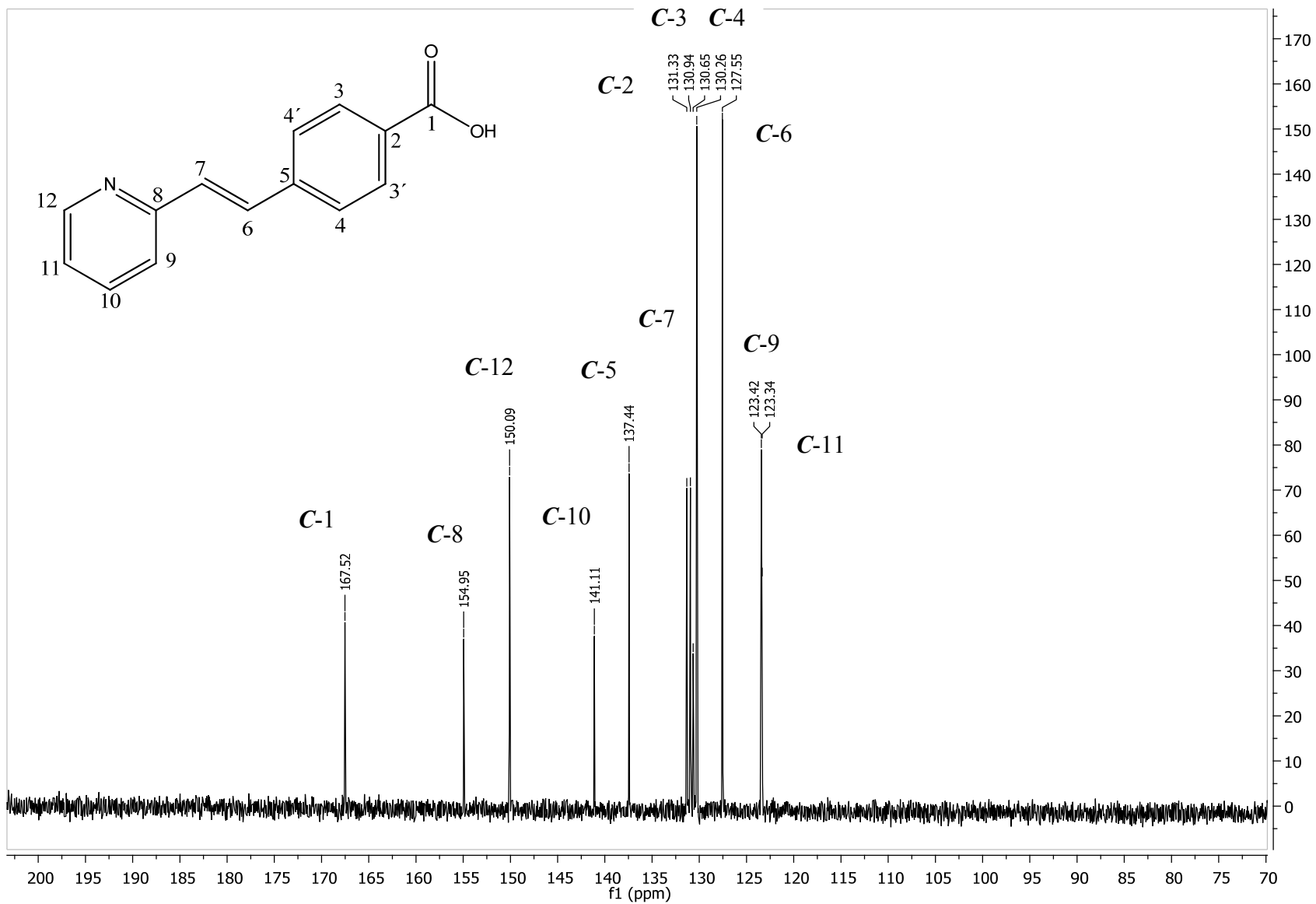


Figura 3.11. RMN ^{13}C de A-4,2,2 PVB

El ácido carboxílico A-4,2,4 PVB, al igual que 4,2,4 PVB, presenta simetría en la molécula por la posición del nitrógeno, es así, que las señales observadas en el espectro de RMN ^1H aparecen en su mayoría como dobletes e integran para 2H. Al respecto, se observa una señal en 8.589 ppm en forma de doblete que integra para 2H con $J_{H-H} = 5.5$ Hz, asignada a los protones en posición *orto* respecto al átomo del nitrógeno del anillo piridínico ($\text{H}_{\text{a,a}'}$), en 7.985 y 7.789 ppm se observa dos dobletes que integran para 2H, con constantes de acoplamiento $J_{H-H} = 8.5$ y 8 Hz para los protones en posición *orto* ($\text{H}_{\text{f,f}'}$) y *meta* ($\text{H}_{\text{e,e}'}$) respecto al grupo carboxílico del anillo aromático. Para los protones del grupo $-\text{CH}=\text{CH}-$ se encontró una señal en forma de doblete en 7.430 ppm con $J_{H-H} = 16.5$ Hz y fue asignada para un protón. El triplete observado en 7.789 ppm corresponde al otro protón del doble enlace así como a los 2H en posición *meta* respecto al átomo del nitrógeno de la piridina ($\text{H}_{\text{b,b}'}$), debido a que integra para 3H y tienen constantes de acoplamiento $J_{H-H} = 17.5$, cercana a la reportada para el acoplamiento en posición *trans* del proton del doble enlace $-\text{CH}=\text{CH}-$, y una $J_{H-H} = 6$ Hz.

El espectro de RMN ^{13}C para el compuesto A-4,2,4 PVB (Figura 3.12) confirma la formación del ácido carboxílico debido a la señal presente en 167.489 ppm correspondiente al carbono del grupo carboxílico (C-1) y a su vez la desaparición del carbono correspondiente al grupo aldehído (191.574 ppm). Los carbonos pertenecientes al doble enlace $-\text{CH}=\text{CH}-$ se asignaron en 131.003 (C-7) y 127.576 (C-6) ppm, respectivamente. Las señales correspondientes a los carbonos de la piridina son: 150.60 ppm para los carbonos $\text{C-10,10}'$ en posición *orto* respecto al átomo del nitrógeno, el desplazamiento químico de la señal del carbono sustituido con el doble enlace $-\text{CH}=\text{CH}-$ fue asignada a 144.313 ppm (C-8) y los carbonos en posición *meta* se observan a 121.570 ppm ($\text{C-9,9}'$). Por último, se asignaron los carbonos del anillo aromático en 140.853 ppm para el carbono sustituido por el doble enlace $-\text{CH}=\text{CH}-$ (C-5), mientras que para el carbono sustituido por el grupo carboxílico se observa a 132.426 ppm (C-2), la señal en 130.292 ppm y 128.902 ppm corresponde a los carbonos en posición *orto* ($\text{C-3,3}'$) y *meta* ($\text{C-4,4}'$) respecto al carbono sustituido por el grupo carboxílico, respectivamente. Los resultados obtenidos para los compuestos sintetizados en esta sección se resumen en la Tabla 3.5 para una mejor descripción del análisis realizado así como para un mejor entendimiento.

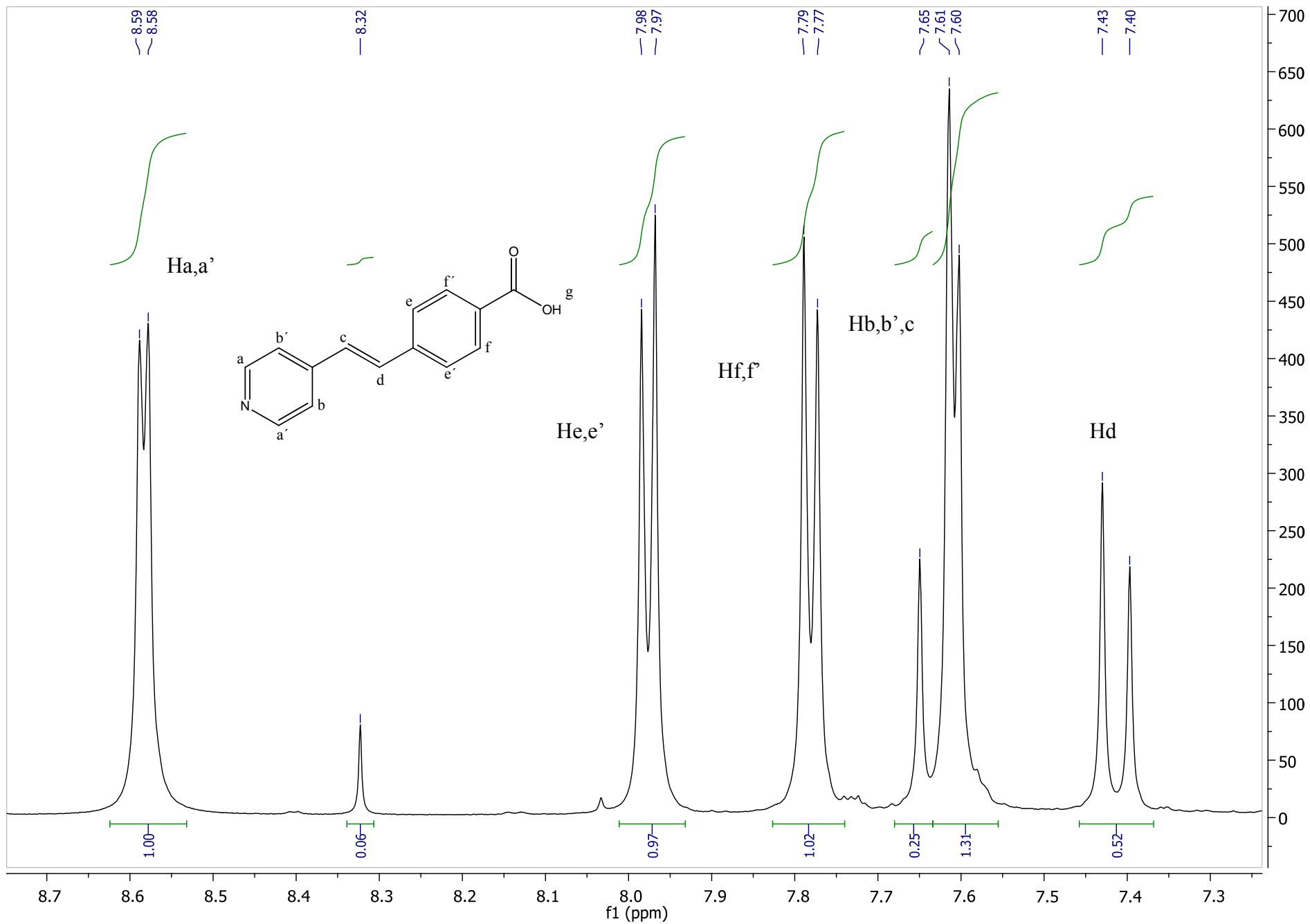


Figura 3.12. RMN ^1H de A-4,2,4 PVB

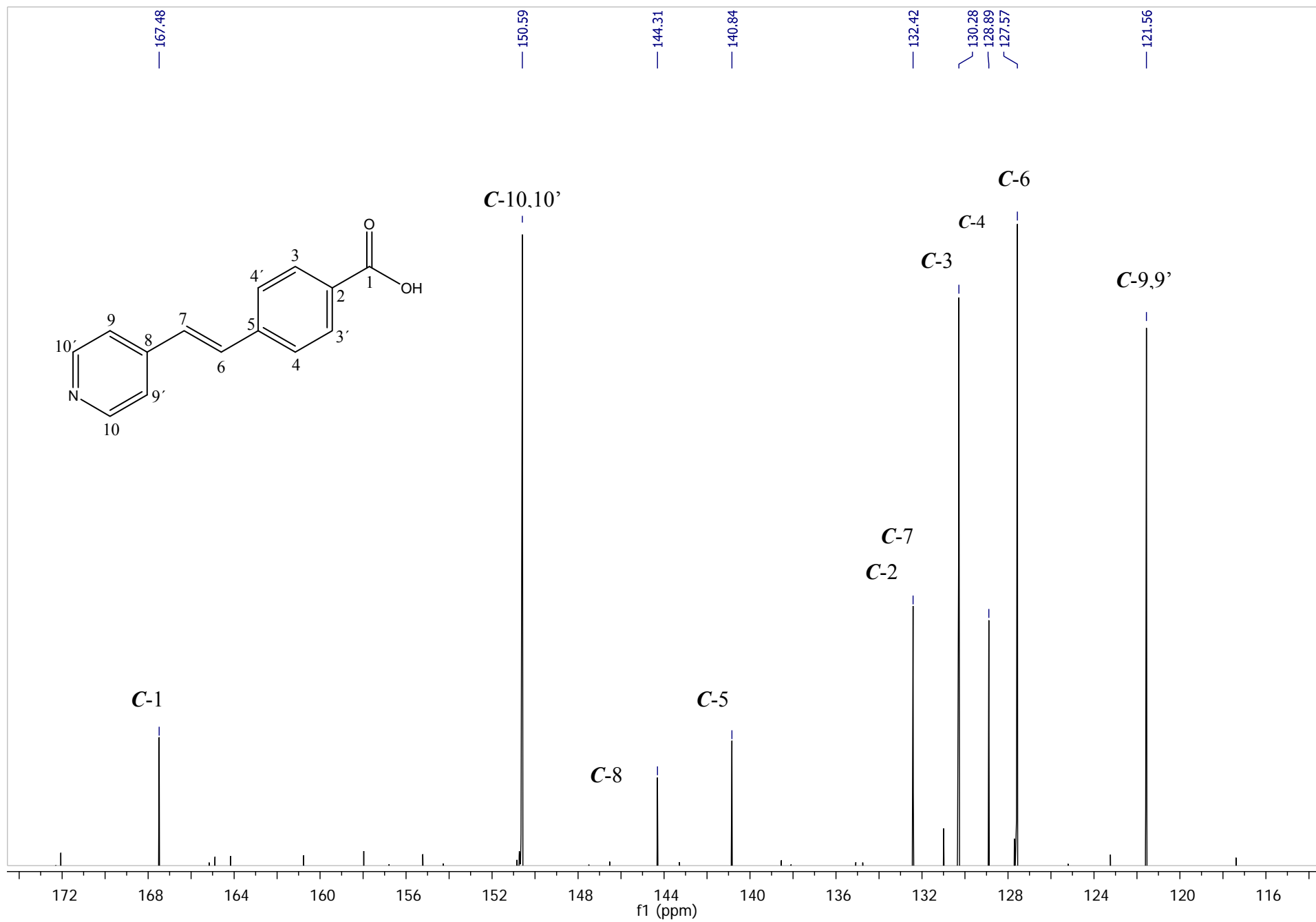


Figura 3.13. RMN ^{13}C de A-4,2,4 PVB

Tabla 3.5 Resumen de caracterización por RMN (^1H y ^{13}C) para los isómeros A-4,2,2 PVB y A-4,2,4 PVB

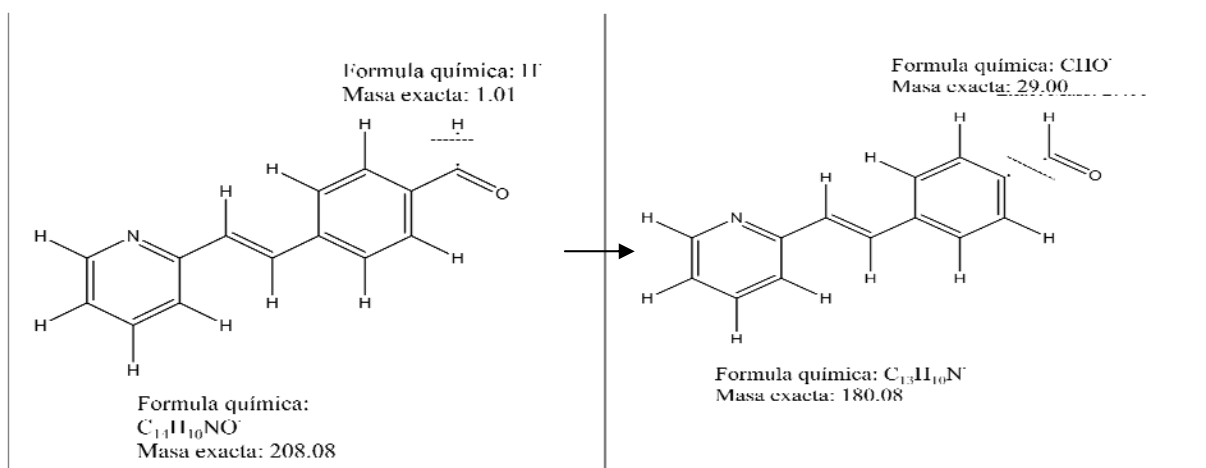
Nombre	Compuesto	RMN^1H (proton, Δppm , J_{H-H} Hz)	Compuesto	$RMN^{13}C$
A-4,2,2 PVB		$^1\text{H-NMR}$ (DMSO): δ ppm: H_a : 8.612-8.601 (d, 1H, $J=5.5, 4.5, 3.5$) $H_{g,g'}$: 7.971-7.955 (d, 2H, $J=8$) $H_{b,c,g,e}$: 7.841-7.724 (m, 4H, $J=16, 8, 6$) H_g : 7.602-7.586 (d, 1H, $J=8$) H_f : 7.482-7.450 (d, 1H, $J=16$), H_d : 7.315-7.288 (m, 1H, $J=7.5, 6.5, 5, 4.5$)		^{13}C (DMSO): δ ppm: 167.52 -COOH (C-1) 154.95 (py C-8) 150.09 (py C-12) 141.11 (py C-10) 137.44 (Ar C-5) 131.33 (Ar C-2) 130.94 -CH=CH- (C-7) 130.65 (Ar C-3) 130.26 (Ar C-4) 127.55 -CH=CH- (C-6) 123.42 (py C-9) 123.34 (py C-11)
A-4,2,4 PVB		$^1\text{H-NMR}$ (DMSO): δ ppm: $H_{a,a'}$: 8.589-8.578 (dd, 2H, $J=5.5$) $H_{e,e'}$: 7.985-7.968 (dd, 2H, $J=8.5$) $H_{f,f'}$: 7.789-7.773 (dd, 2H, $J=8$) $H_{b,b',c}$: 7.650-7.603 (m, 3H, $J=$ 17.5, 6) H_d : 7.430-7.397 (dd, 1H, $J=16.5$)		^{13}C (DMSO): δ ppm: 167.489 (COOH) (C-1) 150.600 (py C-10, 10') 144.313 (py C-8) 140.853 (Ar C-5) 132.426 (Ar C-2) 131.003 -CH=CH-(C-7) 130.292 (Ar C-3) 128.902 (Ar C-4) 127.576 -CH=CH-(C-6) 121.570 (py C-9, 9')

3.5 Caracterización por espectrometría de masas

En el siguiente apartado se discute el patrón de fragmentación de los espectros de masas de los compuestos obtenidos en el presente trabajo. Como se sabe esta técnica de caracterización permite determinar la masa de una molécula, la cual se basa en incidir electrones de alta energía sobre la muestra lo que propicia romper a la molécula y generar fragmentos de diferentes masas. Los espectros de masas fueron adquiridos por la técnica de impacto electrónico (EI).

3.5.1 Espectro y patrón de fragmentación de 4,2,2 PVB

En la Figura 3.15 se presenta el espectro de masas del compuesto 4,2,2 PVB, como se puede observar el ion molecular fue de 209 m/z [M^+ , 25 %] y corresponde al peso molecular del producto. Los fragmentos más representativos son: 208 (92 %), 180 (15 %), 178 (6 %), 133 (100 %), 105 (52 %), 77 (50 %), correspondientes a las pérdidas de: $[H]^+$, $[COH]^+$, $[COH_3]^+$, $[C_5HN]^+$, $[C_7H_6N]^+$, $[C_9H_8O]^+$, respectivamente. Dicho patrón de fragmentación se muestra en la Figura 3.14.



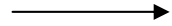
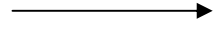


Figura 3.14 Fragmentación de 4,2,2 PVB

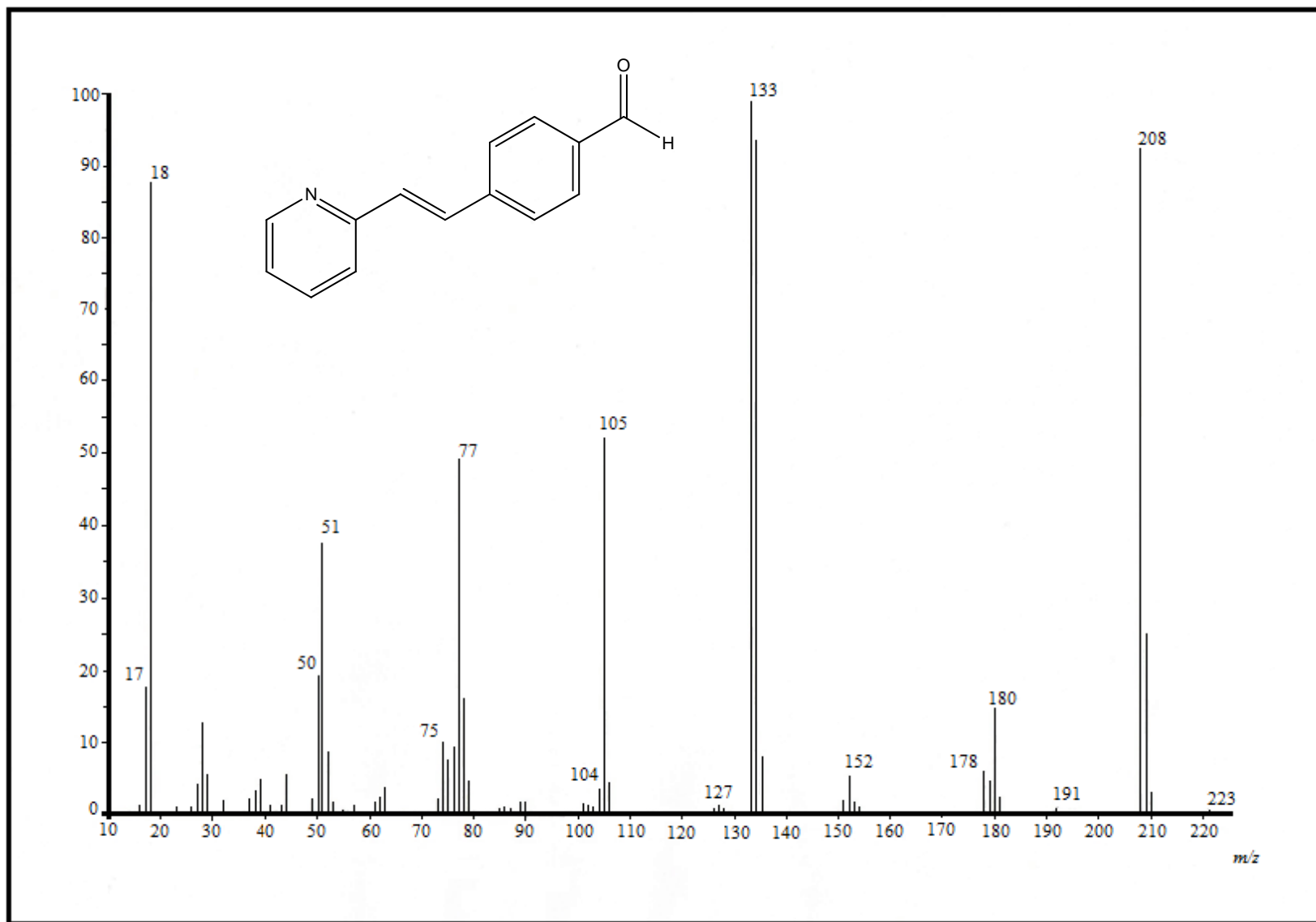
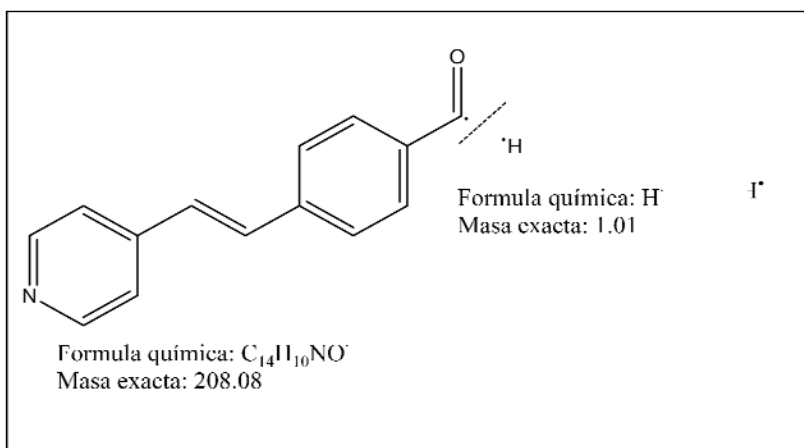


Figura 3.15 Espectro de masas 4,2,2 PVB

3.5.2 Espectro y patrón de fragmentación de 4,2,4 PVB

En la Figura 3.17 se presenta el espectro de masa del compuesto 4-[2-(4 piril)vinil]benzaldehído, el ion molecular fue de 209 m/z [M^+ , 100 %], el cual corresponde al peso molecular del compuesto. Los fragmentos más representativos son: 208 (77 %), 180 (96 %), 178 (10 %), 104 (7 %), 76 (15 %), correspondientes a las pérdidas de: $[H]^+$, $[CHO]^+$, $[CH_3O]^+$, $[C_7H_6N]^+$, $[C_9H_9O]^+$, respectivamente. En la Figura 3.16 se presenta el patrón de fragmentación para 4,2,4 PVB.



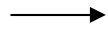


Figura 3.16 Fragmentación de 4,2,4 PVB

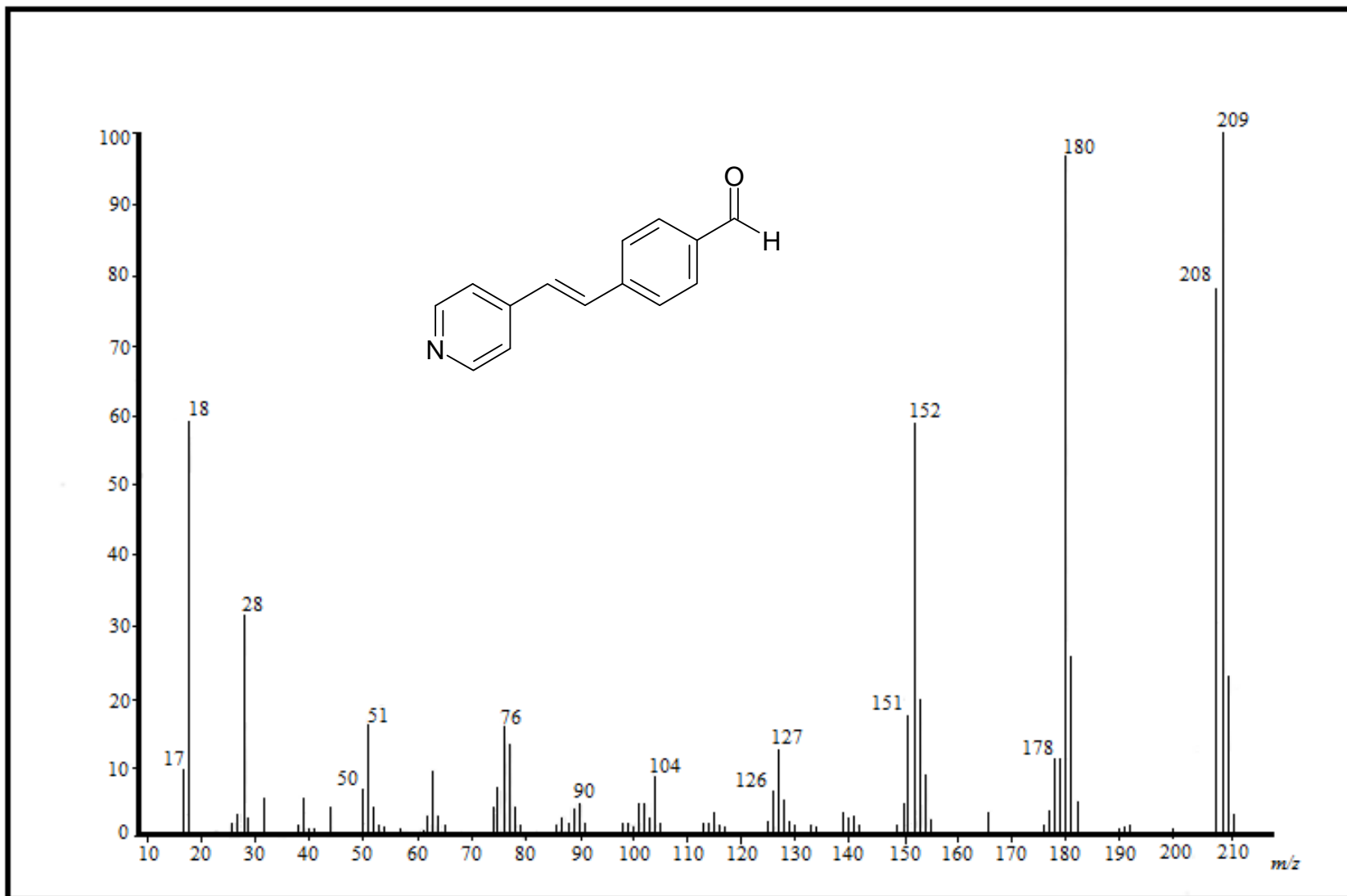
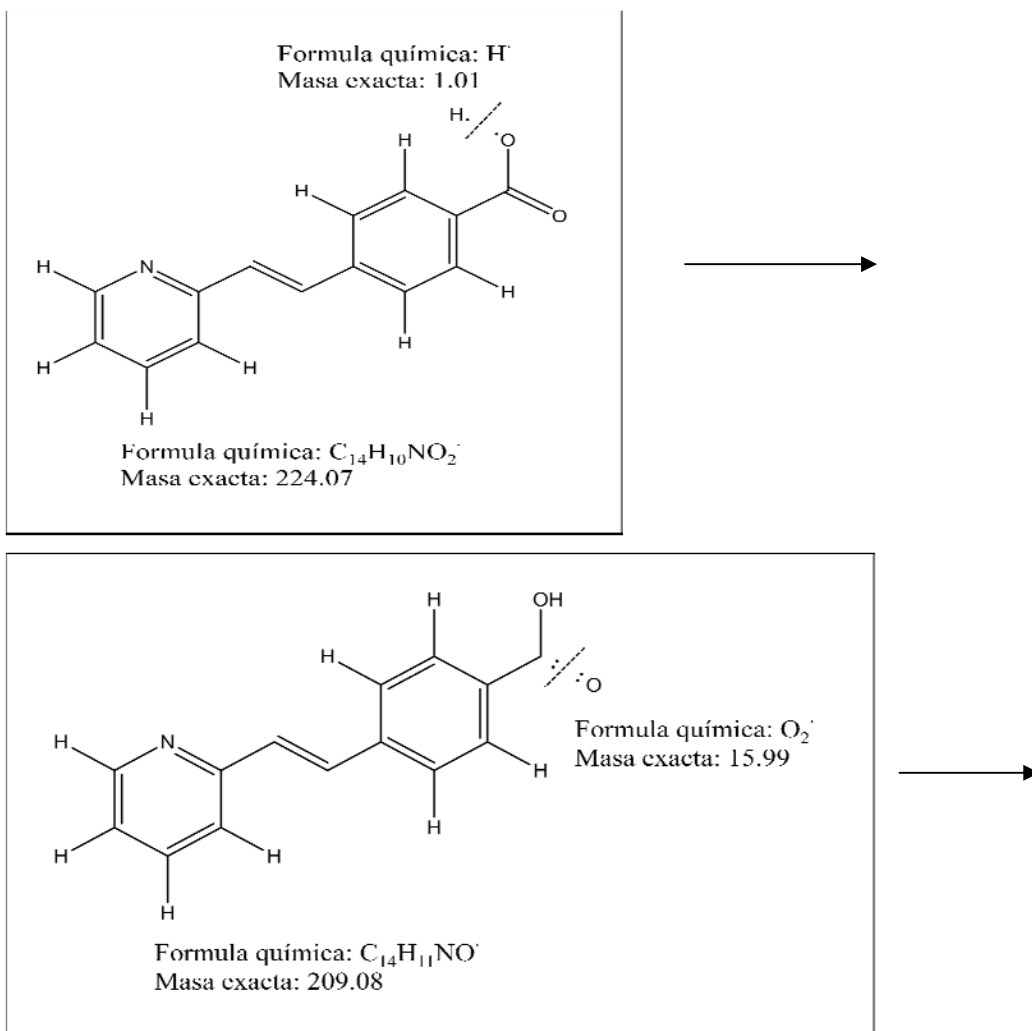


Figura 3.17 Espectro de masas 4,2,4 PVB

3.5.3 Espectro y patrón de fragmentación de A-4,2,2 PVB

En la Figura 3.19 se presenta el espectro de masa del compuesto A-4,2,2 PVB, el ion molecular fue de 225 m/z [M^+ , 23 %], el cual corresponde al peso molecular del compuesto. A diferencia de los aldehídos, los ácidos carboxílicos presentan fragmentos de menor abundancia debido a su baja estabilidad (Figura 3.18). Los fragmentos que fueron detectables son: 224 (100 %), 178 (7 %), 87 (15 %), correspondientes a las pérdidas de: $[H]^+$, $[CH_3O_2]^+$ y $[C_8H_{10}O_2]^+$, respectivamente.



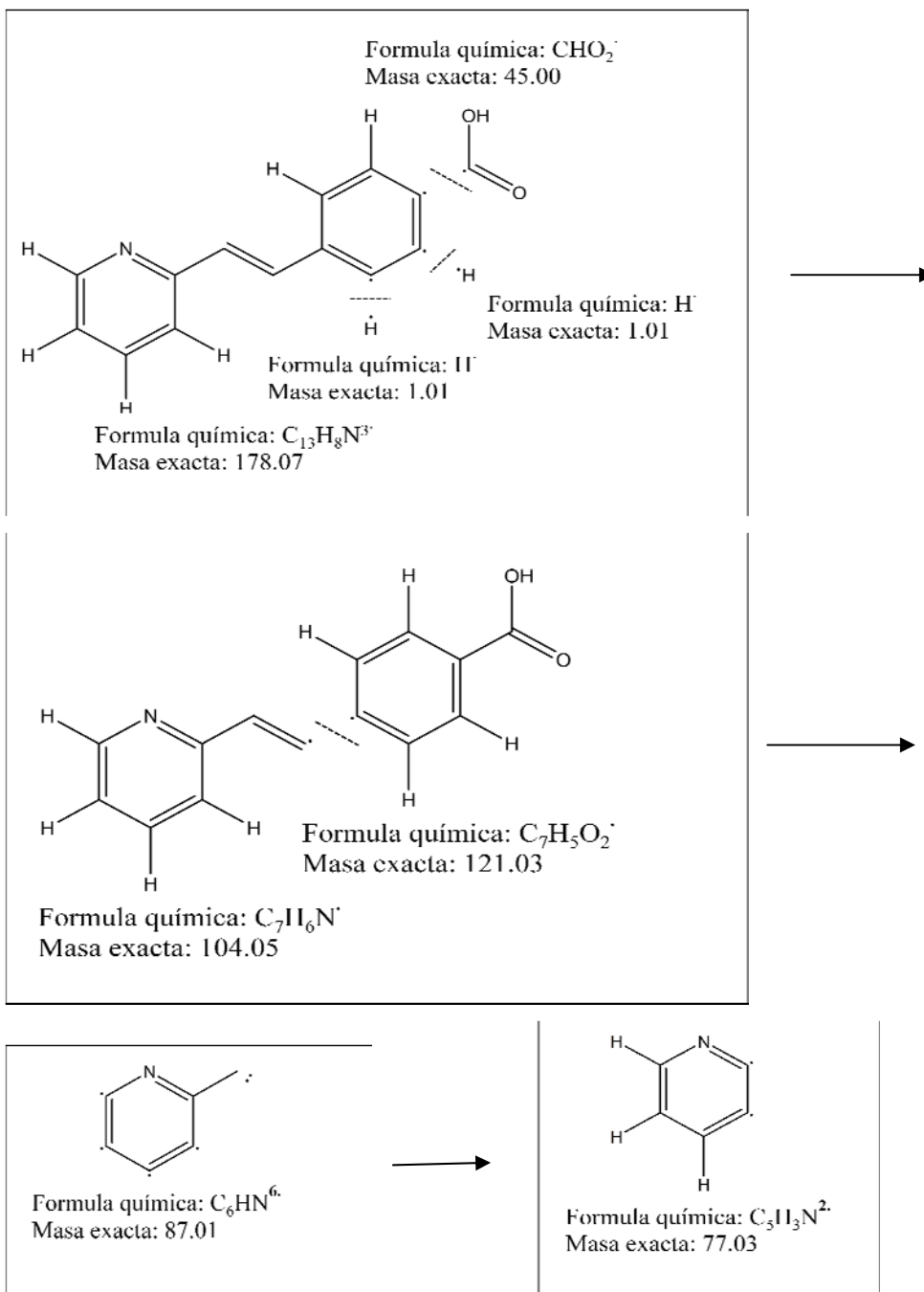


Figura 3.18 Fragmentación de A-4,2,2 PVB

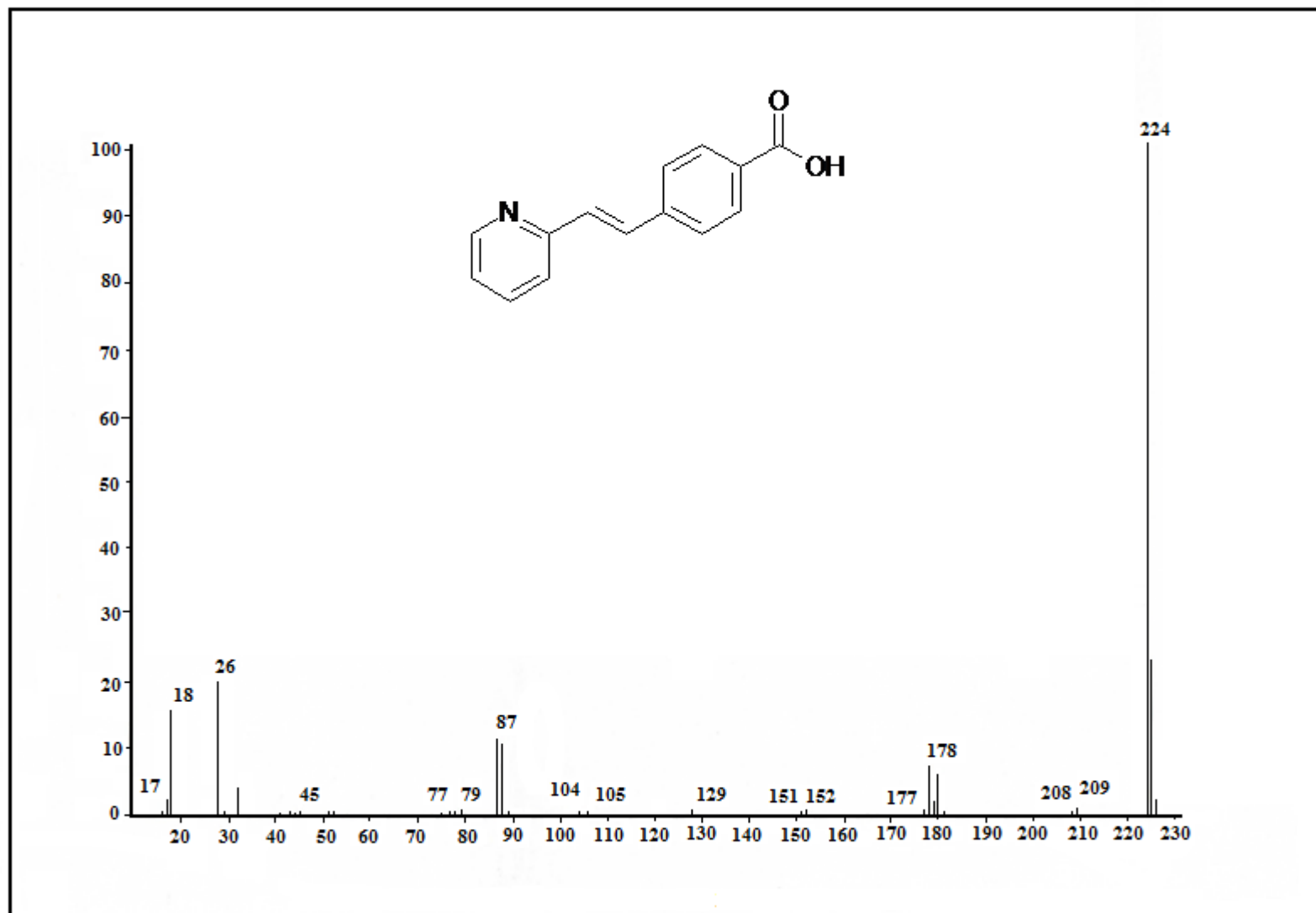
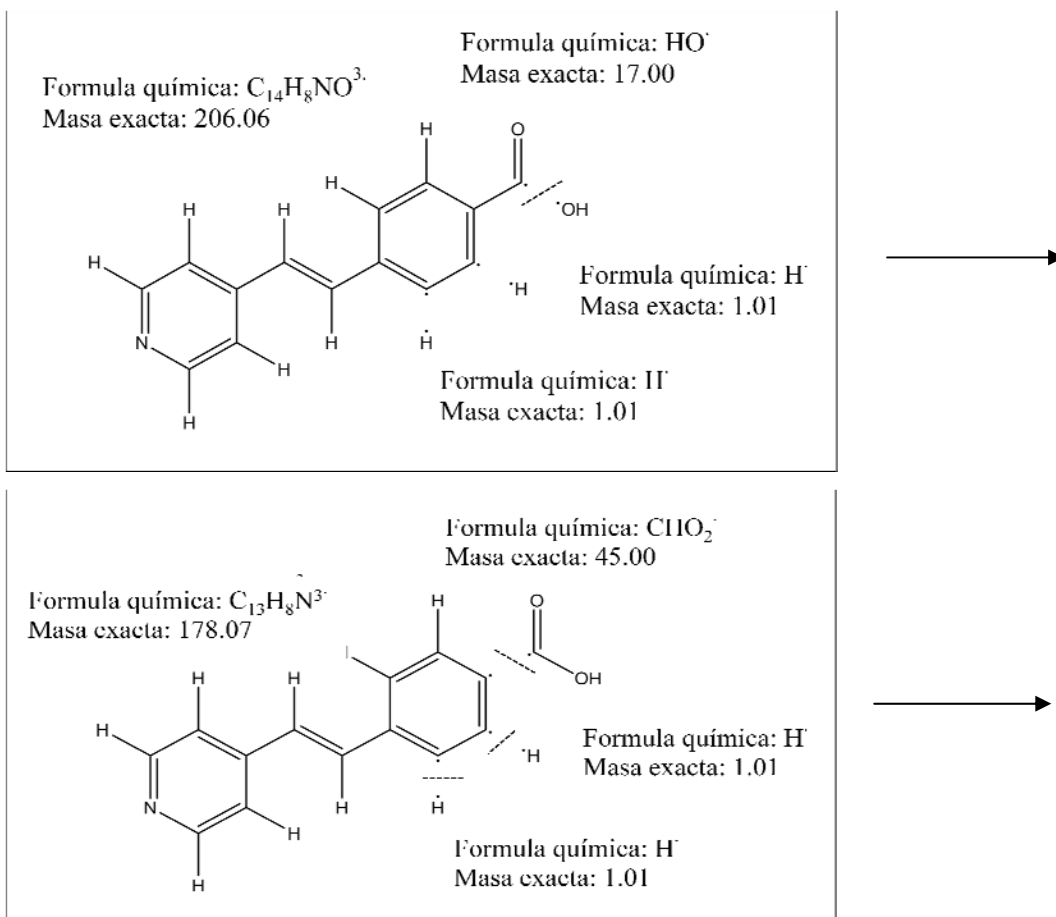


Figura 3.19 Espectro de masas de A-4,2,2 PVB

3.5.4 Espectro y patrón de fragmentación de A-4,2,4 PVB

Por lo que se refiere al compuesto A-4,2,4 PVB se presenta su espectro de masa en la Figura 3.21, el ion molecular fue de 225 m/z [M^+ , 18 %], el cual corresponde al peso molecular del compuesto. Respecto a la fragmentación se puede observar que al igual que su isómero A-4,2,2 PVB se fragmenta muy fácilmente obteniendo fracciones difíciles de asignar (Figura 3.20), los picos más representativos fueron: 206 (90 %), 180 (60 %), 178 (20 %), 152 (41 %), 102 (7 %) y 76 (10 %), correspondientes a las pérdidas de: $[H_3O]^+$, $[CHO_2]^+$, $[CH_3O]^+$, $[C_3H_5O_2]^+$, $[C_7H_7O_2]^+$ y $[C_9H_9O_2]^+$, respectivamente.



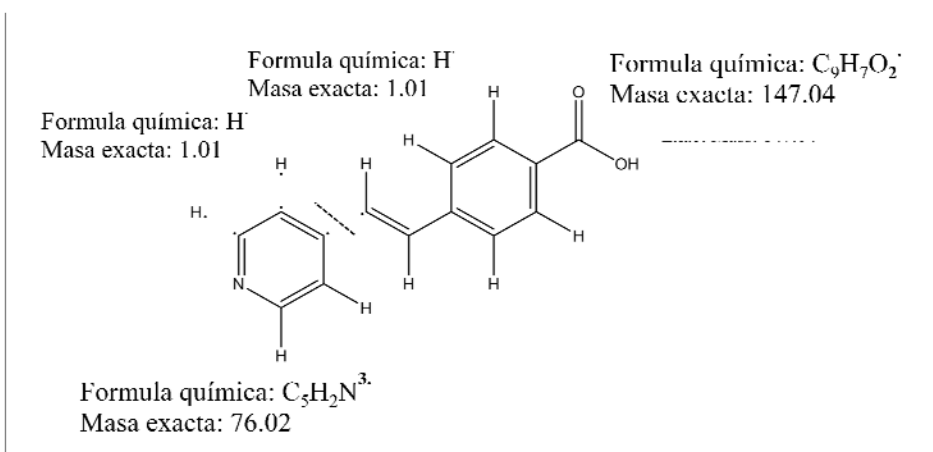
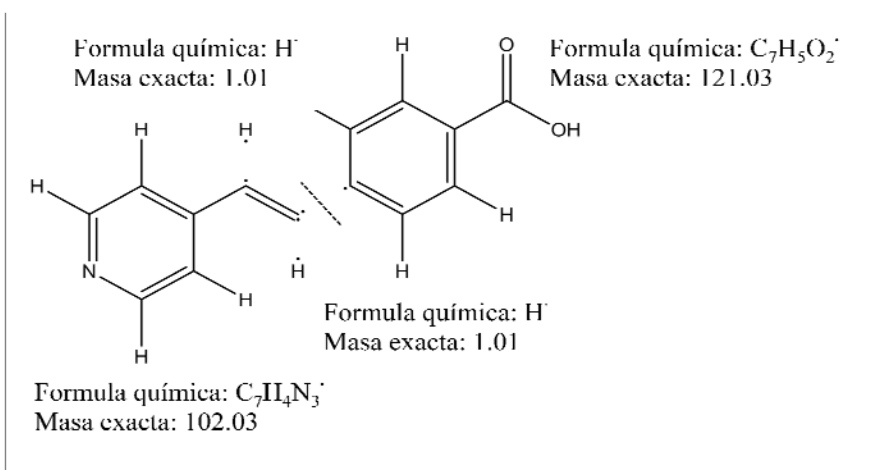
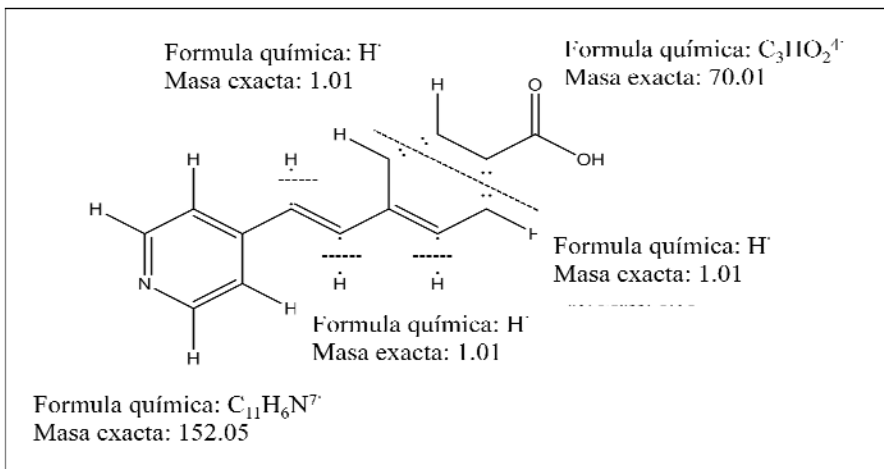


Figura 3.20 Fragmentación de A-4,2,4 PVB

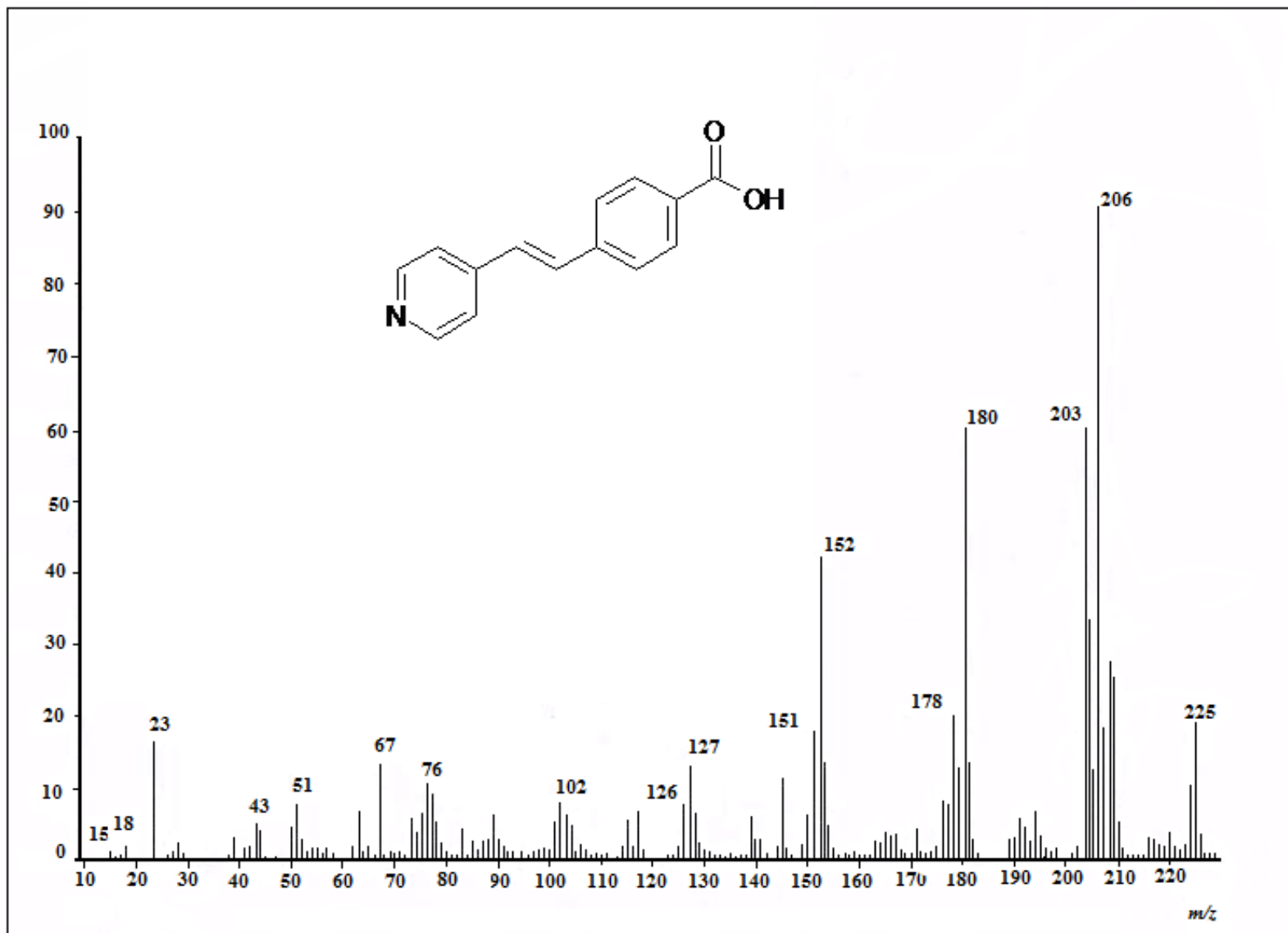


Figura 3.21 Espectro de masas de A-4,2,4 PVB

3.6 Espectroscopia UV-Vis de los compuestos 4,2,2 PVB y A-4,2,2 PVB y 4,2,4 PVB y A-4,2,4 PVB respectivamente.

Aunque el fenómeno de absorción debido a la presencia de radiación de ultravioleta, resulta de la excitación de electrones del estado fundamental al estado excitado, el núcleo de los átomos y los electrones que se encuentran unidos por enlaces, juegan un papel importante en la determinación de que longitud de onda de la radiación es absorbida. Como el núcleo determina la fuerza de atracción de los electrones y por lo tanto como se encuentran en el enlace, teniendo, como consecuencia la diferencia de energía entre el estado fundamental y excitado. Es por ello que la energía característica de una transición y la longitud de onda de la radiación absorbida son propiedades de un grupo de átomos más que de los electrones por sí mismos. Así que el grupo de átomos que producen una absorción es llamado cromóforo. Con un cambio estructural en un cromóforo, la energía necesaria e intensidad de la absorción se espera esté en relación a dicho cambio. Muy frecuentemente es extremadamente difícil de la teoría predecir el cambio de la absorción con la modificación de estructura del cromóforo. Por lo que es necesario trabajar con reglas empíricas que guían la predicción de tal relación estructura-absorción.

Por ejemplo para compuestos como alcanos, el cual contiene un enlace simple σ y los átomos que contiene el compuesto no contiene pares de electrones libres, las transiciones típicas posibles son del tipo $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Por lo que son transiciones de alta energía, que absorben en la región del ultravioleta. En cuanto a compuestos con dobles enlaces, presentan típicamente transiciones de $\pi \rightarrow \pi^*$ (175 nm), las cuales normalmente también son de alta energía, pero la longitud de onda se ve afectada por la presencia de sustituyentes donadores (D) o atractores (A) de electrones. En cuanto a compuestos con -C=O (carbonilo), pero que en su estructura existen dobles enlaces puede haber transiciones $n \rightarrow \pi^*$, estas transiciones también son muy afectadas por la presencia de sustituyentes y normalmente absorben a longitudes de onda entre 280-290 nm. Pero a diferencia de las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ son prohibidas y por lo tanto de muy baja intensidad. Las transiciones de un cromóforo C=O se encuentran a 188 nm para una $\pi \rightarrow \pi^*$ y de $n \rightarrow \pi^*$ de 280-290 nm. En la Tabla 3.6 se presentan las absorciones típicas de

cromóforos no conjugados y en la Figura 3.22 se presentan las transiciones electrónicas del grupo carbonilo [60] ya que dicho grupo se encuentra en todos los compuestos sintetizados en el presente trabajo.

Tabla 3.6 Típicas absorciones de cromóforo no conjugados

	transición	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\text{Log}(\epsilon)$
$\text{R}_2\text{C}=\text{R}_2$	$\pi \rightarrow \pi^*$	170	6000
RCOOH	$n \rightarrow \pi^*$	195-205	40-100

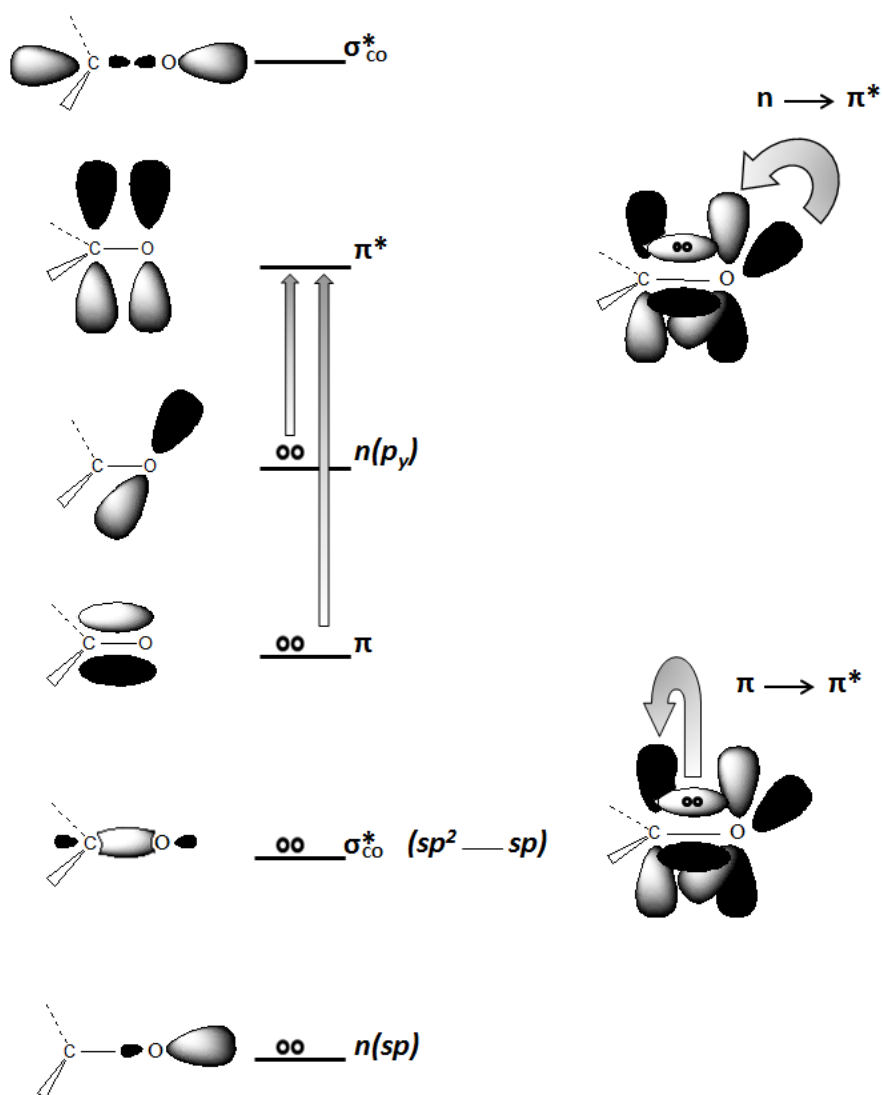


Figura 3.22 Transiciones electrónicas del grupo carbonilo

Dentro del efecto que pueden causar los sustituyentes sobre la posición de absorción de un cromóforo, es lo que se conoce como efecto batocrómico (corrimiento al rojo), hypsocrómico (corrimiento al azul), hiperocrómico (aumento en la intensidad) e hipocrómico (decremento de la intensidad). Por otro lado, la conjugación en una cadena puede afectar un corrimiento al rojo, debido al aumento de la conjugación del sistema de dobles enlaces, resultando que la energía requerida para producir una transición del nivel de energía electrónico ocupado al nivel desocupado decrezca. También se ha observado que el efecto de conjugación de dos cromóforos resulta en un corrimiento al rojo pero con incremento en la intensidad de absorción. En general un dieno conjugado exhibe una banda intensa ($\epsilon = 2000- 26000$) en la región 217-245 nm debido a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$, y la posición de la banda aparecerá muy ancha dependiendo de la naturaleza del disolvente, así como en general en muchos dienos conjugados existen en una conformación más estable que es la *trans*. En la Figura 3.23 y 3.24 se presentan los espectros de absorción para la 2-estirilpiridina y la 4-estirilpiridina, determinados en metanol HPLC, con la finalidad de compararlos con los espectros de los compuestos 4,2,2 PVB y A-4,2,2 PVB, así como de los isómeros 4,2,4 PVB y A-4,2,4 PVB para evaluar el efecto de los grupos sustituyentes -CHO y -COOH, Figuras 3.25, 3.26, 3.27, 3.28. Un desplazamiento significativo al rojo se observa debido a la presencia del grupo -CHO para ambos isómeros. La 2-estirilpiridina exhibe una absorción máxima a λ_{max} 314 nm correspondiente a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ debido a la transferencia electrónica del doble enlace en posición *trans*, lo cual se encuentra de acuerdo con lo reportado por cálculos teóricos [61]. La 4-estirilpiridina exhibe una absorción máxima a λ_{max} at 303 nm, que también corresponde a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del doble enlace, lo cual también se encuentra en concordancia con lo reportado [62]. En los espectros de UV de los compuestos 4,2,2 PVB y 4,2,4 PVB se observa un desplazamiento del espectro de absorción hacia el rojo (efecto batocrómico) siendo mayor para 4,2,2 PVB. No obstante, para el caso de los compuestos en forma de ácido carboxílico A-4,2,2 PVB y A-4,2,4 PVB, el efecto sobre la absorción es contraria, es decir el compuesto A-4,2,4 PVB muestra una mayor absorción, aunque en ambos caso se observa un hombro a 338 y 330 nm, respectivamente. La banda es una banda amplia que se desplaza hacia longitudes de onda más largas, que se pueden asignar a la transición de la $n \rightarrow \pi^*$ del grupo electroceptor

-COOH. Este desplazamiento hacia el rojo puede estar relacionado con la interacción intermolecular de hidrógeno debido a la formación entre dos grupos -COOH. La absorción máxima es calculada a 307.2 nm, similar a los valores obtenidos por Daku *et al.* [61] y los valores experimentales de 304 nm [62] para 4-estirilpiridina. Los valores experimentales determinados para 2-estirilpiridina fueron obtenidos por cálculos teóricos (Castro *et al.* [63])

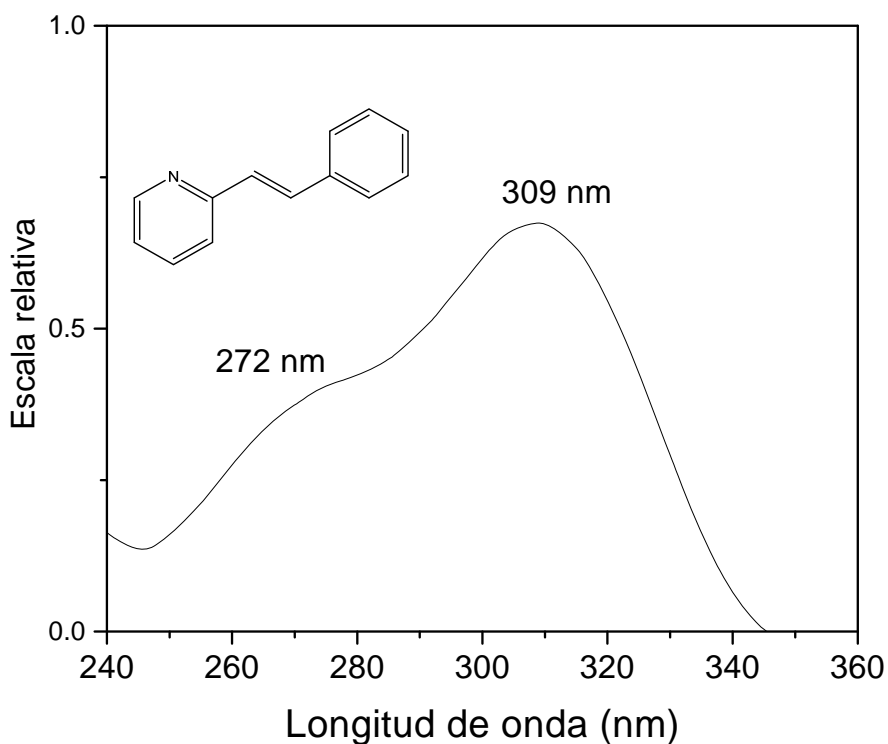


Figura 3.23 Espectro de absorción UV-Vis de 2-estirilpiridina en metanol

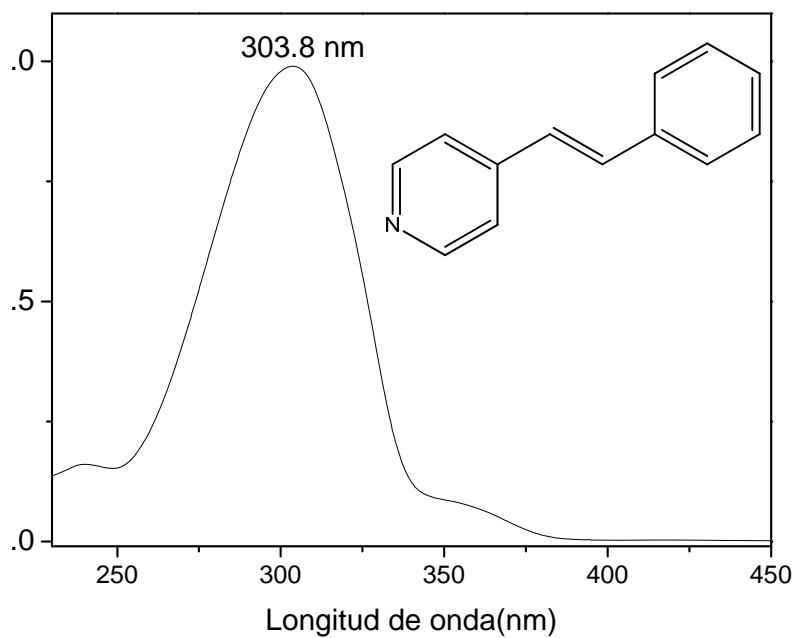


Figura 3.24 Espectro de absorción UV-Vis de 4-estirilpiridina en metanol

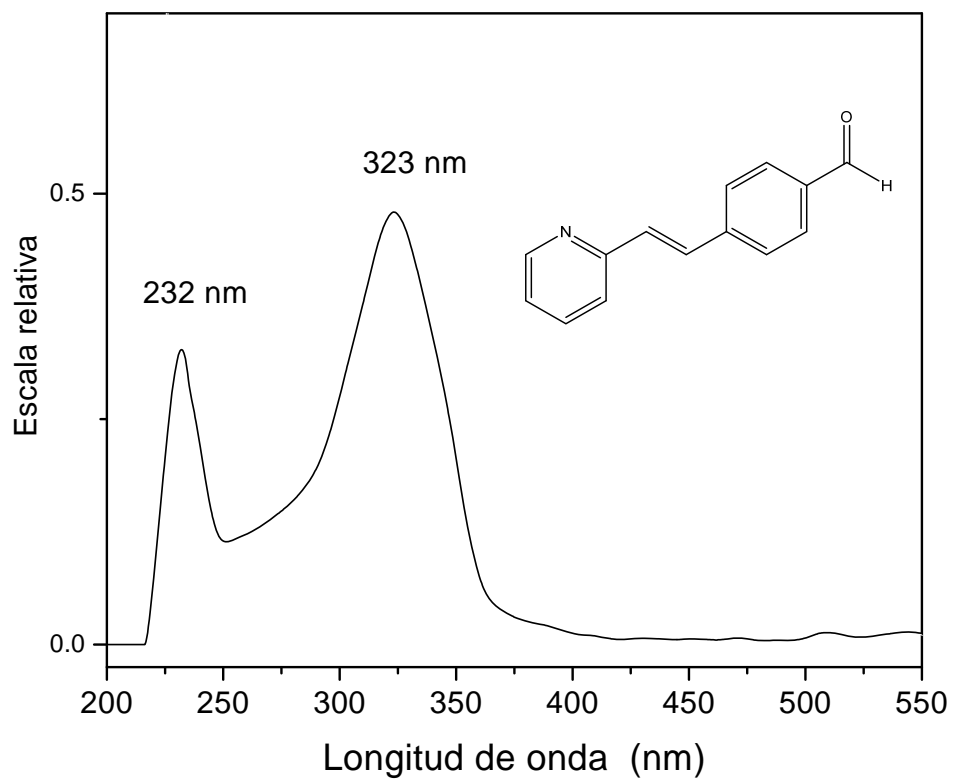


Figura 3.25 Espectro de absorción UV-Vis de 4,2,2 PVB en metanol

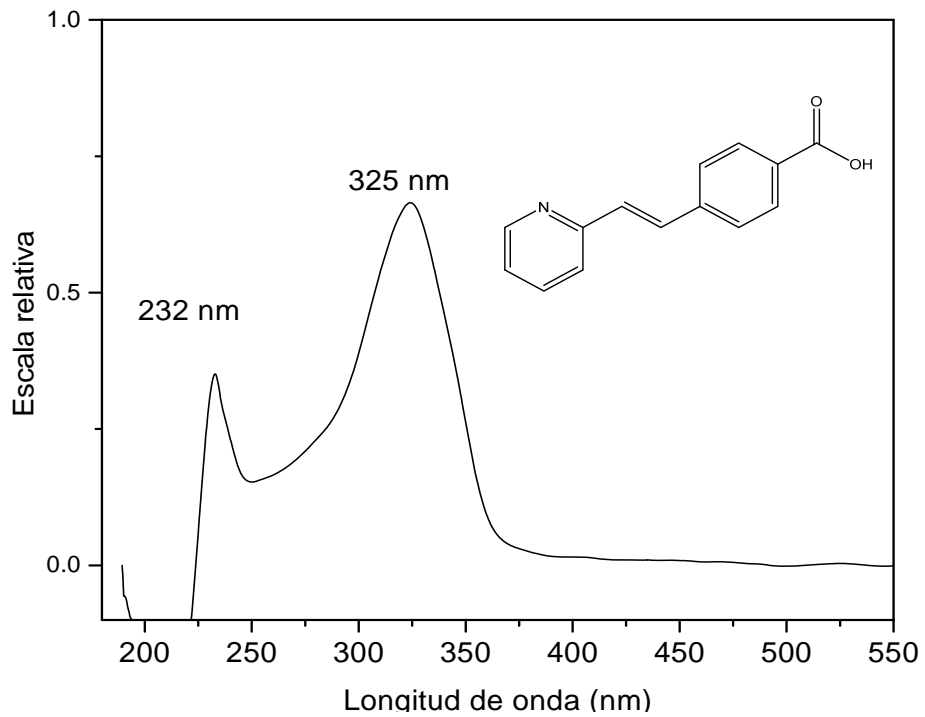


Figura 3.26 Espectro de absorción UV-Vis de A-4,2,2 PVB en metanol

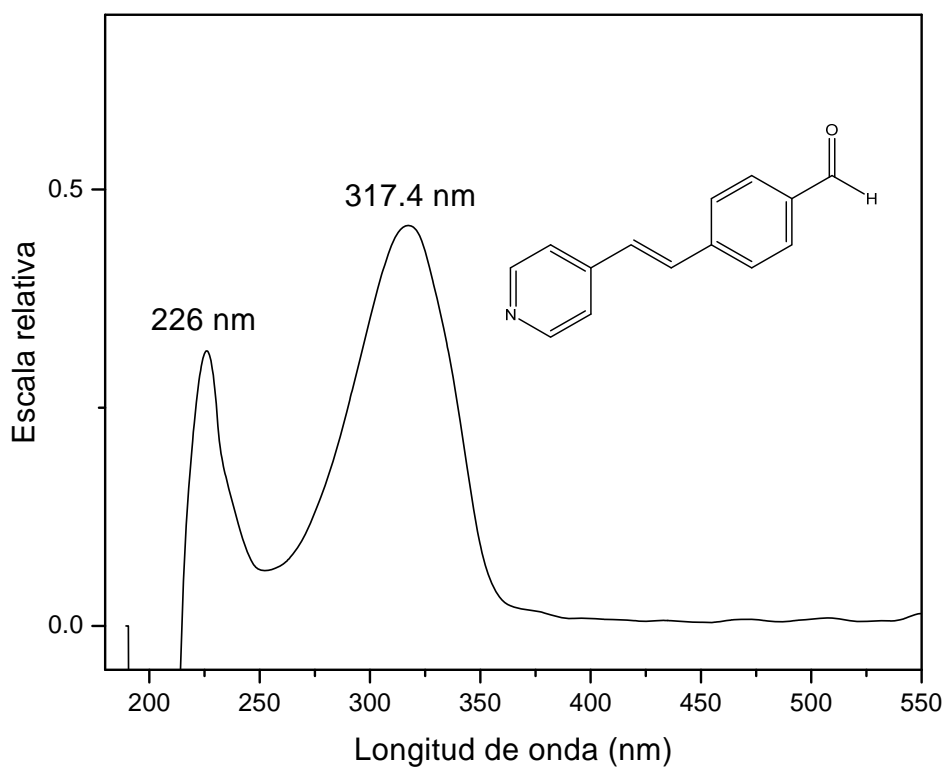


Figura 3.27 Espectro de absorción UV-Vis de 4,2,4 PVB en metanol

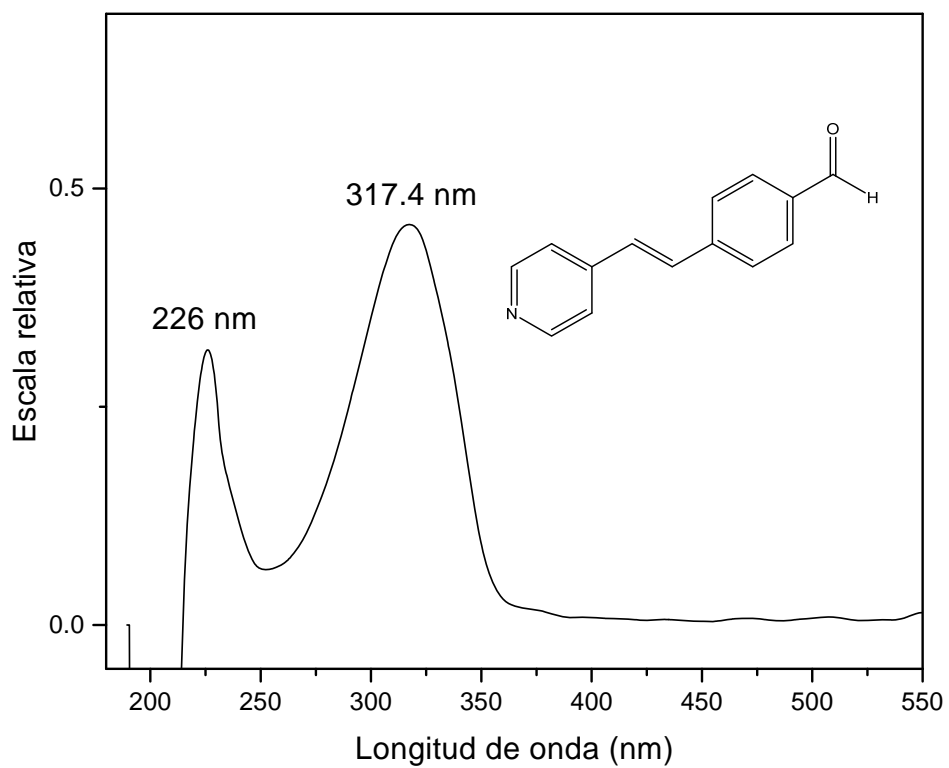


Figura 3.28 Espectro de absorción UV-Vis de A-4,2,4 PVB en metanol

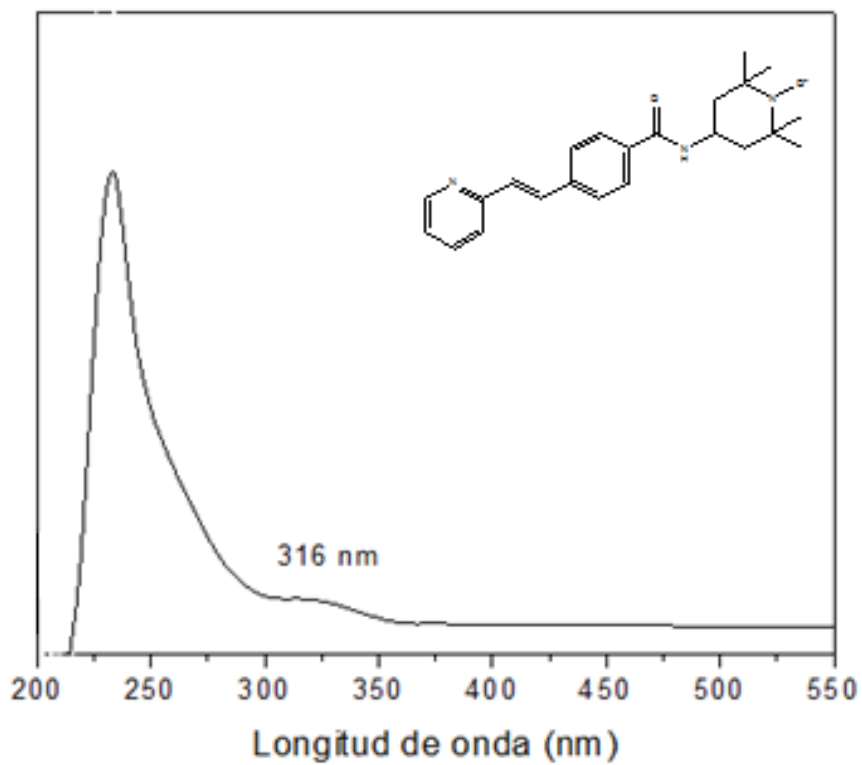


Figura 3.28 Espectro de absorción UV-Vis de 2PVB-NHTEMPO en metanol

3.7 Caracterización por difracción de rayos X de monocristal

La información estructural sobre un compuesto se puede obtener mediante técnicas espectroscópicas. Sin embargo la técnica de difracción de rayos-X de monocristal. En el presente trabajo de tesis se obtuvieron los compuestos 4-[2-(2 piridil)vinil]benzaldehído, 4-[2-(4 piridil)vinil]benzaldehído y ácido de 4-[2-(2 piridil)vinil]benzoico en forma de monocristal que permitieron llevar a cabo la caracterización por difracción de rayos X. La metodología para la cristalización de cada uno de los productos fue la siguiente:

Para el compuesto 4,2,2 PVB se tomó una muestra de 0.055 g, la cual se disolvió con 3 ml de una mezcla de THF/hexano (80:20) se mantuvo a temperatura ambiente por 24 h para la formación de pequeños cristales. Mientras que su correspondiente isómero 4,2,4 PVB fue cristalizado en 5 ml de una mezcla de EtOH/ciclohexano con una cantidad de 0.05 g, se mantuvo a temperatura ambiente por 48 h para la formación de cristales en forma de aguja. En tanto, la cristalización del ácido carboxílico A-4,2,2 PVB fue a partir de 0.04 g que se disolvió con 5 ml de una mezcla de MeOH/DMF (80:20) en caliente, posteriormente se mantuvo en refrigeración por 8 días, para la formación de los cristales. Como se mencionó anteriormente el ácido A-4,2,4 PVB no pudo ser cristalizado, aunque se realizaron pruebas de modo cualitativo para la obtención del cristal, se utilizó DMSO así como DMF a temperatura ambiente y en caliente para disolver la muestra, aunque por la baja solubilidad del producto, precipitaba el mismo polvo, también se intentó obtener los cristales por medio de una mezcla de disolventes como el caso de DMF/MeOH y DMF/EtOH utilizando mayor proporción de DMF, obteniendo el mismo resultado, la precipitación de A-4,2,4 PVB en polvo. Las estructuras moleculares de los compuestos 4,2,2 PVB, 4,2,4 PVB y A-4,2,2 PVB se presentan en las Figuras 3.30,3.31 y 3.32, respectivamente.

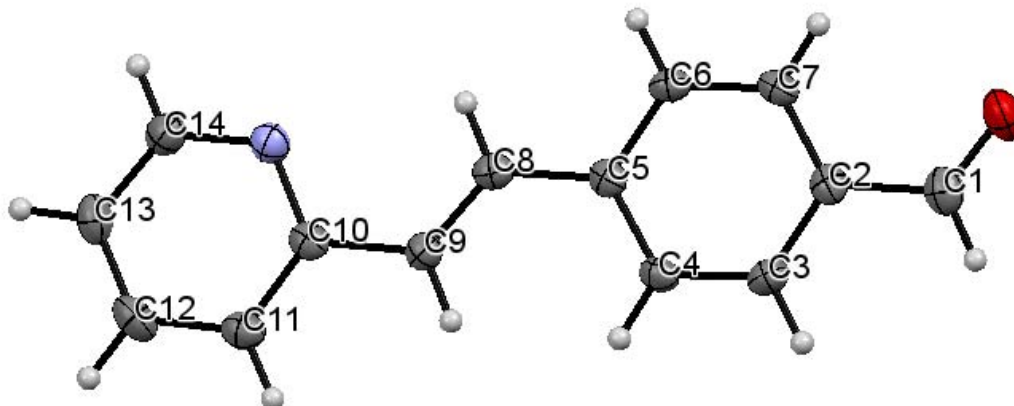


Figura 3.30. Estructura molecular de 4-[2-(2 piridil)vinil]benzaldehído

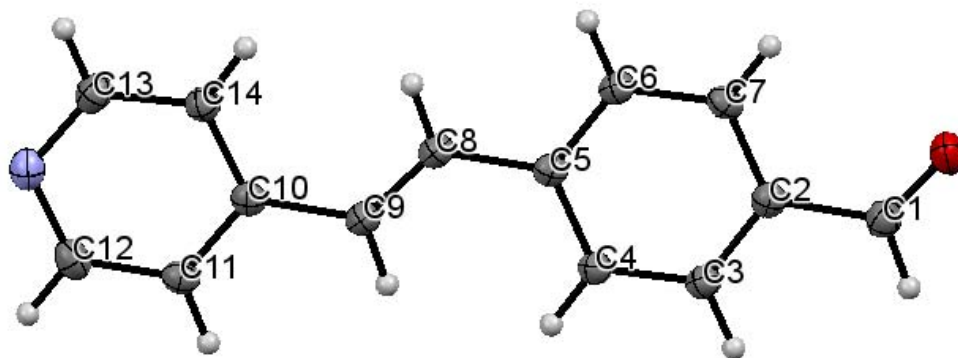


Figura 3.31. Estructura molecular de 4-[2-(4 piridil)vinil]benzaldehído

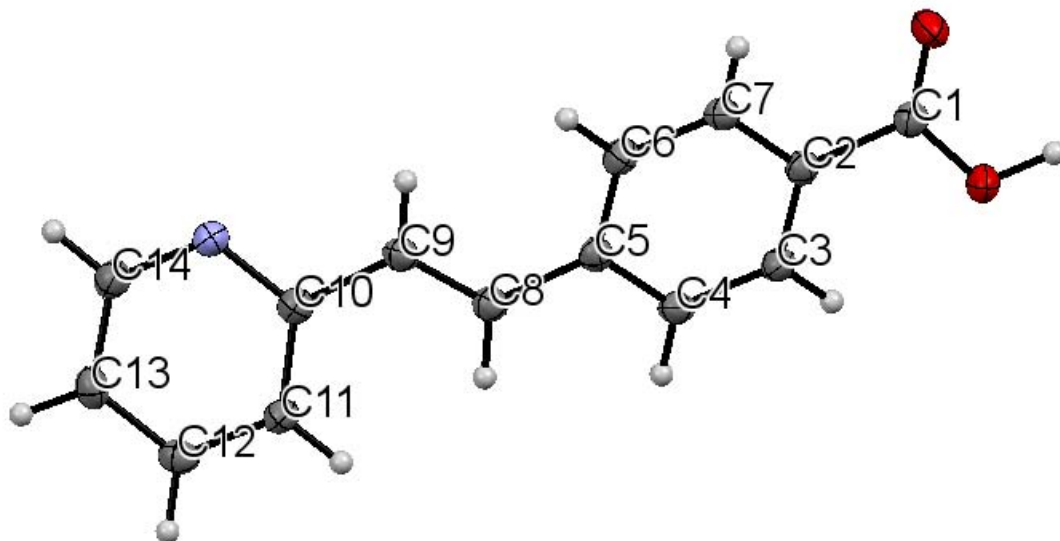


Figura 3.32. Estructura molecular de ácido de 4-[2-(2 piridil)vinil]benzoico

CONCLUSIONES

Del trabajo realizado, sobre la propuesta inicial se logró obtener los aldehídos, los ácidos carboxílicos y la obtención del nitroxido funcionalizado 2PVB-NH-TEMPO partiendo inicialmente del compuesto A-4,2,2 PVB con cloruro de oxalilo para formar *in situ* el cloruro de acilo y posteriormente hacerlo reaccionar con 4-amino TEMPO para obtener el producto deseado. Se realizaron experimentos preliminares para obtener los nitroxidos funcionalizados a partir de los ácidos carboxílicos sintetizados (A-4,2,2 PVB y A-4,2,4 PVB) con 4-hidroxi TEMPO y 4-amino TEMPO con A-4,2,4 PVB.

De lo presentado en la presente tesis se corroboró las condiciones de reacción reportadas para la síntesis de 4,2,2 PVB y 4,2,4 PVB así como la obtención de dichos compuestos en una mayor escala sin olvidar que estas reacciones se realizan en ausencia de disolvente y catalizador, se obtuvo mayor producto de ambas reacciones aumentando la cantidad de materia prima con tiempos de reacción mayores, el adecuado control de la temperatura es el factor más importante para la síntesis estudiada. Por otra parte se obtuvieron las formas cristalinas de dichos compuestos empleando para ello mezclas de disolventes.

La aportación más significativa a este trabajo es la ruta de síntesis para la obtención de A-4,2,2 PVB, A-4,2,4 PVB y 2PVB-NHTEMPO, de los cuales se obtuvo la forma cristalina de A-4,2,2 PVB por medio de una mezcla de disolventes. Para el compuesto A-4,2,4 PVB no se logró obtener en forma cristalina debido a su baja solubilidad.

Otra de las aportaciones realizada es la caracterización de todos los productos por las diferentes técnicas espectroscópicas (FT-IR, RMN ^1H y ^{13}C , masas, absorción UV-Vis y rayos-X). Por absorción UV-Vis se pudo observar el corrimiento batocrómico de los compuestos con respecto al compuesto base (2-estirilpiridina y 4-estirilpiridina) observando que las estructuras moleculares con el grupo aldehído tienen mayor absorción que las moléculas con el grupo funcional ácido.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Pope, M.; Kallmann, H.; Magnante, P. J. *Chem. Phys.* **1963**, 38, 2042.
- [2] Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913.
- [3] Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, 347, 539.
- [4] Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Dos Santos, D. A.; Brédas, J. L.; Lögdlund, M.; Salaneck, W. R. *Nature* **1999**, 397, 121.
- [5] Shaheen, E. S.; Christoph, J. B.; Sariciftci, N. S. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 841.
- [6] Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C. *Science*. **1995**, 270, 1789.
- [7] Tsumura, A.; Koezuka, H.; Ando, T. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 49, 1210.
- [8] Knoevenagel, E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1896**, 29, 172.
- [9] Mills, W. H.; Pope, W. J. *J. Chem. Soc.* **1922**, 121, 946.
- [10] Phillips, A. P. *J. Org. Chem.* **1947**, 12, 333.
- [11] Shaw, B. D.; Wagstaff, E. A. *J. Chem. Soc.* **1933**, 77.
- [12] Wagstaff, E. A. *J. Chem. Soc.* **1934**, 276.
- [13] Langer, G. *Ber.* **1905**, 38, 3704.
- [14] Chiang, M. C.; Hartung, W. H. *J. Org. Chem.* **1945**, 10, 26.
- [15] Loupy, A.; Pellet, M.; Petit, A.; Vo-Thanh, G. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 1534.
- [16] Liu, S.; Ni, Y.; Yang, J.; Hu, H.; Ying, A.; Xu, S. *Chin. J. Chem.* **2014**, 32, 343.
- [17] Nudelman, N. *Química sustentable*. UNL. **2004**, 8.
- [18] Benes, J.; Kavalek, J.; Bartosek, J.; Churacek, J. *Chem Commun.* **1969**, 34, 819.
- [19] Phillips, A. P.; *J. Org. Chem.* **1917**, 12, 33.
- [20] Brigodiot, M.; Marechal, E. *Macromol Chem.* **1987**, 188, 67.
- [21] Chavarin, C.; Bernés, S.; Manero, O. *J. Chem. Cryst.* **1999**, 29 (6), 653.
- [22] Gawinecki, R.; Trzebiatowska, K. *Dyes Pigm.* **2000**, 45, 103.
- [23] Sánchez, A. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ingeniería Química, BUAP, **1995**.
- [24] Percino, M. J.; Chapela, V. M.; Salmon, M.; Espinosa-Perez, G.; Herrera, A. M.; Flores, A. *J. Chem. Crystallogr.* **1997**, 27, 549.
- [25] Percino, M. J.; Chapela, V. M. *Res. Chem. Inter.* **2000**, 26, 303.

- [26] Percino, M. J.; Chapela, V. M.; Salmón, M.; Toscano, R. A. *J. Chem. Cryst.* **2000**, 30, 385.
- [27] Chapela, V. M.; Percino, M. J.; Rodríguez-Barbarin, C. *J. Chem. Crystallogr.* **2003**, 33, 77.
- [28] Percino, M. J.; Chapela, V. M. Sánchez, A.; Maldonado-Rivera, J. L. *Chem. An. Ind. J.* **2006**, 3, 262.
- [29] Montiel, L. F. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ingeniería Química, BUAP, **2007**.
- [30] Percino, M. J.; Chapela, V. M.; Montiel, L. F.; Rodríguez-Babarín, C. *Open. Crystallogr. J.* **2008**, 1, 37.
- [31] Percino, M. J.; Chapela, V. M.; Montiel, L.-F.; Pérez-Gutiérrez, E.; Maldonado J. L. *Chem. Pap.* **2010**, 64, 360.
- [32] Meléndez, F. J.; Urzua, O.; Percino, M. J.; Chapela V. M. *Int. J. Quantum Chem.* **2010**, 110, 838.
- [33] Percino, M. J.; Chapela, V. M.; Perez-Gutierrez, E.; Cerón, M.; Soriano, G. *Chem. Pap.* **2011**, 65, 42.
- [34] Palomino-Merino, R.; Percino, M. J.; Chapela, V. M.; Lozada-Morales, R.; Martínez-Juarez, J.; Juárez-Díaz, G.; Beltrán-Pérez, G.; Tomás, S. A.; Castaño, V. *M. J. Electron. Mater.* **2011**, 40, 2388.
- [35] Percino, M. J.; Chapela, V. M.; Cerón, M.; Castro, M. E.; Soriano-Moro, G.; Pérez-Gutiérrez, E.; Melendez-Bustamante, F. J. *J. Mat. Sci. Res.* **2012**, 1, 181.
- [36] Castro, M. E.; Percino, M. J.; Chapela, V. M.; Cerón, M.; Soriano, G.; Melendez, F. *J. J. Mol. Model.* **2013**, 19, 2015.
- [37] Castro, M. E.; Percino, M. J.; Chapela, V. M.; Cerón, M.; Soriano-Moro, G.; López-Cruz, J.; Melendez, F. *J. Int. J. Mol. Sci.* **2013**, 14, 4005.
- [38] Percino, M. J.; Chapela, V. M.; Cerón, M.; Soriano-Moro, G.; Castro., M. E. *Res. Chem. Intermed.* **2013** en línea. DOI 10.1007/s11164-013-1471-y.
- [39] Kwak, G.; Kim, H.; Kim, M. W.; Hyun, S. H.; Kim, W. S. *Macromol. Res.* **2009**, 17(5), 361.
- [40] Kim, W. S.; Ahn, D.K.; Kim, M. W. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 1932.
- [41] Kim, M. W.; Hyun, S. H.; Kong, J. Y.; Yoon, K. B.; Park, L.S.; Kim, W. S. *J. Ind. Eng. Chem.* **2006**, 12 (2), 261.

- [42] Streitwieser, A.; Heathcock, C.H. *Química Orgánica*. **1981**. Nueva editorial interamericana.
- [43] McMurry, J. *Química orgánica*. **1994**, 3^a ed. Grupo Editorial Iberoamericana. 688.
- [44] Allinger, Cava, De Jongh, Johnson, Lebel, Stevens. *Química Orgánica*. **1979**. 2a ed. Editorial reverté. 631-632.
- [45] Cao, C.; Fang, Z. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* **2013**, 111, 62.
- [46] Chen, G.; Cao, C. *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, 23, 776.
- [47] Zimmer, H.; Lankin, D. C.; Horgan, S. W. *Chem. Rev.* **1971**, 71 (2), 230.
- [48] Piloty, O.; Schwerin, B.G. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, 34 (2), 1870.
- [49] Vogler, T.; Studer, A.; *Synthesis*. **2008**, 1979.
- [50] Tojo, G.; Fernandez, M. *Oxidation of Primary Alcohols to carboxylic Acids*. **2007**. Ed. Springer. Cap 6, 79.
- [51] Merbouh, N.; Bobbitt, J. M.; Brückner. *Org. Prep. Proced. Int.* **2004**, 36 (1), 1-31.
- [52] Zhang, M.; Chen, C.; Ma, W.; Zhao, J. *Angew. Chem.* **2008**, 120, 9876.
- [53] Zhang, M.; Chen, C.; Ma, W.; Zhao, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9730-9733.
- [54] Sato, S.; Suzuki, M.; Soma, T.; Tsunoda, M. *Spectrochim. Acta, Part A.* **2008**, 70, 799.
- [55] Xu, Y. Y.; Shi, X. H.; Qiu, Y. G.; Yin, Y. G.; Chen, H. J. *J. Polym. Res.* **2013**, 20, 325.
- [56] Gutiérrez, P. C. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias Químicas, BUAP, **2004**.
- [57] All Chemist. (**2011**, 21 de noviembre). [Jones Oxidation (CrO₃+H₂SO₄)] de <http://allchemist.blogspot.mx/2011/11/jones-oxidation-cro3-h2so4.html>.
- [58] Nakanishi, K.; Solomon, P. H. *Infrared Absorption Spectroscopy*. **1977**. 2a. Ed. Holden-Day, INC., Oakland.
- [59] Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S. *Introduction to spectroscopy*. **2001**. 3a. Ed. Thomson Learning.
- [60] Silverstein; R. M.; Webster, F. X. *Spectrometric Identification of organic compounds*. **1998**. 6a. Ed. John Wiley.
- [61] Daku, L.M.L.; Linares, J.; Boillot, M.-L. *Phys. Chem.* **2010**, 12, 6107.

- [62] Castro, M.E. Percino, M.J. Chapela, V.M. Soriano, G. Cerón, M.; Melendez, F.J. *J. Mol. Model.* **2012**, doi:10.1007/s00894-012-1602-1.
- [63] M.E. Castro, M. J. Percino, V.M. Chapela, M. Ceron, G. Soriano-Moro, J. Lopez-Cruz, F. J. Melendez *Int. J. Mol. Sci.* **2013**, 14, 4005; doi:10.3390/ijms14024005.