

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

División de Estudios Superiores



Síntesis de Derivados de 1,2-Diariletenos y su Aplicación
Como Compuestos Fotocromáticos

Por:

AIDA ESMERALDA GARCIA VALDEZ

*Presentada como Requisito Parcial para
obtener el grado de:*

MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS

en la Especialidad de:

QUIMICA ORGANICA

MARZO 1999

TM

QD382

.P45

G37

1999

c.1



1080092559

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES**



**SINTESIS DE DERIVADOS DE 1,2-DIARILETENOS Y SU
APLICACION COMO COMPUESTOS
FOTOCROMATICOS.**

Por

AIDA ESMERALDA GARCIA VALDEZ

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS con Especialidad en
Química Orgánica**

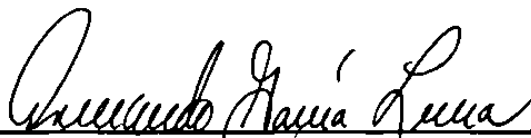
Marzo, 1999

QD382
.P45
C37
1999

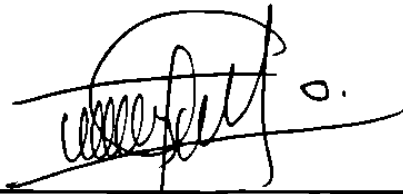


SINTESIS DE DERIVADOS DE 1,2-DIARILETENOS Y SU APLICACION COMO COMPUESTOS FOTOCROMATICOS.

Aprobación de la tesis:



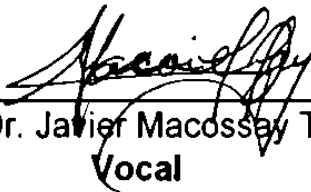
Dr. Armando García Luna
Presidente



M.C. Luis Ernesto Elizalde Herrera
Asesor Externo
(CIQA)



Dr. Ernesto Ureta Barrón
Secretario



Dr. Javier Macossay Torres
Vocal

M.C. Lucía Guadalupe Cantú
Suplente

M.C. Martha A. Suárez Herrera
Coordinadora de la Escuela de Graduados en Ciencias

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al M.C. Luis Ernesto Elizalde Herrera Asesor externo de este trabajo de tesis por su gran apoyo, colaboración, dedicación y entrega hacia la realización de esta investigación. Así como al Dr. Armando García Luna Asesor interno, al Dr. Ernesto Ureta, la M.C. Lucía Guadalupe, Dr. Macossay por formar parte del comité de tesis, por sus valiosas sugerencias e interés, en la revisión del presente trabajo.

- ◆ Al consejo nacional de ciencia y tecnología por el apoyo económico a través del proyecto "Materiales fotocromáticos como aditivos para polímeros " con el registro 225150-5-3221A.
- ◆ Al Centro de Investigación en Química Aplicada y su director el Dr. Luis Francisco Ramos de Valle por permitirme realizar mis estudios de Maestría.
- ◆ Al Dr. Oliverio Rodríguez por toda su cooperación y ayuda brindada para que mis estudios de maestría fueran posibles.
- ◆ Al departamento de Química de aditivos por haberme permitido hacer uso de sus instalaciones, durante el desarrollo de este trabajo tanto en la parte experimental como en su correspondiente escritura.
- ◆ A mi esposo y a mi familia por su comprensión y apoyo moral que siempre me han brindado.
- ◆ A mis compañeros de laboratorio Gladys, Diana Iris, Cuahutémoc, Elizalde Lydia y Conchita que de una forma u otra contribuyeron en la realización de este trabajo.

DEDICATORIA

**A MIS PADRES: LEOPOLDO Y ROSALBA
ORIGEN DE MI EXISTENCIA
Y MOTIVO DE MI ANHELO DE SUPERACION**

**A MI HERMANA: HELVIA, POR SER MI
MEJOR AMIGA.**

A TI JAIME DULCE ILUSION DE MI VIDA

INDICE GENERAL

Capítulo	Página
1.- INTRODUCCION	1
1.1 Concepto de fotocromismo	3
1.2 Clasificación de los sistemas fotocromáticos basados en moléculas orgánicas	4
1.2.1 Sistemas fotocromáticos basados en reacciones de cicloadición	5
1.2.2 Sistemas fotocromáticos basados en reacciones electrocíclicas	7
1.2.2.1 Sistemas $4n$ basados en reacciones electrocíclicas 1,3.	11
1.2.2.2 Sistemas $4n + 2$ basados en reacciones electrocíclicas	12
1.2.3 Sistemas fotocromáticos basados en la isomerización cis-trans de dobles enlaces	16
1.2.4 Sistemas fotocromáticos a base de 1,2-diariletenos	18
1.3 Síntesis de estilbeno	20
1.3.1 Métodos que no involucran la formación de enlace carbono-carbono	20
1.3.1.1 Reacción de reducción	20
1.3.1.2 Reacción de eliminación	21
1.3.2 Métodos que involucran la formación de un nuevo enlace carbono-carbono	26
1.3.2.1 Condensación de aldehídos aromáticos con carbaniones estabilizados por arilaldehídos	26
1.3.2.2 Reacción de acoplamiento de PhYbl con cis ó trans-bromuro de estirilo	27
1.3.2.3 Reacción de Wittig	28
1.3.2.4 Reacción de Wittig-Horner	30
2.- OBJETIVO	34
3.- METODOLOGÍA	35
3.1 Obtención de estilbenos empleando metodología de Shen	35
3.1.1 Obtención de estilbenos empleando la ruta sintética I reacción en una sola etapa	35
3.1.2 Obtención de estilbenos empleando la ruta sintética II	35

reacción en dos etapas	
3.2 Obtención de estilbenos vía acoplamiento reductivo	36
4.- SECCION EXPERIMENTAL	37
4.1 Equipos analíticos	37
4.2 Condiciones utilizadas en Cromatografía de Gases-Masas	37
4.3 Purificación de solventes y reactivos	38
4.4 Monitoreo general de las reacciones	39
4.5 Técnicas de purificación de los productos de la reacción	39
4.5.1 Purificación de compuestos obtenidos vía metodología Shen	39
4.5.2 Purificación de compuestos obtenidos vía acoplamiento reductivo	39
4.5.3 Purificación de productos por cromatografía en columna	39
4.6 Caracterización de los productos de reacción	39
4.6.1 Espectroscopía de Masas	40
4.6.2 Espectroscopía FT-IR	40
4.6.3 Espectroscopía UV-VIS	40
4.6.4 Espectroscopía de RMN	40
4.7 Síntesis de reactivos carbonílicos	40
4.7.1 Preparación de 2,5-dimetil-3-acetilfurano	40
4.7.2 Preparación de 1-Fenil-1-trimetilsililmetanona	41
4.7.3 Preparación de bromofeniltrimetilsililmetano	42
4.8 Método general para la síntesis de dobles enlaces disustituídos	43
4.9 Obtención de bromuro de benciltributilfosfonio	45
4.10 Obtención de bromuro de benciltrifenilfosfonio	45
4.11 Método general para la síntesis de estilbeno a partir de la sal de fosfonio	46
4.12 Síntesis de estilbenos vía acoplamiento reductivo	47
4.13 Espectroscopía Ultravioleta de derivados de estilbenos	48
5.- RESULTADOS Y DISCUSION	51
5.1 Síntesis de estilbeno	51
5.1.1 Obtención de 1,2-difenil-1-trimetilsilileno	52
5.1.2 Síntesis del 1,2-difenil-1-trimetilsilileno, vía acil silanos	60
5.2 Síntesis de derivados de estilbeno	74
5.3 Síntesis de derivados de estilbeno vía acoplamiento reductivo	81
5.4 Estudios fotoquímicos de los diversos derivados de estilbeno	91
6.- CONCLUSIONES	95

INDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Reacción de cicloadición [2+2]	6
2	Obtención de oxetano	6
3	Reacción Diels-Alder	6
4	Ejemplo de reacción electrocíclica	8
5	Ejemplo de movimiento conrotatorio	8
6	Ejemplo de movimiento disrotatorio	9
7	Ejemplo de ciclación disrotatoria térmica del sistema 1,3,5 hexatrieno (cis-estilbena)	10
8	Formación de carbenos y compuestos carbonílicos en oxiranos	11
9	Formación de iluros carbonílicos coloreados	12
10	Reacción electrocíclica 1,3 de aziridinas	12
11	Ejemplo de reacción electrocíclica 1,5	13
12	Interconversión fotocromática de espiropiranos	14
13	Mecanismo de fotociclación (1,6) de los fulgidos	15
14	Reacción de fotociclodehidrogenación de 1,2-diarileno	15
15	Isomerización de compuesto azo	16
16	Ejemplo de sistema fotocromático basado en la isomería cis-trans	17
17	Isomerización trans-cis del ácido urocánico	18
18	Fotoisomerización reversible de estilbena	18
19	Proceso de fotociclación del trans-estilbena	19
20	Isómeros de estilbena	20
21	Ejemplo de hidrogenación catalítica heterogénea	20
22	Ejemplo de hidrogenación catalítica homogénea	21
23	Reducción de 1,2-diol mesohidrobenzoína a trans-estilbena, mediante el empleo de $TiCl_3-CH_3$ via $Ti(II)$	22
24	Reducción de 1,2 dioles a olefinas involucrando la formación de un tiocarbonato	22
25	Ejemplo de obtención de olefinas mediante reacción de deshalogenación	23
26	Obtención de trans-estilbena por descomposición fotoquímica	23
27	Obtención de cis y trans-estilbena por descomposición térmica	24
28	Obtención de mezcla de isómeros de estilbena por desulfonación	24
29	Obtención de estilbena por descarbonilación	25
30	Obtención de cis y trans-estilbena utilizando tetramesitildisilano	25
31	Obtención de estilbena como producto de la condensación del ácido -5- nitro-2- Toluensulfónico	26
32	Obtención de cis-estilbena por condensación de aldehidos	27

	aromáticos	
33	Reacción de acoplamiento de PhYbl con cis y trans-Bromuro de Estirilo	27
34	Reacción de Wittig	28
35	Obtención de 1,2-difenil-1-trimetilsililetano	31
36	Derivados de estilbena a sintetizar	34
37	Rutas sintéticas para la obtención de derivados de estilbena empleando metodología Shen	36
38	Ruta sintética para la obtención de derivados de estilbena empleando la metodología de Corey	36
39	Reacción general para la formación de dobles enlaces carbono-carbono	51
40	Reacción general para la preparación de olefinas tri ó tetra-substituida	52
41	Obtención de 1,2-difenil-1-trimetilsililetano	52
42	Obtención de olefinas con isomería definida	53
43	Preparación de bromofeniltrimetilsililmetano	53
44	Obtención de estilbena por medio de una reacción de acoplamiento tipo Wurtz	54
45	Reacción de bromuro de bencilmagnesio con clorotrimetilsilano	54
46	Espectro de ¹ H RMN de bromofeniltrimetilsililmetano	55
47	Espectro de ¹³ C RMN de bromofeniltrimetilsililmetano	56
48	Cromatograma de la reacción de tributilfosfina con bromofeniltrimetilsililmetano	57
49	Análisis retrosintético de 1,2-difenil-1-trimetilsililetano	60
50	Espectro de ¹ H RMN de 2-fenil-1,3-ditiano	61
51	Espectro de ¹³ C RMN de 2-fenil-1,3-ditiano	62
52	Espectro de ¹ H RMN de 2-fenil,2-trimetilsilil 1,3-ditiano	63
53	Espectro de ¹³ C RMN de 2-fenil-2-trimetilsilil-1,3-ditiano	63
54	Espectro de ¹ H RMN 1-fenil-1-trimetilsililmetanona	64
55	Espectro de masas de 1-fenil-1-trimetilsililmetanona	65
56	Cromatograma de la reacción de tributilfosfina, bromuro de bencilo, zinc y 1-fenil-1-trimetilsililmetanona	66
57	Intermediarios de la reacción entre el iluro de fósforo y la 1-fenil-1-trimetilsililmetanona	67
58	Preparación de bromuro de tributilbencilfosfonio	68
59	Espectro de ¹ H RMN de bromuro de benciltributilfosfonio	69
60	Reacción de bromuro de tributilbencilfosfonio con 1-fenil-1-trimetilsililmetanona	70
61	Componentes detectados por masas de la reacción bromuro de tributilbencilfosfonio con 1-fenil-1-trimetilsililmetanona	71
62	Cromatograma de la reacción del bromuro de trifenilbencilfosfina con 1-fenil-1-trimetilsililmetanona	73
63	Espectro de FT-IR de trans-estilbena	77
64	Espectro de ¹ H RMN de trans-estilbena	78

65	Espectro de Cosy del p-nitroestilbena	79
66	Espectro de ^1H RMN de cis-estilbena	80
67	Espectro de ^1H RMN de 1,2-difenil-1,2-bis(trimetil)sililetano	85
68	Espectro de ^{13}C RMN del 1,2-difenil-1,2-bis(trimetil)sililetano	85
69	Espectro de COSY del 1,2-difenil-1,2-bis(trimetil)sililetano	86
70	Estructura modelada del 1,2-difenil-1,2-bis(trimetil)sililetano	86
71	Espectro de UV de p-nitroestilbena	94

INDICE DE TABLAS

Tabla		Página
1	Sistemas fotocromáticos que pueden presentarse en algunas moléculas.	5
2	Ejemplo de sistemas que llevan a cabo reacción electrocíclica.	11
3	Reactivos carbonílicos empleados en la síntesis de estilbenos.	44
4	Rendimiento y relación de isomería cis-trans de los derivados de estilbeno sintetizados.	45
5	Rendimiento y relación de isomería cis-trans de los estilbenos sintetizados a partir de la sal de fosfonio.	46
6	Reactivos carbonílicos empleados en la síntesis de estilbenos vía acoplamiento reductivo.	47
7	Rendimiento de los productos vía acoplamiento reductivo.	48
8	Espectroscopía ultravioleta (UV) de los compuestos derivados de estilbeno.	49
9	Espectroscopía ultravioleta (UV) de los compuestos derivados de estilbeno vía acoplamiento reductivo.	50
10	Resultados de la síntesis de diversos derivados de estilbeno empleando zinc como metal.	75
11	Caracterización de estilbenos por GC-MS.	76
12	Caracterización de estilbenos por FT-IR.	77
13	Caracterización de derivados de estilbeno por ¹ H RMN.	77
14	Resultados de la síntesis de los derivados de estilbeno preparados a partir de la sal de fosfonio y zinc metálico.	79
15	Reactivos carbonílicos empleados en la síntesis de estilbenos vía acoplamiento reductivo.	82
16	Resultados obtenidos de la síntesis de estilbeno vía acoplamiento reductivo.	83
17	Caracterización (GC-MS) de derivados de estilbeno vía acoplamiento reductivo.	84
18	Caracterización (FT-IR) de derivados de estilbeno vía acoplamiento reductivo.	84
19	Caracterización (¹ H RMN) de derivados de estilbeno vía acoplamiento reductivo.	84
20	Estructuras de producto y subproducto obtenidas mediante la reacción de acoplamiento reductivo.	87
21	Resultados de evaluación de derivados de estilbeno en CCl ₄ .	91
22	Resultados de evaluación de derivados de estilbeno en ciclohexano.	92

RESUMEN

Aída Esmeralda García Valdez

Fecha de Graduación: Marzo 1999

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: SINTESIS DE DERIVADOS DE 1,2-DIARILETENOS Y SU APLICACION COMO COMPUESTOS FOTOCROMATICOS.

Número de páginas: 99

Candidato para el Grado de Maestría en Ciencias con especialidad en Química Orgánica.

Area de Estudio: Síntesis Orgánica

Propósito y Método de estudio: En el presente trabajo de investigación se muestra la síntesis de diversos derivados de estilbeno incluyendo los di, tri y tetrasustituídos mediante dos metodologías.

1. La metodología tipo Shen que implica la reacción de una fosfina con un haluro de arilo para formar la sal de fosfonio, seguido de la reducción de la sal para la obtención del iluro de fósforo, que reaccionará posteriormente con un compuesto carbonílico.

2. La metodología de Corey que implica un acoplamiento reductivo de compuestos carbonílicos ya sea aldehídos ó cetonas, utilizando zinc como agente reductor y tetracloruro de carbono para obtención del los derivados di y tetrasustituídos.

Se sintetizaron ocho derivados de diariletanos con sustituyentes: furfúril, trimetilsilil, metil, bencil, metoxi y nitro lo cual imparte propiedades fotoquímicas específicas a las moléculas.

La caracterización de los derivados de diariletanos, se realizó mediante las técnicas espectroscópicas: Infrarrojo (FT-IR), cromatografía de gases-masas, ^1H RMN y ^{13}C RMN.

Una vez sintetizados y caracterizados los derivados de diariletano se procedió a ser evaluados mediante espectroscopía ultravioleta en solución de tetracloruro de carbono y ciclohexano como solventes en ausencia completa de Oxígeno, a una temperatura de 25°C empleando como fuente de radiación una lámpara de luz ultravioleta (Hanovia de 400W).

Contribuciones y Conclusiones: Se logró la síntesis de derivados de estilbena di,tri y tetrasustituídos incluyendo grupos con efecto mesomérico positivo como lo es el metoxi, que ocasionó una disminución en su actividad fotocromática, en cambio la introducción de un grupo electroattractor como lo es el caso del grupo nitro, el efecto inductivo negativo se hace presente permitiendo se lleve a cabo con mayor facilidad la reacción electrocíclica.

FIRMA DE LOS ASESORES:

Dr. Armando García Luna
Asesor Interno
UANL

M.C. Luis Ernesto Elizalde H.
Asesor Externo
CIQA

1.- INTRODUCCION

Dentro de la inmensa gama de áreas de innovación y desarrollo tecnológico en Química Orgánica, continuamente se estudia la posibilidad de sintetizar compuestos que sustituyan ventajosamente a los ya existentes proporcionando propiedades que mejoren la calidad del producto que se desea modificar.

Una de las ramas en la cual se ha mostrado mayor interés ha sido el área de los plásticos, ya que su consumo en los últimos años ha tenido un crecimiento considerable.

Actualmente, los polímeros han expandido su área de aplicación debido al empleo de nuevos aditivos, los cuales son moléculas orgánicas ó inorgánicas que le imparten al material propiedades específicas tales como estabilidad térmica, protección ultravioleta, mayor tensión, dureza, claridad, etc., en función de la aplicación final para la que el producto esté destinado. Uno de los tipos de aditivos que en los últimos años ha presentado un elevado crecimiento, es el constituido por los compuestos fotocromáticos, debido a su versatilidad de aplicaciones que van desde la cosmetología, hasta el desarrollo de materiales de fotomemoria de alta tecnología.

Los primeros reportes sobre compuestos fotocromáticos aparecieron en la literatura científica en 1876 al estudiar la actividad fotocromática de la sal de potasio del dinitrometano [1]. De ahí hasta 1950 en un intento por conocer a fondo el fenómeno de la fotoionización como responsable de la coloración del compuesto, se investigaron una gran cantidad de moléculas como: triarilmetanos, derivados del anhídrido bisetilidensuccínico comunmente llamados fulgides, disulfuros aromáticos, semicarbazonas, fenilhidrazonas, aldehídos aromáticos, espiropiranos que aunque se conocían desde los años 20's fueron clasificados como fotocromáticos hasta 1952, además de ser termocrómicos y solvatocrómicos.

Existen una gran cantidad de compuestos orgánicos que exhiben fotocromismo, dentro de ellos los diariletenos comunmente llamados estilbenos, representan uno de los sistemas fotocromáticos más estudiados en los últimos tiempos debido a su presumible aplicación como material óptico de fotomemoria, además de poseer alta resistencia a la fatiga.

Un marcado interés comercial por este tipo de aditivos, se presentó a finales de 1955 cuando Hirschberg y Frei [1] encontraron que el sistema fotocromático posee dos estados estables y que es posible cambiar de uno a otro reversiblemente. De esta manera, en principio, puede ser diseñado un código binario para una computadora digital que contenga una memoria química.

Aunado a esto, los compuestos fotocromáticos empezaron a ser utilizados como protectores para la vista mediante lentes fotocromáticos, ventanas para vehículos y edificios además de una gran variedad de aplicaciones tales como fabricación de autopartes militares y aeroespaciales, pinturas, almacenamiento de información, juguetes, ropa, cosméticos, etc.

Las características ideales que debe presentar el compuesto para ser clasificado como fotocromático son las siguientes:

- ◆ Que sean fácilmente disponibles y que puedan ser sintetizados en grandes cantidades.
- ◆ Que puedan ser manejados en condiciones ambientales normales como los son:
atmósfera de O_2/H_2O y temperatura ambiente sin pérdida de sus propiedades originales.
- ◆ Que posean alta sensibilidad y resolución.
- ◆ Que cuenten con alta estabilidad por largos periodos de tiempo (10 años).
- ◆ Que puedan ser reutilizados por aproximadamente 10^6 ciclos de reversibilidad.
- ◆ Que posean un buen rendimiento cuántico, es decir, que un mayor número de moléculas puedan ser excitadas con la menor cantidad de radiación posible.

De aquí, surge la inquietud de sintetizar y estudiar materiales que cumplan con todos estos requisitos y que mejoren las propiedades de los ya existentes, dando como resultado compuestos con mayor resistencia a la foto y termodegradación, que cuenten con un alto número de ciclos de reversibilidad y que sean fácilmente manejables dependiendo de su aplicación final.

Los compuestos fotocromáticos se encuentran dentro de una área de la química Orgánica de creciente interés, que es la fotoquímica, ésta área se encarga del estudio de las reacciones entre diferentes moléculas o grupos susceptibles a la radiación electromagnética, conjuntando de una manera armónica los efectos físicos y químicos de la radiación sobre la materia.

La fotoquímica ha tomado una gran importancia debido a que la radiación electromagnética es considerada como una fuente alterna de energía, que en algunas reacciones químicas puede sustituir los métodos tradicionales de obtención de energía, logrando así una disminución en el empleo de solventes, además de que en ocasiones es posible obtener productos que por otras vías resulta imposible.

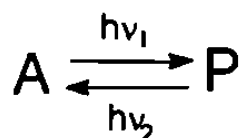
La fotoquímica, además de ayudar a generar tecnologías limpias de proceso, ha contribuido enormemente a una muy amplia aplicación de nuevas y muy diversas áreas tanto en cosmetología como en sistemas de seguridad de

documentos [2], incluso en desarrollo de materiales de fotomemoria de alta tecnología .

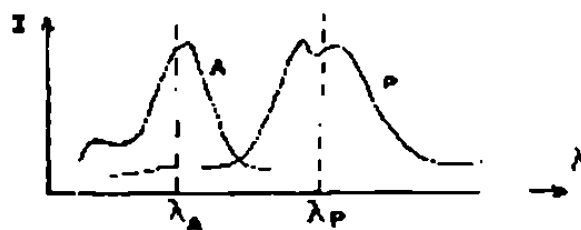
1.1. Concepto de fotocromismo

El término fotocromismo puede ser definido como la transformación reversible que experimenta un compuesto químico, dicho cambio puede ser inducido por radiación electromagnética, la cual puede ser ultravioleta (UV) , infrarroja (IR) o visible. Esta radiación ocasiona cambios estructurales que llevan consigo cambios en el espectro de absorción de la molécula.

La mayoría de los sistemas fotocromáticos están basados en reacciones unimoleculares [3], que pueden ser expresadas de la siguiente forma:



En el compuesto A ocurre un cambio producido mediante una fuente de radiación a una longitud de onda determinada para formar una especie colorida P, dicha especie es conocida como (especie fotoestacionaria). La reacción es reversible ya que involucra la transformación de regreso de una especie colorida P en una incolora A. Este proceso puede ocurrir térmica o fotoquímicamente [4].



Generalmente, la radiación electromagnética aplicada a un compuesto fotocromático en su estado basal, cae en la región ultravioleta (200-300 nm) y la especie fotoestacionaria colorida absorbe la radiación en la región visible (400-700 nm).

Una de las formas de clasificar los sistemas fotocromáticos puede ser de acuerdo al tipo de reacción que sufre la especie fotoestacionaria al dejar de ser inducida por radiación electromagnética y regresar a su estado basal incoloro:

- 1) Sistema fotoreversible, en el cual la forma colorida P regresa a la forma inicial A mediante la exposición del compuesto a una fuente de radiación electromagnética de mayor longitud de onda (generalmente en el rango visible, y se le llama luz blanca). La reacción de conversión estructural se lleva a cabo mediante un proceso unimolecular.
- 2) Sistema termoreversible, en el cual la especie colorida P se revierte térmicamente a la especie A.
- 3) Sistema fototermoreversible, es el sistema en cual el compuesto P puede ser foto y termoreversible.
- 4) Sistema fotocromático inverso, en el cual la forma inicial A puede absorber a longitud de onda mayor (especie colorida) y la forma P a una longitud de onda menor (especie incolora).
- 5) Sistema multifotocromático, en el cual más de dos fracciones de la molécula pueden sufrir interconversión fotoquímica y termoquímica.

Las moléculas orgánicas e inorgánicas, en función de sus características químicas pueden presentar fotocromismo.

Las inorgánicas, se puede decir, que primordialmente basan su actividad fotocromática en reacciones red-ox, sin embargo las moléculas orgánicas basan su actividad en muy diversas propiedades químicas como lo son: el rompimiento de enlaces sigma homolítica ó heterolíticamente (generando así radicales ó especies iónicas), isomerizaciones cis-trans, reacciones pericíclicas y cicloadiciones (2+2) y (4+2).

A continuación se describe en forma general el tipo de interacciones intramoleculares que suceden en cada uno de estos casos. En el presente trabajo se tratará exclusivamente el fotocromismo presente en moléculas orgánicas, debido a su interés tanto académico como comercial.

1.2 Clasificación de los sistemas fotocromáticos basados en moléculas orgánicas.

Como ya se mencionó anteriormente, el fotocromismo es el paso reversible de una especie incolora en otra colorida, lo novedoso y lo importante del fotocromismo es el grado de reversibilidad del proceso.

Este proceso fotocromático se basa en las modificaciones estructurales de una molécula orgánica por medio de la luz UV sobre un enlace π ó un enlace σ del tipo espiro, ocasionando reacciones de formación de enlaces, ciclaciones, isomerizaciones ó rompimiento homolítico y heterolítico.

Así, una forma simple de clasificar los diferentes sistemas fotocromáticos orgánicos es el considerar el tipo de reacción que se está llevando a cabo. Estos sistemas se muestran en la tabla 1.

TABLA 1. Sistemas Fotocromáticos que pueden presentarse en algunas moléculas.

Tipo de reacción	Sistema	Ejemplos
Cicloaddición	Sistemas $4n[2+2]$	<p> $R_2-C=O + RCH=CHR \xrightleftharpoons[\Delta]{h\nu} \text{Cyclic product}$ </p> <p> $\text{C=C} + \text{C=O} \xrightleftharpoons[\Delta]{h\nu} \text{Cyclobutane}$ </p>
Electrocíclicas	Sistemas $4n$ en reacciones electrocíclicas 1,3	<p> $\text{Diene derivative} \xrightleftharpoons{h\nu} \text{Dihydroindole derivative}$ </p>
	Sistemas $4n+2$ en reacciones electrocíclicas 1,6.	<p> $\text{Hexatriene derivative} \xrightleftharpoons[\Delta]{h\nu} \text{Dihydroindole derivative}$ </p> <p> $\text{Hexatriene derivative} \xrightleftharpoons[\text{[com.]}]{h\nu} \text{Dihydroindole derivative}$ </p>
Isomerización cis-trans de dobles enlaces		<p> $\text{Trans isomer} \xrightleftharpoons{h\nu} \text{Cis isomer}$ </p>

1.2.1 Sistemas fotocromáticos basados en reacciones de cicloaddición.

Dentro de los sistemas fotocromáticos las reacciones de cicloaddición (2+2) entre sistemas conjugados insaturados constituyen un grupo importante de reacciones fotoquímicas. Algunos ejemplos de estas reacciones de cicloaddición pueden ser observados en la figura 1.

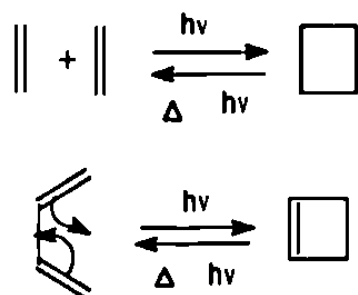


Figura 1. Reacción de cicloadición [2+2]

Las reacciones de cicloadición [2+2] de dobles enlaces carbono-carbono se llevan a cabo mediante un proceso intra ó intermolecular por medio de radiación ultravioleta, este proceso es prohibido térmicamente de acuerdo a las reglas semiempíricas de Woodward y Hoffman [5]. Como ejemplo de cicloadición intramolecular, la irradiación directa de 1-3 butadieno nos lleva a la formación de ciclobuteno, como se muestra en la figura 1. La adición se lleva a cabo mediante un proceso concertado.

Existe un gran número de ejemplos de reacciones de cicloadición [2+2] como en el caso de la formación de los oxetanos, reacción que ocurre entre el grupo carbonilo cromóforo fotoexcitado y un alqueno dando como resultado un éter cíclico de cuatro miembros [6], como se muestra en la figura 2.

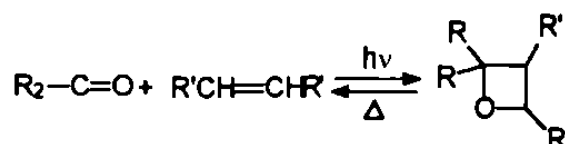


Figura 2. Obtención de oxetano

Otro sistema bastante común, es la reacción de adición [4+2] conocido como Diels-Alder según se muestra en la figura 3.

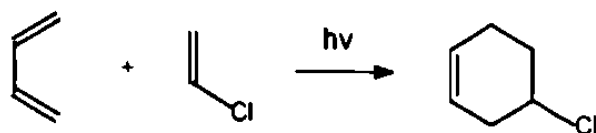


Figura 3. Reacción Diels-Alder

Generalmente los cicloaductos son irreversibles fotoquímicamente debido a la disminución de la conjugación, la reversión puede inducirse térmicamente, por esta razón, estos sistemas pueden ser clasificados también como termoreversibles. Actualmente existe una gran variedad de mecanismos que

pueden manipularse para dirigir la reacción hacia la formación del producto de cicloadición ó la obtención de las materias primas olefinicas. Para que estos sistemas fotocromicos resulten ser útiles , es necesario que el cicloaducto incremente la longitud de onda a la cual absorbe, es decir, que haya un cambio estructural en la molécula acompañada de un cambio de color.

La cicloadición [2+2] y su reversibilidad continúan siendo motivo de estudio debido a la facilidad con que es posible lograr el proceso reversible y su estabilidad.

1.2.2 Sistemas fotocromáticos basados en reacciones electrocíclicas.

El comportamiento fotocromico de una gran cantidad de compuestos está basado en electrociclizaciones, que suceden por la transformación entre sistemas π de un sistema diénico por efecto de la luz ultravioleta. Una reacción electrocíclica es un tipo de cicloadición intramolecular reversible en donde ocurre la formación de un enlace σ entre un sistema π completamente conjugado ya sea neutro ó iónico.

Las reacciones electrocíclicas se llevan a cabo mediante reacomodos que experimentan las moléculas al incidir radiación sobre ellas, produciendo interacciones entre los orbitales π que forman los dobles enlaces de los compuestos, generando un sistema cíclico con un nuevo enlace. La reacción electrocíclica puede transcurrir por vía térmica ó fotoquímica, de acuerdo con los postulados de Woodward-Hoffman [5]. Cuando el proceso de electrociclación se lleva a cabo térmicamente, los cicloaductos pueden interconvertirse a sus materias primas en un rango de los 100 a los 400 °C, por lo que la reacción se considera irreversible térmicamente.

Cuando la reacción transcurre fotoquímicamente, la reversión al producto incoloro puede darse tanto térmica como por acción de una radiación que oscile en el rango del visible. La transformación electrocíclica, se define como la formación de un enlace sencillo (σ) entre las partes terminales de un sistema lineal que contiene electrones π .

En la figura 4 se muestran algunos ejemplos de reacciones electrocíclicas efectuadas fotoquímica y térmicamente.

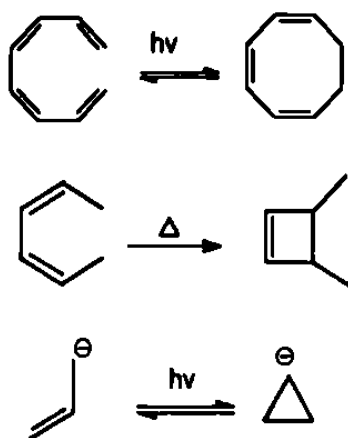


Figura 4. Ejemplo de reacción electrocíclica.

Una observación importante es que los cicloaductos formados ya sea térmica ó fotoquímicamente tienen una gran estereoespecificidad, esta observación es muy importante ya que a través de reacciones electrocíclicas se puede obtener productos estereoregulares que por otras vías sintéticas es muy complicado obtener.

La razón para la estereoespecificidad observada esta dada por los grupos que estan directamente unidos al enlace que se rompe, si los orbitales π rotan en el mismo sentido durante el proceso de apertura del anillo, ya sea en el sentido de las manecillas del reloj ó de sentido contrario, este movimiento es llamado conrotatorio mostrándose un ejemplo típico de reacción electrocíclica en la figura 5.

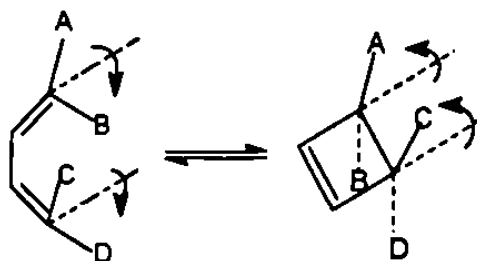


Figura 5. Ejemplo de movimiento conrotatorio

Un punto de particular importancia se observa cuando los grupos terminales del sistema rotan en sentidos opuestos (uno con respecto del otro) durante el proceso de ciclización, llamándose a este movimiento disrotatorio; un ejemplo se ilustra en la figura 6.

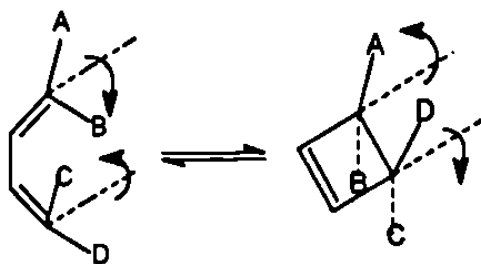


Figura 6. Ejemplo de movimiento disrotatorio

En la práctica, las transformaciones del tipo conrotatorio y disrotatorio que ocurren en los diferentes sistemas se pueden llevar a cabo tanto térmica como fotoquímicamente y en todos los casos se procede con alta estereoespecificidad.

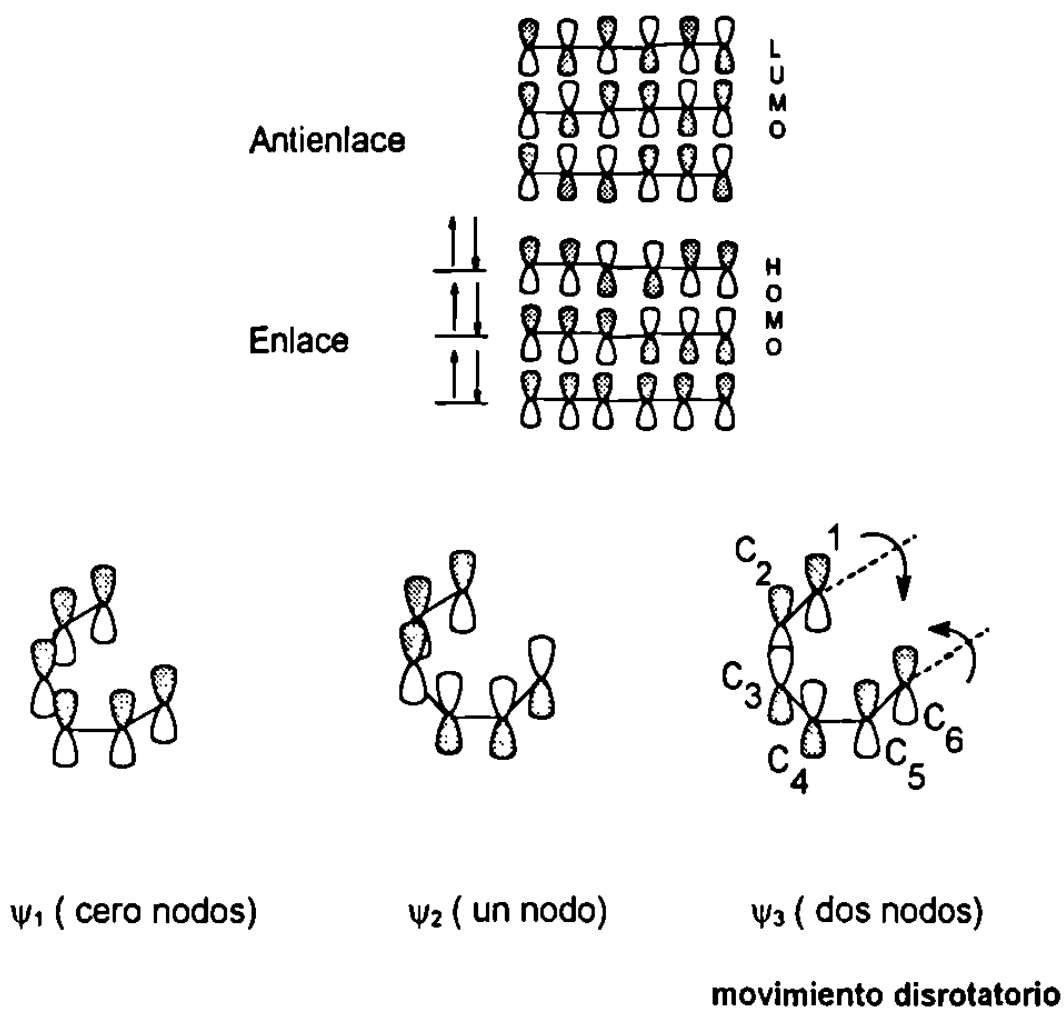
Como se mencionó anteriormente la isomerización térmica del ciclobuteno es claramente conrotatoria, en cambio la ciclación térmica del 1,3,5 hexatrieno es únicamente disrotatoria, este caso es más interesante desde el punto de vista de la presencia de factores estéricos y ángulos de tensión que podrían impedir la ciclación, sin embargo, se lleva a cabo sin ningún problema.

La estereoespecificidad conrotatoria es observada cuando los 1,3,5 hexatrienos son expuestos a una radiación fotoquímica [5].

Woodward y Hoffmann propusieron que la estereoquímica de las electrociclaciones está dada por la teoría de los orbitales frontera. Acorde a la teoría de los orbitales frontera, la ciclación del sistema en estudio (1,3,5 hexatrieno) procede al ocurrir una interacción entre de los átomos C_1 y C_6 mediante un proceso disrotatorio, esto es el HOMO Ψ_3 tiene lóbulos (sombreados en la misma fase del sistema π) que rotan para formar el enlace sencillo σ [7].

En la figura 7, se explicará de manera detallada cada uno de los puntos mencionados anteriormente.

Niveles de energía de los orbitales moleculares del sistema (1,3,5-hexatrieno)



Ciclación de cis-Estilbena

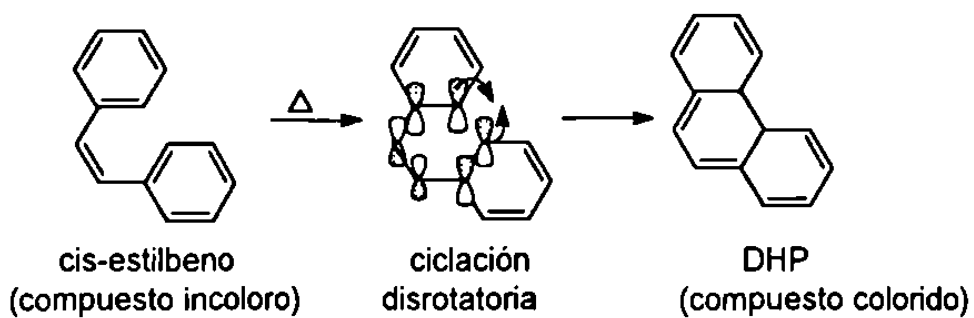


Figura 7. Ejemplo de ciclación disrotatoria térmica del sistema 1,3,5 Hexatrieno(Cis -estilbena)

Predicciones generalizadas basadas en la teoría de los orbitales frontera, indican que la ciclación térmica en los sistemas $4n+2 \pi$ procede mediante un movimiento disrotatorio y la ciclación fotoquímica se lleva a cabo mediante un movimiento conrotatorio. En la tabla 2, se ilustra la información mencionada anteriormente.

π electrones	Proceso térmico	Proceso fotoquímico
2	disrotatorio	conrotatorio
4	conrotatorio	disrotatorio
6 (1,3,5 hexatrieno)	disrotatorio	conrotatorio
8	conrotatorio	disrotatorio

Tabla 2. Ejemplos de sistemas que llevan a cabo una reacción electrocíclica.

Existen muchos y muy variados ejemplos de familias de compuestos que se rigen por este mecanismo, como lo son: Los oxiranos, aziridinas, nitrones, sistemas 1,3,5-hexatrienos, 1,2- diarilietenos, espiropiranos, fulgides, etc.

1.2.2.1 Sistemas $4n$ basados en reacciones electrocíclicas 1,3.

a) Oxiranos

Aunque poco empleados comercialmente, los oxiranos aromáticos derivados del óxido de estilbena forman un grupo de compuestos fotocromáticos que llevan a cabo una reacción electrocíclica entre moléculas que poseen 4 electrones disponibles. Además existe actividad fotocromática en compuestos que contienen enlaces sigma (σ) C-C, C-O, C-N, N-O, ó N-N, reaccionando por medio de un proceso disrotatorio.

La fotólisis a temperatura ambiente de los ariloxiranos da lugar a la cicloeliminación para la generación arilcarbenos y compuestos carbonílicos [8].

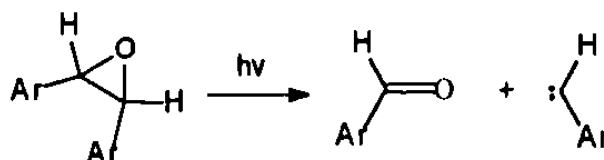


Figura 8. Formación de carbenos y compuesto carbonílicos en oxiranos.

Cuando la fotólisis del oxirano se lleva a cabo en polímeros rígidos se producen intermediarios altamente coloreados, los cuales son estables a bajas

temperaturas, pero regresan a su color original al alcanzar una temperatura de fototermoreversible (25°C), o bien al irradiar con luz visible. La formación del color se atribuye al rompimiento del enlace C-C con la formación de iluros carbonílicos como se muestra en la figura 9.

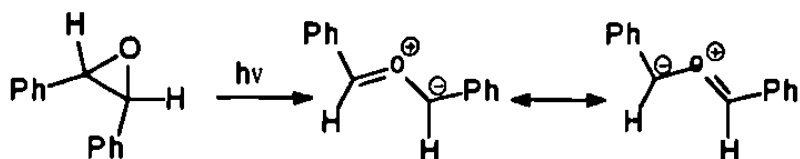


Figura 9. Formación de iluros carbonílicos coloreados

b) Aziridinas

Otro tipo de compuestos que han sido investigados son las arilaziridinas, de este tipo de compuestos se obtienen soluciones intensamente coloreadas al ser irradiadas a una temperatura de -196°C . Al calentarse poco a poco pierde el color y la aziridina es regenerada [9]. Este proceso se ilustra en la figura 10.

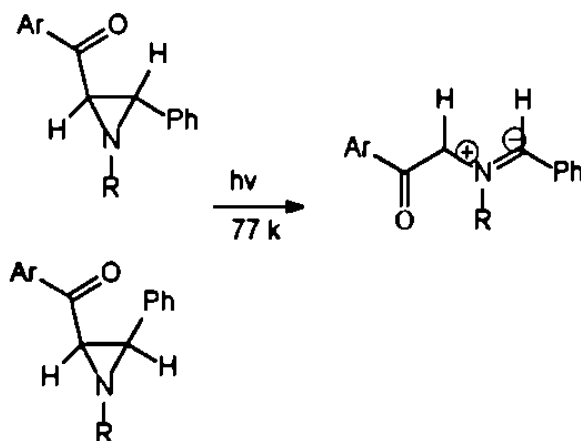


Figura 10. Reacción electrocíclica 1,3 de aziridinas

1.2.2.2 Sistemas $4n + 2$ basados en reacciones electrocíclicas.

a) Electrociclación 1-5.

Como ya se mencionó, una reacción electrocíclica es la formación de un enlace σ entre un sistema de orbitales π terminales. En el caso de la electrociclación 1-5 la interacción se llevará a cabo entre los carbonos 1 y 5 del sistema conjugado (Figura 11), este tipo de reacciones constituyen una nueva clase de compuestos fotocromáticos.

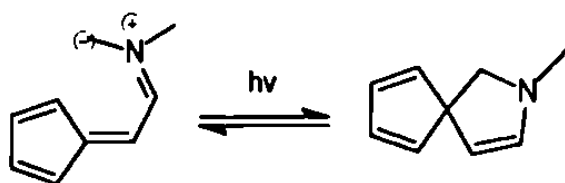


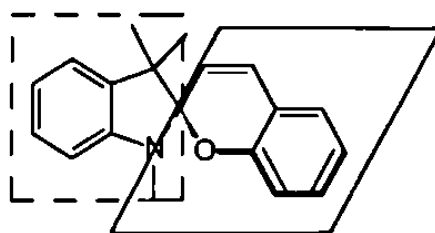
Figura 11. Reacción electrocíclica 1,5.

Una gran cantidad de compuestos fotocromáticos de aplicación importante a nivel tecnológico presentan este tipo de reacciones electrocíclicas 1,5 de las cuales se describirán solo algunas.

b) Electrociclación 1-6

b.1 Espiropiranos

Aunque el termocromismo de los espiropiranos fue observado desde 1921, sus propiedades fotocromáticas se hicieron más evidentes hasta 1952, con las observaciones de Fischer y Hirshberg, ellos demostraron la fotocoloración de los compuestos espiropiránicos de la serie indolina. Los espiropiranos, compuestos también llamados espirocromenos, presentan dos partes heterocíclicas unidas por un átomo de carbono tetrahédrico sp^3 .



Las dos partes de la molécula están en planos ortogonales. El benzopirano ó 2H - cromeno es la estructura común de todos los compuestos espiropiranos. Esta fracción de la molécula, desde un punto de vista sintético, proviene de un aldehído salicílico ó también llamado aldehído aromático ortohidroxilado, este intermediario es bastante accesible.

La otra parte de la molécula es un derivado del compuesto 2-metilen-1,3,3-trimetilindolina. En la mayoría de los diferentes derivados espiropiránicos esta fracción permanece sin cambio.

Los espiropiranos presentan absorción en el espectro en el rango de UV de 200 a 400 nm, la absorción en este rango lleva a la ruptura del enlace espiro

(carbono-oxígeno), para formar el isómero coloreado (forma abierta), ya que la forma cerrada de esta molécula es incolora como se muestra en la figura 12.

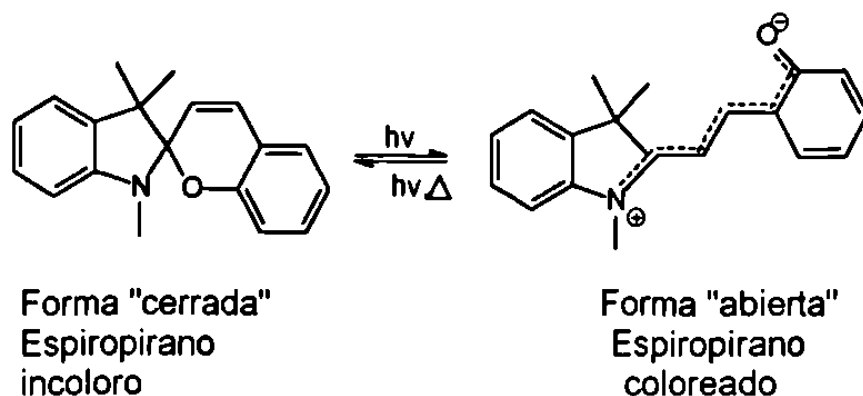
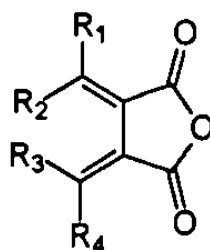


Figura 12. Interconversión fotocromica de espiropiranos

b.2 Fulgides

Estos compuestos fotocromicos son derivados de anhídridos dimetilensuccinicos que poseen la siguiente estructura.



Los fulgides, se sintetizan generalmente por condensación de Stobbe, aquellos en los que los cuatro sustituyentes R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son diferentes, pueden presentar cuatro isómeros geométricos: (E,E), (E,Z), (Z,E), (Z,Z).

Los grupos carbonílicos en conjugación con los dobles enlaces son los responsables del color de los fulgides. Normalmente estos compuestos son cristales de color amarillo ó naranja, mismos que al ser irradiados con luz ultravioleta cambian a color naranja, rojo ó azul. El fotocromismo ha sido observado tanto en cristales como en solución, en polímeros o sobre vidrio en un amplio rango de condiciones y temperaturas.

Después de una gran variedad de estudios Heller y Hart [10] establecieron que la ciclación térmica ó fotoquímica de estos compuestos se lleva a cabo mediante un mecanismo concertado conrotatorio de acuerdo a las reglas de Woodward y Hoffman [5]. El mecanismo es ilustrado en la figura 13.

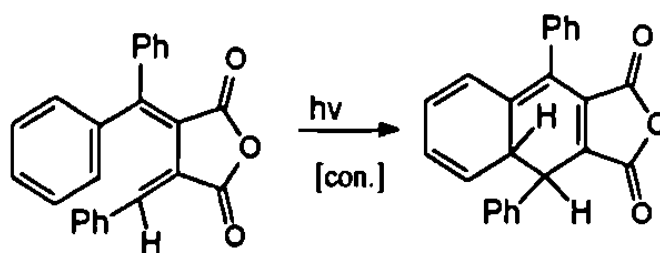


Figura 13. Mecanismo de fotociclación (1-6) de los fulgides.

b.3 1,2 Diariletenos

Una de las reacciones más ampliamente estudiadas es sin lugar a duda la fotociclodehidrogenación de diariletenos [11], en la figura 14, se muestra un ejemplo muy característico de este tipo de reacciones.

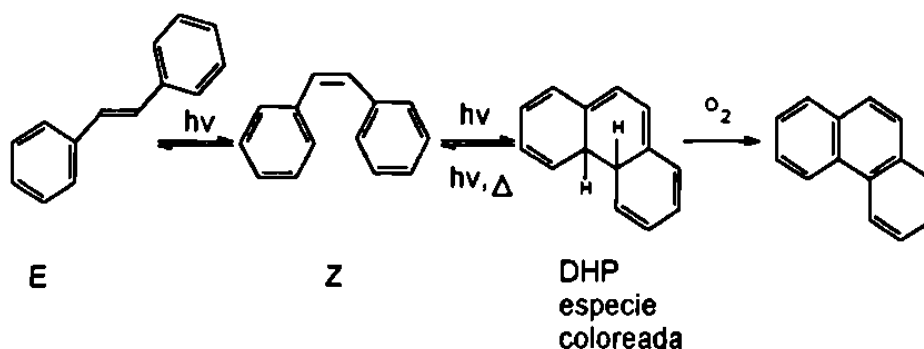


Figura 14. Reacción de fotociclodehidrogenación de diariletenos

La reacción comienza con la isomerización del estilbena trans (E) al cis (Z) mediante el paso de un estado singulete a un estado triplete excitado [12]. Al continuar irradiando esta reacción da lugar a la formación del compuesto 4,4 dihidrofenantreno (DHP) el cual es coloreado (amarillo).

Este compuesto y sus derivados análogos son conocidos en la literatura como DHP's.

En términos generales la fotociclación de los cis-diariletenos ocurre de la excitación del estado singulete mediante un proceso conrotatorio obteniendo como producto de esta reacción electrocíclica (1-6) la especie coloreada (DHP). Este producto obtenido tanto térmica como fotoquímicamente se revierte exclusivamente al cis-1,2 diarileno por apertura del anillo, sin embargo cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de oxígeno, la especie coloreada sufre

una dehidrogenación transformándose en fenantreno que es una especie incolora [13].

La estabilidad de los DHP's se debe a su extensa conjugación de enlaces π aromáticos que generan los compuestos coloreados. Es importante conocer que el par cis-estilbeno/DHP's representa un sistema fotocromático siempre y cuando la reacción se haga en ausencia de aire, debido a que en presencia de oxígeno hay una transformación de oxidación obteniéndose fenantreno que es un compuesto incoloro.

En todos los casos la reversibilidad del proceso fotocromático depende de la relación de la velocidad de apertura del DHP y las reacciones laterales, influyendo la temperatura, el solvente, etc.

Algunos derivados de diariltenos (estilbenos) contienen sustituyentes (Silil, furfúril, metil, fenil, etc.) los cuales ensanchan el intersistema singulete triplete, induciendo una fotoreacción más eficiente.

1.2.3 Sistemas fotocromáticos basados en la isomerización cis-trans de dobles enlaces.

La isomerización trans-cis de las olefinas involucra una rotación de 180° del doble enlace carbono-carbono. Algunos ejemplos importantes de compuestos fotocromáticos que presentan isomería cis-trans son los siguientes:

a) Compuestos azo

Los compuestos azo son un grupo de moléculas fácilmente isomerizados. En este caso la transformación geométrica de unidades de azobenceno causa cambios estructurales que le proporcionan propiedades fotocromáticas muy definidas.

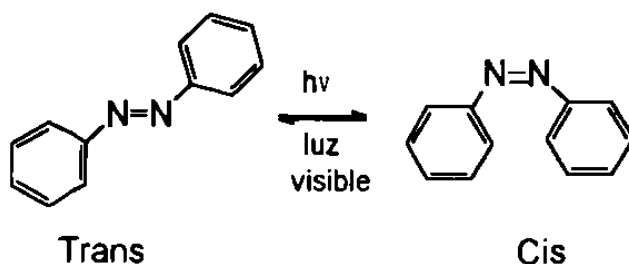
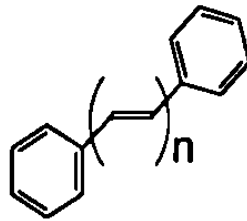


Figura 15. Isomerización de compuesto azo.

Estos cambios pueden ser mantenidos por una radiación continua con luz UV, pasando a su color original al ser irradiados con luz visible como se muestra en la figura 15.

b) Difenilpolienos



Con el fin de desarrollar nuevos y mejores compuestos cuyas propiedades sean muy similares a los polienos derivados del retinol, compuestos que están muy relacionados con la vitamina A y los pigmentos visuales, se han realizado una gran cantidad de estudios con α,ω -difenilpolienos, de los cuales el estilbena resulta ser una materia prima [14].

Como resultado de la isomerización de los difenilpolienos se puede obtener una mezcla de isómeros cis-trans acompañados de otros subproductos, como los obtenidos de la ciclación del isómero cis.

A continuación se describen algunos compuestos fotocromáticos que pueden ser encontrados en la naturaleza.

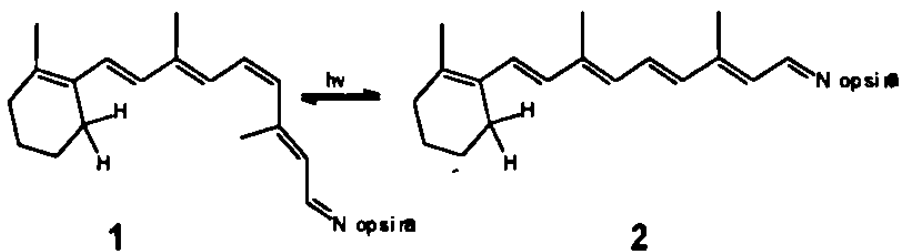


Figura 16. Ejemplo de sistema fotocromático basado en la isomería cis-trans

En la figura 16, se ilustra el proceso de fotoisomerización de la rodopsina, del 11-cis retinal (1), al isómero trans prelumirodopsina (2), este es un proceso muy importante en la visión y es llevada a cabo en la retina [15].

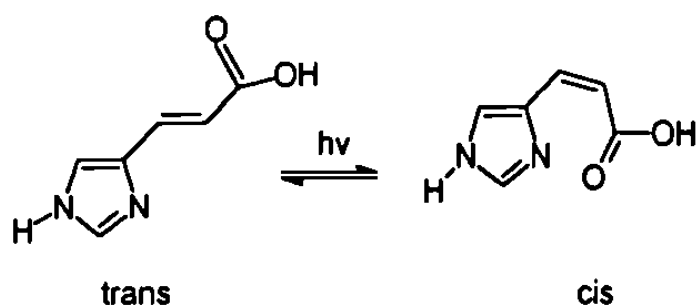


Figura 17. isomerización trans-cis del ácido urocánico.

Otro ejemplo de isomerización cis- trans es la llevada a cabo en la epidermis de las hojas donde el ácido urocánico actua como fotosensor en el proceso de fotosíntesis.

Además de los ejemplos anteriores hay una gran cantidad de reacciones fotoquímicas que son de gran utilidad dentro del sistema biológico.

1.2.4 Sistemas fotocromáticos a base de 1,2-diariletenos

La reacción se lleva a cabo como un proceso térmico ó fotoquímico en ausencia de catalizadores, cuando se incide radiación ultravioleta (UV) sobre la molécula esta pasa de un estado basal (singulete) de menor energía a un estado exitado (tripleto) de mayor energía en donde se lleva a cabo la rotación (180°) del enlace. La fotoisomerización reversible de esta especie está determinada mediante una segunda irradiación ó bien lo que normalmente sucede, es decir, la liberación de energía del estado tripleto a un estado singulete de menor energía, obteniéndose de esta manera el isómero cis, siempre y cuando la olefina no se encuentre fuertemente impedida, como se muestra en la figura 18.

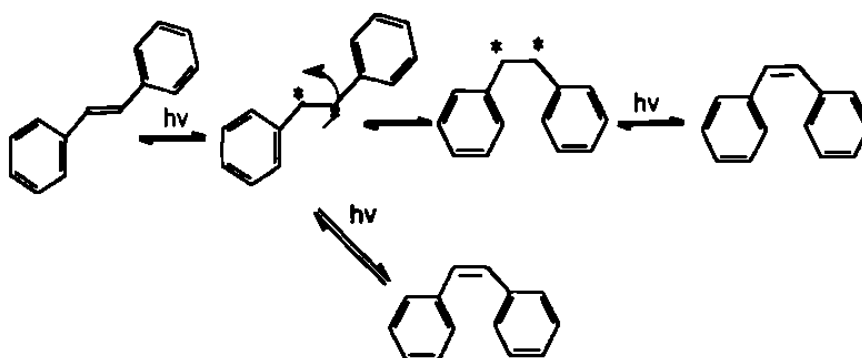


Figura 18. Fotoisomerización reversible de estilbeno.

El decaimiento de la especie excitada en ausencia de la radiación da lugar a la mezcla de isómeros cis-trans. Aunque los isómeros cis-trans presentan una significativa diferencia en el espectro de absorción, la isomerización es un

proceso fotocromico en donde el cambio de color es percibido únicamente cuando los cambios ocurren en la parte visible del espectro.

Como se describió anteriormente los compuestos fotocromáticos pueden tener un amplio rango de aplicación, muchas y muy variadas son las propiedades y fenómenos en los cuales se basan.

Un grupo interesante de compuestos fotocromáticos lo representan los derivados del 1,2-diarileno ya que además de ser un grupo que tiene un potencial comercial grande para una aplicación directa, su proceso de síntesis resulta ser un reto aún más interesante.

Como se mencionó anteriormente los compuestos derivados de estilbeno al ser irradiados con luz UV pueden experimentar reacción de isomerización ó una reacción electrocíclica 1-6.

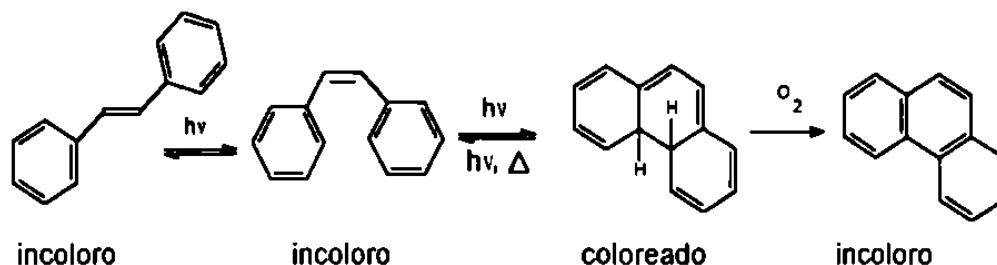


Figura 19. Proceso de fotociclación del trans-estilbeno.

El cicloaducto en presencia de oxígeno se transforma fácilmente y de forma irreversible a fenantreno.

De ahí surgen las interrogantes:

- ◆ Cómo sería el proceso fotocromico si se tiene de partida un compuesto con isomería cis ó un mayor porcentaje del mismo?
- ◆ Sería factible poder establecer una ruta de síntesis en donde se tuviera un exceso del isómero cis?

Debido a que estas interrogantes son base de mi estudio en la presente tesis, me abocaré a discutir con detalle los procesos de preparación de los derivados de estilbeno reportados desde 1984 hasta la fecha:

El estilbeno, cuyo nombre IUPAC es el 1,1'-(1,2-etenediil)bis(benceno), también conocido como 1,2-difenileno ó en forma genérica como 1,2-diarileno , posee isomería geométrica y no es producido por la naturaleza.

Isómeros de estilbena

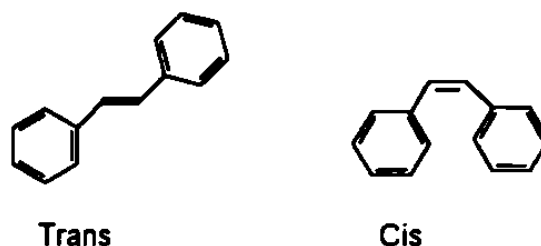


Figura 20. Isómeros de estilbena.

1.3 Síntesis de estilbena

Existen diversos y complejos métodos sintéticos en la preparación de estilbenos, los cuales conducen generalmente a la obtención de una mezcla de isómeros cis y trans. Estudiando los diferentes métodos para la obtención de estilbena se clasificaron en dos grupos que a su vez se derivaron en subgrupos dependiendo del tipo de reacción :

1.3.1 Métodos que no involucran la formación de enlace carbono-carbono.

- ◆ Reacción de reducción
- ◆ Reacción de oxidación
- ◆ Reacción de eliminación

1.3.1.1 Reacción de reducción

Los diarilacetileno, pueden ser reducidos a estilbena por hidrogenación catalítica, que puede ser heterogénea, homogénea o bien mediante agentes reductores metálicos [16].

Hidrogenación catalítica heterogénea

Dentro de los catalizadores más usados se puede citar a los catalizadores de Pt, Ni-Raney, Ni/grafito y Pd. Cuando estos catalizadores son envenenados (desactivados), es posible obtener en forma selectiva el isómero z, como en el caso del catalizador de Lindlar [17] (Pd/C ó BaSO₄ /quinoleína) .

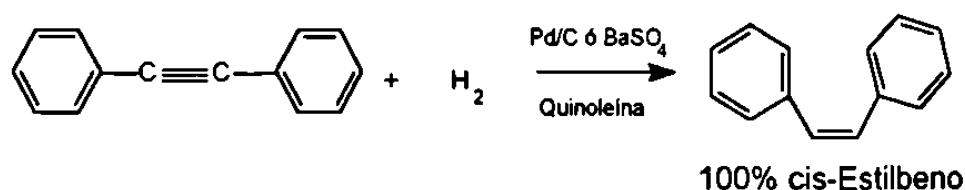


Figura 21. Ejemplo de hidrogenación catalítica heterogénea.

Hidrogenación catalítica Homogénea

Los catalizadores homogéneos son compuestos organometálicos básicamente de Ru, Rh e Ir.

Experimentos preliminares indican que el compuesto $\text{Pt}_3\text{Ru}_6(\text{CO})_{20}(\mu_3\text{-PhC}_2\text{Ph})(\text{H})_2$ es un catalizador muy eficiente para la hidrogenación selectiva de difenilacetileno a cis-estilbeno[18].

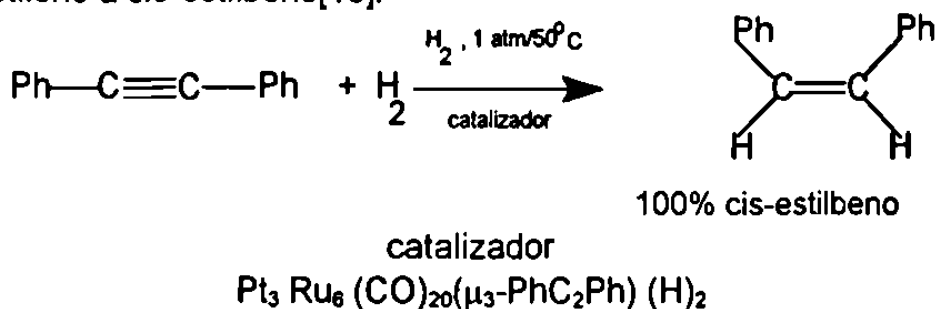
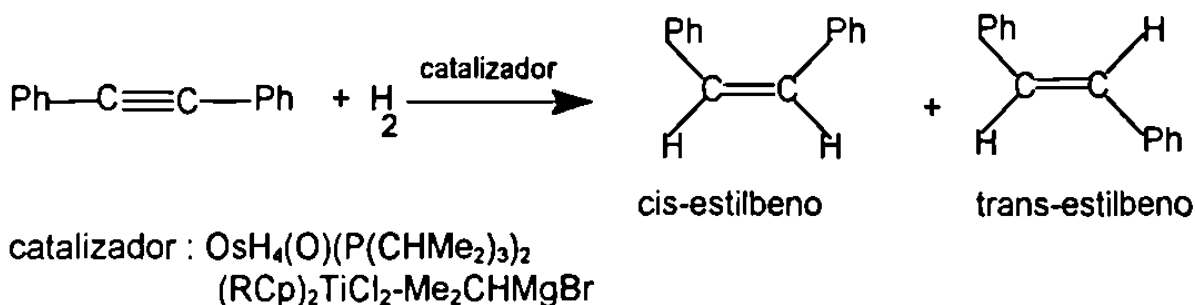


Figura 22. Ejemplo de hidrogenación catalítica homogénea.

Al reaccionar difenilacetileno con el catalizador en solución de hexano bajo flujo de hidrógeno (1 atm.) a una temperatura de 50°C durante 1h, el 31% de difenilacetileno fue convertido a cis-estilbeno con 100% de selectividad, sin encontrar evidencia de trans-estilbeno. Como subproductos se han encontrado difeniletano en pequeño porcentaje y difenilacetileno sin reaccionar.

Además del catalizador de Rutenio-Platino mencionado anteriormente, existen otros que proporcionan la mezcla de los isómeros cis y trans-estilbeno como resultado de la hidrogenación catalítica [19], [20].

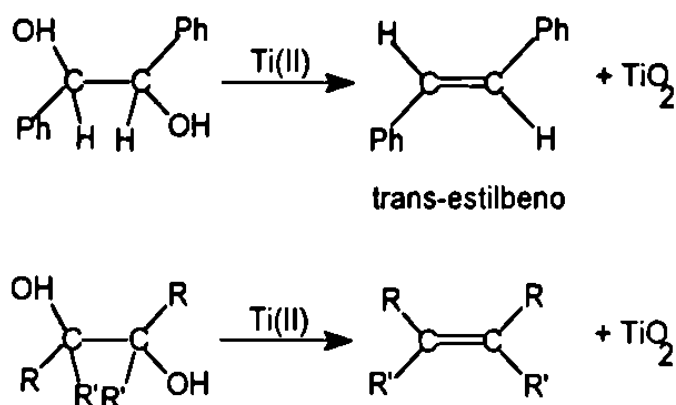


1.3.1.2 Reacciones de eliminación

Reducción de benzoína (1,2-difeniletanol).

Van Tamelen[21] ha demostrado que el 1,2-diol, mesohidrobenzoína, es reducida a trans-estilbena mediante el empleo de $\text{TiCl}_3\text{-CH}_3\text{Li}$, posteriormente se demostró que el empleo de benzenpinacol (1) ó sal de dilitio de ciclododecanonapinacol (2) con $\text{LiAlH}_4\text{-TiCl}_3$ también da buenos porcentajes de rendimiento de la olefina correspondiente.

Estos reactivos ofrecen un buen método para la reducción de 1,2-dioles a olefinas en comparación con otros métodos que por llevarse a cabo mediante eliminación se favorece el isómero trans.



- (1), $\text{R}=\text{R}'=\text{Ph}$
(2), $\text{R},\text{R}' = -(\text{CH}_2)_{10}-$

Figura 23. Reducción de 1,2-diol mesohidrobenzoína a trans-estilbena, mediante el empleo de $\text{TiCl}_3\text{-CH}_3$ via Ti(II) .

Corey [22] publica en 1975 un método para convertir 1,2 dioles a olefinas, mediante una reacción de dos etapas que involucra la formación de un tiocarbonato que al ser tratado en trimetilfosfito ó diazafosfolidina produce en forma estereoespecífica trans-estilbena con un rendimiento global de un 94%.

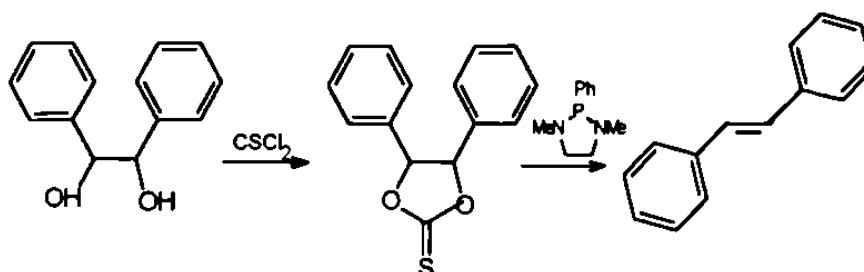
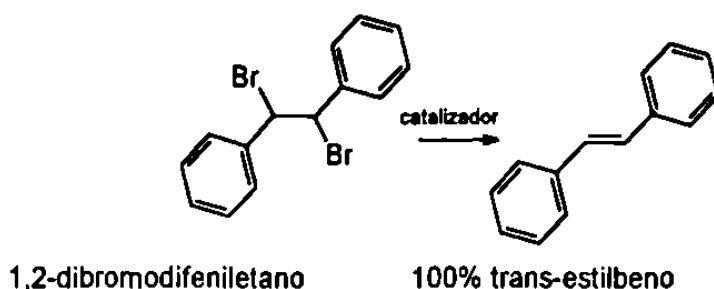


Figura 24. Reducción de 1,2-dioles a olefinas involucrando la formación de un tiocarbonato.

Reacciones de deshalogenación.

Dentro de las reacciones de eliminación, tenemos la reacción de deshalogenación de dihaluros vecinales.

Hitomi Susuki et.al. [23], reportaron un método de desbromación del isómero 1,2-dibromo-1,2-difenil etano utilizando catalizadores de transferencia de fase.



catalizador = bis(4-metoxifenil) telurio.

Figura 25. Ejemplo de obtención de olefinas mediante reacción de deshalogenación.

Generalmente las reacciones de eliminación generan el isómero trans(E).

Reacción de descomposición térmica y fotoquímica.

Aunque Kaupp y colaboradores [24] ya habían estudiado la obtención de olefinas por descomposición fotoquímica, Eschenmoser y colaboradores en 1983 reportaron en Tetrahedron Letters la descomposición fotoquímica de los isómeros cis-trans 2,3-difenilaziridinamina [25], la cual se muestra en la figura 26.

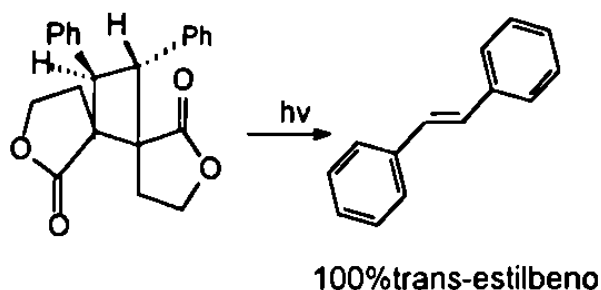


Figura 26. Obtención de trans-estilbena por descomposición fotoquímica.

La pirólisis del isómero cis 2,3-difenilaziridinamina da el 99% de z-estilbeno. Bajo condiciones similares el isómero trans genera el estilbeno trans con un 100%, como se observa en la figura 27.

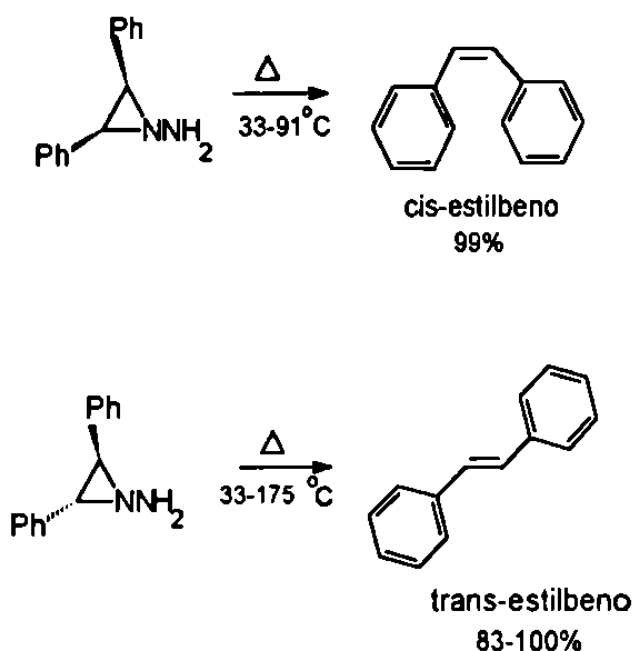


Figura 27. Obtención de cis y trans-estilbeno por descomposición térmica.

Reacción de desulfonación.

También los compuestos de estaño pueden generar desulfonación. Tal es el caso de una α , β -sulfona insaturada que en presencia de tributilestanillitio[26] genera la correspondiente olefina.

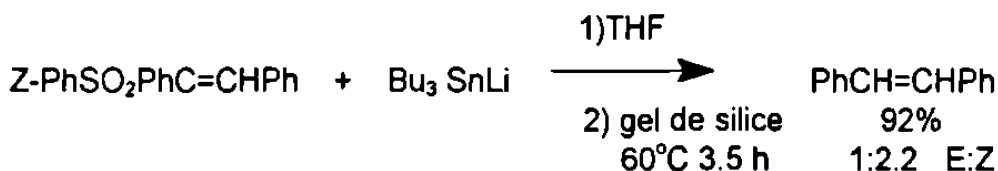


Figura 28. Obtención de mezcla de isómeros de estilbeno por desulfonación.

Reacción de descarbonilación

En estudios recientes se ha encontrado que los organolantánidos forman complejos los cuales son preparados in situ y reaccionan con una gran variedad

de sustratos mostrando una reactividad única. En este caso, en la figura 29 se muestran el complejo organo-iterbio que produce rompimientos de enlace entre carbono y carbonilos, perdiéndose una molécula de monóxido de carbono.

La reacción se lleva a cabo con la adición en exceso del complejo Yoduro de feniliterbio (PhYbI) a la chalcona empleando THF como solvente a -30°C , durante 1h, y posteriormente 18h a reflujo. De esta reacción se obtienen principalmente 3 compuestos: 1,2,3 [27]

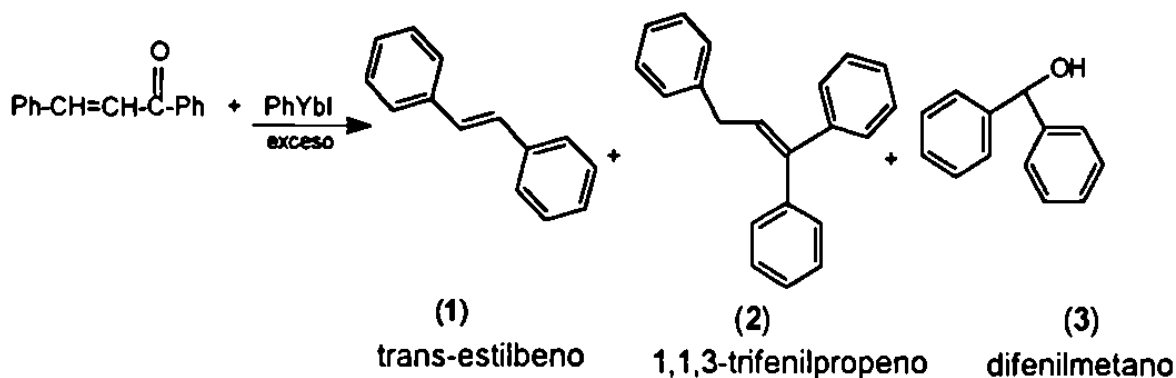


Figura 29. Obtención de estilbeno por descarbonilación.

Reacción de deoxigenación de óxido de cis y trans-estilbeno utilizando tetramesitildisilano.

El estudio se hizo partiendo del óxido de cis, ó trans-estilbeno, con tetramesitildisilano en benceno a 100°C obteniendo en ambos casos la mezcla de los dos isómeros (cis y trans), además de algunos subproductos formados durante la deoxigenación.

Partiendo del epóxido cis, la relación de isómeros (cis:trans) encontrada fue de 5:4 y del isómero trans-estilbeno 1.2:1, predominando en ambos casos el isómero cis -estilbeno[28].

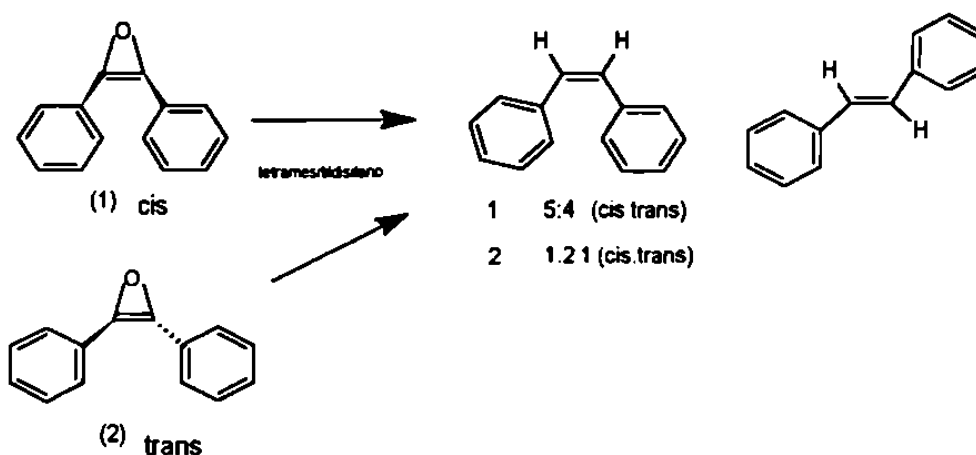


Figura 30. Obtención de cis y trans-estilbeno utilizando tetramesitildisilano.

1.3.2 Métodos que involucran la formación de un nuevo enlace carbono-carbono.

Es posible sintetizar estilbenos funcionalizados a través de una reacción de condensación como se muestra en los siguientes ejemplos:

Reacción de condensación.

Dentro de la inmensa gama de pigmentos, los derivados de estilbeno constituyen un campo bastante importante en cuanto a pigmentos que van desde el color amarillo tenue hasta el naranja y marrón.

Uno de los pigmentos más antiguos a base de estilbeno se obtiene como producto de la condensación de ácido 5-nitro-2-toluen-sulfónico (1), cuando este reactivo es calentado (70-80°C) en solución de hidróxido de sodio (4.5%), incrementándose la concentración hasta 17% con un tiempo de reacción de 5 h. Posteriormente como resultado de la condensación se obtiene una mezcla de ambos isómeros de color amarillo [29].

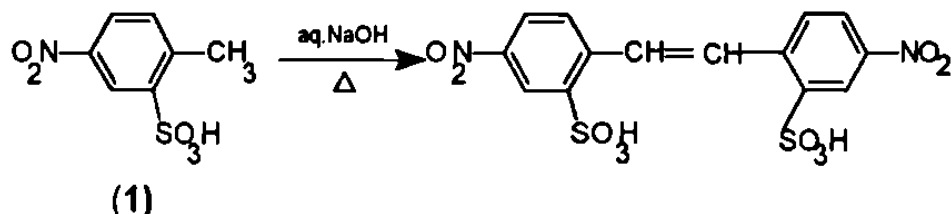


Figura 31. Obtención de estilbeno como producto de la condensación del ácido 5-nitro-2-toluen-sulfónico.

1.3.2.1 Condensación de aldehídos aromáticos con carbaniones estabilizados por arilaldehídos.

El ácido fenilacético y sus derivados se condensan con benzaldehído en presencia de trietilamina y anhídrido acético, para dar un rendimiento del 54% del ácido (E)- α -fenilcinámico. La descarboxilación de este compuesto con cromito de cobre en quinoleína, finalmente da un rendimiento global de 62% de z-estilbeno [34].

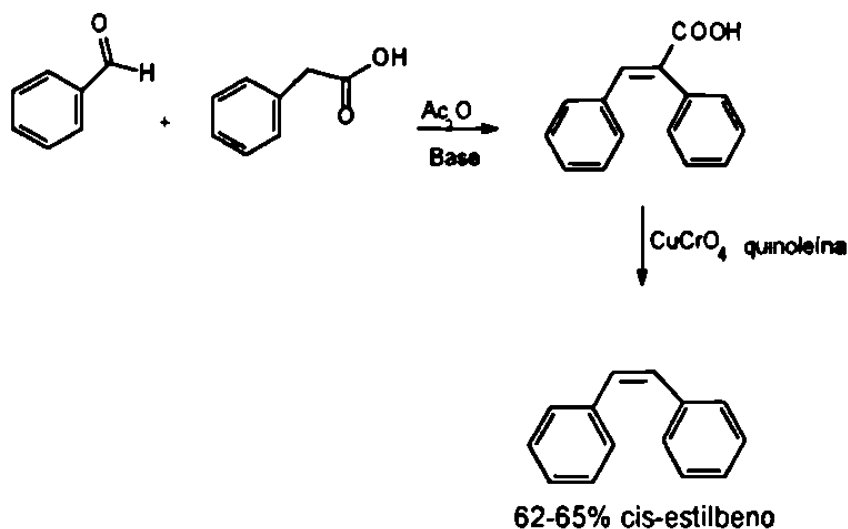


Figura 32. Obtención de cis-estilbeno por condensación de aldehídos aromáticos.

Esta reacción de condensación es un caso especial de la condensación de Knoevenagel.

Las condiciones de la reacción de ácidos arilacéticos con aldehídos aromáticos seguida por descarboxilación pueden ser aplicados a la síntesis de un gran número de derivados de estilbeno.

1.3.2.2 Reacción de acoplamiento de PhYbl con cis ó trans-Bromuro de Estirilo.

Otro método de síntesis de estilbenos es aquel en el cual a partir de cis ó trans-bromuro de estirilo en presencia de yoduro de feniliterbio se obtiene una mezcla de isómeros cis y trans-estilbeno con rendimiento relativamente bajo[30].

Esta metodología favorece la formación preponderante de uno de los isómeros dependiendo de la isomería de la materia prima empleada.

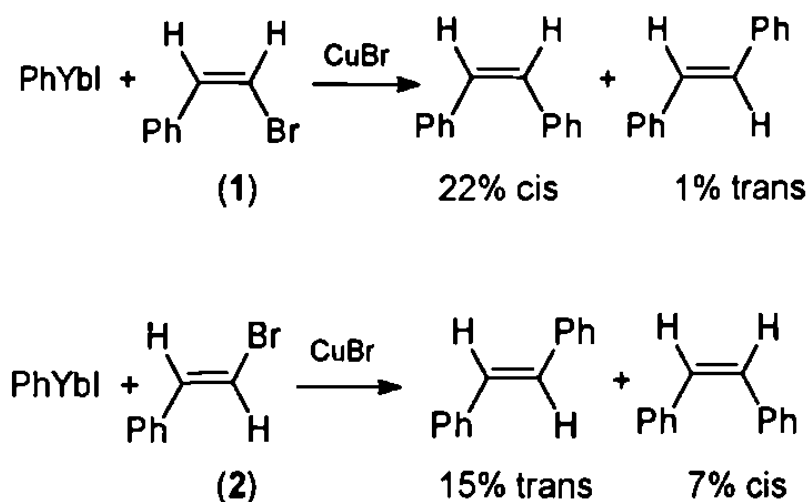


Figura 33. Reacción de acoplamiento de PhYbl con cis y trans-Bromuro de Estirilo.

La reacción implica el acoplamiento entre el 1-bromo 2-feniletano con el yoduro de fenil iterbio, el cual es preparado a partir de iterbio y iodobenceno.

Condensación de aldehídos aromáticos con carbaniones estabilizados por fósforo.

Estas reacciones las podemos dividir en dos grupos: carbaniones estabilizados por fosfonio y carbaniones estabilizados por fosfonilo conocidos comúnmente como las reacciones de Wittig y Wittig-Horner respectivamente.

1.3.2.3 Reacción de Wittig.

La reacción de Wittig [31], es la conversión clásica por la cual se pueden sintetizar estilbenos.

En esta reacción un arilmetilhaluro es tratado con una trialquilfosfina. La resultante sal de Wittig (haluro de arilmetiltrialquilfosfonio), se hace reaccionar con una base (etóxido de sodio), la cual arranca el hidrógeno ácido para dar el iluro correspondiente (nucleófilo bencilo), éste nucleófilo reacciona con un arilaldehído (electrófilo), para generar finalmente la olefina, desprendiendo el óxido de fosfina correspondiente, tal como se muestra en la figura 34.

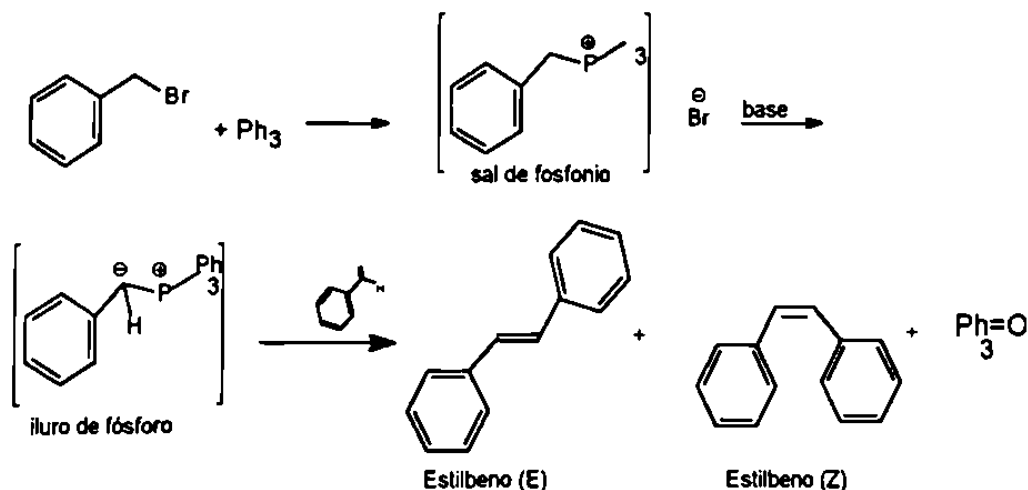
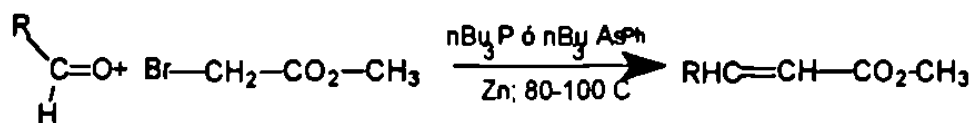


Figura 34. Reacción de Wittig

Los estilbenos formados, generalmente se obtienen como una mezcla de ambos isómeros (trans) y (cis), donde el isómero trans se encuentra en mayor proporción. Como subproducto se obtiene el óxido de trialquilfosfina.

Durante 1988-1989 se reportó un nuevo método para la obtención de dobles enlaces carbono-carbono a partir de α -haloésteres y aldehídos con fosfinas ó arsinas y zinc.

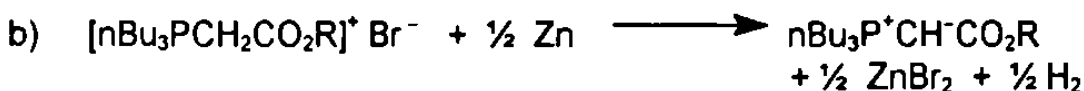
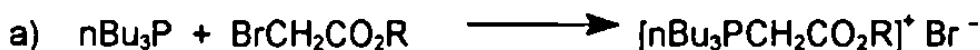


Isómero trans(E)

Una de las ventajas de este nuevo método es que en una sola etapa se obtiene directamente un doble enlace partiendo de un compuesto carbonílico, en contraste con las tres etapas de reacción que requiere una reacción de Wittig tradicional.

Debido a que existían algunas dudas del mecanismo y la versatilidad de la reacción reportada por Shen; en 1991 se decidió indagar acerca de las limitaciones y potencial de la reacción anteriormente descrita [33].

En donde se logró establecer que la reacción procede de acuerdo a un mecanismo de reacción tipo Wittig en donde la primera etapa de reacción transcurre con la reacción nucleófila entre la tributil fosfina y el haluro, generando una sal de fosfina que después reacciona con un metal, generando un iluro el cual interactúa posteriormente con el carbonilo de acuerdo con el siguiente mecanismo:

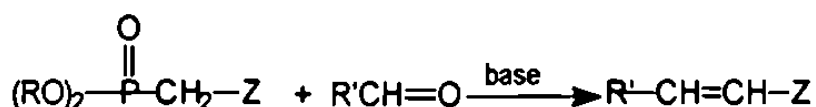


En este trabajo se estudió la modificación de Horner encontrando que la reacción procede sin ningun problema.

Una de las observaciones importantes de esta reacción es que el rendimiento e isomería es función del tipo de iluro que se forma, cuando se emplea bromuro de bencilo como haluro, en este caso se genera un iluro semiestabilizado que reacciona con aldehídos proporcionando buenos rendimientos.

1.3.2.4 Reacción de Wittig-Homer.

Esta reacción, también llamada Horner-Emmons [34], consiste en la adición de un iluro de fosfonilo a un aldehído seguido de una eliminación in situ que genera una olefina.



Z= grupo electroattractor

La generación de iluros también se ha realizado mediante métodos electroquímicos. La electrólisis de dietilfosfito en presencia de un derivado halogenado genera un fosfonato (reacción de Michaelis), el cual in situ se transforma en un iluro de fosfonilo que reacciona con aldehídos generando una reacción de olefinación (reacción de Wittig-Homer).

Posteriores investigaciones [35] demostraron que es posible tener un exceso del isómero cis (Z) en función del tipo de metal empleado.

Como se pudo observar, los diferentes métodos reportados para la preparación de estilbenos con geometría definida (Reducción, oxidación, eliminación) provienen generalmente de la modificación de los grupos funcionales en los enlaces existentes en la arquitectura molecular. Difícilmente este tipo de filosofía de síntesis se aplica para obtener olefinas tri ó tetrasustituídas con una isomería definida.

Por el contrario, en la mayoría de los métodos de síntesis de estilbenos en donde se forma un nuevo enlace carbono-carbono, generalmente no se obtienen reacciones estereoselectivas, y muy difícilmente ambas pueden tener isómeros cis (Z).

De lo anterior se puede definir un problema real.

- ◆ Cómo preparar olefinas del tipo de estilbeno, di, tri ó tetrasustituídas con una gran estereoselectividad, de alto rendimiento ?
- ◆ Cómo poder tener metodologías para la preparación de olefinas con un alto contenido de isómero cis (Z).

Una de las metodologías discutidas anteriormente y que aparentemente logra controlar la formación del isómero cis en función del tipo de metal empleado esta reportada por los autores en la referencia [39] en donde se hace reaccionar un haluro, una fosfina y un compuesto carbonílico en presencia de un metal.

Cuando se emplea zinc se obtiene un exceso del isómero trans (E) y cuando se emplea cobre se obtiene un exceso del isómero cis (Z).

Muy probablemente, la solución pueda provenir del empleo de esta metodología reportada para la formación de algún tipo de isómero además de la introducción de un grupo derivado de silicio ya que debido a sus características químicas es posible sustituirlo por algún electrófilo de acuerdo con la siguiente reacción.

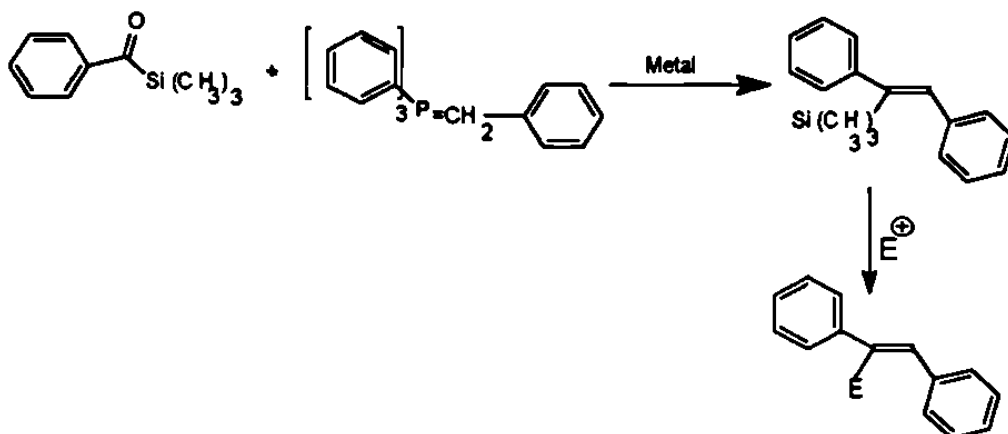


Figura 35. Obtención de 1,2-difenil-1-trimetilsilileno.

En donde el derivado de silicio puede ser promotor de la síntesis de olefinas tri y tetra sustituidas con un control de los isómeros.

Una de las aplicaciones de este tipo de compuestos con isomería definida es el empleo como materiales fotocromáticos, estos representan un campo muy extenso de investigación tanto académico como comercial.

En la mayoría de los derivados de estilbeno considerados como fotocromáticos y de acuerdo a los aspectos teóricos ya mencionados, cabe hacer notar que en el proceso de isomerización y generación de especies coloreadas, la reversibilidad térmica, la presencia de impurezas y oxígeno, constituyen una de las principales limitantes para el empleo directo de los estilbenos como eficientes fotocromáticos.

Esta limitación en la aplicación de estilbenos proviene de la presencia de reacciones laterales generalmente con oxígeno atmosférico ó con impurezas contenidas en el sistema de isomerización fotoquímica. La generación de estos subproductos, ó productos de degradación, aún en cantidades mínimas, ocasionan una considerable disminución de las propiedades fotocromáticas del material, conociéndose a este fenómeno como fatiga.

El fenómeno de fatiga para el caso de los estilbenos puede definirse como un evidente decaimiento en el número de especies que alcanzan el estado excitado para dar el compuesto coloreado, es decir, una menor cantidad de moléculas

logran pasar de la estructura del cis-estilbeno a la estructura cromófora tipo DPH. Las especies que han experimentado fotodegradación dan lugar generalmente a la formación de la estructura cíclica no reversible a la forma cis-estilbeno, esta forma cíclica es inactiva como fotocromático.

Debido a toda esta serie de desventajas que un sistema fotocromico tipo estilbeno puede presentar, surge la necesidad de sintetizar nuevas moléculas ó introducir nuevos sustituyentes que de alguna manera logren estabilizar la especie en el estado excitado ó coloreado.

Hasta hace algunos años, la síntesis estereoselectiva de estilbenos se encontraba limitada a la utilización de métodos reductivos de reacción que favorecen la formación mayoritaria de uno de los isómeros. Estos métodos reductivos requieren generalmente catalizadores en ocasiones difícilmente preparables ó de alto costo.

Aunado a esto, este método de síntesis de estilbeno, permite la preparación de moléculas tri y tetrasustituídas, que serán de gran utilidad para modificar las propiedades fotocromáticas del material.

Además de los sustituyentes de naturaleza electroattractora como NO_2 ó electrodonadora como CH_3O resulta de particular interés la introducción de sustituyentes tales como grupos silicio.

En principio, la presencia del grupo NO_2 puede estabilizar la especie en el estado excitado, permitiendo una menor degradación térmica y fotoquímica.

El grupo CH_3O puede lograr que sea más fácilmente alcanzado el estado coloreado por su habilidad para donar electrones.

La introducción del sustituyente $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ puede permitir a la molécula lograr una mayor estabilidad y resistencia a la fatiga, además de una rápida interconversión de los aductos en el proceso de fotoisomerización, debido a su alta densidad electrónica.

Por las causas expuestas anteriormente, en este trabajo se propone realizar una síntesis estereoselectiva del cis-estilbeno utilizando tributil ó trifenilfosfina para la formación del iluro semiestabilizado además de Cu como metal.

Mediante este esquema de síntesis se planea introducir grupos bencil, furfúril, metoxi, nitro y silil con el fin de realizar modificaciones estructurales sobre la molécula de estilbeno para crear compuestos térmicamente estables y con una mayor resistencia a la degradación fotoquímica.

En base a lo presentado en la introducción de este trabajo se postulan las siguientes hipótesis:

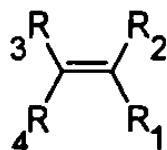
- 1) Es posible emplear la metodología reportada por Shen (tributilfosfina, haluro de arilo, metal y compuesto carbonílico), para la obtención de diariletenos di ó trisustituidos con elevada estereoselectividad hacia el isómero cis.
- 2) El proceso fotocromático debe ser mejor si se tiene de partida un compuesto con isomería cis ó con un mayor porcentaje del mismo.
- 3) La introducción del sustituyente $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ permite a la molécula lograr una mayor estabilidad y resistencia a la fatiga además de una rápida interconversión de los aductos en el proceso de fotoisomerización, debido a su alta densidad electrónica.

2.- OBJETIVO

- ◆ Evaluar la metodología tipo Shen que implica la reacción de la tributil ó trifenilfosfina, bromuro de bencilo, zinc ó cobre como metal y un compuesto carbonílico (aldehído ó cetona), y la metodología de acoplamiento reductivo de Corey, utilizando compuestos carbonílicos, zinc y $TiCl_4$, amabas metodologías serán utilizadas para obtener los derivados de 1,2-diariletenos.
- ◆ Sintetizar derivados de 1,2-diariletano con isomería configuracional definida mediante la metodología tipo Shen y acoplamiento reductivo para generar derivados tri ó tetrasustituidos cuyos sustituyentes sean principalmente los grupos (trimetilsilil, bencil, metil, furfuril, metoxi, nitro, etc.).
- ◆ Evaluar los derivados de 1,2-diariletenos mediante espectroscopía UV antes y después de ser expuestos a la radiación electromagnética.

Los compuestos derivados de estilbeno propuestos se presentan en la fig36.

Derivados de Estilbenos



Compuesto	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
Ia	H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅
Ila	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅
Illa	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅
Iva	H	CH ₃ OC ₆ H ₄	H	C ₆ H ₅
Va	H	O ₂ NC ₆ H ₄	H	C ₆ H ₅
Vla	CH ₃	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅
VIIa	H	C ₄ H ₄ O	H	C ₆ H ₅
VIIIa	CH ₃	C ₆ H ₈ O	H	C ₆ H ₅
Is	H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅
IIs	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅
IIIs	Si(CH ₃)	C ₆ H ₅	Si(CH ₃)	C ₆ H ₅
IVs	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
Vs	H	CH ₃ OC ₆ H ₄	H	CH ₃ OC ₆ H ₅

Figura 36. Derivados de estilbenos a sintetizar en este trabajo de investigación.

3.- METODOLOGIA

Con el fin de obtener diversos compuestos derivados de estilbeno con rendimientos de reacción cuantitativos se intentarán 2 rutas sintéticas, mismas que a continuación se describen:

3.1 Obtención de estilbenos empleando metodología de Shen.

Por ser una metodología en un principio sencilla y fácil de obtener diferentes isómeros, los compuestos serán sintetizados mediante la reacción de un sistema carbonílico con la sal de fosfonio que al reaccionar con el metal forma el iluro de fósforo correspondiente, todos estos pasos se llevan a cabo in-situ. Para la obtención de estos derivados se probaron 2 rutas de síntesis mismas que se describen en la figura 38.

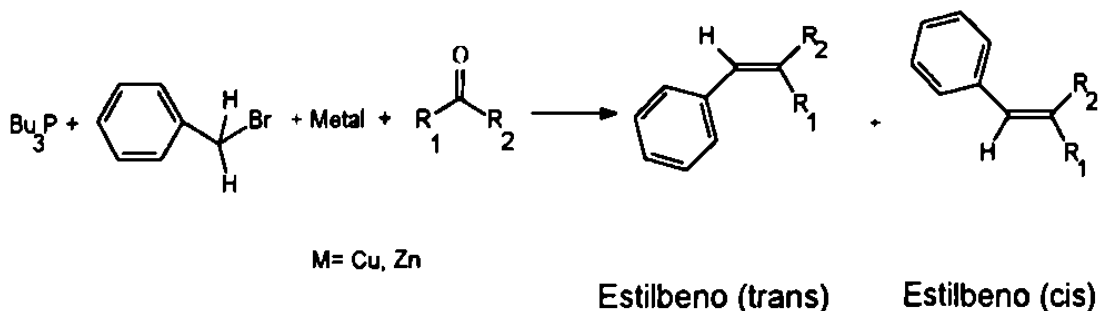
3.1.1 En la ruta sintética I (reacción en una sola etapa). La reacción general se llevará a cabo adicionando al sistema de reacción : (1.0 equivalente) de bromuro de bencilo, (1.0 equivalente) de tributilfosfina, (0.5 equivalente) de Zn y por último (1.0 equivalente) del compuesto carbonílico sin la preparación previa de la sal de fosfonio.

3.1.2 En la ruta sintética II (reacción en dos etapas). La reacción se llevará a cabo adicionando al sistema de reacción : (1.0 equivalente) de bromuro de bencilo y 1.0 equivalente de trifenilfosfina, formando así la sal de fosfonio la cual posteriormente fungirá como reactivo. En reacción subsecuente, la sal de fosfonio se pondrá en contacto con (0.5 equivalente de Zn), y (1.0 equivalente del compuesto carbonílico).

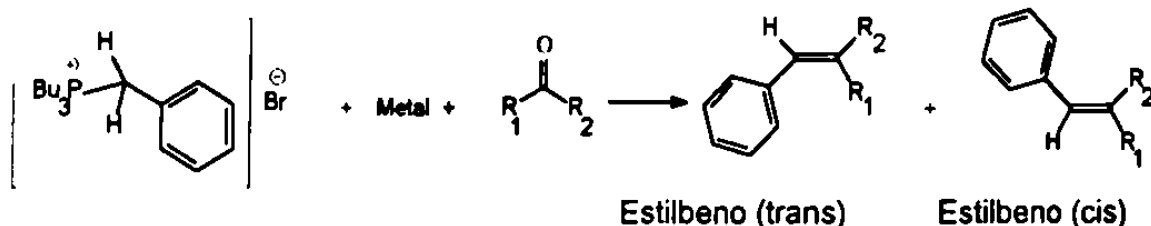
Reacciones generales

RUTA SINTETICA I

Metodología de Shen



RUTA SINTETICA II



$\text{R}_1 = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3, \text{C}_4\text{H}_4\text{O}$

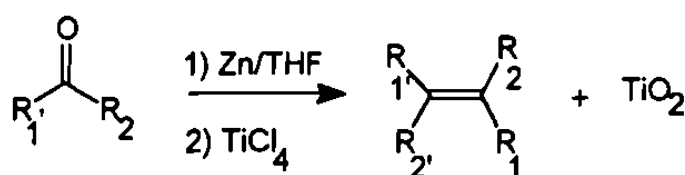
$\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5, \text{H}, \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4, \text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4, \text{CH}_3, \text{C}_4\text{H}_4\text{O}$

Figura 37. Rutas sintéticas para la obtención de derivados de estilbeno empleando la metodología de Shen.

3.2 Obtención de estilbenos vía acoplamiento reductivo.

Para la obtención de estos compuestos se utilizará un método publicado por Corey, mediante el cual se lleva un acoplamiento reductivo de los compuestos carbonílicos, obteniéndose de esta manera el doble enlace de la olefina.

Metodología de Corey



$\text{R}_1 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Si}(\text{CH}_3)_3, \text{C}_6\text{H}_5$

$\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$

$\text{R}_1' = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Si}(\text{CH}_3)_3, \text{C}_6\text{H}_5$

$\text{R}_2' = \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$

Figura 38. Ruta sintética para la obtención de derivados de estilbeno empleando la metodología de Corey.

- La Caracterización de los productos obtenidos empleando la metodologías de Shen y Corey será efectuada mediante las técnicas de RMN de protón y ^{13}C , espectroscopía infrarrojo (FT-IR), cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-MS).

- La evaluación de los compuestos se llevará a cabo mediante espectroscopía ultravioleta(UV) antes y después de ser expuestos a la radiación electromagnética.

4.- SECCION EXPERIMENTAL

4.1 Equipos Analíticos

- Resonancia Magnética Nuclear

FT-NMR Gemini 200, Varian 200 Mhz.

- Espectrofotómetro de Infrarrojo

Nicolet FT Magna 550, el cual opera en un rango de 7000 a 300 cm^{-1} con una resolución de 2 cm^{-1} .

- Cromatógrafo de gases

Hewlett Packard 5890, Serie 2, equipado con un detector selectivo de masas HP 5971.

- Espectrofotómetro Ultravioleta

Hewlett Packard 8452, provisto con un detector de arreglo de fotodiodo y con lámpara de deuterio.

4.2 Condiciones utilizadas en Cromatografía de Gases

Todos los productos e intermediarios de reacción, fueron analizados en un equipo de cromatografía de gases-masas empleando el siguiente programa:

- Temperatura del Horno: temperatura inicial= 80°C, temperatura final = 320°C
- Tiempo de corrida: tiempo inicial= 2 min, tiempo final= 3min, Incremento= 20°C por minuto.
- Temperatura del inyector: 250°C
- Temperatura del detector: 280°C
- Gas portador: Helio grado "investigación"
- Flujo total: 25 ml/min.
- Inyección de modo split con relación de 20:1
- Columna: Ultra 2 HP de 25 m de longitud y 0.2mm de diámetro interno.

4.3 Purificación de solventes y reactivos.

Los solventes de uso común empleados en extracciones, purificación por cromatografía en columna, y pruebas de solubilidad se utilizan únicamente después de haber sido purificados por destilación fraccionada.

- **Benceno.** Se destiló con sodio, bajo atmósfera de argón, en condiciones anhidras.
- **Tetrahidrofurano.** Se purificó por destilación utilizando sodio y benzofenona como indicador de humedad. En particular este solvente se utilizó inmediatamente después de su purificación.
- **Benzaldehído, p-metoxibenzaldehído y 2-furfuraldehído.** En este caso se utilizó un sistema provisto de agitación magnética y calentamiento (manta y reóstato), en condiciones anhidras bajo atmósfera inerte (N_2), empleando sulfato de magnesio como agente secante, posteriormente se conserva en refrigeración evitando el contacto con la luz.
- **Trifenilfosfina.** La purificación de la trifenilfosfina se llevó a cabo por cristalización en etanol caliente luego fue filtrado para eliminar residuos de óxidos y dejándolo enfriar durante 5 h., y eliminando restos de solvente al secar los cristales en la estufa de vacío sin calentamiento.
- **Cloruro de metileno.** Este solvente se purificó por destilación sobre pentóxido de fósforo en atmósfera de argón. Para ser utilizado inmediatamente despues de ser destilado.
- **Clorotrimetilsilano.** Se purificó mediante destilación sobre carbonato de sodio en atmósfera inerte y se almacenó sobre malla molecular.

El resto de los reactivos utilizados en esta investigación, fueron grado analítico y se utilizaron sin ningún tratamiento previo.

4.4 Monitoreo general de las reacciones.

Todas las reacciones se siguieron por cromatografía en capa delgada, utilizando como fase estacionaria gel de sílice GF₂₅₄, y como eluente una mezcla de hexano-acetato de etilo 7:3.

Las placas fueron reveladas bajo una lámpara de luz ultravioleta a una longitud de onda de 254 nm y posteriormente con vapores de yodo, comparando con estándares de cis y trans-estilbeno cuyo R_f fue de 0.67 y 0.54 respectivamente.

4.5 Técnicas de purificación de los productos de la reacción.

4.5.1 Las reacciones donde se emplea tributilfosfina.

En la reacción donde se emplea tributilfosfina, se obtiene como subproducto el óxido correspondiente, el modo de eliminarlo de una forma fácil y efectiva es pasando el crudo de reacción a través de una columna cromatográfica utilizando como fase estacionaria gel de sílice (200-400 mallas) y como eluente éter de petróleo.

4.5.2 Reacciones en donde no se emplea tributilfosfina.

El método empleado en este tipo de reacciones fue el de cromatografía en columna empleando como fase estacionaria gel de sílice (200-400 mallas) y como eluente mezclas de hexano-acetato de etilo, en función con la mejor separación encontrada en cromatografía en capa delgada.

4.5.3 Purificación de productos por cromatografía en columna.

El producto crudo de las reacciones se disolvió en éter de petróleo y se hizo pasar a través de una columna de 20 cm de longitud y 1.5 cm de diámetro, empacada con gel de sílice (200-400 mallas) en el caso de los compuestos que no tienen silicio como sustituyentes, para aquellos compuestos que si tienen silicio como sustituyente se utilizó alúmina (Al₂O₃) en lugar de gel de sílice, utilizando hexano ó una mezcla de hexano-acetato de etilo como eluente según el sistema de solventes con el que se haya observado una mejor separación, posteriormente se eliminó el solvente en un evaporador rotatorio obteniendo el producto purificado.

4.6 Caracterización de los productos de la reacción.

Todos los productos, materias primas y subproductos fueron analizados por cromatografía de gases-masas, espectroscopía FT-IR y espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), tomando en cuenta las siguientes consideraciones:

4.6.1 Espectroscopia de Masas:

Las unidades de los iones másicos y iones fragmento reportados están en unidades de masa atómica y son determinadas en base con la comparación de los iones fragmento del Perflourotributilamina empleando como estándar externo en el equipo de masas HP 5971.

4.6.2 Espectroscopia Infrarrojo (FT-IR).

Los espectros reportados de FT-IR se encuentran en unidades de frecuencia y en cm^{-1} , la frecuencia se determina en base a un interferómetro provisto en el equipo Magna 550 de Nicolet.

4.6.3 Espectroscopia Ultravioleta visible (UV-VIS)

Los espectros fueron obtenidos en el espectrofotómetro HP 8452, equipo que fué estandarizado con estándares de National-Institute of standard and Technology, en función de su longitud de onda e intensidad. La longitud de onda se reporta en nm. (nanómetros).

4.6.4 Espectroscopía de RMN.

Los espectros RMN se adquieren en un equipo Gemini 200 varian, y en un equipo Brucker 400 MHz. los desplazamientos químicos en los espectros se dan en ppm en referencia de la señal de deuterio.

4.7 Síntesis de reactivos carbonílicos.

4.7.1.Preparación de 2,5-dimetil-3-acetilfurano.

En un matraz de tres bocas adaptado a un condensador, barra de agitación magnética y embudo de adición, en atmósfera inerte de argón, utilizando baño de hielo, se colocaron 5.9039 ml (0.05045 mmol) SnCl_4 , agregando lentamente la mezcla (1:1) de 2,5-dimetilfurano (5.37 mL, 0.050 mol) y anhídrido acético (4.76 mL, 0.050 mol) tratando de que la adición se lleve a cabo durante un tiempo de 5 horas, al término de la adición la mezcla se dejó reaccionar 2 horas adicionales a 10°C , incrementando la temperatura gradualmente hasta llegar a temperatura ambiente.

La mezcla de reacción se añadió sobre una solución de HCl en hielo y se extrajo con éter posteriormente se agregó sulfato de magnesio, se filtró y se evaporó.

El 2,5 dimetil 3-acetilfurano se destiló a $60^\circ\text{C}/2\text{mm Hg}$, obteniendo un 80% de rendimiento global.

La caracterización se llevó a cabo por cromatografía de gases-masas observando un tiempo de retención de 3.91 min con un ión másico $m/z = 138$

uma y un pico base característico $m/z = 95$ uma, esto debido a la pérdida del fragmento acetilo.

FT-IR (película, cm^{-1}): $\nu_{\text{C-H}}$ 3118, $\nu_{\text{C-H}}$ 2927, $\nu_{\text{C=O}}$ 1670, $\nu_{\text{C=C}}$ 1572, $\delta_{\text{C-O}}$ 1232.

4.7.2 Preparación de 1-fenil-1-trimetilsililmetanona.

Síntesis de 2-fenil-1,3-ditiano.

En un matraz de tres bocas de 100 mL provisto de agitación magnética, sistema de calentamiento, entrada de argón, trampa Dean-Stark y condensador, previamente flameado bajo argón-vacío, se añadieron 60 mL de benceno, 3.78 mL (37.69 mmol) de 1,3-propanoditiol (Aldrich 99%) y 3.93 mL (18.49 mmol) de benzaldehído, se dejaron reaccionar por dos minutos y después, se adicionaron unas gotas de dietiletearato trifluoruro de boro. La reacción se dejó por 5 horas a reflujo de benceno a (78°C). Se extrajo con dos porciones de 50 mL de carbonato de sodio al 5%/ éter etílico, seguido de una solución de cloruro de sodio saturado. Los extractos orgánicos se secaron sobre sulfato de magnesio, se filtraron y se evaporaron. Se recuperó 7.28 g (98.5%) del 2-fenil-1,3 ditiano.

Al analizar por cromatografía de gases-masas presenta un tiempo de retención de 9.71 min y un ión másico de $m/z = 196$ uma

FT-IR(película, cm^{-1}): $\nu_{\text{C-H}}$ 3050, $\nu_{\text{C-H}}$ 2890 cm^{-1} , $\delta_{\text{HC-S}}$ 1422 y 1274 cm^{-1} .

^1H RMN (CDCl_3 , δ ppm): 2.0(m, 2H), 3.1(m, 4H), 5.2(s, 1H), 7.3(m, 5H).

^{13}C RMN (CDCl_3 , δ ppm): 22.6($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 29.6($\text{CH}_2\text{-S}$), 49.0(S-CH-Ph), 125.9(C- aromáticos), 196,6($\text{C- aromático cuaternario}$) .

Síntesis del 2-Fenil-2-Trimetilsilil-1,3-Ditiano.

En un matraz de 3 bocas provisto de embudo de adición, condensador, sistema entrada de argón y agitación magnética, se añadieron 25 mL de THF anhidro y 15.3 mL (21.43 mmol) de metil litio , a una temperatura de -78°C (CO_2 /acetona), se adicionó lentamente, por espacio de 30 minutos una solución de 4 g (20.41 mmol) de 2-fenil-1,3-ditiano en 25 mL de THF anhidro y se dejó reaccionar por espacio de 1.5 horas, después se añadió 2.71 mL (21.42 mmol) de clorotrimetilsilano. Se dejó reaccionar por dos horas, se agregaron 10 mL de metanol y después se evaporó en un evaporador rotatorio y a continuación se extrajo con tres porciones de 50 mL de eter etílico/ácido clorhídrico al 10%, por último se lavó con una solución saturada de cloruro de sodio, el extracto etéreo se secó sobre sulfato de magnesio, después se filtró y se evaporó en un evaporador rotatorio. Se obtienen 4.95 g (73% de conversión).

El producto obtenido fue analizado por GC-MS presentando un tiempo de retención de 9.42 min, con un ión másico de $m/z = 268$, 195 m/z $C_{10}H_{11}S_2^+$, 121 m/z $C_7H_5S^+$, 73 m/z $C_3H_9Si^+$.

1H RMN ($CDCl_3$, δ ppm): 0.1(s,9H), 2.0(m,2H), 2.9(m,4H), 7.4(m,5H).

^{13}C RMN ($CDCl_3$, δ ppm): -3.86($(\underline{C}H_3)_3$ -Si), 32.17(Si- \underline{C} -Ph), 25.15($\underline{C}H_2$ -S).

FT-IR (película, cm^{-1}): ν C-Si 1250 y 840.

Reacción de hidrólisis del 2-fenil-2-trimetilsilil-1,3-ditiano.

En un matraz de tres bocas de 100 mL provisto de agitación magnética, entrada de argón, condensador se colocaron 4.4 g (16.68 mmol) 2-fenil-2-trimetilsilil-1,3-ditiano en 40 mL de metanol:agua 10:1, 9.96 g (36.89 mmol) cloruro mercúrico y 5.41 g (25.0 mmol) de óxido de mercurio, se dejó reaccionar a una temperatura de $80^\circ C$ por 2.5 horas, después de ese tiempo se filtró en un embudo de vidrio sinterizado y se lavó el residuo con metanol caliente, el filtrado se extrajo con cinco porciones de 50 mL de éter etílico, seguido de un lavado con una solución de acetato de amonio saturado. Los extractos orgánicos se secaron sobre sulfato de magnesio, finalmente se filtró y se evaporó, recuperando 2.20 g de la mezcla de reacción (74%).

El producto final obtenido analizado por cromatografía de gases-masas reporta un tiempo de retención de 6.21 min y un ion másico $m/z = 180$ uma con su fragmento característico de 73 m/z $C_3H_9Si^+$.

El espectro de infrarrojo muestra la señal de grupo carbonilo en 1700 cm^{-1} y las señales de trimetilsilicio en 1250 y 840 cm^{-1} .

El espectro de RMN, muestra las señales aromáticas 7.8 ,7.5 ppm y con un desplazamiento de 0.7 ppm el singulete del grupo de trimetilsilicio.

4.7.3 Preparación de 1-bromo-1-fenil-1-trimetilsililmetano.

En un matraz provisto de condensador y agitación magnética, en atmósfera inerte, se colocaron 1.22g (0.0504 mol) de Mg en 30 mL de THF agregando a este una cantidad catalítica de cristales de yodo, posteriormente se agregaron 6.03 mL (0.05045 mol) de bromuro de bencilo agitando durante 1h, después se añadieron 9.60 mL (0.0756 mol) de cloruro de trimetilsilano y se dejó agitar durante 5 h. Al término de la 5 h. se extrajo con éter etílico, se secó sobre sulfato de magnesio y se destiló el sobrenadante obteniendo el producto final, el cual fue caracterizado mediante las técnicas de 1H RMN y ^{13}C .

^1H RMN(CDCl_3 , δ ppm): 0.15(s, 9H de $\text{Si}((\text{CH}_3)_3$), 4.3(s, 1H (CH)), 7.3(m, H aromáticos).

^{13}C RMN(CDCl_3 , δ ppm): -2.79(s, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ -Si), 59.75(s, $\underline{\text{C}}\text{H}$), 126.78(m, $\underline{\text{C}}$ de aromáticos), 140(s, $\underline{\text{C}}$ -aromático cuaternario).

4.8 Método general para la síntesis de dobles enlaces disustituídos.

En un sistema de reacción provisto de agitación magnética y un sistema de calentamiento, en condiciones anhidras y bajo atmósfera de argón, se mezclaron 5 mmol de tributilfosfina (1.2 mL), 5 mmol de bromuro de bencilo (0.6 ml) y 0.0025 at-g. del metal correspondiente (Zn, Cu). Posteriormente se adicionaron 5 mmol de compuesto carbonílico en este caso benzaldehído (0.05 mL).

La reacción se mantuvo en agitación durante una hora. En seguida se calentó a un intervalo entre 80 y 100 °C durante 12 horas, al término de este tiempo la mezcla se vertió en hidróxido de amonio 10% (20 mL), y se realizaron una serie de extracciones con éter etílico (5*20 mL). El extracto etéreo se secó sobre sulfato de magnesio anhidro y después se concentró en un evaporador rotatorio obteniéndose así el producto crudo el cual se purificó mediante cromatografía en columna.

Posteriormente se determinó el % de rendimiento en base al producto aislado, seguido de la caracterización por IR, H^1 RMN, GC-MS.

A continuación se muestran los diferentes sistemas carbonílicos empleados en la reacción con bromuro de bencilo.

En la tabla 3 se muestran los reactivos carbonílicos empleados en la síntesis de estilbenos.

Tabla 3, reactivos carbonílicos empleados en la síntesis de estilbenos.

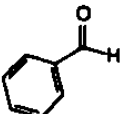
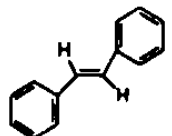
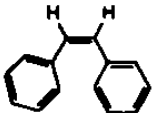
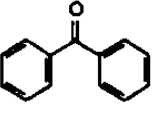
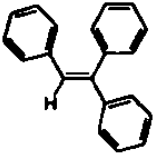
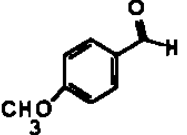
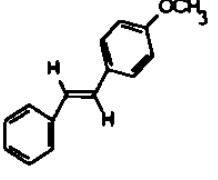
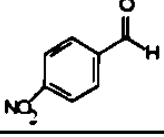
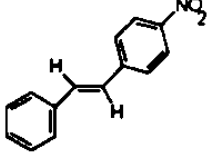
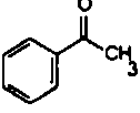
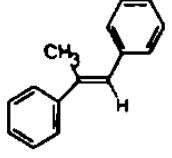
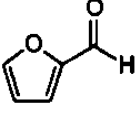
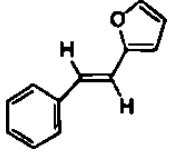
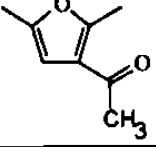
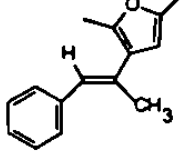
Compuesto carbonílico	Estructura del producto	Identificación
<p>Benzaldehído</p> 	 	<p>Ia</p> <p>Ila</p>
<p>Benzofenona</p> 		<p>IIIa</p>
<p>p-metoxibenzaldehído</p> 		<p>IVa</p>
<p>p-nitrobenzaldehído</p> 		<p>Va</p>
<p>Acetofenona</p> 		<p>VIa</p>
<p>2-furfuraldehído</p> 		<p>VIIa</p>
<p>2,5 Dimetil 3-acetilfurano</p> 		<p>VIIIa</p>

Tabla 4. Rendimiento y relación de isomería cis-trans de los derivados de estilbeno sintetizados (a).

Compuesto	Relación de isómeros cis-trans	% de Rendimiento *
Ia	100% trans	34
Ila	1.3 : 1.0	14.3 ^a
IIla	-	13.8
IVa	100% trans	21.97
Va	100% trans	27.27
VIa	0.53 : 1.0	31.26
VIIa	1.0 : 1.4	10
VIIIa	100% trans	3.36

a = reacción con Cu

* rendimiento en base al producto aislado.

4.9 Obtención de la sal bromuro de benciltributilfosfonio.

En un sistema de reacción provisto de agitación magnética, en condiciones anhidras y bajo atmósfera de argón, se mezclaron 2.16 mmol de tributilfosfina (0.54 mL), 1.39 mmol de bromuro de bencilo (0.2 mL) y benceno (2mL) como solvente. Se mantuvo en agitación durante 8 horas a temperatura ambiente.

El solvente se destiló de la reacción, obteniéndose un sólido el cual se lavó con éter de petróleo ó benceno frío. Este sólido blanco se obtuvo en un 80% de rendimiento en base a la fosfina.

El producto obtenido se analizó por ¹H RMN, encontrándose los siguientes desplazamientos:

¹H RMN(CDCl₃, δ ppm): 7.8(m-5H), 4.4(d-2H (Fenil-CH₂-P⁺)), 2.6(m, 6H, CH₂-P), 1.5(m, 12H), 1.0(t, CH₃-CH₂(9H)) .

4.10 Obtención de la sal bromuro de benciltrifenilfosfonio.

En un sistema de reacción provisto de agitación magnética, en condiciones anhidras y bajo atmósfera de argón, se mezclaron 5 mmol de trifenilfosfina (1.31145 g), 5 mmol de bromuro de bencilo (0.6 mL) y benceno 2 mL como solvente. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 8 horas a temperatura ambiente.

El solvente se destiló de la reacción, obteniéndose un sólido el cual se lavó con éter de petróleo frío.

La sal obtenida fué caracterizada por RMN. $^1\text{HRMN}(\text{CDCl}_3, \delta \text{ ppm})$: 7.8 (m, 20H), 5.2(d, 2H ($\text{CH}_2\text{-P}$)).

4.11 Método general para la síntesis de estilbeno a partir de la sal de fosfonio.

En un matraz de dos bocas adaptado a un condensador, barra de agitación magnética y atmósfera inerte de argón, se mezclaron 0.0018 mol de bromuro de benciltrifenilfosfonio (0.800 g), 0.0018 mol de compuesto carbonílico en este caso furfuraldehído (0.46 mL), 0.0009 at-g. de metal correspondiente. La mezcla de reacción se mantuvo a una temperatura de 100°C durante 8 horas.

Al término de las 8 horas, la mezcla de reacción se vertió en hidróxido de amonio 10% (20 mL), posteriormente se realizaron una serie de extracciones con éter etílico (5*20 mL). El extracto etéreo se secó sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentró en un evaporador rotatorio obteniéndose así el producto crudo el cual se purificó mediante cromatografía en columna.

El % de rendimiento se calculó en base del producto de interés, seguido de la caracterización por IR, H^1 RMN, GC-MS.

Tabla 5. Rendimiento y relación de isomería cis-trans de los estilbenos sintetizados a partir de la sal de fosfonio.

Compuesto	Relación de isómeros cis-trans	% Rendimiento
Ia	100% trans	40
Ila	1.3 : 1.0	53 ^a
Vla	0.53 : 1.0	42.56
Vlla	1.0 : 1.4	37.17

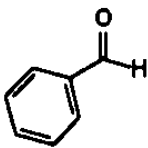
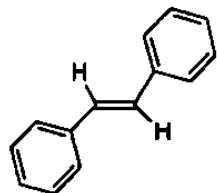
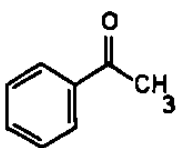
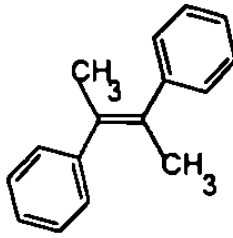
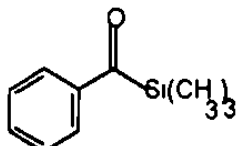
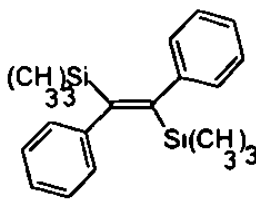
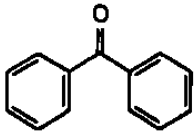
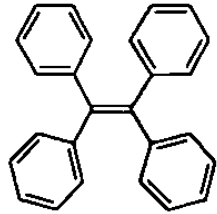
a = Reacción con Cu

4.12 Síntesis de estilbenos vía acoplamiento reductivo.

En un matraz de tres bocas de 25 mL provisto de agitación magnética, atmósfera inerte, condensador y empleando además un baño de hielo, se añaden 10 mL de THF anhidro, agregar al solvente frío 0.920 g (0.01408 mol) de Zn, esperar que alcance una temperatura de -10°C , posteriormente se agrega 0.48 g de compuesto carbonílico en este caso p-metoxibenzaldehído (0.00352 mol), se deja reaccionar durante 1 hora. Posteriormente se adiciona lentamente 0.7737 mL de TiCl_4 (0.00704 mol) con agitación vigorosa. Después la mezcla de reacción se llevó a 0°C por 2 horas, luego se calienta gradualmente hasta lograr que la reacción este en reflujo durante un mínimo de 8 horas.

Al término de las 8 horas la mezcla se extrae agregando primero una solución de carbonato de sodio al 10% y éter etílico. El compuesto es aislado por cromatografía en columna empacada con gel de sílice (200-400 mallas).

Tabla 6. Reactivos carbonílicos empleados en la síntesis de estilbenos vía acoplamiento reductivo:

Compuesto carbonílico	Estructura del Producto	Identificación
Benzaldehído 		Is
Acetofenona 		IIs
Trimetilsililfenilcetona 		IIIs
Benzofenona 		IVs

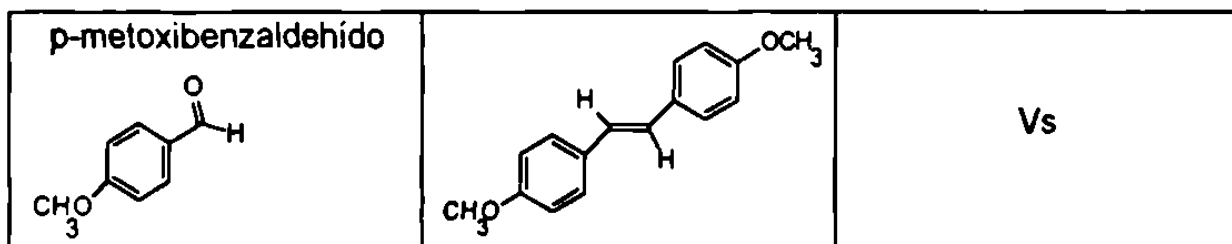


Tabla 7. Rendimiento de los productos vía acoplamiento reductivo (s).

Compuesto	% Rendimiento
Is	58.42
IIs	51.58
IIIs	21.65
IVs	71.68
Vs	13.63

4.13 Evaluación de estilbenos utilizando la espectroscopia UV-VIS.

Se preparó una solución de cada uno de los derivados de estilbeno cuya concentración es 10^{-4} en ciclohexano destilado, cada una de las soluciones fueron desgasificadas a -78°C con vacío, utilizando tubos de cuarzo con septa. La solución fue irradiada con una lámpara de luz ultravioleta Hanovia 400 W, a una distancia de 5 cm durante 4 h.

Los espectros fueron tomados a una temperatura de 25°C antes y después de irradiar los compuestos, como se observa en la tablas 8 y 9.

Tabla 8. Espectroscopía ultravioleta (UV) de los compuestos derivados de estilbeno.

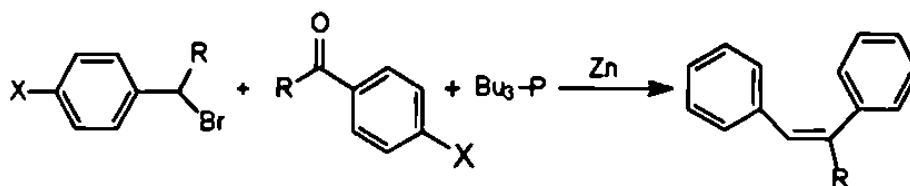
Compuesto	$\lambda_{\max}(\text{nm})$ irradiar	antes de	de	$\lambda_{\max}(\text{nm})$ después irradiar	de
Ia	$\lambda_1=332$ $\lambda_2=334$ $\lambda_3=354$	$A_1=3.06$ $A_2=2.85$ $A_3=0.03$		$\lambda_1=322$ $\lambda_2=334$ $\lambda_3=354$	$A_1=1.07$ $A_2=0.92$ $A_3=0.67$
Ila	$\lambda_1=316$ $\lambda_2=354$ $\lambda_3=458$	$A_1=2.98$ $A_2=0.08$ $A_3=0.06$		$\lambda_1=316$ $\lambda_2=354$ $\lambda_3=458$	$A_1=1.90$ $A_2=1.11$ $A_3=0.34$
Illa	$\lambda_1=324$ $\lambda_2=346$ $\lambda_3=408$	$A_1=3.62$ $A_2=2.73$ $A_3=0.94$		$\lambda_1=324$ $\lambda_2=346$ $\lambda_3=408$	$A_1=2.71$ $A_2=1.91$ $A_3=0.94$
Iva	$\lambda_1=298$ $\lambda_2=354$	$A_1=2.01$ $A_2=0.01$		$\lambda_1=298$ $\lambda_2=354$	$A_1=0.69$ $A_2=0.20$
Va	$\lambda_1=334$ $\lambda_2=402$	$A_1=2.87$ $A_2=0.05$		$\lambda_1=334$ $\lambda_2=402$	$A_1=0.55$ $A_2=0.20$
Vla	$\lambda_1=290$ $\lambda_2=316$ $\lambda_3=350$	$A_1=2.15$ $A_2=2.87$ $A_3=0.04$		$\lambda_1=290$ $\lambda_2=316$ $\lambda_3=350$	$A_1=1.86$ $A_2=1.07$ $A_3=0.45$
Vlla	$\lambda_1=354$ $\lambda_2=370$ $\lambda_3=400$	$A_1=0.34$ $A_2=0.05$ $A_3=0.03$		$\lambda_1=354$ $\lambda_2=370$ $\lambda_3=400$	$A_1=2.85$ $A_2=2.34$ $A_3=1.44$
Vllla	$\lambda_1=298$ $\lambda_2=388$	$A_1=1.04$ $A_2=0.02$		$\lambda_1=298$ $\lambda_2=388$	$A_1=0.46$ $A_2=0.04$

Tabla 9. Espectroscopía UV de los compuestos de estilbeno vía acoplamiento reductivo (s).

Compuesto	$\lambda_{\max}(\text{nm})$ antes irradiar	de	$\lambda_{\max}(\text{nm})$ después irradiar	de
Is	$\lambda_1=318$ $\lambda_2=370$	$A_1=2.76$ $A_2=0.05$	$\lambda_1=318$ $\lambda_2=370$	$A_1=0.92$ $A_2=0.29$
IIs	$\lambda_1=288$ $\lambda_2=318$ $\lambda_3=376$	$A_1=1.05$ $A_2=0.60$ $A_3=0.02$	$\lambda_1=288$ $\lambda_2=318$ $\lambda_3=376$	$A_1=1.21$ $A_2=0.46$ $A_3=0.13$
IIIs	$\lambda_1=288$ $\lambda_2=306$ $\lambda_3=386$	$A_1=0.61$ $A_2=0.62$ $A_3=0.01$	$\lambda_1=288$ $\lambda_2=306$ $\lambda_3=386$	$A_1=0.77$ $A_2=0.61$ $A_3=0.04$
IVs	$\lambda_1=310$ $\lambda_2=380$	$A_1=2.15$ $A_2=254$	$\lambda_1=310$ $\lambda_2=380$	$A_1=0.82$ $A_2=0.08$
Vs	$\lambda_1=294$ $\lambda_2=326$ $\lambda_3=364$	$A_1=1.05$ $A_2=0.69$ $A_3=0.03$	$\lambda_1=294$ $\lambda_2=326$ $\lambda_3=364$	$A_1=0.95$ $A_2=0.41$ $A_3=0.23$

5.- RESULTADOS Y DISCUSION

Haciendo mención a lo descrito en capítulos anteriores, resulta de gran interés el contar con herramientas sintéticas para la formación de dobles enlaces carbono-carbono con isomería definida; En este trabajo se propone utilizar la metodología de Shen para investigar la interacción entre un sistema carbonílico, tributilfosfina, bromuro de bencilo y un metal como Zn, y Cu de acuerdo a la reacción que se muestra en la figura 39.



X= OCH₃, H, NO₂

R= H, CH₃, C₆H₅, Si(CH₃)₃

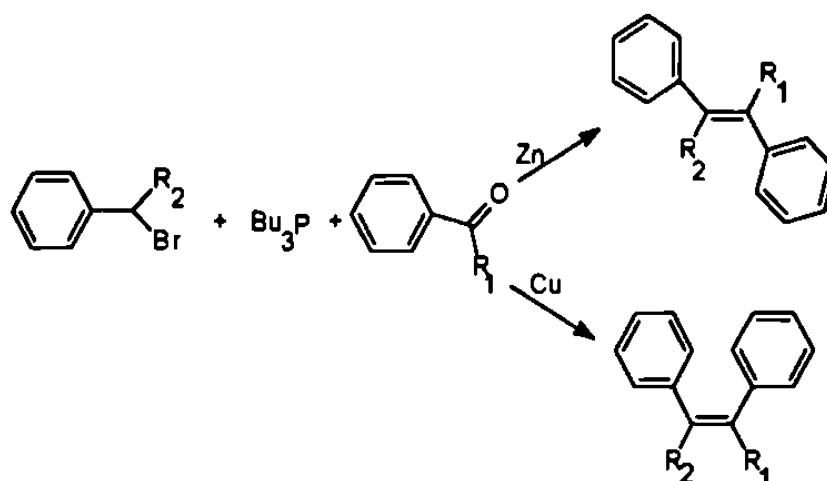
Figura 39. Reacción general para la formación de dobles enlaces carbono-carbono.

El interés de nuestro grupo de investigación es el de evaluar los productos obtenidos en función de sus propiedades fotocromáticas tratando de observar los efectos de los sustituyentes sobre el sistema 1,3,5-Hexatrieno en su reacción electrocíclica fotoactivada.

En esta sección se reporta en primer lugar la versatilidad de la reacción de Shen y la perspectiva de ser empleada como una ruta sintética, en segundo término, se discuten las diferentes opciones de síntesis de derivados de estilbena, como tercer punto, se presenta la evaluación de los diversos derivados de estilbena sintetizados para ser empleados como materiales fotocromáticos.

5.1 Síntesis de estilbena.

Con el afán de encontrar la metodología de síntesis adecuada para la obtención de derivados de estilbena, se propone el siguiente esquema de reacción para la preparación de olefinas tri ó tetrasustituidas, esto de acuerdo con resultados obtenidos en previas investigaciones [39].



$R_2, R_1 = \text{H}, \text{Si}(\text{CH}_3)_3, \text{CH}_3$

Figura 40. Reacción general para la preparación de olefinas tri ó tetrasustituidas.

En este proceso, en el que se emplea zinc se obtiene un mayor contenido del isómero trans (E), por el contrario al emplear cobre se obtiene un mayor contenido del isómero cis (Z).

5.1.1 Obtención de 1,2-difenil-1-trimetilsilileteno

En el desarrollo de la presente investigación se optó por estudiar en primera instancia la sustitución del bromuro de bencilo por otros compuestos bromados que tuvieran en su estructura un sustituyente de silicio. Primero se procedió a emplear un derivado de silicio de acuerdo a la reacción ilustrada en la figura 41.

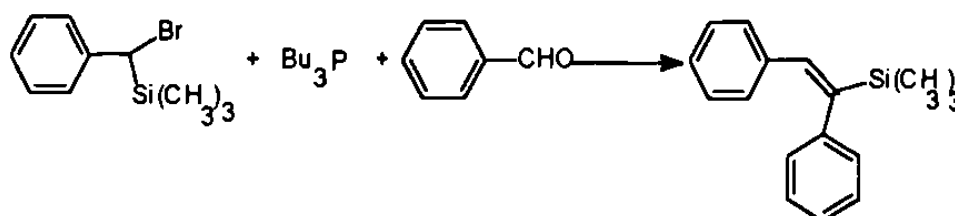


Figura 41. Obtención de 1,2-difenil-1-trimetilsilileteno.

El vinil silano generado pudiera llevar a cabo reacciones de sustitución electrófila, para obtener olefinas con una isomería definida [40] de acuerdo a la siguiente reacción.

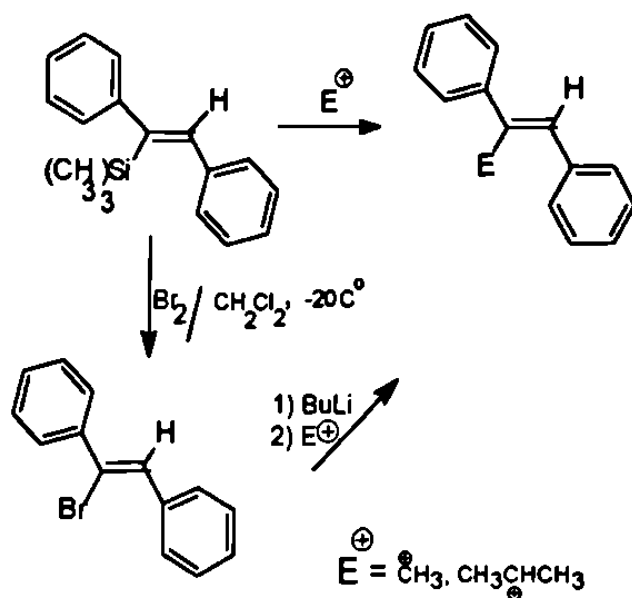


Figura 42. Obtención de olefinas con isomería definida.

Cabe hacer notar de acuerdo a la figura 40, que el primer paso de la síntesis es la preparación del bromofeniltrimetilsililmetano, por lo que se intentó preparar este compuesto a partir del 1,1-dibromofenilmetano y su posterior reacción con clorotrimetilsilicio; tal como se observa en la figura 43.

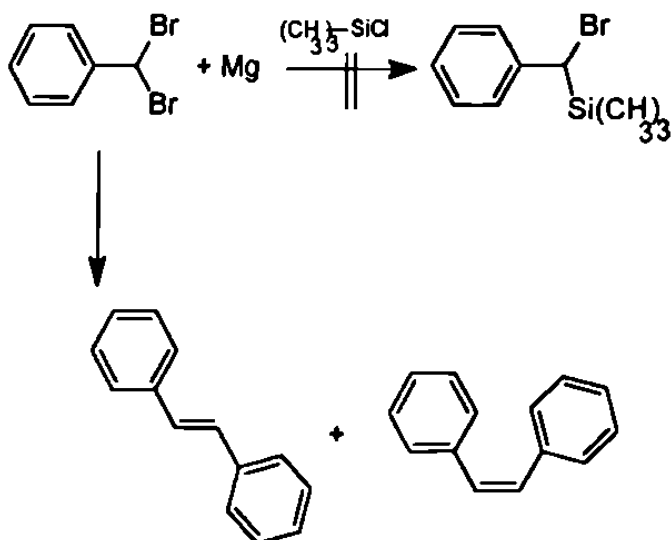


Figura 43. Preparación de bromofeniltrimetilsililmetano.

De esta manera, se efectuó la reacción entre 1,1-dibromofenilmetano y magnesio en una relación molar 1:1 en tetrahidrofurano (THF) previamente secado sobre sodio, en una concentración de 0.13M, después de 3 horas de reacción se agregó clorotrimetilsilano en exceso dejando reaccionar por 2 horas más. El producto se analizó por cromatografía de gases-masas, después de ser purificado por cromatografía en columna.

La reacción muestra la presencia de una mezcla de isómeros de estilbeno en una relación trans-cis de 9:1.

Una posible explicación a las observaciones anteriores es la existencia de un acoplamiento tipo Wurtz [45] entre el reactivo de Grignard formado de acuerdo con el siguiente esquema:

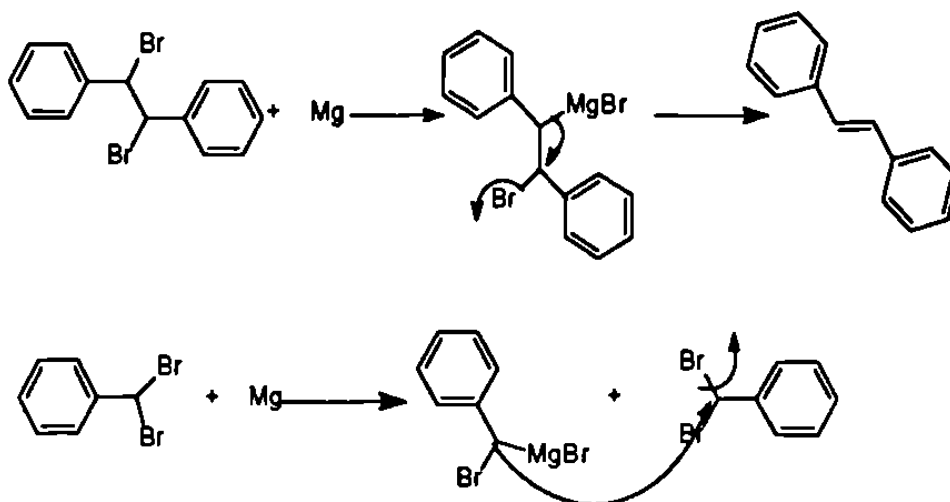


Figura 44. Obtención de estilbeno por medio de una reacción de acoplamiento tipo Wurtz.

La subsecuente reacción de Grignard del 1,2-dibromo-1,2-difeniletano podría provocar la eliminación generando la formación del trans-estilbeno en una mayor proporción, ya que la eliminación anti es la más probable.

Debido a los resultados anteriores se decidió modificar algunos parámetros como tiempo de reacción, relación molar y temperatura.

Aún después de realizar modificaciones en los parámetros antes mencionados no se encontró la presencia del 1,2-difenil-1-trimetilsililetano, por lo que se procedió a emplear otra metodología para la preparación del producto de interés.

Un posible método de preparación se basa en la halogenación en la posición α del feniltrimetilsililmetano empleando N-bromosuccinimida.

El feniltrimetilsililmetano es fácil de preparar a partir de la reacción de Grignard empleando bromuro de bencilo y magnesio en una relación molar de 1:1 utilizando THF seco. Este compuesto reaccionará posteriormente con clorotrimetilsilano de acuerdo a la figura 45.

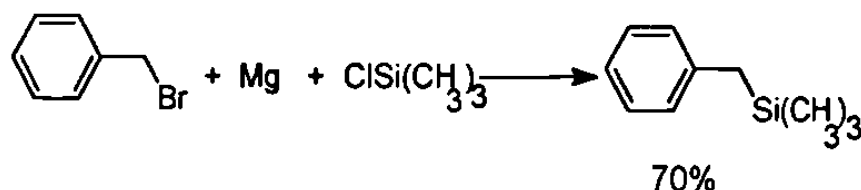


Figura 45. Reacción del bromuro de bencilmagnesio con clorotrimetilsilano.

El producto de reacción se extrae en éter y después se destila a 80°C , 1mmHg.

Después de aislar el producto se obtiene un 70% de rendimiento. El producto fue identificado mediante su espectro de masas, el cual muestra un ión másico de $m/z=164$ y un ión fragmento característico en $m/z= 91$ para el producto de desililación, además del ión fragmento de 73 uma. inequívoco para el ión $^+Si(CH_3)_3$.

El espectro de 1H RMN muestra la señal en 0.2 ppm para el grupo trimetilsilicio, las señales bencílicas en 4.2 ppm, además de los protones aromáticos en 7.2 ppm.

Una vez sintetizado el compuesto feniltrimetilsililmetano, se prosigió a la halogenación empleando N-bromosuccinimida en tetracloruro de carbono seco, en una relación molar 1:1.2 del derivado de silicio:N-bromosuccinimida.

La reacción se llevó a cabo a reflujo de cloruro de metileno durante 10 horas, se aisló el producto el cual al ser analizado por cromatografía de gases masas muestra un ión másico en $m/z=242$ y la contribución isotópica caracterizada para derivados bromados de $m/z= 244$ en una relación de abundancias 1:1.

Los espectros de 1H RMN y carbono se muestran en la figura 46 en donde se reportan la asignación de protones y carbonos respectivamente.

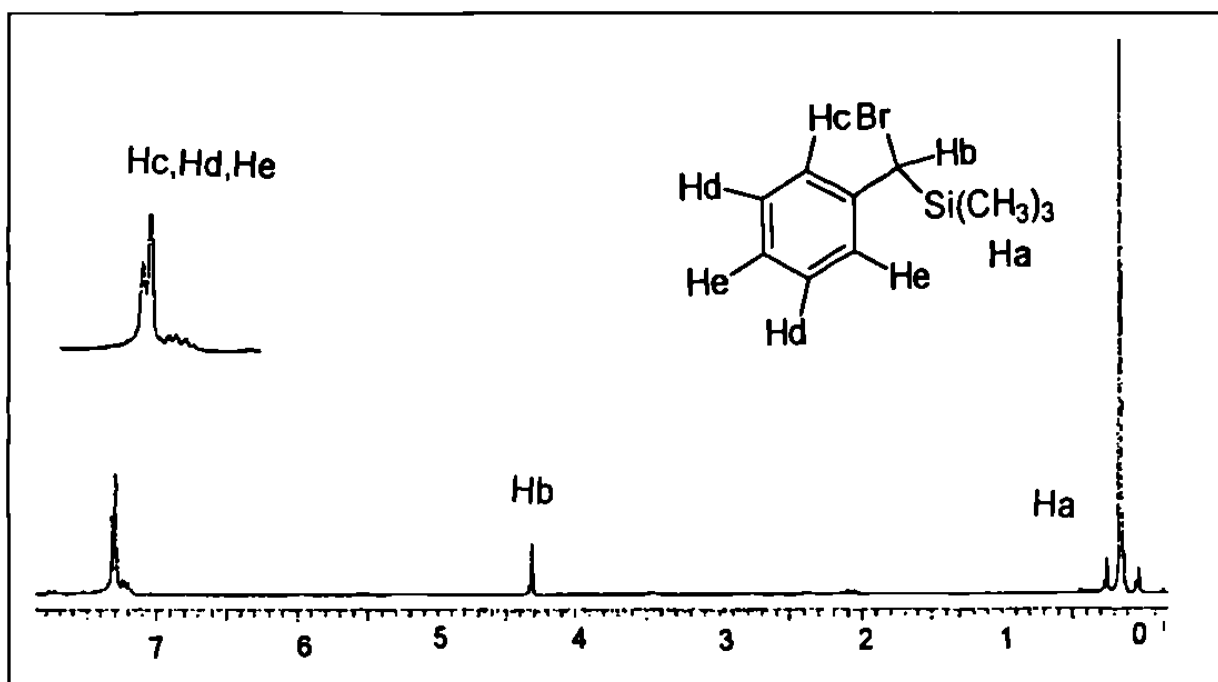


Figura 46 . Espectro de 1H RMN de bromofeniltrimetilsililmetano.

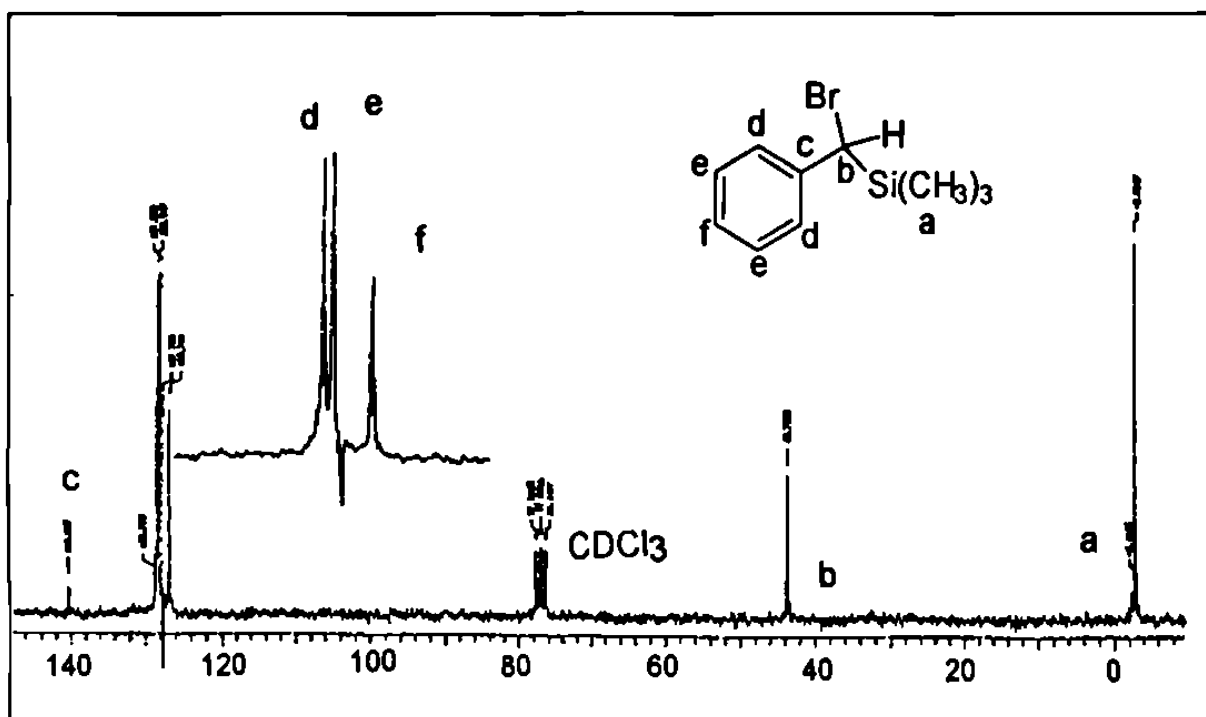


Figura 47. Espectro de ^{13}C RMN bromofeniltrimetilsililmetano.

Una vez sintetizado el bromofeniltrimetilsililmetano se sometió a la reacción de formación de dobles enlaces con la metodología antes descrita en la figura 40, la cual involucra el empleo de benzaldehído como compuesto carbonílico y zinc como metal, en una relación molar de bromofeniltrimetilsililmetano: tributilfosfina: benzaldehído : zinc de 1:1:1.05:0.5.

La reacción se llevó a cabo de la siguiente manera: En primer lugar se adicionó la tributilfosfina seguido del bromofeniltrimetilsililmetano, dejando reaccionar durante 30 minutos enseguida se añadió el zinc y por último se agregaron 1.05 moles de benzaldehído.

La reacción transcurrió por 10 horas a 80°C , después se extrajo de la forma antes descrita (parte experimental), el producto obtenido se aisló por medio de cromatografía en columna.

Al analizar la fracción principal por cromatografía de gases-masas empleando un programa de temperatura de 100°C como temperatura inicial por 3 minutos, incrementando la temperatura en $20^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, hasta 300°C por 6 minutos como temperatura final, se obtuvo el cromatograma mostrado en la figura 48.

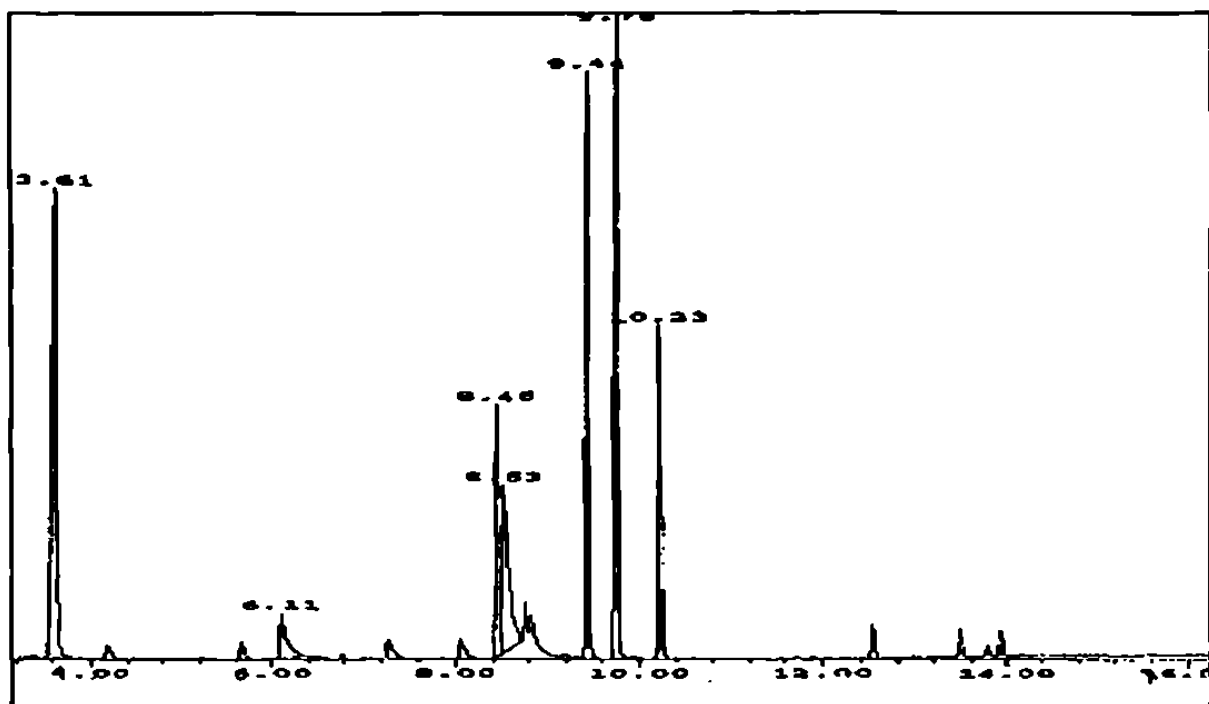
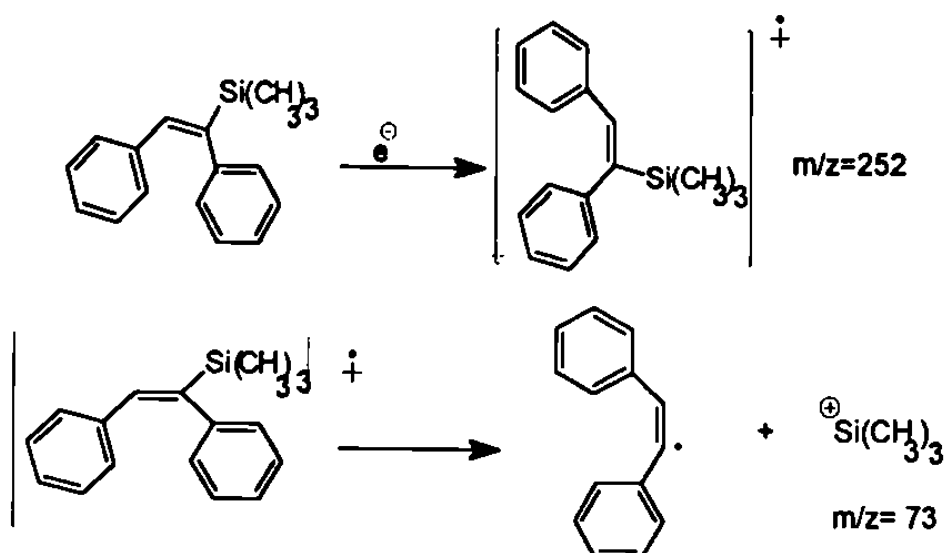


Figura 48. Cromatograma de la reacción de tributilfosfina con bromofeniltrimetilsililmetano, benzaldehído y zinc.

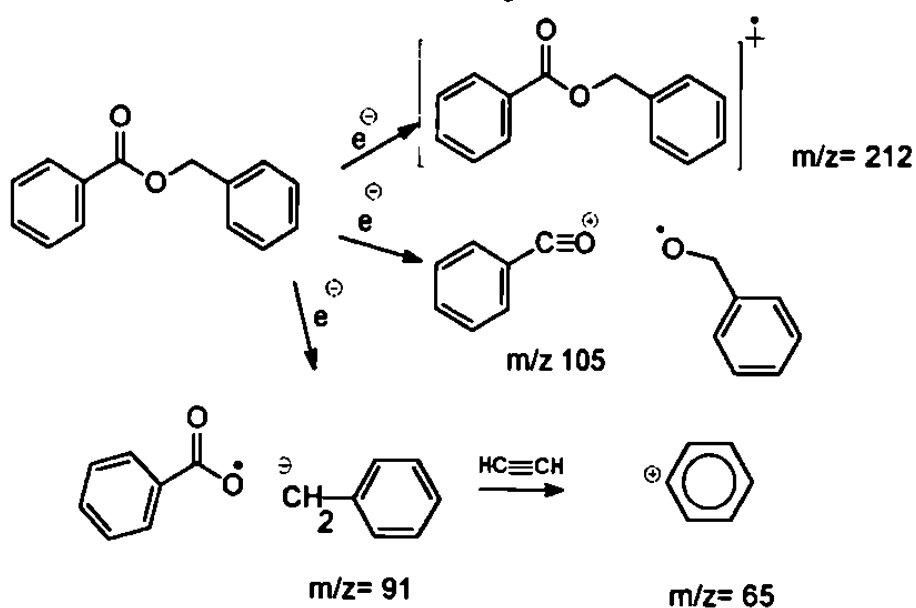
En donde después de analizar los espectros de masas de cada uno de los picos cromatográficos se reveló lo siguiente:

- a) El pico de tiempo de retención de 3.61 minutos muestra un espectro de masas donde el ión másico es de 164 m/z y un ión fragmento de 73 m/z , de aquí se puede deducir que el compuesto es el feniltrimetilsililmetano, producto de hidrobromación.
- b) El pico de 8.46 minutos muestra un ión másico de 180 m/z identificado como estilbeno.
- c) El pico en 8.53 muestra un ión másico de 252 m/z y un ión fragmento en 73 m/z muy probablemente estos fragmentos correspondan al producto de interés en donde :

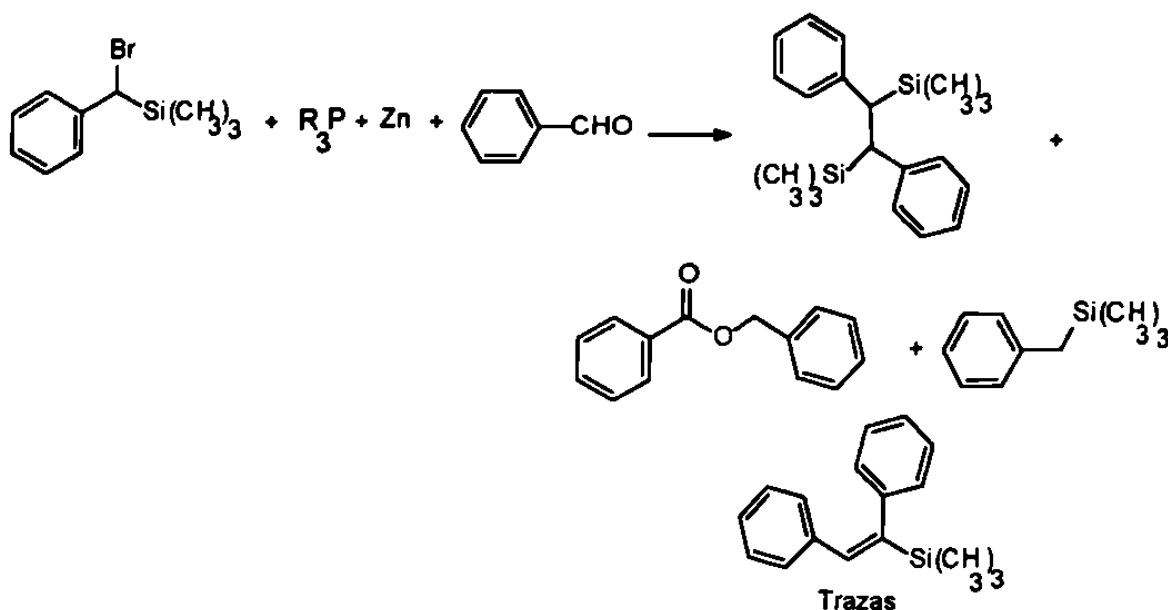


d) El pico en 9.44 minutos muestra un ión másico de $m/z=212$, una fracción en 105 m/z y iones fragmento en 91 m/z , 77 m/z y 65 m/z .

Los fragmentos ($m/z=91$, $m/z=77$, $m/z=65$) son característicos de un catión bencílico. El ión en $m/z=105$ pudiera ser $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{O}^+$, de acuerdo a su modelo de fragmentación el modelo podría ser el siguiente:



e) Los picos de 9.76 y 10.23 muestran un ión másico de 326 m/z y como principal fracción el ión en 73 m/z característico del trimetilsilicio, este compuesto se identifica como el 1,2-difenil-1,2-bis(trimetilsilil)etano, producto de acoplamiento tipo Wurtz.



El compuesto 1,2-difenil-1,2-bis(trimetilsilil)etano proviene de la reacción del bromofeniltrimetilsililmetano y el zinc presente en el medio de reacción y una reacción posterior tipo Wurtz con él mismo, para la generación del producto de acoplamiento. Un probable indicativo de esta reacción es la presencia del producto de hidrobromación es decir el compuesto feniltrimetilsililmetano.

El producto de interés que es el 1,2-difenil-1-trimetilsililmetano se obtiene en un muy bajo rendimiento, sin embargo es interesante notar la presencia de un producto no esperado en este tipo de reacciones como lo es el bencilbenzoato, en donde se puede afirmar que la fracción ácida proviene del compuesto carbonílico y el grupo haluro de bencilo, sin conocer a detalle como se pudo haber formado en el seno de la reacción.

De los resultados anteriores se puede concluir que el principal producto de la reacción es el acoplamiento del haluro, lo cual nos lleva a suponer que la reacción de formación de la sal de fosfonio no fué cuantitativa. Por tal motivo el siguiente paso para la experimentación fué la preparación previa de la sal de fosfonio, haciendo reaccionar el bromofeniltrimetilsililmetano con tributil fosfina en benceno, por espacio de 10 horas a una temperatura de 80°C. Una vez efectuada la reacción y aislado el producto no se observó un cambio aparente en el espectro de RMN, ya que se observa un singulete en 4.3 ppm para el protón bencílico que porta el bromo y trimetilsilicio. Después de 148 horas a temperatura de 80 °C no se observó cambio aparente, ya que en caso contrario se debía observar un doblete por parte del protón bencílico debido a su acoplamiento con el fósforo, lo que nos lleva a concluir que el haluro posee una muy baja reactividad como para llevar a cabo la formación de la sal de fosfonio .

5.1.2 Síntesis del 1,2-difenil-1-trimetilsilileteno, vía acil silanos.

Debido a los nulos resultados descritos arriba fué necesario plantear otra ruta de síntesis para la preparación del 1,2-difenil-1-trimetilsilileteno, con el fin de observar claramente la forma de preparar el 1,2-difenil-1-trimetilsilileteno se realizó previamente un análisis retrosintético, mismo que se describe a continuación en la figura 49.

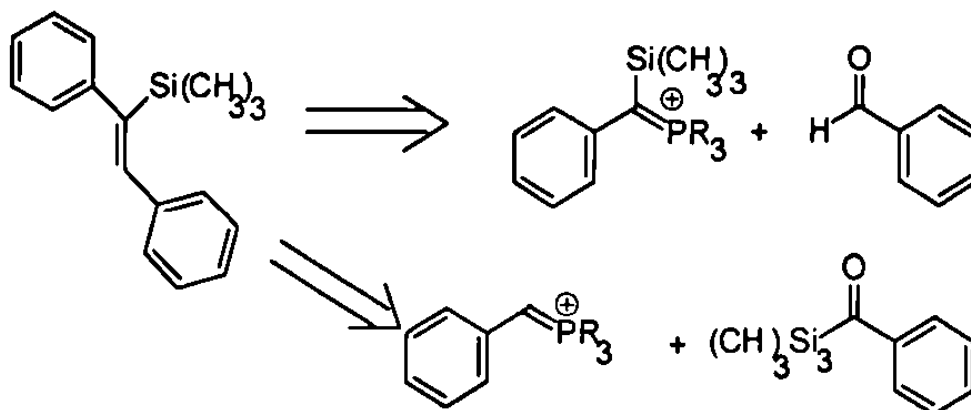
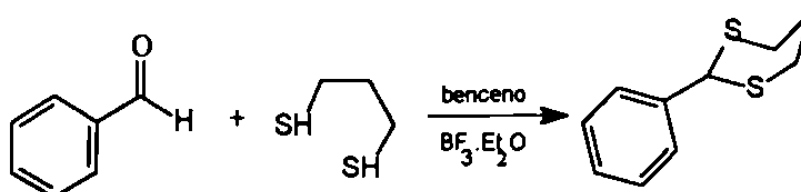


Figura 49. Análisis retrosintético de 1,2-difenil-1-trimetilsilileteno.

Como se puede observar en el diagrama anterior se tiene la necesidad de preparar la 1-fenil-1-trimetilsililcetona ya que la reacción entre la fosfina y el 1-bromo-1-fenil-1-trimetilsililmetano no se lleva a cabo, muy probablemente debido a un impedimento estérico del grupo trimetilsilicio, que inhibe la reacción S_N^2 de la tributilfosfina.

Se realizó una búsqueda bibliográfica en lo concerniente a la forma de preparar acilsilanos, encontrándose una metodología, en donde se aprovechan las características ácidas del tioacetal derivado del benzaldehído para una posterior funcionalización por medio de clorotrimetilsilano, una vez funcionalizado se procede a la desprotección del grupo carbonilo. Esta metodología se describe a continuación.

a) La síntesis inicia con la reacción de benzaldehído y 1,3-propanoditiol con una relación molar de 1:1 en benceno como solvente, empleando un catalizador tipo ácido de Lewis, el complejo de trifluoruro de boro-éter etílico de acuerdo con la siguiente reacción.



La reacción transcurrió a temperatura de 80°C y con ayuda de una trampa de dean stark se removió en agua generada azeotrópicamente con benceno. Después de 10 horas se extrajo la reacción con una solución de carbonato de sodio al 10% y éter etílico, luego de secar y evaporar el solvente se obtuvo el tioacetal en un rendimiento casi cuantitativo (98%). El producto fué identificado por cromatografía de gases-masas, el cromatograma muestra un único pico, al emplear las condiciones antes mencionadas, en 6.5 minutos con un ión másico de 196 m/z característico para el producto de interés. El espectro RMN de protón se muestra en la figura 50., en donde se puede apreciar que la presencia de la señal característica de protón bencílico en 5.2 ppm.

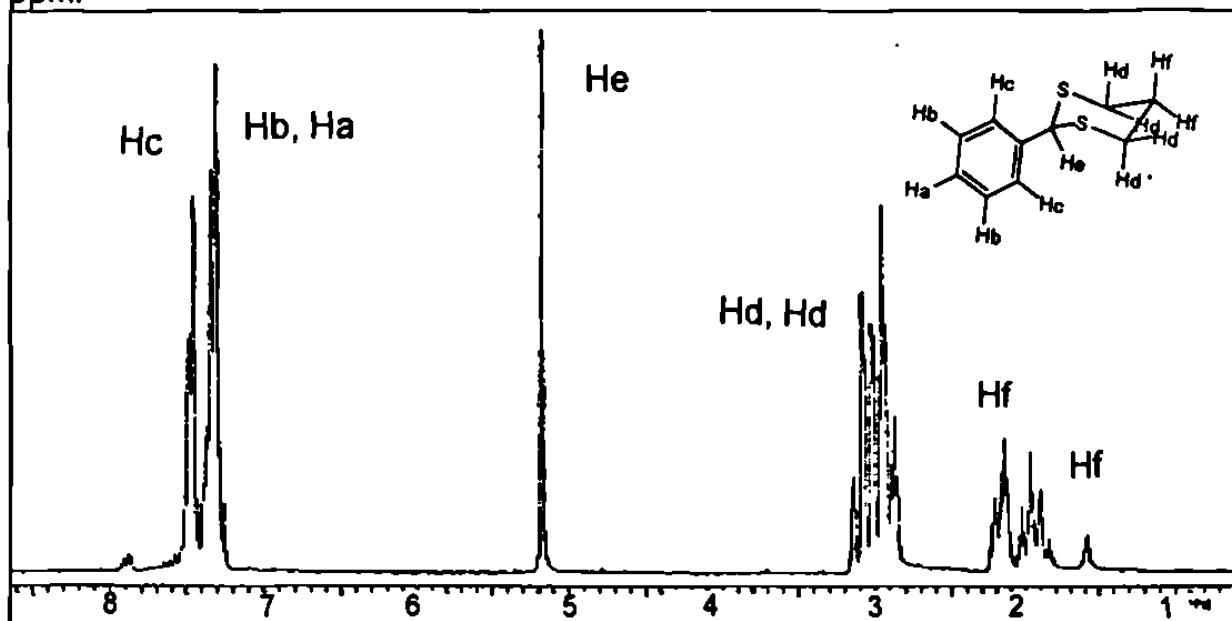


figura 50. Espectro de ¹H RMN de 2-fenil, 1,3-ditiano

El espectro de ¹³C muestra la señales características del carbono bencílico, carbono aromático cuaternario, carbonos aromáticos y metilenos con las cuales se asigna con certeza al producto de interés.

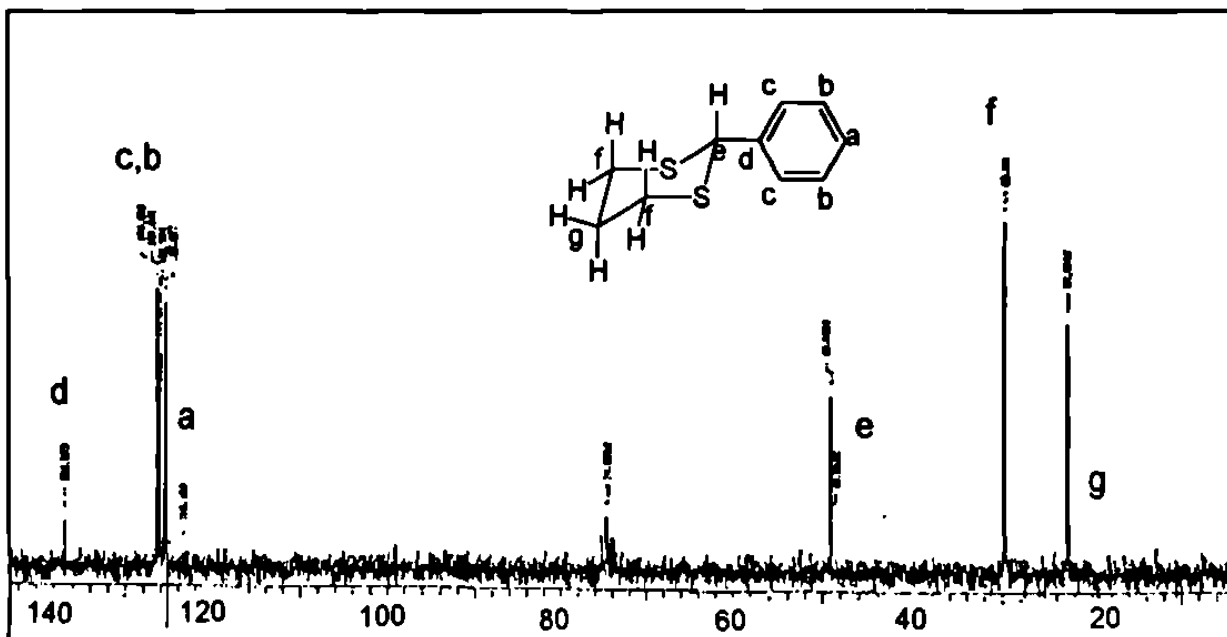
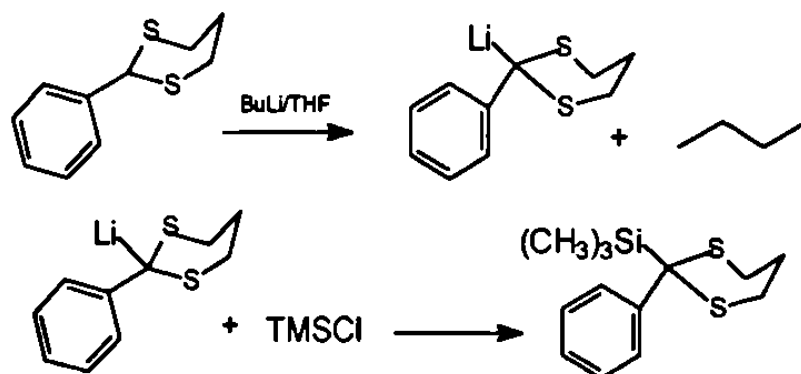


Figura 51. Espectro de ^{13}C RMN de 2-fenil-1,3-ditiano

El siguiente paso de la síntesis es aprovechar las características ácidas del protón bencílico, de esta manera se procedió a realizar la reacción entre el compuesto obtenido y butil litio con una relación molar de 1:1, en THF seco, a -78°C . como se muestra a continuación.



Después de 2 horas se añade el clotrimetilsilano, esta temperatura se mantiene por 2 horas, para luego permitir que el sistema de reacción alcance la temperatura ambiente, posteriormente la mezcla de reacción se vierte sobre HCl al 10% y se extrae con éter etílico. La caracterización por RMN se muestra en la figura 53.

La desaparición del protón bencílico y la señal característica del grupo trimetil silicio en 0.15 ppm.

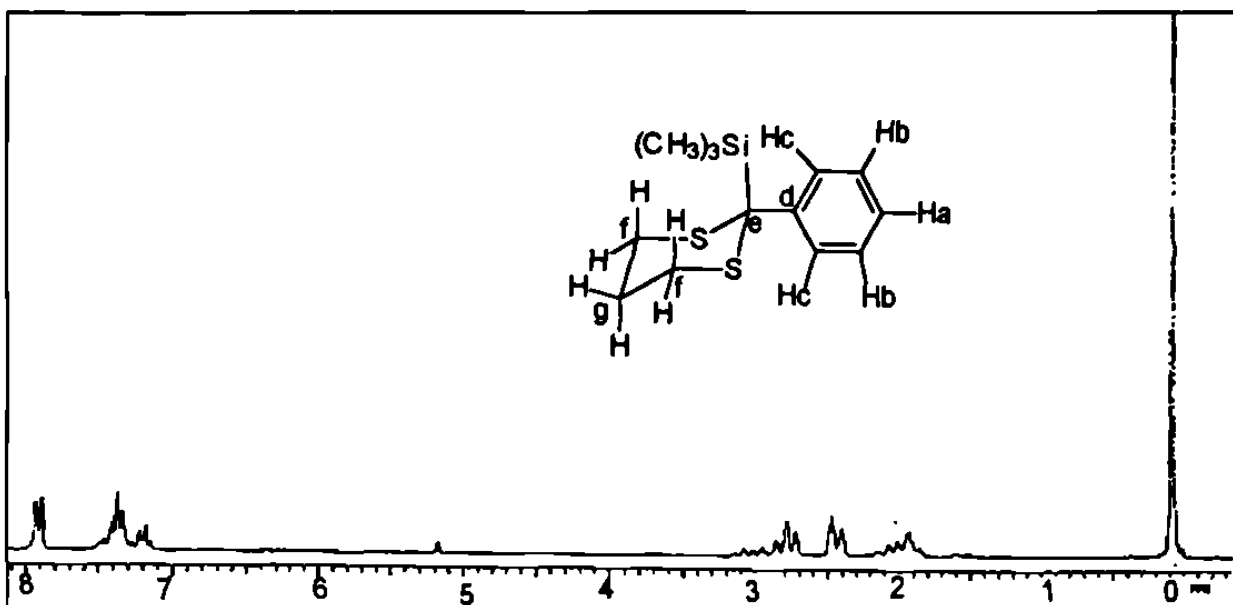


Figura 52. Espectro de ^1H RMN de 2-fenil,2-trimetilsilil,1,3-ditiano.

En la figura 53 se muestra el espectro de ^{13}C observando el desplazamiento del carbón bencílico hasta 32.5 ppm, debido al efecto de protección del grupo trimetilsilicio.

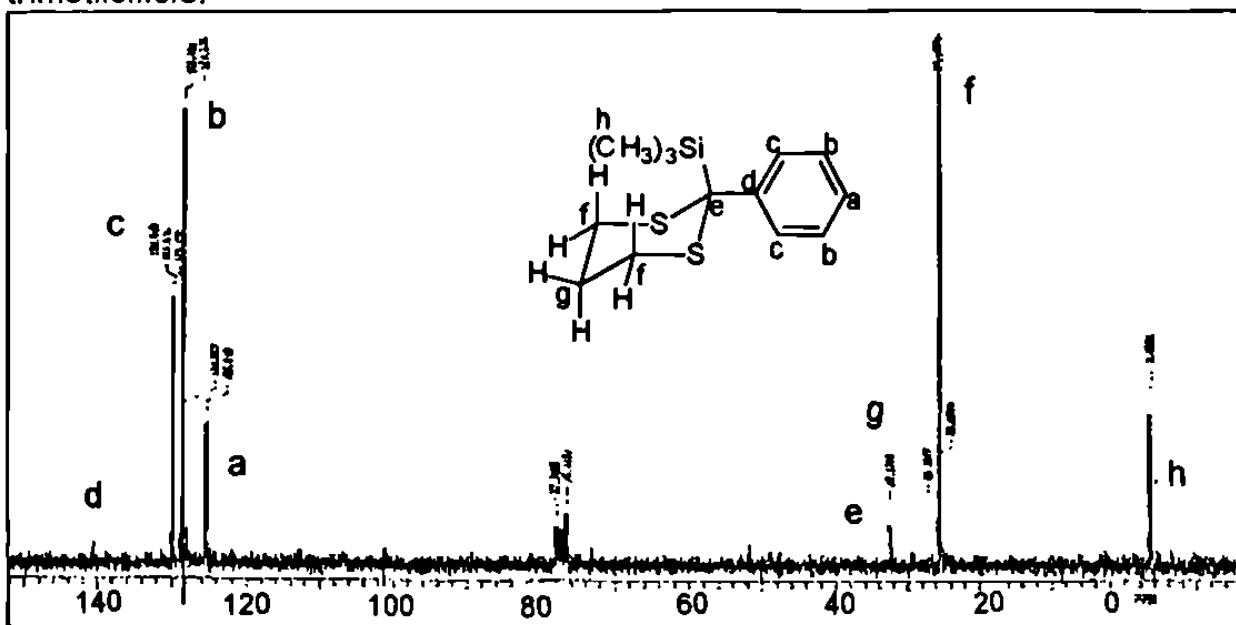
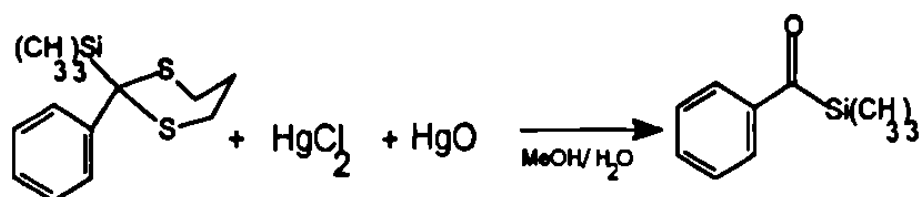


Figura 53. Espectro de ^{13}C RMN de 2-fenil,2-trimetilsilil,1,3-ditiano.

El espectro de infrarrojo muestra la señal para el grupo trimetilsilicio en 1250 y 840 cm^{-1} .

Con los resultados anteriores se concluyó que se cuenta con el 1-fenil-1-trimetilsililditiano en un 70% de rendimiento.

Como paso final en la síntesis de acilsilanos se tiene la reacción de hidrólisis empleando sales de mercurio en metanol acuoso; tal como se muestra a continuación.



Esta hidrólisis se lleva a cabo empleando una solución de metanol:agua 10:1 además de cloruro mercúrico, óxido de mercurio y 1-fenil-1-trimetilsiliditiano a una temperatura de 80°C en un tiempo de 2.5 horas. Una vez transcurrido el tiempo estipulado, se filtra y al sólido formado se le evapora el solvente.

El producto se destiló a 70 °C / 5mm de mercurio.

El espectro de RMN de la figura 55, muestra las señales aromáticas 7.8 y 7.5 y en 0.7 ppm el singulete del grupo trimetilsilicio.

El espectro de masas muestra el ión másico en 180 m/z y un ión fragmento en 73 m/z característico del catión $^+\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

El espectro de infrarrojo muestra la señal de grupo carbonilo en 1700 cm^{-1} y las señales de trimetilsilicio en 1250 y 840 cm^{-1} .

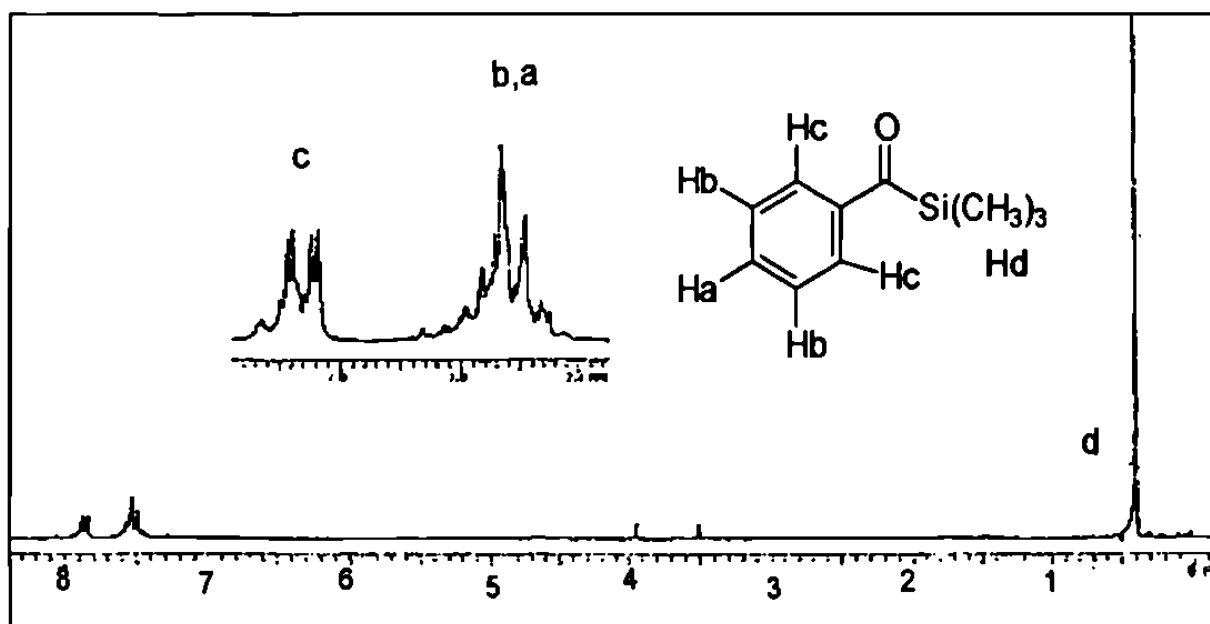


Figura 54. Espectro de ^1H RMN de 1-Fenil-1-trimetilsililmetanona.

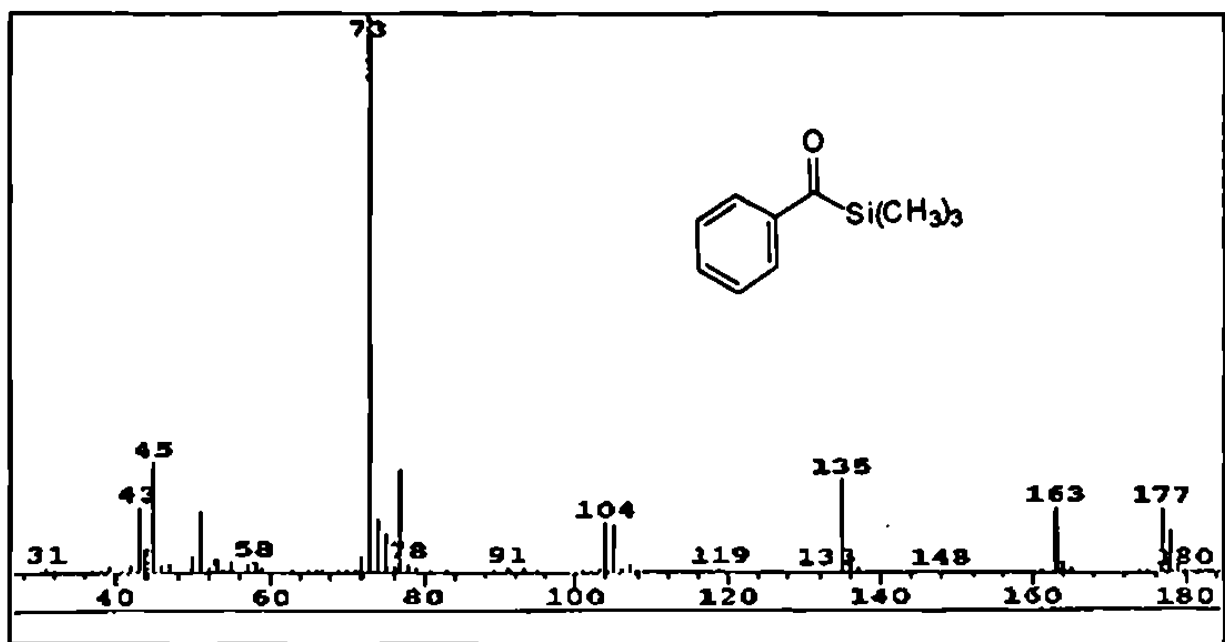
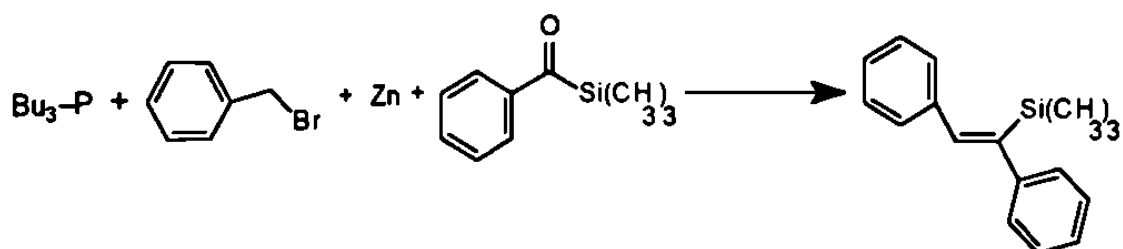


Figura 55. Espectro de Masas de 1-fenil-1-trimetilsililmetanona

Una vez preparada la 1-fenil-1-trimetilsililmetanona, se decidió someterla a la reacción de formación de dobles enlaces empleando tributilfosfina, bromuro de bencilo y zinc, se utilizó este metal debido a que se obtiene un mayor rendimiento en este tipo de reacciones en el siguiente esquema se muestra la reacción general.



Se hizo reaccionar la tributilfosfina y bromuro de bencilo, en una relación molar 1:1 después de 15 minutos se agregó el zinc y por último 1-fenil-1-trimetilsililmetanona.

Se dejó reaccionar por espacio de 8 horas, observando los cambios ocurridos por medio de cromatografía en capa delgada utilizando como eluyente hexano: acetato de etilo 9:1. De este monitoreo se observó la desaparición de la mancha generada por 1-fenil-1-trimetilsililmetanona (R.F= 0.6).

Después de este tiempo la reacción se extrajo con hidróxido de amonio al 10% v/v y éter etílico, el crudo de la reacción se purificó en una columna cromatográfica recolectando tres fracciones en donde al analizar la primer fracción por cromatografía de gases masas en las condiciones antes descritas se observó el cromatograma mostrado en en la figura 56.

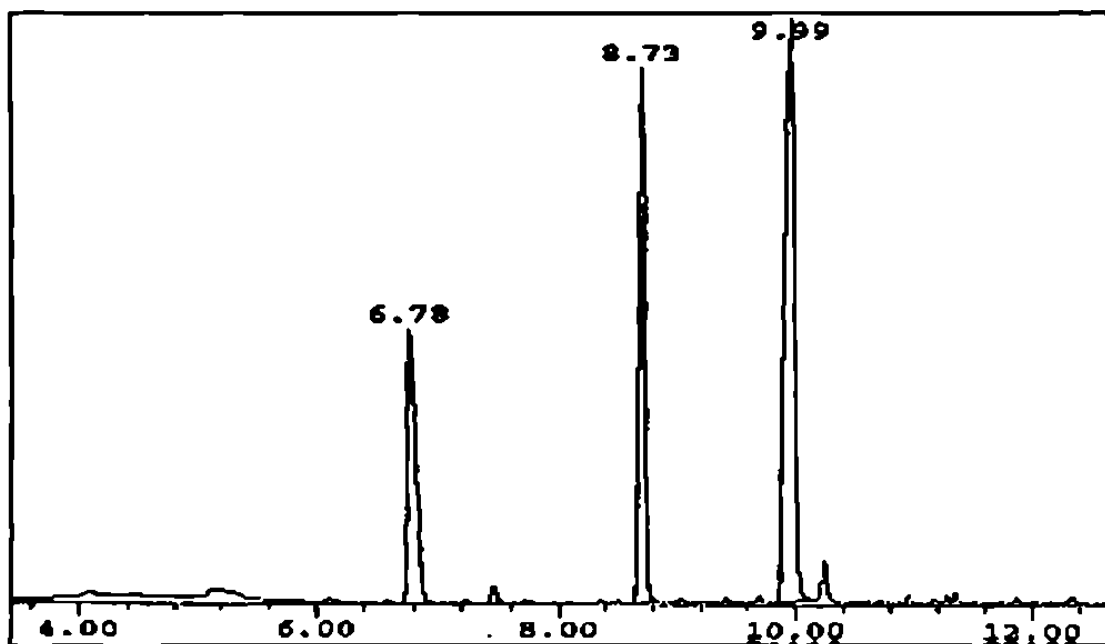
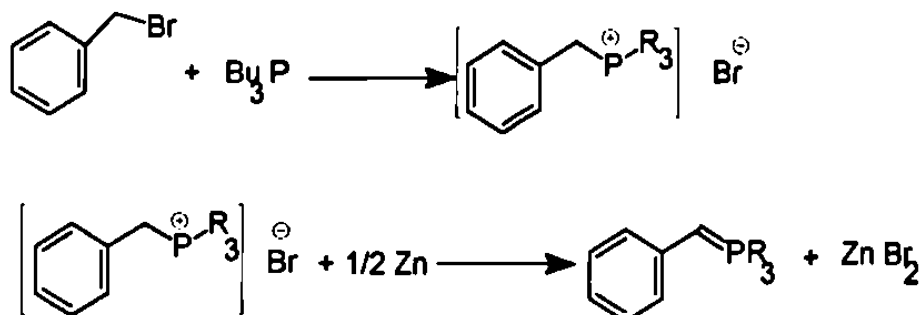


Figura 56. Cromatograma de la reacción de tributilfosfina, bromuro de bencilo, Zinc y feniltrimetilsililmetanona.

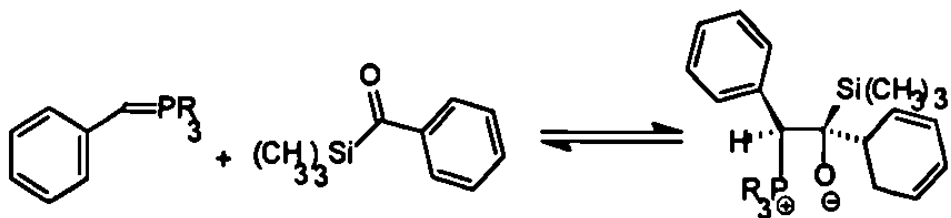
En donde el espectro de masas del pico con tiempo de retención de 6.8 minutos muestra un ión másico de 180 m/z y un fragmento en 73 m/z atribuible a la 1-fenil-1-trimetilsililmetanona.

Los picos de tiempos de retención de 8.73 y 9.9 minutos muestran un ión másico de 180 m/z, iones fragmento en 165 m/z y 152 m/z modelo de fragmentación característico de cis y trans estilbeno en una relación de 1:1. De aquí surgen dos hipótesis:

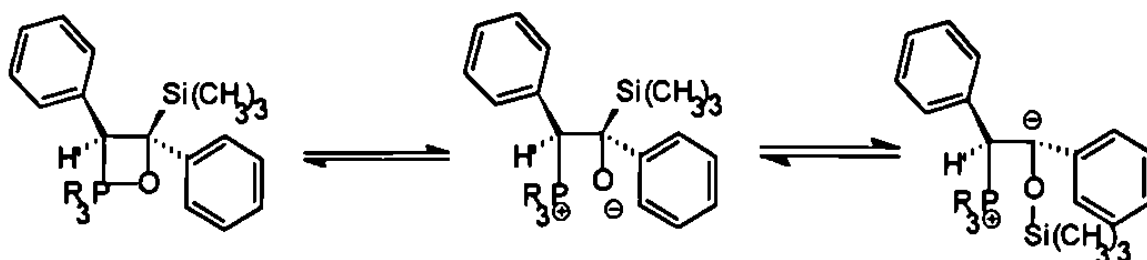
a) La formación de la sal de fosonio y posterior reacción del iluro formado con zinc de acuerdo a la siguiente reacción:



Seguido de la reacción con el compuesto carbonílico se genera una betaina como se muestra en el siguiente esquema.



De este planteamiento se deriva que, si ocurrió la reacción, el iluro de fósforo en reacción con el 1-fenil-1-trimetilsililmetanona, generará la betaína que en equilibrio con el oxafosfetano podrá transponer el grupo trimetilsilicio, quedando una carga en el carbón bencílico [41].



Estos intermediarios de reacción podrán generar los productos mostrados en la siguiente figura.

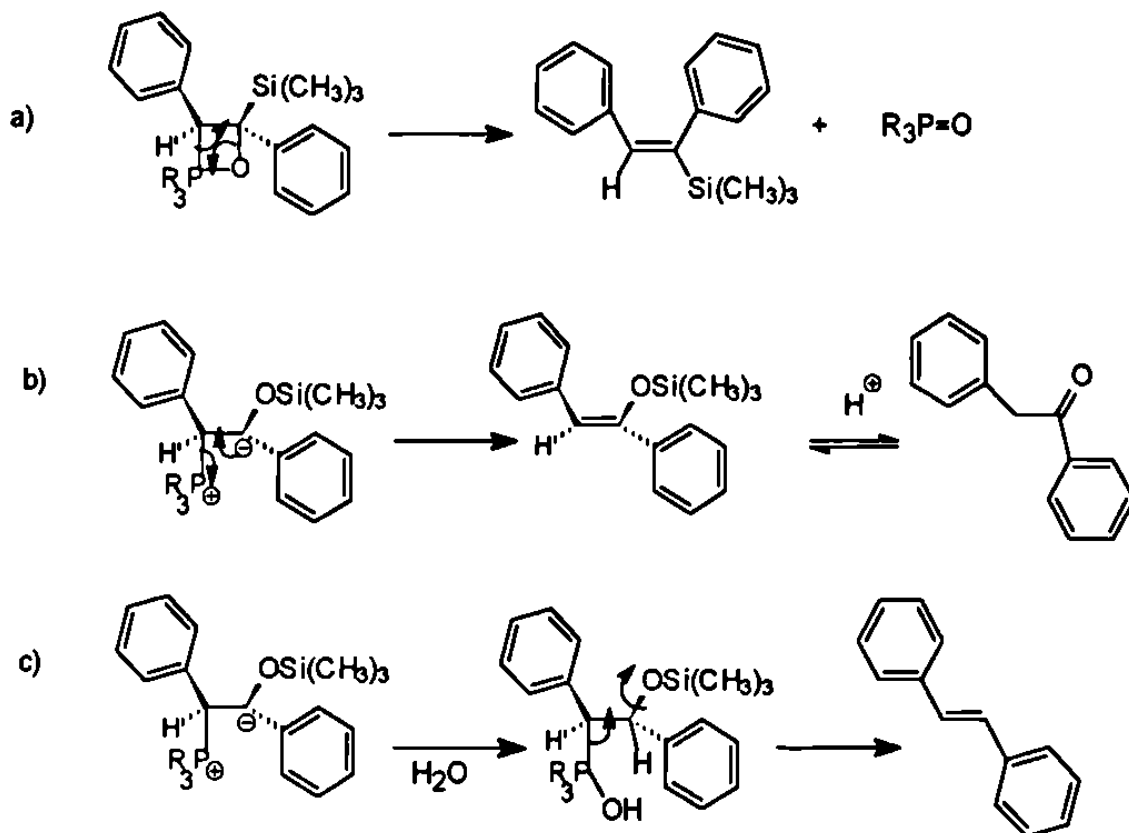
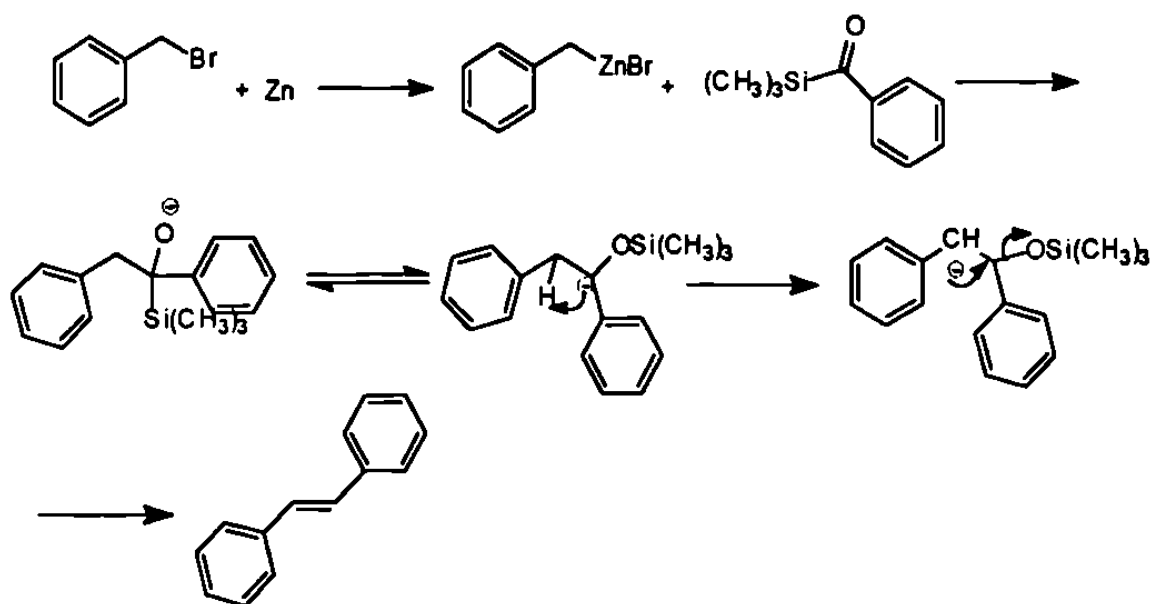


Figura 57. Intermediarios de la reacción entre el iluro de fósforo y la 1-fenil-1-trimetilsililmetanona.

b) Otra hipótesis proviene de que en la primera etapa de la reacción no se forma la sal de fosfonio, sino que se genera predominantemente el derivado de zinc, el cual posteriormente lleva a cabo una reacción nucleófila sobre el derivado carbonílico.



Este puede crear un equilibrio entre el alcóxido y el anión bencílico. Este efecto fué visto por Reich [42] en donde el anión generado puede transponer un protón, quedando la opción a la eliminación anti ó sin, para la generación de estilbeno.

Una forma sencilla de conocer por cual de las dos vías se lleva a cabo la reacción es el preparar previamente la sal de fosfonio y después hacerla reaccionar con zinc seguido de la adición del acilsilano.

Se preparó la sal de fosfonio haciendo reaccionar el bromuro de bencilo con tributilfosfina en benceno por espacio de 5 horas, la reacción se muestra en la figura 58.

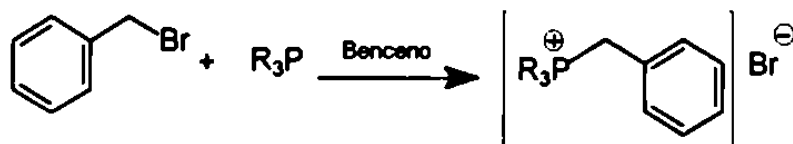


Figura 58. Preparación de la sal de bromuro de tributilbencilfosfonio.

El sólido blanco obtenido se caracterizó por Resonancia Magnética Nuclear de Protón encontrando el doblete en 4.45 ppm del protón bencílico, el cual tiene una constante de acoplamiento de 13 Hz, característica para el acoplamiento J PC-H. Figura 59.

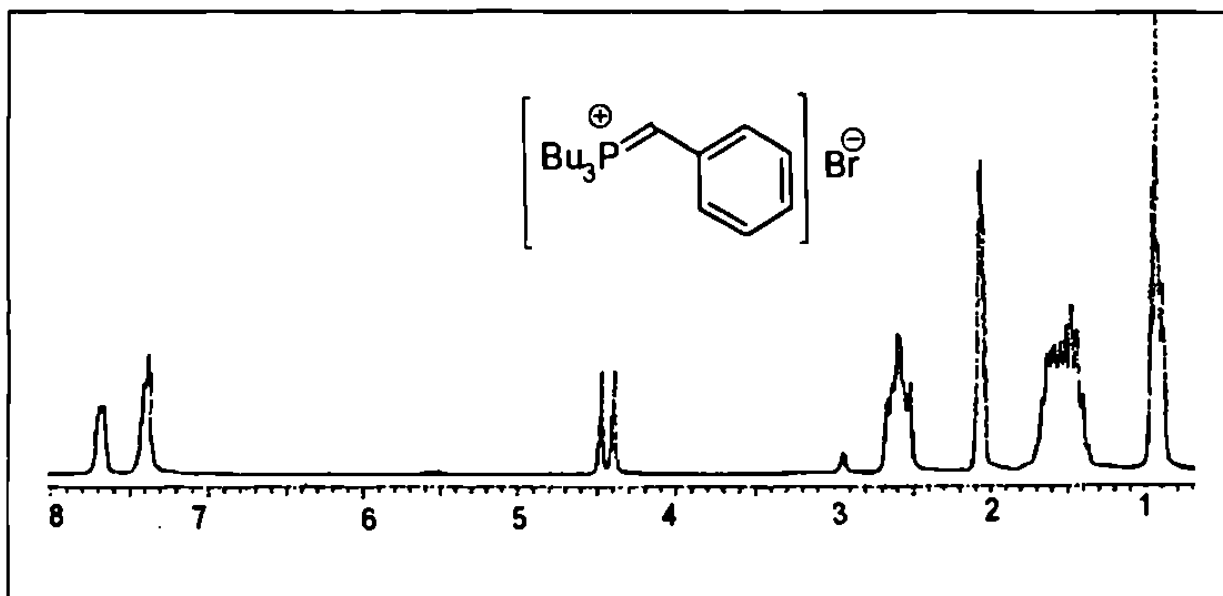


Figura 59. Espectro de 1H de la sal de tributilbencilfosfonio.

En el mismo espectro se observan además las señales del anillo bencénico y los protones alifáticos de la fracción del butilo, revelando así la presencia de la sal de fosfonio.

Esta sal de tributilbencilfosfonio se hizo reaccionar con zinc metálico y el compuesto carbonílico empleando las relaciones molares antes descritas.

La reacción entre la sal de fosfonio y zinc, se realiza en ausencia de solvente a $60^\circ C$ por 30 minutos, después se agrega lentamente la 1-fenil-1-trimetilsililmetanona y se lleva a la temperatura de $80^\circ C$. La reacción se siguió por cromatografía en capa delgada, observando que después de las 8 horas la 1-fenil-1-trimetilsililmetanona disminuye, esto se observa en la mancha de RF. 0.6 correspondiente a este compuesto cuando se eluye con hexano: acetato de etilo 9:1.

La mezcla de reacción se trató con hidróxido de amonio al 10% y fué extraído con éter etílico. El extracto crudo se purificó por cromatografía en columna y las fracciones fueron analizadas por medio de cromatografía de gases-masas, empleando un programa de temperatura igual al antes descrito. En el cromatograma se observan 4 picos cromatográficos, figura 60.

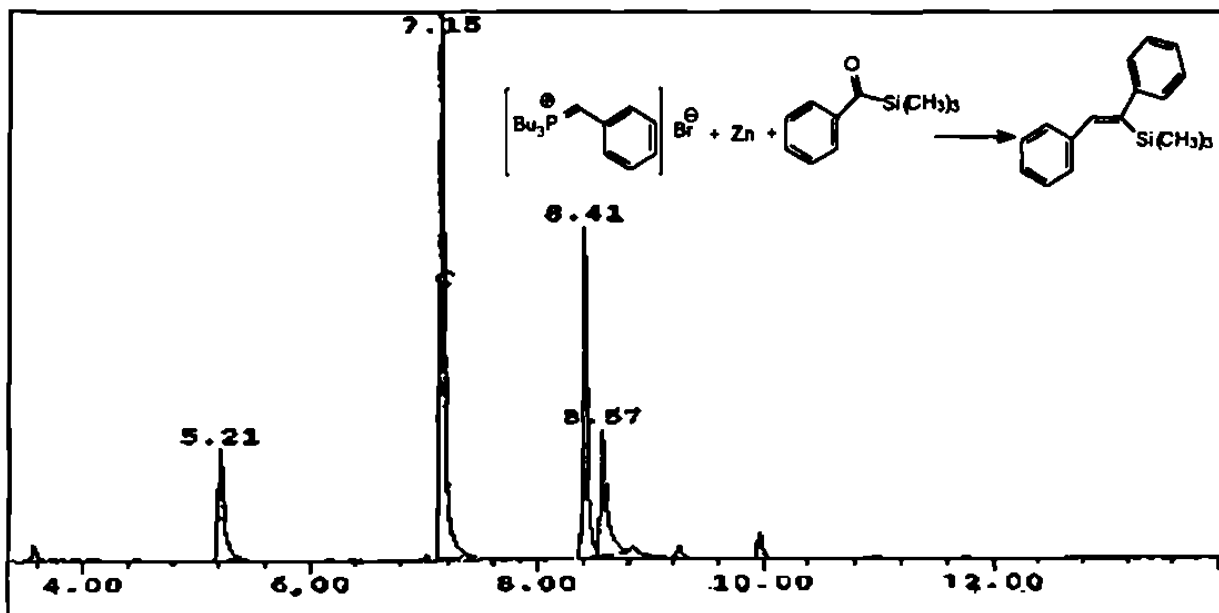


Figura 60. Reacción de la sal de bromuro de tributilbencilfosfonio con 1-fenil-1-trimetilsililmetanona.

El primero de ellos, eluido a un tiempo de retención de 5.21 minutos, muestra un espectro de masas con un ión másico de 180 m/z y el ión fragmento de 73 m/z , que corresponde al modelo de fragmentación de la materia prima 1-fenil-1-trimetilsililcetona. Los picos de 7.15 y 8.41 minutos muestran ambos un ión másico de 180 m/z , que corresponde a la mezcla de cis y trans estilbeno.

La asignación de los tiempos de retención de los isómeros cis(Z) y trans(E) se llevó a cabo inyectando estándares analíticos de dichos isómeros. El isómero cis tiene un tiempo de retención de 7.15 minutos y el isómero trans de 8.41 minutos. Al llevar a cabo la integración de los picos cromatográficos de los dos isómeros encontrando que para este tipo de reacción se tiene una relación de isómero cis:trans de 7:3.

El último pico cromatográfico de tiempo de retención de 8.57 minutos tiene un ión másico de 196 m/z y un fragmento en 105 m/z además de los fragmentos 91, 77 m/z que pudiera ser debido al compuesto (1,2-difeniletanona) que se muestra en la figura 61.

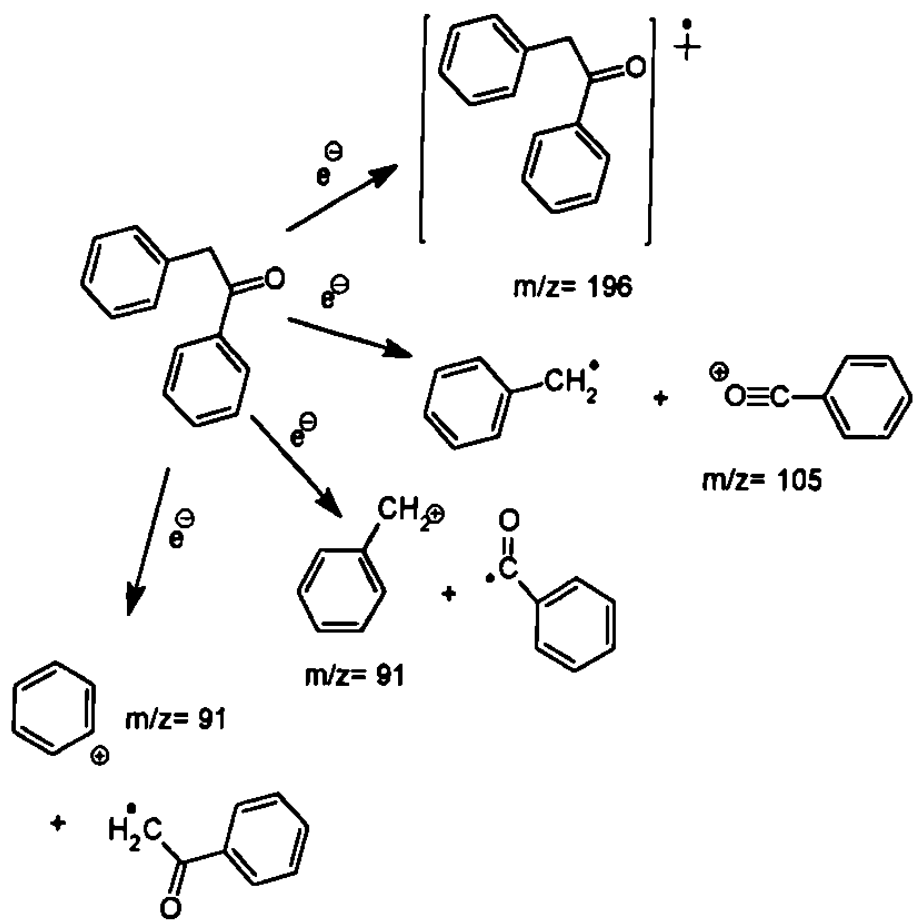


Figura 61. Componentes detectados por masas, de la reacción de la sal bromuro de tributilbencilfosfonio con 1-fenil-1-trimetilsililmetanona.

Los resultados anteriores muestran que la hipótesis (a) descrita anteriormente parece ser la que se lleva a cabo. Como se recordará, se propuso la formación de la sal bromuro de tributilbencilfosfonio, la formación del iluro y la adición a la 1-fenil-1-trimetilsililmetanona, la betaína formada podría reaccionar en tres formas posibles.

La primera es, la formación del oxafosfetano y posterior eliminación del óxido de tributilfosfina llevando a la formación del 1,2-difenil-1-trimetilsililmetano, reacción que no se lleva a cabo ya que no se observó el producto de interés.

La segunda reacción se mostró a la betaína en equilibrio con el anión derivado de la transposición α al grupo silicio, el anión sería el promotor de la eliminación de la tributilfosfina y el sililenoléter generado al hidrolizarse produce el enol que por equilibrio tautomérico origina la 1,2-difenilmetanona, en este caso este producto se encuentra presente en un 15% de la mezcla de reacción (pico cromatográfico de tiempo de retención de 8.57 minutos.)

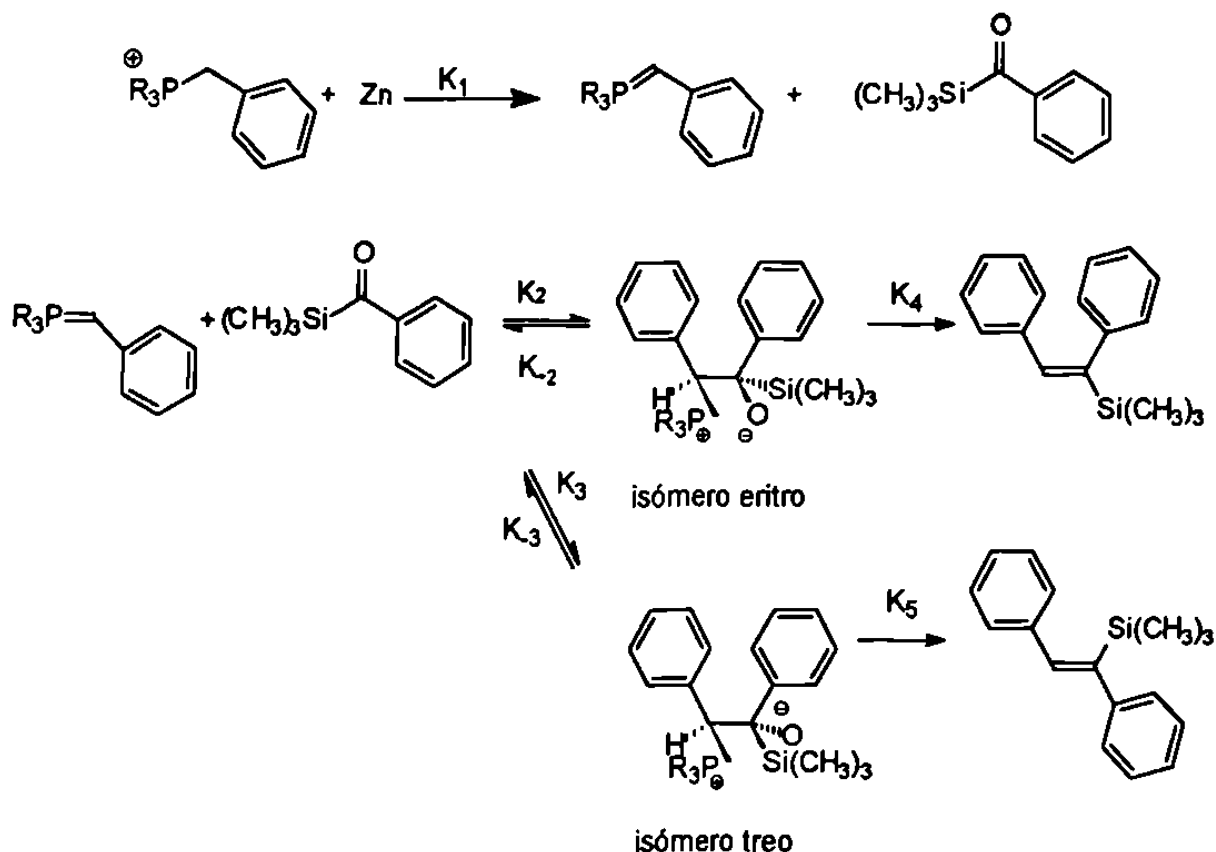
Por último la tercera posibilidad de reacción de la betaína proviene de la misma manera que el caso anterior, del equilibrio de la betaína con el anión derivado de la transposición α al grupo trimetilsilicio. Este anión aparentemente es

estable, ya que estaría presente hasta el proceso de extracción de la reacción, generando el estilbena, producto mayoritario en la mezcla de reacción. Es interesante discutir el ligero exceso del isómero *cis* presente en el producto, ya que de acuerdo a lo planteado en la hipótesis el tener un anión como fuerza directora de la eliminación lo más probable es que el producto principal sea el producto de eliminación.

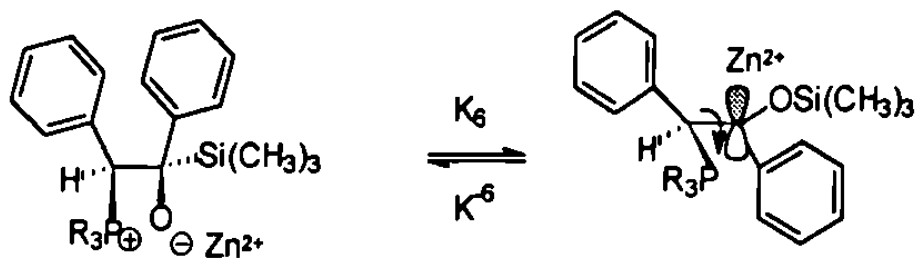
En nuestro caso el producto en exceso indica una orientación hacia el isómero *cis*, tal vez se deba al conocido efecto β del grupo trimetilsilicio [43].

Como se puede observar el problema de la transposición del grupo trimetilsilicio parece ser un problema importante, de aquí surge el interés por evitar de alguna manera la transposición del grupo silicio ó favorecer la generación del 1,2-difenil-1-trimetilsilileteno.

Para resolver los problemas mencionados es necesario observar a detalle la hipótesis propuesta, que se muestra en el esquema.



En el esquema anterior se tiene la suposición de que la betaina *eritro* ó *treo* no sufre ninguna reacción de transposición y que las constantes de velocidad cinéticas deben ser mayores K_2 y K_3 que K_4 y K_5 pero en la realidad puede ser que K_4 y K_5 sean muy lentas evitando la formación del producto una probable explicación de que estas constantes sean lentas es que la betaina es estable, debido a que puede formar un enlace covalente con el zinc presente como contraión y así llevar a cabo los siguientes equilibrios.



Este anión puede dar lugar a la generación de la 1,2-difeniletanona y estilbeno (cis y trans) como se explicó anteriormente.

Para resolver la pregunta anterior es obvio que es necesario aumentar K_4 y K_5 , disminuir K_6 , es decir disminuir la estabilidad de la betaína formada.

Otra forma de favorecer la reacción es el tratar de disminuir el grado de trasposición del grupo silicio o sea aumentar la reversibilidad de la reacción (aumento de K_6).

Una probable solución es el empleo de una fosfina menos nucleofuga, como la trifenilfosfina.

Al emplear la sal de trifenilfosfina, zinc y 1-fenil-1-trimetilsililmetanona en las mismas condiciones antes mencionadas se obtiene un producto que después de eliminar la fosfina por columna cromatográfica y analizarla por gases-masas muestra un cromatograma, como se muestra en la figura 62.

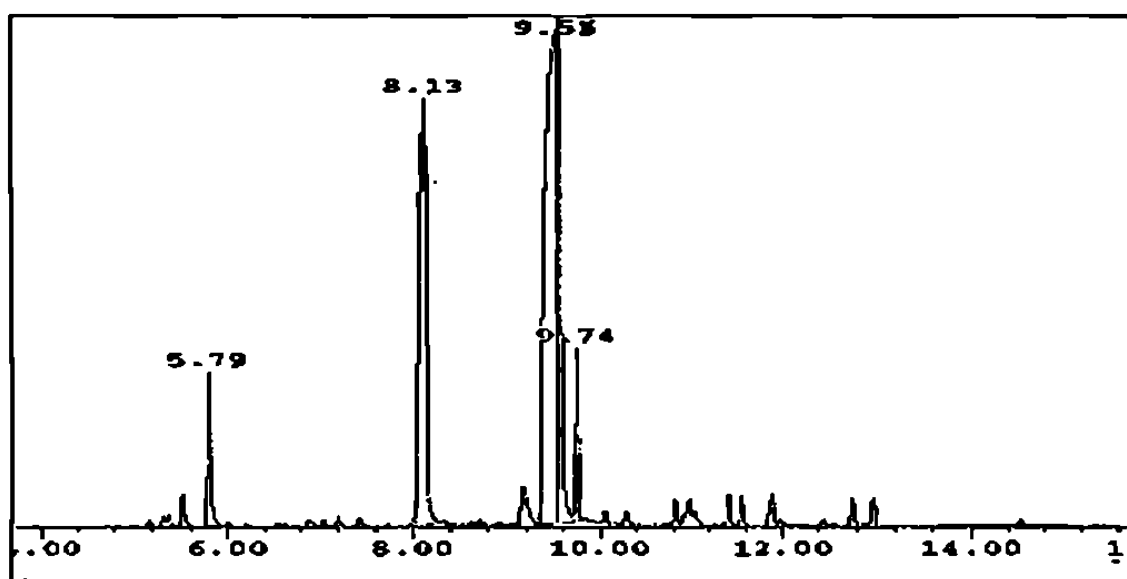


Figura 62. Cromatograma de la reacción de la sal bromuro de trifenilbencilfosfina con 1-fenil-1-trimetilsililmetanona.

El pico cromatográfico en 5.79 minutos corresponde a la 1-fenil-1-trimetilsililcetona, el pico que eluye en 8.14 minutos corresponde a estilbeno y el pico en 9.74 minutos se atribuye al producto de interés ya que muestra un ión másico en 252 m/z desafortunadamente se observa una fracción en 179 perteneciente a la desililación del producto obtenido en un 10% de rendimiento.

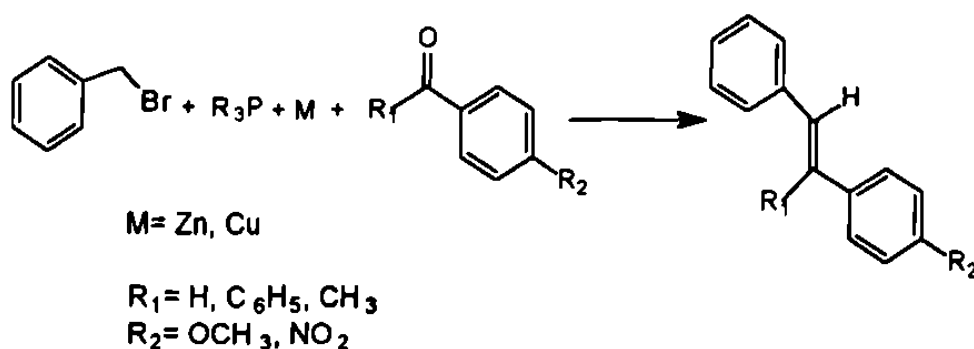
En resumen, podemos decir que el producto de interés (1,2-difenil-1-trimetilsilileteno) se obtiene en muy bajo rendimiento, empleando la metodología de trifenilfosfina, un metal electropositivo y un acilsilano, esta reacción tal vez tenga un buen potencial si se trata de optimizar, pero en este caso y para el interés de esta investigación, que es preparar compuestos fotocromáticos con mejores porcentajes de rendimiento, se optó por la preparación de otros derivados con esta misma metodología.

5.2 Síntesis de derivados de estilbeno

Debido a los resultados observados anteriormente, se decidió sintetizar diversos derivados de estilbeno, tratando de obtener grupos que tengan efecto mesomérico positivo ó negativo.

Por ser la técnica propuesta una buena metodología de síntesis y el interés de probar derivados de estilbeno con una isomería cis se decidió emplear la técnica de tributilfosfina, zinc y el derivado carbonílico en ausencia de solvente.

En anteriores resultados se observó que al hacer reaccionar bromuro de bencilo, tributilfosfina, benzaldehído, en presencia de zinc se obtiene estilbeno trans:cis en una relación de 9:1 pero cuando se emplea cobre como metal se obtiene estilbeno trans:cis en una relación 1:9, estas observaciones nos llevan a suponer que en función del tipo de metal podemos seleccionar el tipo de isómero que se obtiene. Por esta razón se propuso utilizar los resultados anteriores para intentar sintetizar los diversos derivados de estilbeno con un mayor contenido de isómero cis, que es el isómero activo en su empleo como compuesto fotocromático. Así se plantearon una serie de reacciones orientadas a este fin, las cuales se muestran en el siguiente esquema.



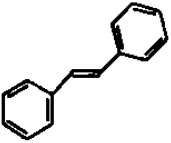
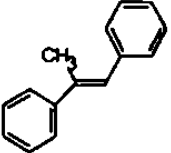
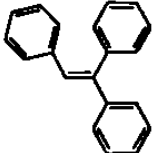
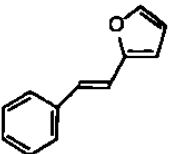
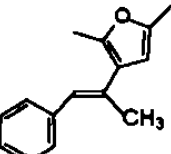
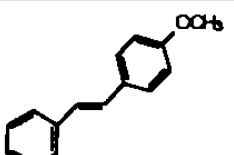
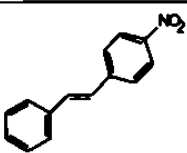
Como metodología general se hizo reaccionar la tributilfosfina, el bromuro de bencilo, el metal y el compuesto carbonílico en ausencia de solvente por ser reacción en una etapa y fácil de llevar a cabo.

Con respecto al metal, en primera instancia se empleó zinc como agente reductor debido a su alta reactividad y mejor desempeño en este tipo de reacción [39]., aunque también se empleará el cobre, debido a sus buenos resultados en la orientación hacia el isómero cis.

Se sintetizaron diversos derivados de estilbena, en primer lugar observando el grado de sustitución en el grupo carbonilo, aquí se evaluarán el benzaldehído, acetofenona, benzofenona, 2-furaldehído, 2,5-dimetil,3-acetil furano, además de observar el efecto mesomérico positivo en el p-metoxibenzaldehído y el efecto mesomérico negativo, presente en el p-nitrobenzaldehído.

Los resultados de las reacciones se encuentran reportados en la tabla 10.

Tabla 10. Resultados de la síntesis de diversos derivados de estilbena empleando zinc como metal.

Producto	Clave	Tiempo de reacción (horas)	Isómero trans(E)	Isómero cis(Z)	Rendimiento %
	Ia	8	9	1	34
	VIa	8	6.5	3.5	31.26
	IIIa	8	—	—	13.85
	VIIa	8	7	3	10
	VIIIa	8	8	2	3.4
	IVa	8	9	1	22
	Va	8	100% *	—	28

* Encontrado por ^1H RMN

En la tabla anterior se hace notar que el incremento en el grado de sustitución sobre el grupo carbonilo tiene un ligero efecto sobre el rendimiento ya que la introducción de un grupo metilo (VIa) solo disminuye el 3% en el rendimiento pero la introducción de un grupo fenilo disminuye en 20% el rendimiento. Cuando se emplean anillos furánicos, generalmente disminuye el rendimiento en casi un 14%, muy probablemente debido a la descomposición del anillo furánico, ya que cuando se emplean este tipo de sustratos se observa un cambio de color, generalmente oscuro y la presencia de una resina oscura, insoluble en la mayoría de los solventes orgánicos, además de ácidos fuertes y bases fuertes.

Las relaciones trans:cis reportadas en la tabla 16 se obtuvieron de la integración de los picos cromatográficos del análisis de gases-masas, la relación de integración de los isómeros es válida ya que se hace una relación de dos isómeros, que en un principio tienen el mismo factor de respuesta frente al detector selectivo masas por ser de la misma naturaleza química.

Los rendimientos reportados se calcularon en base al peso del producto purificado después de ser aislado por medio de una columna cromatográfica.

La identificación completa se llevó a cabo por medio de las técnicas de, Gases-masas, FT-IR, ^1H RMN. los resultados espectroscópicos de todos los compuestos se encuentran reportados en las tablas 11, 12, 13.

Tabla 11. Caracterización de estilbenos (a) por GC-MS.

Compuesto	ión másico
Ia	m/z =180
IIa	m/z =180
IIIa	m/z =256
IVa	m/z =210
Va	m/z =225
VIa	m/z =194
VIIa	m/z =170
VIIIa	m/z =212

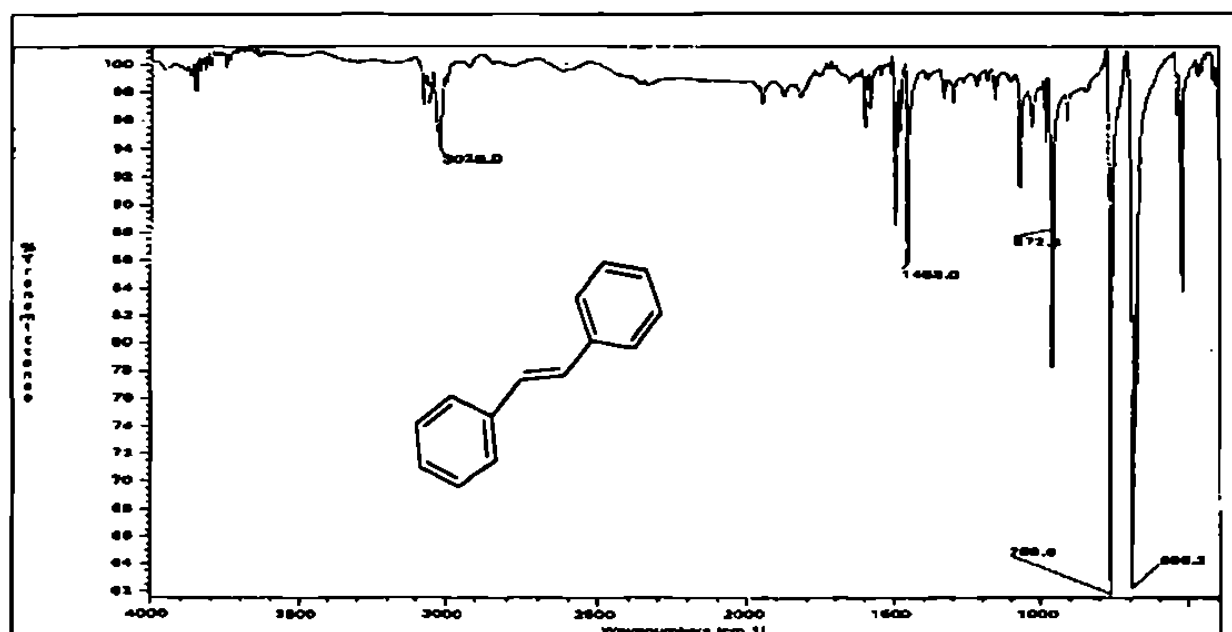
Tabla 12. Caracterización de estilbenos (a) por FT-IR.

Compuesto	Principales bandas de IR (cm ⁻¹)
Ia (en película)	vC=C-H 3026, vC-H 2922, vC=C 1615, δC=C trans 966
Ila (en película)	vC=C-H 3032, vC-H 2920, vC=C 1611, δC=C cis 709
Illa (en película)	vC=C-H 3065, vC-H 2927, vC=C 1604
Iva (en película)	vC=C-H 3012, vC-H 2953, vC=C 1617, vC-O 1255 y 1031
Va (en película)	vC=C-H 3039, vC-H 2927, vC=C 1637, vN=O 1509,1347, vC-N 852
Vla (en película)	vC=C-H 3039, vC-H 2933, vC=C 1604, δC-H 1446 y 1380
Vlla (en película)	vC=C-H 3039, vC-H 2927, vC=C 1597, vC-O 1018
Vllla (en película)	vC=C-H 3039, vC-H 2933, vC=C 1597, vC-O 1038

Tabla 13. Caracterización de derivados de estilbeno (a) por ¹H RMN

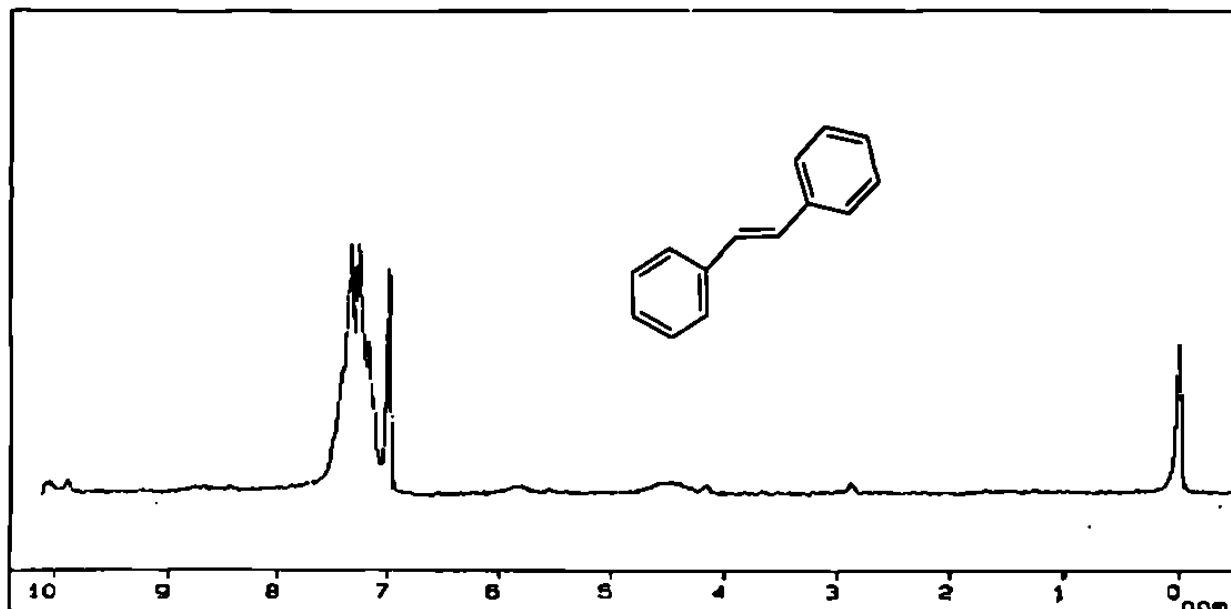
Compuesto	Señales en ppm de ¹ H RMN
Ia	¹ H RMN(CDCI ₃ , δ,ppm): 7.3(m,10H)
Ila	¹ H RMN(CDCI ₃ , δ,ppm): 6.6(s,2H), 7.25(s,10H)
Illa	¹ H RMN(CDCI ₃ , δ,ppm): 7.0(m,15H)
Va	¹ H RMN(CDCI ₃ , δ,ppm): 8.2(d,2H J=8Hz), 7.6(d,2H J=8Hz), 7.35(m,5H), 7.25(d,1H J=16Hz), 7.05(d,1H J=16Hz)
Vla	¹ H RMN(CDCI ₃ , δ,ppm): 2.1(d,3H), 7.4(m,11H)

a manera de ejemplo de la identificación se muestra en la figura 63 el espectro de FT-IR del estilbeno, así como el espectro de RMN en la figura 64, aquí se puede observar la presencia del isómero trans debido al acoplamiento vinílico de los protones.



la (en película)	$\nu_{C=C-H}$ 3026, ν_{C-H} 2922, $\nu_{C=C}$ 1615, $\delta_{C=C}$ trans 972
------------------	--

Figura 63. Espectro de FT-IR de trans estilbeno



la	1H RMN($CDCl_3$, δ , ppm): 7.3(m, 10H)
----	--

Figura 64. Espectro de 1H RMN de trans estilbeno.

En la tabla 4 se reporta la relación del p-nitroestilbeno (4-nitro 1,2-difeniletano.) como el 100% del isómero trans. En este producto no fué posible su elución cromatográfica de gases por lo que se caracterizó por 1H RMN y COSY figura 65.

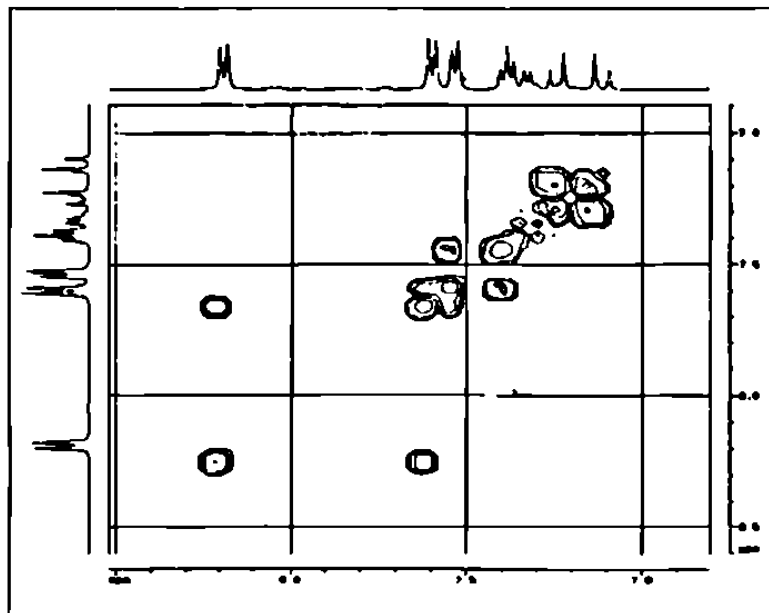


Figura 65. Espectro de COSY del p-nitroestilbeno

En este espectro se puede asignar fácilmente el sistema A-B característico del sistema trans del 4-Nitro-1,2-difenileteno dado que sus constantes de acoplamiento de 18Hz son características de un sistema A-B de isomería trans. Como dato adicional se puede mencionar que en la mayoría de de las reacciones se obtuvo el 1,2-difeniletano como subproducto, éste solo puede provenir del acoplamiento tipo Wurtz del bromuro de bencilo.

Para evitar este problema se preparó la sal de fosfonio del bromuro de bencilo y la tributilfosfina, método descrito anteriormente. Se hizo reaccionar solo unos sistemas carbonílicos con zinc y la sal bromuro de tributilbencilfosfonio, elevando este efecto; los resultados se muestran en la tabla 14.

Tabla 14. Resultados de la síntesis de los derivados de estilbeno preparados a partir de la sal de fosfonio y zinc metálico.

Compuesto	clave	Isómero trans	Isómero cis	Rendimiento %
	Ia	9	1	53
	VIa	6	4	43
	VIIa	6	4	37

Como se puede observar en todos los casos existe un incremento en el rendimiento y además un efecto poco usual que es el incremento en la isomería trans:cis.

Ya que se contó con los derivados de estilbena generados a partir del zinc y con un mayor contenido del isómero trans, se decidió emplear el cobre como metal. En primer lugar se hizo reaccionar bromuro de bencilo, tributilfosfina, cobre metálico de tamaño de partícula de 10 mallas, y benzaldehído. Obteniendo el cis estilbena en un 14.3%, con una isomería cis, este rendimiento representa casi un 60% de reducción comparado cuando se emplea zinc, por lo que implica una importante disminución en el rendimiento.

El producto se caracterizó por ^1H RMN, figura 66 en donde se muestra este isómero.

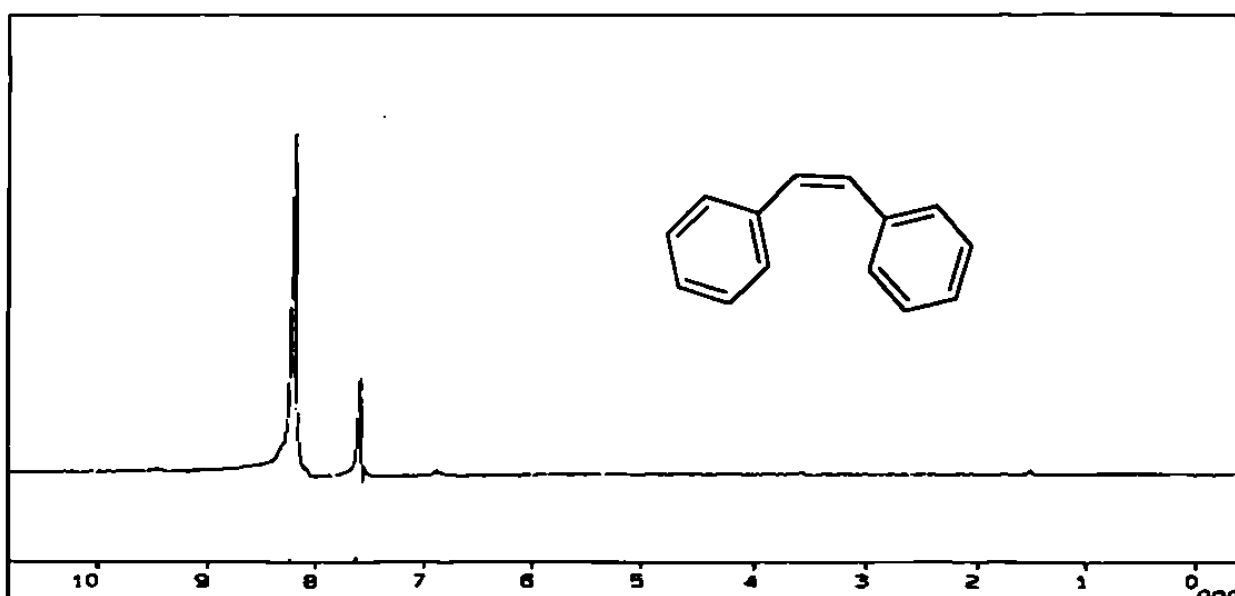


Figura 66. Espectro de ^1H RMN de cis-estilbena.

Cuando se empleó el cobre sobre otros sustratos carbonílicos se observó una reactividad nula, sobre todo con sustratos donde contienen heteroátomos, principalmente cuando se emplea el p-metoxibenzaldehído y p-nitrobenzaldehído. Podemos imaginar que el cobre fácilmente acomplejará este tipo de átomos, disminuyendo su reactividad.

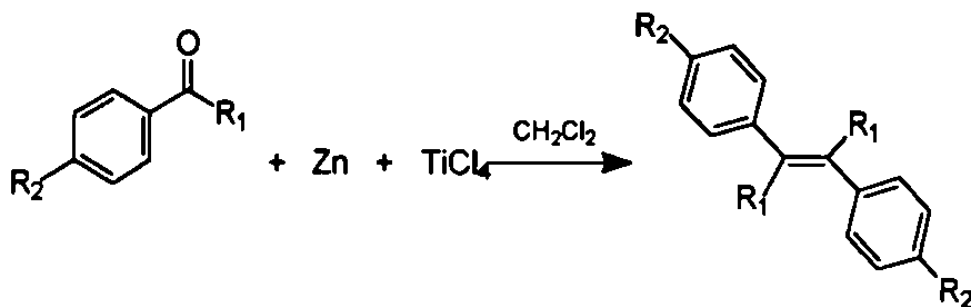
En la mayoría de las reacciones donde se emplea cobre toma un color azul característico de complejos de cobre.

Debido a los resultados anteriores se emplean los derivados de estilbena sintetizados a partir del empleo de zinc.

5.3 Síntesis de derivados de estilbena vía acoplamiento reductivo

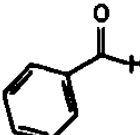
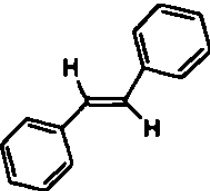
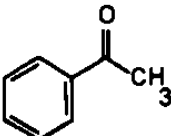
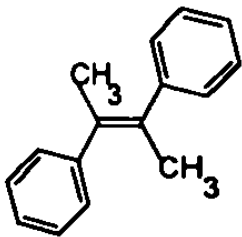
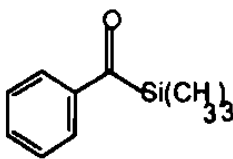
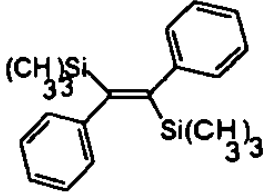
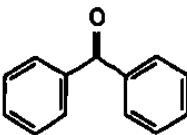
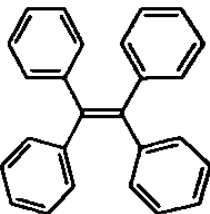
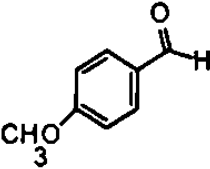
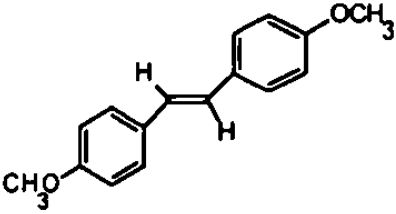
Con el fin de evaluar los resultados de los derivados de estilbena y su aplicación como compuestos fotocromáticos, se empleó otra metodología de síntesis, normalmente empleada en la preparación de compuestos fotocromáticos.

Esta metodología implica la reacción del compuesto carbonílico con zinc seguido de la adición de tetracloruro de titanio en Tetrahidrofurano como solvente [22] de acuerdo a la siguiente reacción:



En la tabla 15, se muestran los compuestos carbonílicos y su correspondiente producto.

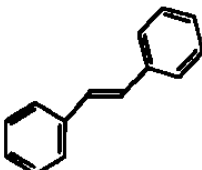
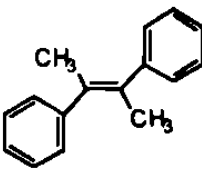
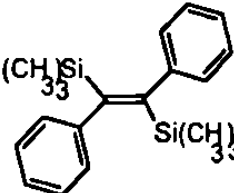
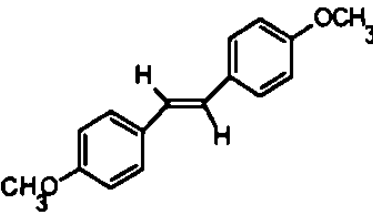
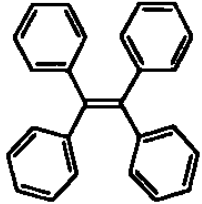
Tabla 15. Reactivos carbonílicos empleados en la síntesis de estilbenos vía acoplamiento reductivo:

Compuesto carbonílico	Estructura del Producto	Identificación
<p>Benzaldehído</p> 		Is
<p>Acetofenona</p> 		IIs
<p>Trimetilsililfenilcetona</p> 		IIIs
<p>Benzofenona</p> 		IVs
<p>p-metoxibenzaldehído</p> 		Vs

La principal diferencia con la anterior metodología es que se obtienen estilbenos que son producto de acoplamiento de los compuestos carbonílicos, por lo que no se pueden combinar las propiedades de los sistemas aromáticos.

Como metodología principal se puede mencionar, que el compuesto carbonílico se disuelve en THF y se hace reaccionar con zinc metálico, a 0°C, después se agrega tetracloruro de titanio de 1:1:1.

Los resultados de esta reacción se muestran en la tabla 16.

Producto	Tiempo de reacción	Isómero trans ^a	Isómero cis ^a	Rendimiento %
	8	100	—	58
	8	100	—	52
	8	100	—	21.65
	8	100	—	14
	8	—	—	72

a es un cálculo por cromatografía de gases-masas.

Todos los productos sintetizados muestran una isomería con selectiva formación del isómero trans.

La identificación cromatográfica se llevó a cabo realizando espectroscopía de gases-masas, FT-IR, ¹H RMN, datos reportados en la sección de parte experimental, tabla 17, 18 y 19.

Tabla 17 . Caracterización de derivados de estilbeno(vía acoplamiento reductivo) por GC-MS.

Compuesto	ión másico
I _s	m/z= 180
II _s	m/z= 208
III _s	m/z= 324
IV _s	m/z=332
V _s	m/z=240

Tabla 18. Caracterización de estilbenos (vía acoplamiento reductivo) por IR.

Compuestos	Principales bandas de IR (cm ⁻¹)
I _s	vC=C-H 3026, vC-H 2922, vC=C 1615, δC=C 966 trans
II _s	vC=C-H 3032, vC-H 2933, vC=C 1604
III _s	vC=C-H 3082, vC-H 2960, vC=C 1597, vC-Si 1249,849
IV _s	vC=C-H 3080, vC=C 1600
V _s	vC=C-H 3006, vC-H 2927, vC=C 1617 vC=O 1268 y 1038

Tabla 19. Caracterización de estilbenos (vía acoplamiento reductivo) por ¹H RMN

Compuesto	Señales en ppm de ¹ H RMN
I _s	¹ H RMN (CDCl ₃ , δ, ppm): 7.3(m, 10H)
II _s	¹ H RMN (CDCl ₃ , δ, ppm): 2.2(s, 6H), 7.1(s, 10H)
III _s	¹ H RMN (CDCl ₃ , δ, ppm): 0.35(s, 9H), 7.43(m, 5H)
IV _s	¹ H RMN(CDCl ₃ , δ, ppm): 7.0(m, 10H)
V _s	¹ H RMN(CDCl ₃ , δ, ppm): 3.7(s, 3H), 7.2(m, 4H)

Aunque de manera ejemplificativa se muestran a continuación la identificación de dos productos de reacción. En primer lugar se presentan los espectros de ¹H RMN y ¹³C RMN para el 1,2- difenil, 1,2-bistrimetilsililetano.

En la figura 67 se muestra el espectro de ¹H RMN del 1,2-difenil,1,2 bistrimetilsililetano, adquirido en acetona deuterada, en donde se encuentran las señales típicas del grupo trimetilsilicio en 0.0 y 0.357, las señales aromáticas en 7.6 ppm.

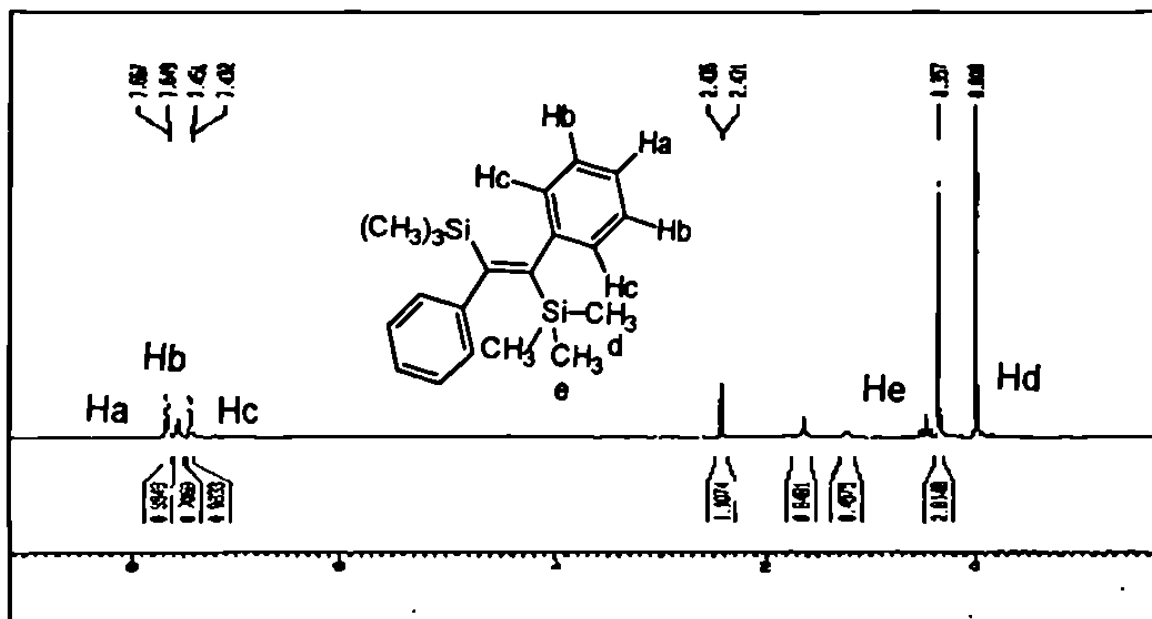


Figura 67. Espectro de ¹H RMN de 1,2-difenil,1,2-bis(trimetilsilil)eteno.

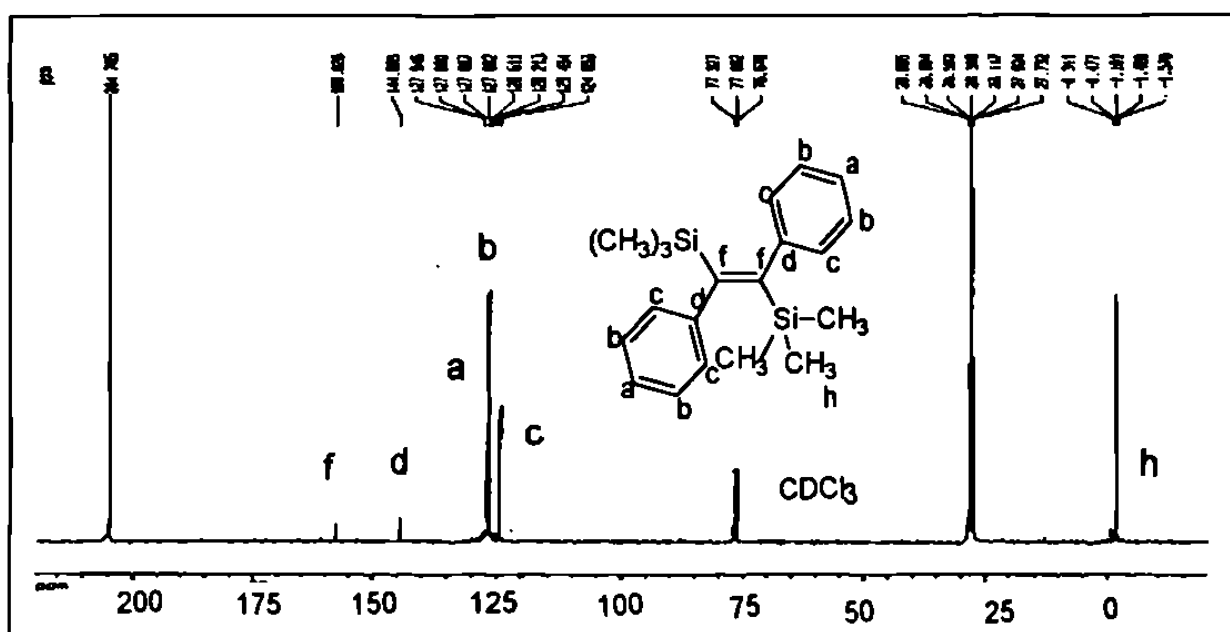


Figura 68. Espectro de ¹³C de 1,2-difenil,1,2-bis(trimetilsilil)eteno.

Para evitar ambigüedad en la asignación de los protones aromáticos se recurrió a la técnica de cosy de doble dimensión mostrado en la figura 69.

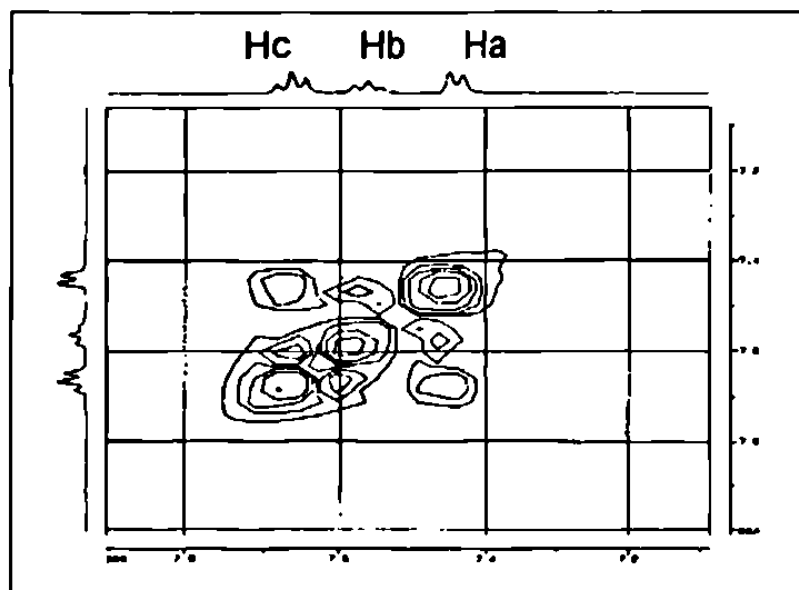


Figura 69. Espectro de COSY del 1,2-difenil,1,2-bis(trimetilsilileteno).

Es importante observar que en el espectro de ^1H RMN se observa la presencia de dos señales de grupos metilsilicio.

Aunque aparentemente esos protones son equivalentes existe una diferencia en el ambiente magnético, como lo muestra al optimizar la geometría por métodos teóricos.

Se modeló el 1,2-difenil,1,2-bis(trimetilsilileteno) empleando un software Spartan [44] y un cálculo de optimización semiempírico AM1. La geometría de la molécula optimizada se muestra en la figura 70.

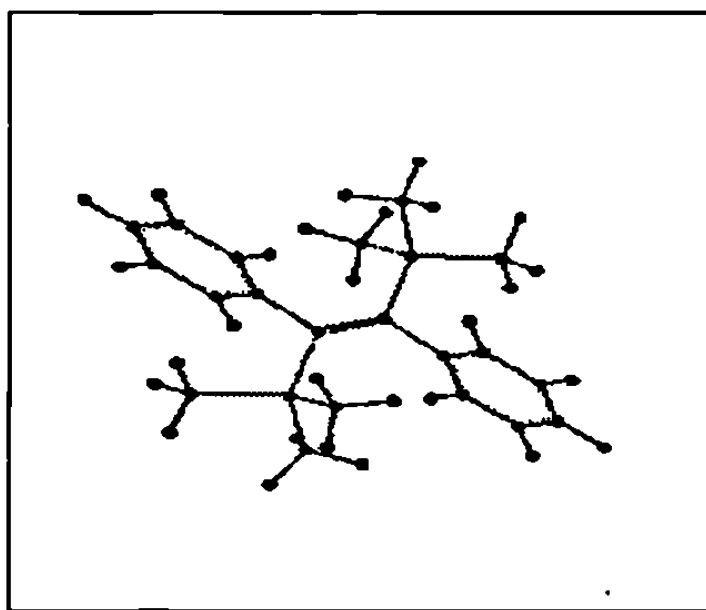
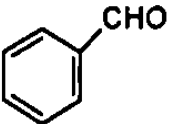
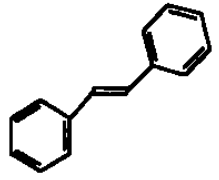
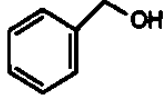
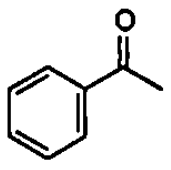
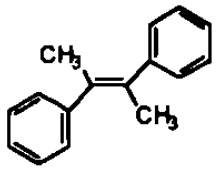
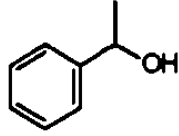
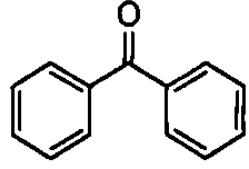
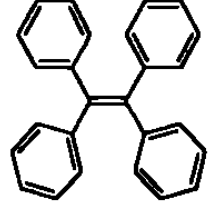
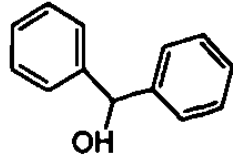
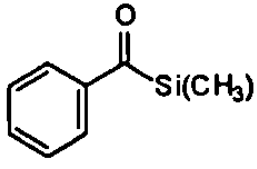
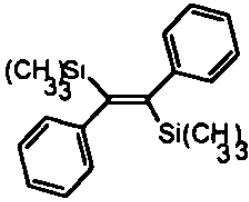
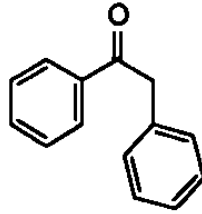
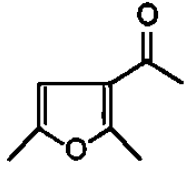
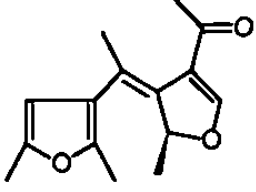


Figura 70. Estructura modelada del 1,2-difenil,1,2bis(trimetilsilileteno).

De la figura 70 se puede observar que uno de los grupos metilo del trimetilsilicio se encuentra en el plano de desprotección de los anillos bencénicos, traduciendo esto a diferencias en el ambiente magnético y por ende diferentes señales en el espectro de RMN.

Cabe hacer mención que en la mayoría de las reacciones evaluadas se obtienen productos de reducción o de acoplamiento mostrados en la tabla 20.

Tabla 20. Estructuras de productos y subproductos obtenidas mediante la reacción de acoplamiento reductivo.

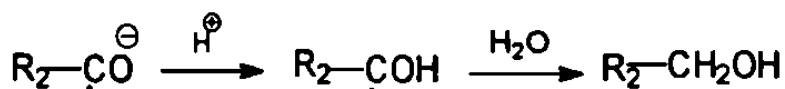
Compuesto carbonílico	Producto	Subproducto
		
		
		
		
	

Una manera de conceptualizar los subproductos de la reacción proviene del estudio del mecanismo de la reacción.

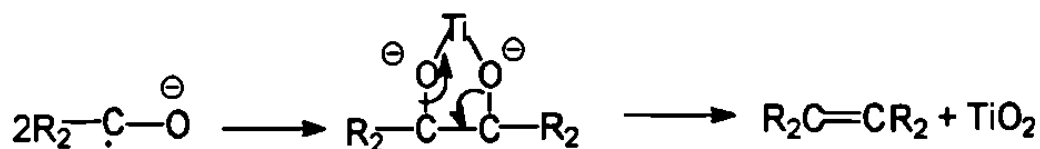
Como primer paso se encuentra la reacción de transferencia de electrones entre el zinc y el compuesto carbonílico.



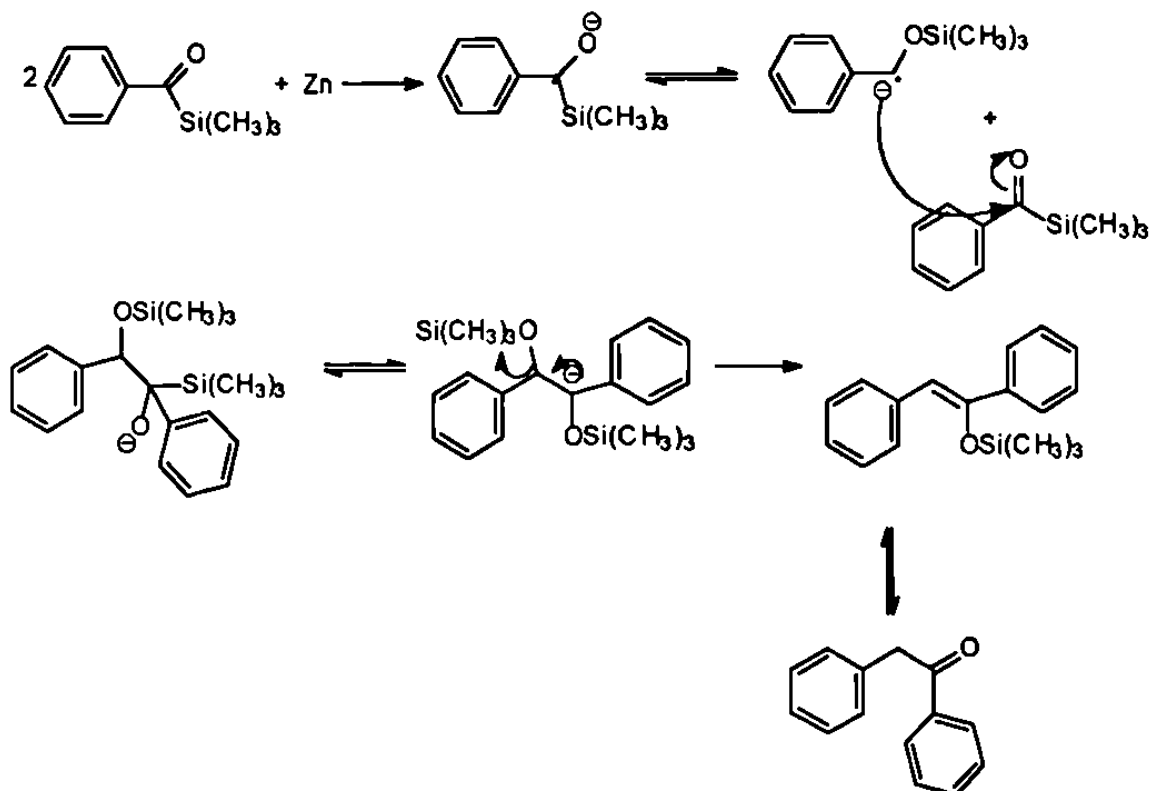
Este radical aniónico puede sufrir una reacción de acoplamiento ó de transferencia de protón generando el alcohol, producto de reducción observado en benzaldehído, acetofenona y benzofenona.



Otra posible reacción es el acoplamiento entre los dos radicales y su posterior deshidratación por medio del tetracloruro de titanio. Para la formación de la olefina, producto de interés.

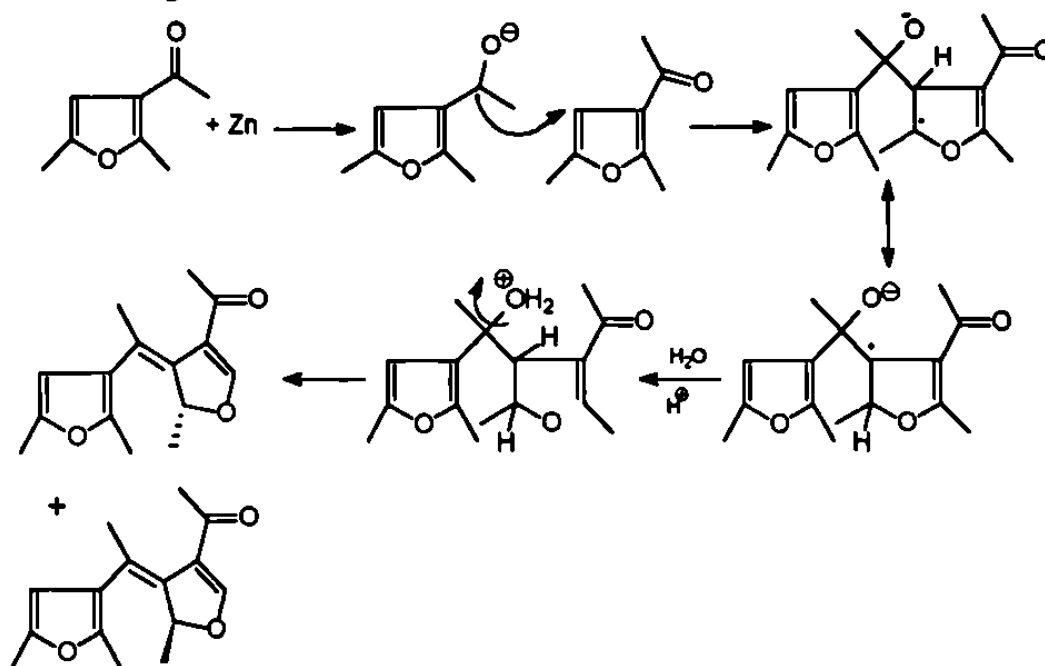


La existencia de radicales por un lado puede ser benéfica para la reacción de acoplamiento y por otro lado puede generar reacciones de adición cuando están presentes buenos aceptores de radicales libres como en el caso del acilsilano en donde uno de los principales subproductos de reacción puede ser el siguiente:



También cuando se trabajó con el 2,5-dimetilacetilfurano, se obtuvo un rendimiento casi cuantitativo.

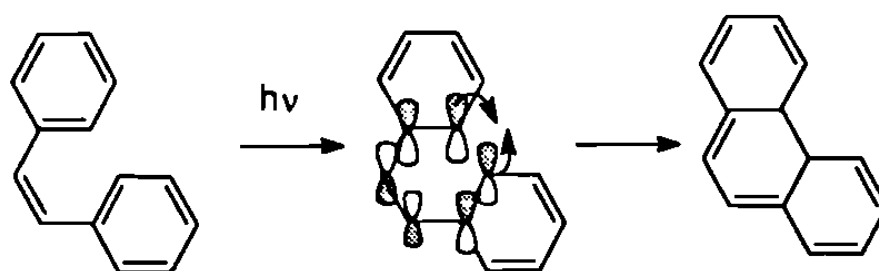
El compuesto obtenido es mostrado en la tabla 20, este compuesto puede provenir de la siguiente reacción.



Las anteriores observaciones limitan el empleo de este tipo de reacciones cuando se utilizan buenos aceptores de radicales como es el caso del anillo furánico ya que tiene mayor carácter diénico que aromático.

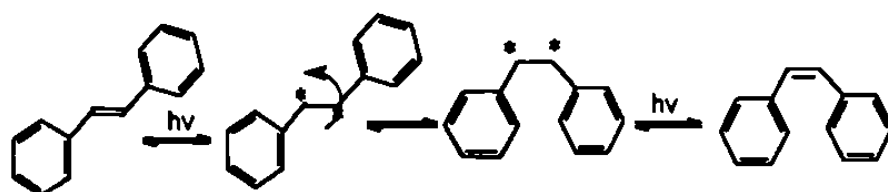
Después de que se sintetizaron los diferentes derivados de estilbeno se decidió evaluar su desempeño como compuestos fotocromáticos.

Los estilbenos deben sus propiedades fotocromáticas a la reacción de ciclación electrocíclica 1,3,5-Hexatrieno de acuerdo a la siguiente reacción:



Es interesante observar que esta reacción es exclusiva del isómero cis, definitivamente el isómero trans es inactivo frente a este tipo de reacción [46].

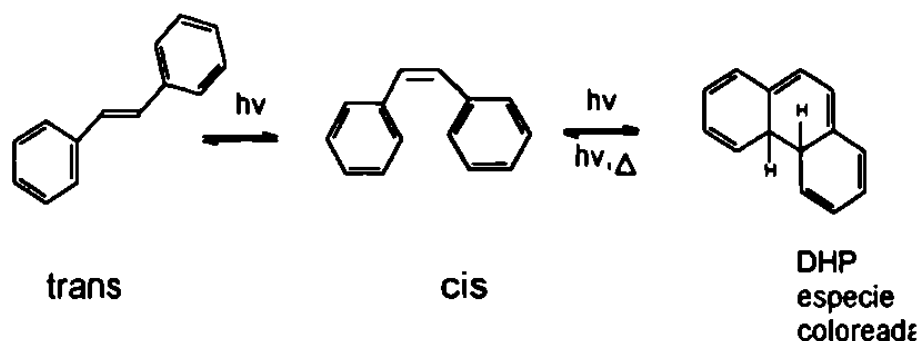
Aunque se han realizado investigaciones orientadas hacia la fotoisomerización de estilbenos [47] existen todavía muchas controversias a cerca del mecanismo. Una manera simple de visualizarlo es la excitación del doble enlace, una rotación y posterior formación del doble enlace.



Este mecanismo ha sido asignado como mecanismo singulete [48], proponiendo que esta fotoisomerización sea función de la temperatura en la activación del estado singulete y de la viscosidad del solvente en la rotación del átomo central en el estado excitado.

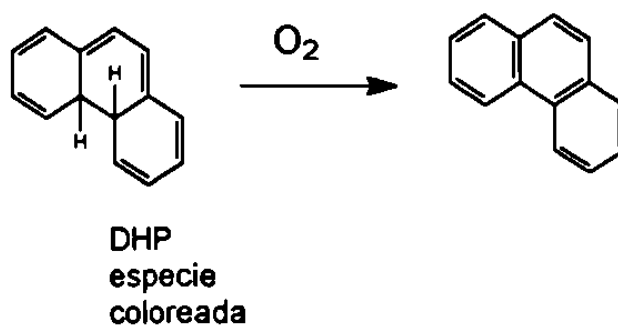
En solventes muy viscosos por ejemplo glicerina el movimiento de rotación del enlace central en el estado excitado es restringido, por el contrario cuando se emplea un solvente como metilciclohexano tiene un mayor grado de libertad por lo que el rendimiento cuántico disminuye. Saltiel [47] también encontró que la fotoisomerización es afectada fuertemente por la temperatura encontrando rendimientos cuánticos entre 0.44 y 0.92, en el intervalo de 25 y -25°C.

Esta reacción de fotoisomerización es importante ya que en la mayoría de los derivados de estilbena obtenidos se cuenta con un mayor contenido de isómero E por lo que la reacción de fotoisomerización generaría el isómero cis, útil para la ciclación electrocíclica.



Por años se había considerado que la reacción fotoquímica generaba invariablemente el fenantreno, con la existencia de un estado excitado de color amarillo.

No fué hasta que Sargent [46] demostró en 1963 que la transformación de fenantreno se debía a la oxidación por medio del oxígeno ambiental del 9,10-dihidrofenantreno.



Al realizar la fotólisis en soluciones desgasificadas se encontró que el dihidrofenantreno permanecía estable, y en presencia de oxígeno, rápidamente se transformaba a fenantreno.

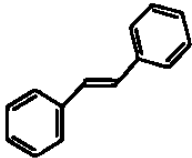
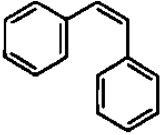
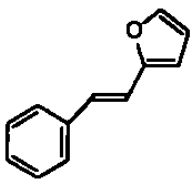
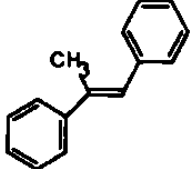
5.4 Estudios fotoquímicos de los diversos derivados de estilbena

Con las anteriores observaciones se consideró realizar estudios fotoquímicos orientados hacia conocer la facilidad de ciclación de los diversos derivados de estilbena.

Así se tomaron algunas moléculas sintetizadas previamente y se disolvieron en tetracloruro de carbono, en una concentración que oscila alrededor de 10^{-4} molar(M), las muestras se colocaron en celdas de cuarzo de 13 x100 mm y se desgasificaron con ayuda de nitrógeno líquido.

Se irradiaron por dos horas a una temperatura de 25°C con una lámpara Hanovia de 400W de presión media de mercurio que cuenta con una refrigeración de agua. A las muestras se les determinó el espectro de absorción ultravioleta visible en un espectrofotómetro HP 8452 donde el sistema de monocromación es un arreglo de fotodiodos.

Los datos se muestran en la tabla 21.

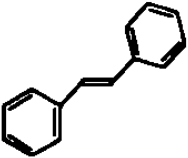
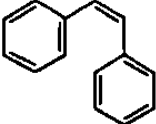
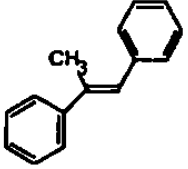
Compuestos	Relación de isómeros (trans:cis)	λ máxima antes de irradiar(nm)	λ máxima después de irradiar(nm)
	9:1	$\lambda_1=228$ $\lambda_2=306$	$\lambda_2=292$
	1:9	$\lambda_1=222$ $\lambda_2=306$	$\lambda_1=222$
	1.4:1	$\lambda_1=222$ $\lambda_2=302$	$\lambda_1=222$ $\lambda_2=306$
	6.5:3.5	$\lambda_1=220$ $\lambda_2=272$	$\lambda_1=224$ $\lambda_2=244$

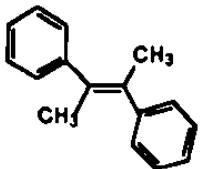
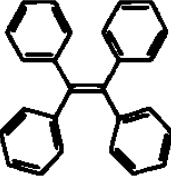
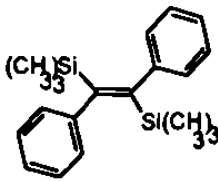
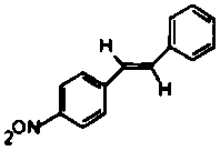
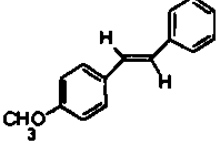
Como se puede observar en la tabla 21, es evidente que no existe cambio apreciable en los espectros de absorción, en este caso se inyectó la muestra obtenida de la fotólisis en un cromatógrafo de gases-masas observando la presencia de hexacloroetano, y algunos productos de la fotólisis del solvente por lo que se supuso que el solvente estaba absorbiendo radiación ultravioleta generando productos de fotólisis, por lo que la radiación que recibe la muestra es menor por interacción con el solvente.

Al observar este tipo de problemas se decidió emplear ciclohexano como solvente y realizar el mismo experimento de fotólisis empleando una lámpara Hanovia de 400W de presión media de mercurio.

Se prepararon las diferentes soluciones de concentración cercana a 10^{-4} M desgasificándolas con vacío y nitrógeno líquido. Después se su espectro ultravioleta y se calculó el coeficiente de extinción molar, seguido se fotolizaron los diferentes derivados de estilbena por espacio de 4 horas a 25°C, después de nuevo se adquirió el espectro ultravioleta, los resultados se muestran en la tabla 22.

Tabla 22. Resultados de evaluación de derivados de estilbena en ciclohexano.

Compuesto	Relación de isómeros trans:cis	λ máxima antes de irradiación(nm)	Coficiente de extinción molar(ϵ)	λ máxima después de irradiación(nm)
 Ligeramente amarillo	9:1	318	27,612	318 345
 amarillo	1:9	288	8,107	298 328 350
 amarillo	6.5:3.5	228	10,095	300 332 362

 <p>Ligeramente amarillo</p>	100:0	288	10,566	292 334 346
 <p>Ligeramente amarillo</p>	—	310	21,501	308 358 376
 <p>amarillo</p>	100:0	288	6,145	290 310 376
	100:0	334	5,574	288 380 402
 <p>incolore</p>	9:1	298	20,170	298 344 356

La mayoría de los espectros muestran una señal prolongada a una mayor longitud de onda, a pesar de que se observa una coloración amarilla en algunos derivados, la presencia de estas señales indican un bajo rendimiento cuántico, que desgraciadamente fue imposible calcular, sin embargo con estos resultados se pueden hacer algunas aseveraciones.

Al comparar los productos cis y trans estilbenos se puede observar en la tabla 22, que el cis-estilbeno presenta una mayor coloración amarilla y un hombro más prolongado y de una mayor longitud de onda, indicando que la reacción de ciclación es más eficiente en este tipo de isómero.

Comparación de introducción de sustituyentes.

Introducción de (metilo vs 2 metilos), la introducción de un grupo metilo al sistema vinílico se observa un comportamiento similar al cis-estilbeno, a pesar de que se encuentra en casi el 65% de isómero trans; Por otra parte la

introducción de un segundo grupo metilo tiene efecto negativo ya que se observa una disminución en la absorción en la región de 300 a 400 nm.

La introducción de un grupo con efecto mesomérico positivo como el grupo metoxi ocasiona una disminución, ó casi nula actividad fotocromática, caso que se ve agravado en presencia de los 2 grupos metoxi en posición para.

Cuando se emplea un grupo con efecto mesomérico negativo, a pesar de que es el isómero E presenta la mayor coloración amarilla.

Con el fin de visualizar dicho cambio, se calculó la primer derivada del espectro de ultravioleta visible.

El espectro de UV se muestra en la figura 71.

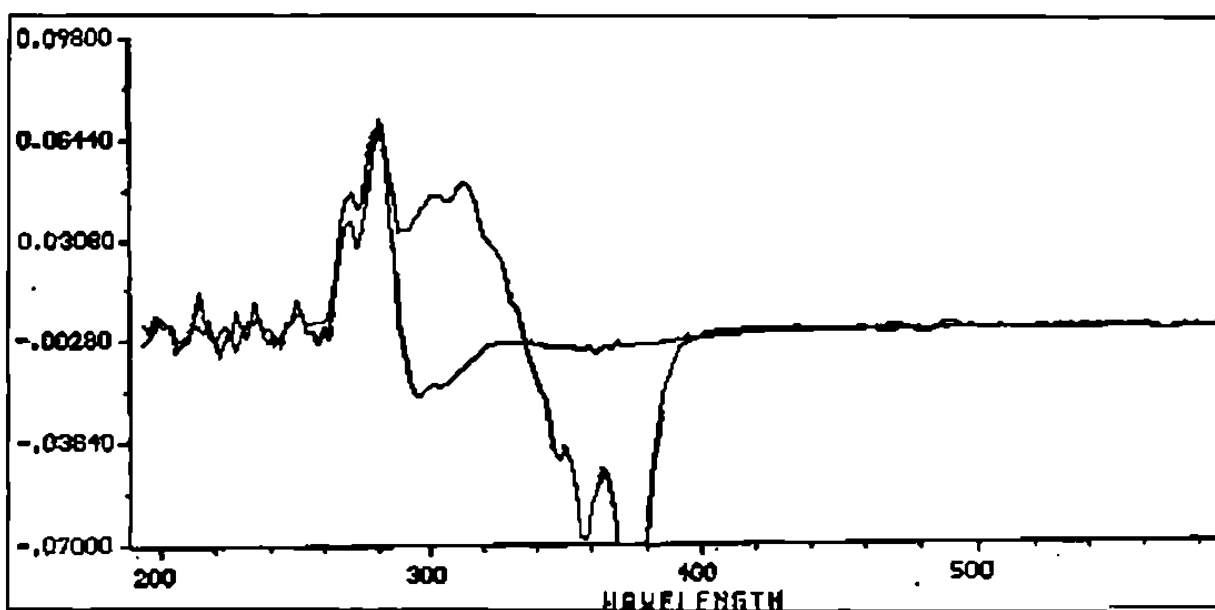


Figura 71. Espectro de UV de p-nitroestilbeno.

Por último la presencia del grupo trimetilsilicio también genera buenas propiedades fotocromáticas dado la coloración amarilla del 1,2-difenil,1,2-bistrimetilsilileno.

6.- CONCLUSIONES

Al finalizar este trabajo de investigación se establecen las siguientes conclusiones.

1. Con respecto a la primer metodología evaluada que es la de Shen, la cual implica la reacción de la tributilfosfina, bromuro de bencilo, metal y un compuesto carbonílico en ausencia de solvente, fue posible obtener olefinas tri y tetrasustituidas, por ser una reacción en una sola etapa, la metodología es rápida y fácil.

Con respecto al metal, el empleo de zinc como agente reductor muestra un mejor desempeño con respecto al rendimiento que se obtiene con otros metales, obteniendo ambos isómeros en función del tipo de compuesto carbonílico predominando en todos los casos el isómero trans, en el caso del 2-furaldehído como reactivo carbonílico se encontró una relación de trans:cis 7:3, en cambio se obtuvo un 100% del isómero trans, en la obtención del p-nitroestilbeno.

Al incrementar el grado de sustitución de metilo a fenilo sobre el grupo carbonílico se obtuvo una disminución en el porcentaje de rendimiento que fue desde un 3% hasta un 20%, lo cual es considerable, esto debido al impedimento estérico. En el caso de los sustituyentes furánicos se presentó un decremento en un 14% de rendimiento, probablemente por descomposición del anillo furánico ya que se observaron como subproductos resinas insolubles en la mayoría de los solventes orgánicos.

2. Con el empleo de cobre como agente reductor en la reacción de Shen se obtuvo una reactividad nula, sobre todo con sustratos donde se contienen heteroátomos, principalmente el p-metoxibenzaldehído y p-nitrobenzaldehído, esto se debe a la facilidad que tiene el cobre para formar complejos con este tipo de átomos, disminuyendo su reactividad.

En el caso particular del benzaldehído como sustrato se logró obtener un mayor porcentaje de isómero cis, en algunos casos se obtuvo la relación trans:cis 1:9, es indudable que el metal además de actuar como agente reductor actúa de cierta forma direccionando en el estado intermediario (betaína), el equilibrio hacia la forma treó ó eritro, favoreciendo de esta manera la obtención del isómero trans ó del isómero cis.

3. En el caso de la metodología Corey de acoplamiento reductivo, fue posible obtener el producto de interés, la olefina tetrasustituída con muy buenos rendimientos ya que estos varían desde un 22 a un 72%, la reacción resultó ser rápida, sencilla.

Aunque esta metodología haya dado excelentes rendimientos para la obtención de estilbenos di y tetrasustituidos, posee algunas limitantes ya que para el empleo de reactivos carbonílicos como benzaldehído, acetofenona y

benzofenona además de obtener la olefina, se obtuvo como principal subproducto el diol, esto debido a la dimerización del radical cetilo.

Su gran desventaja radica en que la existencia de radicales puede generar reacciones de adición al estar presentes buenos aceptores de radicales libres como los acilsilanos en los que se obtuvo como subproducto la 1,2-difeniletanona, ó bien en los anillos furánicos en que este tipo de sustrato también es un buen aceptor de radicales por tener mayor carácter diénico que aromático.

En el caso del estilbena con sustituyente p-metoxi se obtuvo muy bajo rendimiento, al adicionar un sustituyente electroattractor como es el caso del grupo nitro, la obtención de este derivado fue imposible.

En lo que se refiere a la parte de evaluación por espectroscopía UV, se compararon los productos cis y trans-estilbena, observando que el cis-estilbena presenta una mayor coloración amarilla y un hombro más prolongado y de mayor longitud de onda indicando que la reacción de ciclación es más eficiente en este tipo de isómero.

Al evaluar un derivado de estilbena con un grupo con efecto mesomérico positivo como lo es el metoxi, ocasiona una disminución en su actividad fotocromática, esto se ve agravado en la posición de dos grupos metoxi.

En cambio la introducción de un grupo electroattractor como lo es el caso del grupo nitro, el efecto inductivo negativo se hace presente permitiendo se lleve a cabo con mayor facilidad la reacción electrocíclica.

El grupo trimetilsilicio muestra un comportamiento similar al cis-estilbena ya que presenta bandas de igual y similar absorción en el espectro UV, además de presentar una coloración amarilla después de la radiación, lo que indica la efectividad de la reacción de ciclación.

7.- BIBLIOGRAFIA

1. Robert C. Betelson, R.C Mol Cryst. Liq.Crys;1994,246,1-8.
2. Richard B.Jotcham. Wiltshire;Gerald S.Payne U.S. Patent 5,465,301,Nov 1995.
3. Dür,H; Photochromism; Elsevier 1990, p 5.
4. Dessauer, J.P. Paris, advances in photochemistry, vol 1; W.A. Noyes, G.S. Hammond, J.N. Pitts, Eds; p275ff,interscience, New York, 1963.
5. R.B Woodward and R.Hoffman J.Am.Chem.Soc;1965,87,395-397.
6. Carey, F.A; Sundberg,R.J;Advanced Organic Chemistry,Plenum, 2a; Part B: Reactions and Synthesis;1981,332-335.
7. Carey, F.A;Sundberg,R.J;Advanced Organic Chemistry,Plenum,3a;Part A: Mechanisms and structures;1990,42-43,596-597.
8. N.R Berboniere, G.W.Griffin, Photochemistry, vol. 3 Marcel Dekker, New York 1973 p115.
9. N.H Cromwell, J.A. Caughlan, J. Am. Chem.Soc;1995,67,2235.
10. R.J.Hart and Heller, J,Chem.Soc., Perkin trans;1972,1,1321.
11. Dür, H; Photochromism; Elseiver 1990 R.R.Birge, Ann.Rev. Biophys. Bioeng;1981,10,315.
12. J.Saltiel, J.D' Agostino, E.Dennis Megarity, L. Metts, K.R. Neuberger,M. Wrigton and O.C.Zafairión, The cis-trans isomerization of olefins, in o.c.chapman organic, Photochemistry; 1963,vol.3.
13. L.M.Dekker, New York. a.t.Bercovivi, R.Korenstein and E. Fisher. Pure Appl;1970,24,531.
14. Dür.H;Photochromism;Elsevier1990R.RBirge,Ann.Rev.Biophys.Bioeng;1981 ,10,315.
15. H.Morrison and R.M Deibel,Photochem. Photobid;1986,43,663.
16. Becker, K.B; Synthesis; 1983,339.
17. H.Lindar ,R.Dubuis Org.Syntesis; 1992, 880.

18. Ricahrd D.Adams, Zhaogang L.,Paul Swepston, Wengan W. and John Yamamoto, J.Am.Chem.Soc; **1992**, 114, 10657-10658.
19. Espuelas; Et. al J.Organomet. Chem; **1994**, 468(1-2), 223-8
20. Liu, Yigin; Han, Kefei, Inst. Elem. Organic.Chem; Nankaf. Univ; Tianjin. Peop. China Yingyog Huaxue; **1992**, 9(2), 66-8.; 117:111188w
21. Jhon E.Mc. Murry, J.Am.Chem.Soc; **1974**, 96:14, 4708-4709.
22. Corey E.J. Tetrahedron Lett; **1982**, 23, 979.
23. Hitomi Suzuki, et.al. Bull Chem. Soc.Jpn; **1985**, 58, 1335.
24. Kaupp. Gerd, et .al, Angew. Chem. Commun; **1983**, 11.619.
25. Paul M. Lahti; Tetrahedron lett; **1983**, 24, 2339.
26. Ochiai, Masahito; J.Chem; Chem. commun; **1983**, 11, 619.
27. Zhaomin Hou, J.Chem. Soc. Chem. Commun; **1985**, 23, 1700.
28. Mangette, John E. Organometallics; **1994**, 13(10), 4097-104.
29. Allbert J.Fry and Peter Fry J.Org.Chem; **1993**, 58, 3496-3501
30. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley-interscience third edition; **1983**, 21, 729.
31. Kazuhiro Yokoo, et.al, J.Org. Chem; **1984**, 49:17, 3237-3239.
32. Maryanoff, B.R. Chem. Rev; **1989**, 89, 863.
33. Luis E.Elizalde Elizalde (Tesis Maestría), "Formación de dobles enlaces carbono-carbono promovidos con R_3P y metales electropositivos", UANL **1991**
34. Helvia C.Garcia. "Metodologías de síntesis de estilbeno" Monografía UA de C. **1996**.
35. Paul M. Lanti, Tetrahedron lett. **1983**, 24, 2339.
36. Shen Y.C; Xin Y; Zhao J. Tetrahedron Lett. **1988**, 6119.

37. E.J.Corey, Rick L. Danheiser J.Org.Chem; 1976,41,260.
38. K.B.Sharpless, R.P. Hanzlik, and E.E Van Talemén, J.Am.Chem.Soc; 1968,90,209.
39. Aída E. García (Tesis) " Obtención de estilbeno vía iluros de fósforo promovidos por metales electropositivos". U A de C 1994.
40. Koeing K.E and Weber W.P. J.Am.Chem. Soc;1973,95,3416.
41. D.J.Peterson J.Org.Chem.1968,33,780.
42. H.J.Reich;E.K.Else Hart;Reulson; M.J.Kelly J.Am.Chem.Soc;1986,108,24.
43. E.Colvin Silicon in Organic Synthesis Butterworths 1981. London U.K.p 15.
44. Deppmeier;A.J. Driessen;W.J.Henre J.A Jhonson.Spartan Wave Function Inc. Irvine C.A. U.S.A. Spartan version 4.11
45. Larock, Comprehensive Organic Transformations VCH N.Y. 1989, 981-985.
46. M.V.Sargent; C.J. Timmons J.Org.Chem;1963,85,2186.
47. J.Saitiel J.T. D. Agostino J.Am.Chem.Soc;1972, 94:18, 6445.
48. J.Saltiel J.Am.Chem.Soc;1967,89,1037.
-



