

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE NICARAGUA**

**UNAN – LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**



**APLICACIÓN DE LA ESPECTROMETRIA DE MASAS EN  
COMPUESTOS CARBONILICOS  $\alpha$ ,  $\beta$  INSATURADOS**

**MONOGRAFÍA PRESENTADA POR:**

**Jubencio Martínez Palma  
Noel Pérez Rojas**

**PREVIO PARA OPTAR AL TITULO DE LICENCIADO EN  
QUÍMICA**

**TUTORES:**

**Lic. Arturo Mayorga Sarria  
Dr. Jesús Estrada  
Lic. Ileana Rostran**

**León, Nicaragua 2002**

## **Resumen**

En el presente trabajo se analizó compuestos carbonílicos  $\alpha, \beta$ -insaturados por espectrometría de masas, correlacionando las fragmentaciones de estos compuestos con los de cetonas alfa – beta insaturadas para proponer las estructuras de los compuestos sintetizados.

Se presentan los métodos de preparación de los compuestos carbonílicos  $\alpha, \beta$ -insaturados, los criterios de pureza que se utilizaron así como sus características físicas.

La pureza de los productos fue establecida por cromatografía en capa delgada y por los rangos obtenidos de temperatura de fusión.

## **INTRODUCCIÓN**

La espectrometría de masas ha llegado a ser, junto con la espectroscopía de ultravioleta, la de infrarrojo y la de resonancia magnética nuclear, un método de rutina en el análisis y elucidación estructural de compuestos orgánicos. La espectrometría de masas es uno de los métodos más utilizados en el análisis orgánico para la determinación de la fórmula molecular, presencia de grupos funcionales, la fórmula estructural y determinación de la fórmula espacial relativa.

De hecho el estudio del comportamiento de moléculas orgánicas expuestas al choque de electrones se ha convertido en un campo de investigación independiente y muy activo. Los mecanismos, o la racionalización de los procesos de fragmentación molecular se pueden discutir en términos del lenguaje de la química orgánica, de ahí la amplia aceptación de esta técnica. Esta aceptación transpuso los mismos límites de este vasto territorio que es la química orgánica, y la espectrometría de masas de análisis por computadoras, se colocó al servicio de todas las disciplinas científicas cuyo objetivo es el conocimiento de la naturaleza y la interacción de átomos y moléculas.

Así la aplicación de la espectrometría de masas llegó a ser de rutina en física nuclear y de reactores, semiconductores y plasmas, física y química de superficies, química, geología, ecología, investigación de materiales espaciales, análisis clínico, bioquímica, biología y medicina. En la síntesis de compuestos orgánicos es necesario tener la información completa sobre los productos obtenidos para conocer los mecanismos de reacción a través del marcaje isotópico.

A pesar de que la espectrometría de masas ha sido utilizada desde el año 1932, en nuestro país, aun en el principio del tercer milenio, existen solamente dos

equipos de espectrometría de masas, de los cuales solamente uno funciona en la actualidad y se encuentra en el instituto de medicina legal. Este instituto le brinda servicio a la policía nacional en el análisis de drogas y sustancias desconocidas, así como hospitales y otras instituciones estatales. En la UNAN – LEÓN se ha realizado numerosos trabajos sobre síntesis de compuestos orgánicos en los cuales se presentan los estudios sobre el punto de ebullición y fusión, sus espectros en UV e IR, además de su grado de pureza, pero en ninguno de estos trabajos se ha realizado el análisis estructural por espectrometría de masas de compuestos nuevos que, nos brinde un informe mas detallado sobre estos compuestos, razón, por la cual hemos llevado a cabo el estudio de los espectros de masas de algunas cetonas cíclicas  $\alpha$  -  $\beta$  insaturadas (chalconas) complementando así el estudio que sobre ellas se ha realizado en el departamento de química de la UNAN - LEÓN.

## OBJETIVOS

### Objetivo general:

Analizar espectros de compuestos carbonílicos  $\alpha$  ,  $\beta$  insaturados utilizando la técnica de espectrometría de masas.

### Objetivos específicos:

- 1- Preparar compuestos carbonílicos  $\alpha$  ,  $\beta$  insaturados por reacción de ciclohexanona y ciclopentanona con aldehídos aromáticos.
- 2- Correlacionar los diferentes fragmentos obtenidos por espectrometría de masas, con las estructuras de compuestos carbonílicos  $\alpha$  ,  $\beta$  insaturados
- 3- Establecer la pureza de los productos obtenidos empleando la técnica de cromatografía de capa delgada.

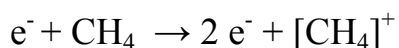
## ESPECTROMETRIA DE MASAS

La espectrometría de masas, uno de los medios analíticos de aplicación más generalizada, aporta información cualitativa y cuantitativa acerca de la composición atómica y molecular de materiales orgánicos e inorgánicos. El primer espectrómetro de masas fue desarrollado en Inglaterra por J.J. Thompson en 1912, y por F.W. Aston en 1919, pero el instrumento que sirvió de modelo para los equipos actuales fue construido en 1932.

Las principales ventajas de la espectrometría de masas como instrumento analítico se encuentra en su sensibilidad acentuada sobre las otras técnicas analíticas, y su especificidad para la identificación de compuestos desconocidos, o para confirmar la presencia de compuestos conjeturados en una preparación.

Adicionalmente, un espectrómetro de masas resulta esencial cuando se utilizan isótopos estables en investigaciones de mecanismos de reacción, o como trazadores en los trabajos de marcaje isotópicos.

Cuando se hace pasar un haz de electrones de una energía superior al potencial de ionización [unos 8 – 13 electrón voltios (eV) (185 – 300 kcal / mol) para la mayoría de los compuestos] a través de una muestra de un compuesto orgánico en fase gaseosa, se produce la ionización de algunas de sus moléculas. En una forma de ionización se pierde uno de los electrones de valencia de la molécula resultando un catión radical.



En el CH<sub>4</sub> los cuatro hidrógenos se unen al carbono mediante ocho electrones de valencia. El símbolo [CH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> representa una estructura en la que son siete los electrones de valencia que unen los cuatro hidrógenos al carbono. El signo más (+) indica que las especies tienen una carga neta positiva y el punto (·) significa que posee un número impar de electrones. Si se bombardea una mezcla de compuestos con electrones, se obtendrá, por supuesto, una mezcla de cationes radicales con diferentes masas.



m/z:                    16            30

en donde m/z = relación masa / carga (m es la masa molecular del catión radical y z, el número de cargas)

## **INSTRUMENTACIÓN.**

No existe un espectrómetro de masas universal. Existen diseños y configuraciones que permiten resolver algunos problemas específicos mejor que otros instrumentos.

Primeramente examinaremos en forma general la construcción de un sistema típico de espectrometría de masas y los principios de los que depende. Funcionalmente todos los espectrómetros de masas realizan tres funciones básicas: 1) producir iones gaseosos a partir de una muestra , 2) separar esos iones de acuerdo con su masa, y 3) determinar la abundancia relativa de cada Ion o fragmento.

Las partes esenciales de un espectrómetro son:

- 1) El sistema de introducción de la muestra.
- 2) La fuente iónica.
- 3) El sistema de aceleración de iones y el analizador másico.
- 4) El sistema de colección de iones.
- 5) El sistema de manejo de datos.
- 6) El sistema de vacío.

La operación del espectrómetro requiere de una ruta libre de colisiones para los iones producidos. Para alcanzar esto, la presión dentro del espectrómetro debe ser inferior a  $10^{-6}$  torr.



## METODOS DE IONIZACION EN ESPECTROMETRIA

Existen varios métodos de ionización en la espectrometría de masas mediante la cual el analista utiliza la mas adecuada de acuerdo a sus prioridades, entre estos métodos se encuentran:

- a) Ionización por impacto electrónico.
- b) Ionización química.
- c) Ionización de campo
- d) Descarga eléctrica.
- e) Fotoionización.
- f) Desorción de láser.
- g) Ionización térmica (o de superficie)

### **El Ión molecular: formula molecular**

La masa molar de un compuesto es un dato que puede obtenerse de ordinario por una inspección visual del espectro de masas. Aunque los cationes radicales producidos por la ionización electrónica inicial suelen experimentar una fragmentación considerable para dar cationes de  $m/z$  menor, la partícula de  $m/z$  mayor corresponde por lo general (pero no siempre) a la molécula ionizada y la  $m/z = \mathbf{M}$  de esta partícula (denominada **Ión molecular** y en forma abreviada **M+**) proporciona la masa molar del compuesto.

Puesto que el espectrómetro de masas mide la  $m/z$  exacta de cada Ión y dado que la mayoría de los elementos que suelen encontrarse en los compuestos orgánicos poseen más de un isótopo natural, un determinado pico del espectro de masas ira acompañado en general de varios picos isotópicos .

**Tabla de abundancia natural de isótopos corrientes**

Elemento	Abundancia,%			
Hidrógeno	99.985 <sup>1</sup> H	0.015 <sup>2</sup> H		
Carbono	98.893 <sup>12</sup> C	1.107 <sup>13</sup> C		
Nitrógeno	99.634 <sup>14</sup> N	0.366 <sup>15</sup> N		
Oxígeno	99.759 <sup>16</sup> O	0.037 <sup>17</sup> O	0.0204 <sup>18</sup> O	
Azufre	95.0 <sup>32</sup> S	0.76 <sup>33</sup> S	4.22 <sup>34</sup> S	0.014 <sup>36</sup> S
Fluor	100 <sup>19</sup> F			
Cloro	75.77 <sup>35</sup> Cl	24.23 <sup>37</sup> Cl		
Bromo	50.69 <sup>79</sup> Br	49.31 <sup>81</sup> Br		
Yodo	100 <sup>127</sup> I			

A partir de la teoría de probabilidades se puede deducir una expresión exacta para la relación de masas isotópicas (M+1) / ( M ), pero es bastante compleja. Sin embargo, las contribuciones del <sup>2</sup>H y el <sup>17</sup>O a (M+1) / (M) son relativamente pequeñas y esta relación se obtiene con una aproximación satisfactoria para la mayoría de los compuestos que poseen pocos átomos de N y S mediante la siguiente ecuación.

$$\frac{M + 1}{M} = \frac{0.01107}{0.98893} c + 0.00015h + 0.00367n + 0.00037o + 0.0080s$$

en donde M = intensidad del Ión molecular (iones que no contienen isótopos pesados), M+1 = intensidad del pico, Ión molecular + 1 ( iones que contienen un átomo de <sup>13</sup>C, <sup>2</sup>H, <sup>15</sup>N, <sup>17</sup>O, ó <sup>33</sup>S) y c, h, n, o, s = numero de carbonos , hidrógenos, nitrógenos, oxígenos, y azufres.

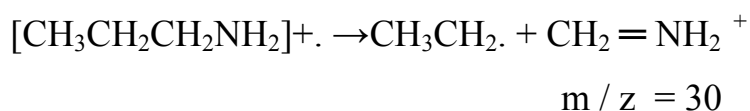
## FRAGMENTACION

### Rotura simple de un enlace.

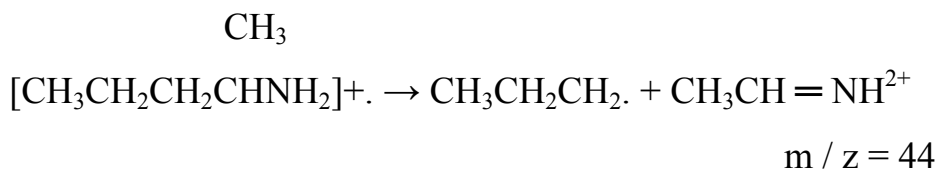
Cuando un electrón choca con una molécula en la cámara de ionización del espectrómetro de masas, se producirá ionización si el electrón que choca transfiere a la molécula una cantidad de energía igual o mayor que su potencial de ionización. Cuando el electrón que colisiona transfiere más energía que la que se requiere para la ionización, una parte del exceso de

energía será tomada normalmente por el catión radical producido durante la colisión. Si el ión molecular gana suficiente exceso de energía, se produce la rotura de un enlace (fragmentación), resultando un nuevo catión y un radical libre. Los haces electrónicos que se emplean en el proceso de ionización suelen tener una energía de 50-70 eV ( 1150-1610 kcal/mol ), que es muy superior a las energías de enlace típicas de los compuestos orgánicos ( 50-130kcal/mol ), por lo que se produce, en general, una fragmentación importante de los mismos.

La rotura simple de un enlace es también un modo de fragmentación destacado de las aminas. La rotura de un enlace adyacente a un enlace carbono-nitrógeno da origen a un radical alquilo y un ión de imonio. Así las aminas primarias que no están ramificadas en el carbono unido al nitrógeno muestran un fragmento intenso de  $m/z = 30$



Cuando la amina esta ramificada en el carbono que soporta el nitrógeno, tiene lugar una rotura análoga, obteniéndose un ión imonio homologo, en cuyo caso se suele perder el grupo mayor.

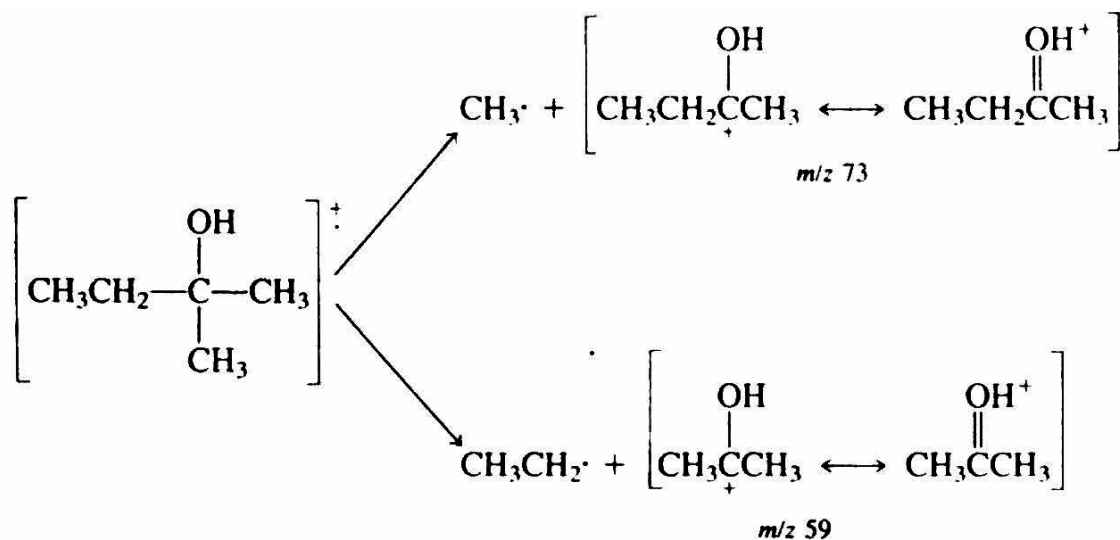


### **Rotura de dos enlaces, eliminación de una molécula neutra**

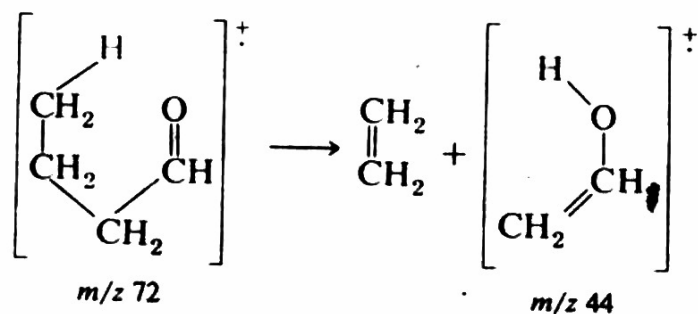
En algunos compuestos, el pico del Ión molecular es muy débil, lo que suele suceder cuando algún tipo de fragmentación se produce con gran facilidad.

Este comportamiento es característico de los alcoholes, que a menudo no dan en absoluto ningún Ión molecular detectable. El espectro del 2-metil-2-butano, es un ejemplo de este fenómeno.

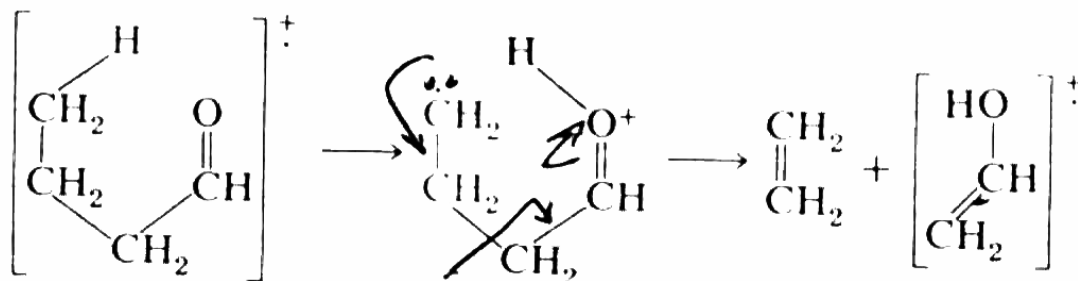
No se observa el Ión molecular que debería aparecer a  $m/z = 88$ . en cambio, se observan picos importantes a  $m/z = 73$  (  $M - 15$  ) y  $59$  (  $M - 29$  ), correspondientes a la rotura del Ion radical de modo que resulten iones ozonios estables. Existe además un pico importante a  $m/z = 70$ , que corresponde a la pérdida de agua del Ión molecular. Este tipo de fragmentación en el que un catión radical libera una molécula neutra originando un nuevo cation radical, sucede con frecuencia en los alcoholes y éteres.



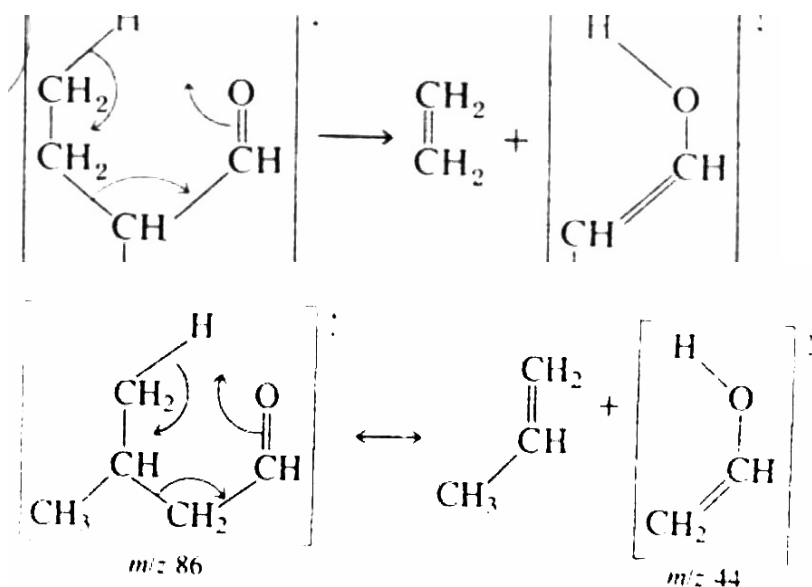
Existe otro tipo de fragmentación, que supone también la expulsión de una molécula neutra, como se verá a continuación en el espectro del butiraldehído. El hecho más sorprendente del mismo es que el pico base  $m/z = 40$  es par. Por consiguiente, debe corresponder a la expulsión de una molécula en vez de un radical, a partir del ión molecular. Se han realizado amplios estudios que sugieren que este fragmento se origina del siguiente modo.



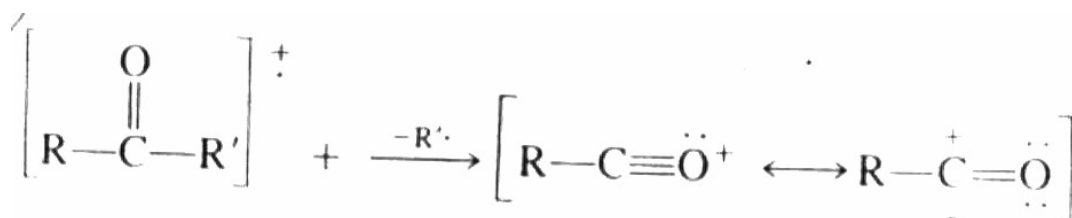
Existen pruebas que sugieren que esta fragmentación comprende dos pasos distintos, transferencia de un átomo de hidrógeno al oxígeno del carbonilo a partir del carbono  $\gamma$ , seguida de una rotura del enlace  $\alpha - \beta$ .



Este tipo de reacción se llama transposición de McLafferty y puede proporcionar una información útil respecto a la estructura de aldehídos y cetonas isómeras. Por ejemplo el 2 – metil butanal y el 3 – metil butanal experimentan la transposición. En el primer caso se observa un pico intenso a  $m/z = 58$ , pero en el segundo, el pico de la transposición se observa a  $m/z = 44$ .



Otra fragmentación frecuente en las cetonas es la rotura de un enlace con el grupo carbonilo, obteniéndose un cation tipo ión ozonio.



El pico M.+ de muchas cetonas son bastante intensos, más que el de los aldehídos. La pérdida de grupos alquilo por rompimientos  $\alpha$  es un importante modo de fragmentación. El más largo de los grupos alquilo es el más fácil de perder, una orientación que se incrementa si uno de los grupos alquilo incrementa a costa del otro. Por ejemplo, en el espectro de masa de la 2 – butanona el radio de los dos iones acilium  $m/z = 43$  y  $57$  tienen una relación 10:1 mientras que en la 2 – hexanona el radio correspondiente de  $m/z = 43$  y  $85$  es 20:1.

Los iones hidrocarburos, formados por rompimientos heterolíticos  $\alpha, \beta$  y  $\gamma$  son usualmente débiles a menos que haya una ramificación en la cadena por ejemplo en el  $m/z = 29$  de la 2 – butanona y el  $m/z = 57$  y  $71$  de la 2 – hexanona. El rompimiento de una cadena alquílica en una ramificación es favorecida por que daría carbocationes secundarios o terciarios los cuales son más intensos en un espectro de masas.

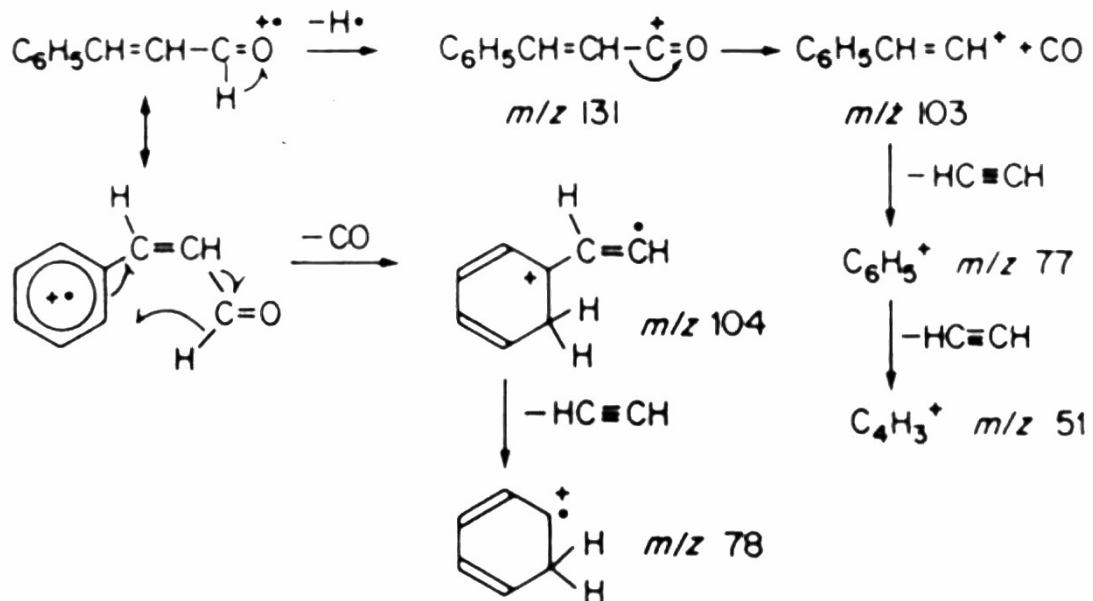
M/z          %

72	20	O
57	15	CH <sub>3</sub> – C – CH <sub>2</sub> – CH <sub>3</sub>
43	100	
29	45	

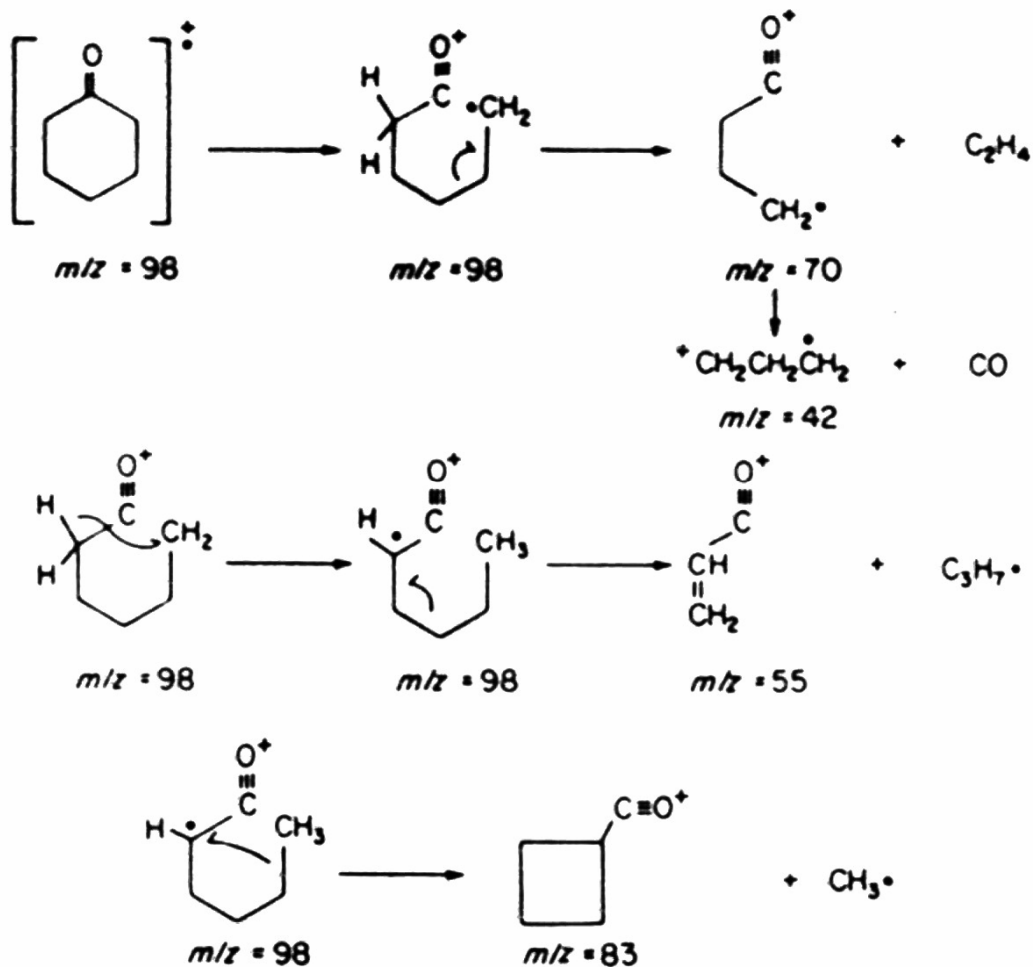
m/z	%	
100	10	
85	8	
71	5	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>
58	50	
57	15	
43	100	
41	15	

Haciendo un estudio al espectro de masas del 3 – fenil propen - 2 - 1 – al (cinamaldehído) este presenta una pequeña cantidad de picos de masas altamente intensos debido a que es un aldehído aromático que presenta un pico base a( M<sup>+</sup> - 1 ). Es natural que este ion esté especialmente estabilizado debido a la conjugación del anillo bencénico por lo tanto unidades de C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> y CHO deben existir dejando 26 unidades de masa atómica.





En cuanto a las cetonas cíclicas, se fragmentan de manera similar a los ciclanoles con rompimientos  $\alpha$  por lo cual no pueden por si mismas dar fragmentos de picos elevados. La ciclo hexanona solamente abre el anillo y presenta los fragmentos del anillo.



Se pueden predecir algunos aspectos generales en los espectros de masas si se considera las siguientes reglas generales de fragmentación:

- 1) Las rupturas de enlaces se encuentran más favorecidas en los sitios donde se encuentre ramificaciones en las cadenas, reteniendo la carga positiva en el átomo de carbono ramificado ( Ión carbonio ) cuyo orden de estabilidad es terciario > secundario > primario.
- 2) La presencia de dobles enlaces favorece la ruptura beta del enlace.

- 3) Una sustancia que presente un Ión molecular intenso, a menudo contiene un anillo, y cuando más estable sea el anillo, se observarán mayores intensidades en sus iones moleculares.
- 4) Los compuestos que contienen anillos en su estructura, a menudo presentan iones dispuestos a valores de  $m/z$  característicos de los anillos que contiene.
- 5) Los sistemas con anillos saturados, generalmente pierden la cadena lateral en el carbono alfa. Los iones correspondientes a la pérdida de dos átomos del anillo son más intensos que los correspondientes a la pérdida de un solo átomo del anillo.
- 6) En los compuestos que poseen un anillo sustituido por un grupo alquilo la ruptura más probable ocurrirá sobre el enlace beta del anillo si este posee una doble ligadura próxima al sustituyente.
- 7) En los compuestos que poseen heteroátomos, las rupturas ocurrirán en los enlaces beta.
- 8) Los compuestos que poseen grupos carbonilo tienden a romperse en los sitios en donde esos se encuentran, reteniendo la carga positiva en la porción que contiene a este grupo ( con la formación del grupo oxonio ).

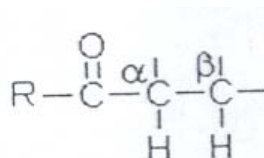
La presencia de cloro, bromo, azufre y silicio se deduce fácilmente al observar los patrones de abundancia isotópica que presentan estos elementos,  $^{37}\text{Cl}$  24.23% de abundancia,  $^{81}\text{Br}$  49.31% de abundancia,  $^{34}\text{S}$  4.22% de abundancia,  $^{29}\text{Si}$  4.71% de abundancia,  $^{30}\text{Si}$  3.12% de abundancia.

## ANTECEDENTES

### CONDENSACION ALDOLICA

#### ACIDEZ DE LOS HIDRÓGENOS $\alpha$ DE LOS COMPUESTOS CARBONILICOS.

El grupo carbonilo, C=O, rige la química de aldehídos y cetonas de dos maneras, proporciona un sitio para la adición nucleofílica en el carbono carbonílico es una acidez poco usual de los carbonos adyacentes al grupo carbonilo. Estos hidrógenos suelen llamarse hidrógenos alfa al igual que el carbono al que están unidos el cual es denominado carbono alfa.



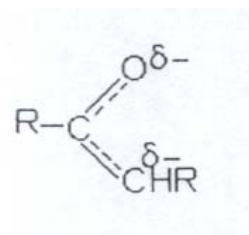
Cuando se dice que los hidrógenos alfa son ácidos, lo que quiere dar a entender es que son extraordinariamente ácidos entre los hidrógenos fijos al carbono. Las constantes de acidez,  $K_a$ , de los hidrógenos alfa de los aldehídos y cetonas más simples son del orden de  $10^{-19} - 10^{-20}$ . Esto significa que son más ácidos que los hidrógenos del acetileno el cual tiene un  $K_a = 10^{-25}$  y mucho más ácido que los hidrógenos del eteno, con un  $K_a = 10^{-42}$ . La razón de esta mayor acidez de los hidrógenos alfa de los compuestos carbonílicos es muy simple: Cuando un compuesto carbonílico pierde un protón alfa, el anión resultante es estabilizado por resonancia.



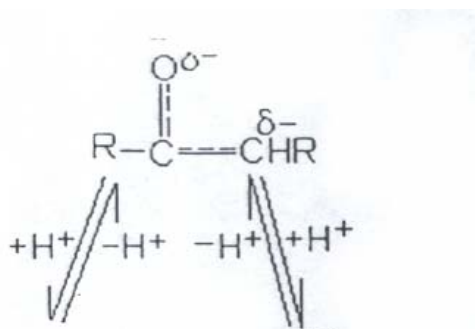
De lo anterior se ve que son posibles dos estructuras de resonancia, A y B para el anión.

En la estructura B, la carga negativa se localiza en el carbono, mientras que en la estructura A se encuentra en el oxígeno, ambas estructuras contribuyen a formar el híbrido. A la estructura A la favorece la mayor fuerza de su enlace pi carbono – oxígeno, en relación con el enlace pi carbono – carbono más débil, de la estructura B, sin embargo, es de esperar que B contribuya sustancialmente a la formación del híbrido, ya que el oxígeno, que es electronegativo en alto grado, es mucho más capaz de acomodar la carga negativa.

El híbrido se puede representar de la siguiente manera:



Cuando este anión estabilizado por resonancia acepta un protón lo puede hacer de dos maneras: en el carbono para formar el compuesto carbonílico en la forma ceto, o en el oxígeno, para formar el enol.



Ambas reacciones son reversibles. Debido a esta relación, con el enol, el anión estabilizado por resonancia suele denominarse ion enolato.

Algunas de las reacciones más importantes de los compuestos carbonílicos son las condensaciones aldólicas.

Las condensaciones aldólicas, unen entre sí dos o más moléculas, con frecuencia con la pérdida de una molécula pequeña, como H<sup>2</sup>O o alcohol.

El término condensación aldólica a llegado a ser un término genérico que sirve para definir la adición del enolato de un aldehído o cetona al grupo carbonilo de otro ( aldehído o cetona), la reacción es general para aldehídos o cetonas que poseen un hidrógeno en posición alfa respecto al grupo carbonilo.

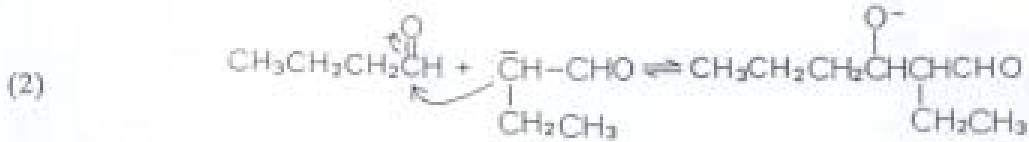
#### ENOLIZACION CATALIZADA POR BASE.

El mecanismo generalmente aceptado para la condensación catalizada por bases comprende los siguientes pasos que se ilustran con el ejemplo. El ion hidróxido le arranca un ion hidrógeno ( paso 1) al carbono alfa del aldehído para generar el carbanion I que ataca al carbono carbonílico ( paso 2) para formar el ion II. II ( un alcóxido) arranca un ion hidrógeno del agua ( paso 3) para dar origen al β – hidroxialdehído III, y se regenera el ion hidróxido. En consecuencia el propósito de este último es la producción del carbanion I, el cual es el verdadero nucleófilo.

El mecanismo de la reacción consiste de los siguientes pasos:



I (carbanión)



II (ión alcóxido)

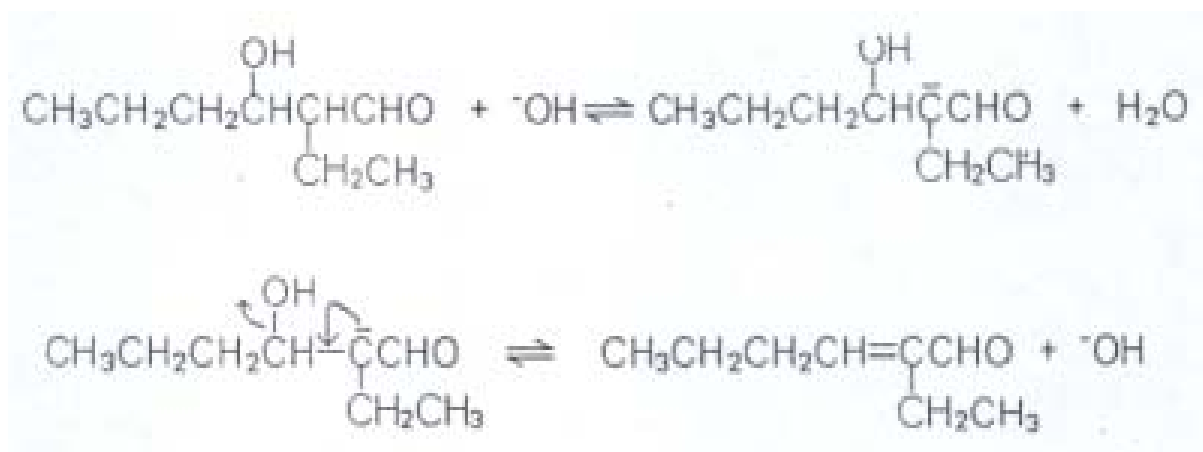


III ( $\beta$ -hidroxialdehído)

En la condensación aldólica, el grupo carbonílico cumple dos funciones: proporciona el enlace no saturado donde se lleva a cabo la adición ( paso 2)

y confiere acidez suficiente a los hidrógenos  $\alpha$  para posibilitar la formación del carbanion ( paso 1)

Normalmente, el paso lento y limitante de la velocidad es el paso de la adición. La deshidratación del  $\beta$  – hidroxialdeido o la  $\beta$ - hidroxicetona para producir un compuesto carbonilico,  $\beta$  – insaturado requiere la formación del ion enolato del producto de la reacción aldolica, como sigue:



Los aldoles resultantes de la condensación aldolica de un compuesto carbonilico con un carbono alfa secundario, muestra una tendencia a la perdida de agua para producir cetonas o aldehídos,  $\beta$ - insaturados. El simple calentamiento es suficiente, en algunos casos, para causar deshidratación.

Los aldehídos aromáticos que reaccionan con la cetona generalmente producen compuestos insaturados. La interacción del benzaldehido con acetofenona en presencia de una base fuerte (metoxido de sodio, hidróxido de sodio, etc.) da lugar a la formación del benzal acetofenona (chalconas). De hecho, esta reacción ha dado lugar que una familia de compuestos obtenidos por esta vía se les denomine chalconas.

Numerosos derivados de las cetonas,  $\beta$ - insaturadas se han sintetizado debido a sus propiedades como agentes antimicrobianos; muchas cetonas,  $\beta$ - insaturadas han sido reportadas como bacteriostáticas, tuberculostaticas y como insecticidas

De los trabajos realizados (en la UNAN – León) sobre los compuestos carbonilicos  $\alpha$  ,  $\beta$ -insaturados, se encuentran los realizados por medio de la



espectroscopia infrarroja (Gregorio Alvarez) y el análisis por UV – visible (Ramiro Perez), tales trabajos presentaron lo siguiente:

En el análisis por IR los compuestos carbonílicos  $\alpha$  ,  $\beta$ -insaturados presentan una banda entre los 1666 – 1675  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a la frecuencia de vibración del enlace carbonilo ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ). La presencia de dobles enlaces alifáticos se ve determinada por las bandas presentes en la región de 1570 a 1590  $\text{cm}^{-1}$ , también se pueden observar bandas correspondientes a las vibraciones de valencia de los enlaces  $\text{C}=\text{C}$  ( $\nu\text{C}=\text{C}$ ) aromático entre los 1500 y 1600  $\text{cm}^{-1}$ , además la flexión del enlace  $\text{C-H}$  aromático ( $\rho\text{C-H}$ ) correspondiente a un anillo bencénico sustituido en posición 4, puede observarse claramente en la región entre 800 – 830  $\text{cm}^{-1}$ . Las vibraciones de valencia de los enlaces  $=\text{C-H}$  aparecen en la región comprendida entre los 3000 – 3100  $\text{m}^{-1}$

En el análisis de compuestos carbonílicos  $\alpha$  ,  $\beta$ -insaturados por UV- visible presentan espectros con tres bandas principales de absorción (206, 244 y 352 nm). La banda en 206 nm se debe al disolvente utilizado, que en este caso es el metanol. La presencia de las bandas de absorción en 244 y 352 nm indican la presencia de una molécula con al menos un doble enlace conjugado y un grupo carbonilo, las cuales aparecen por encima de los 220 y 300 nm.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

## SÍNTESIS DE LOS PRODUCTOS

### **Síntesis del 2 - ( 4 – cloro ) bencilidenciclopentanona ( NJ1 )**

En un beaker de 250 ml se mezclaron 0.1 mol de ciclopentanona (8.48g u 83ml) y 0.04 mol de para-cloro benzaldehído ( 5.6228 g ), la mezcla se disolvió en 50 ml de metanol ( 1.23 mol o 39.38 g ) y se colocó en baño de hielo manteniendo la temperatura entre 20-30 °C, lentamente y con agitación constante se agregó 1.5-2.0 ml de hidróxido de sodio al 10% hasta que se observó la aparición de un color amarillo.

La mezcla se dejó en reposo hasta que se obtuvo el precipitado, los cristales se filtraron, se secaron y se purificaron en alcohol isopropilico y se le determinó la temperatura de fusión.

### **Síntesis del 2- ( 4 – dimetilamino ) bencilidenciclopentanona ( NJ 2)**

En un beaker de 50 ml se mezclaron 0.004 moles (0.06g)de paradimetilaminobenzaldehido y 0.016moles (1.35g , 1.4ml) de ciclopentanona. La mezcla se disolvió en 8ml de metanol y se colocó en unbaño de hielo manteniendo la temperatura entre 5 – 10 grados centígrados, posteriormente se adicionó lentamente y con agitación constante 15ml de hidroxido de sodio al 2%. La solución toma un color anaranjado intenso.

La mezcla se deja en reposo hasta precipitación del producto, se filtró y los cristales se secaron y purificaron por recristalización en alcohol isopropilico .

### **Síntesis del 2,6 – dibencilidenciclohexanona ( NJ3 )**

Se mezclaron 0.1 mol de ciclohexanona ( 9.81 g o 10.36 ml ) y 0.2 mol de benzaldehído ( 21.22 g o 21.21 ml ) la mezcla se disolvió en 50 ml de metanol ( 1.23 mol o 39.38 g ) y se colocó en un baño de hielo manteniendo la temperatura entre 20-30 °C, después lentamente y con agitación constante se adicionó de 1.5-2.0 ml de NaOH al 10%, hasta que se observó la aparición de un color amarillo, se dejó en reposo la mezcla hasta la aparición del precipitado del producto esperado, los cristales se filtraron, se secaron y se purificaron en alcohol isopropílico, se le determinó la temperatura de fusión.

### **REACTIVOS**

- parabenaldehido. MERCK,99%,d = 1.043
- P-dimetilaminobenzaldehido.EASTMAN,99%
- Ciclohexanona. MERCK,d = 1.9421
- Hidroxido de sodio.LACHEMA,98%
- Acido clorhídrico.MERCK
- Etanol 95%. COMERCIAL
- Metanol. MERCK, 99%, d = 0.786
- Benceno. MERCK, 99.7%,d = 0.788
- Alcohol isopropilico. MERCK,99%, d = 0.780
- Cloroformo. MERCK, 99.4%, d = 1.484
- Tolueno. MERCK
- Acetonitrilo. MERCK, 99.8%, d = 0.713
- Acetato de etilo. MERCK,99.8%, d = 0.898
- Acetona. MERCK, 99%, d = 0.788
- N,N dimetil formamida. MERCK
- Carbon activado. MERCK.
- Acido acetico glacial. MERCK, 99.4%, d = 1.080
- O-clorotolueno. MERCK.
- Acido sulfurico(concentrado). MERCK, 99.4%, d = 1.840
- Trioxido de cromo. MERCK, 99.4%
- Carbonato de sodio. MERCK
- Yodo. MERCK, 99.5%

## **EQUIPOS**

- Embudo Buchner grande y pequeño.

- Tubo Thiele.
- Papel filtro wathman.
- Quitasato de 25 ml y de 250ml Pirex.
- Cocina de calentamiento con agitador magnetico, marca Fisher Scientific.
- Balanza analítica OHAUS.
- Balanza de monoplato. OHAUS
- Beaker de 10, 25, 50, 100, 250, 1000, 1500 y 2000 ml.
- Tubos de ensayo. PIREX
- Lampara U.V mineraligth 115volts, 60 ciclos, 0.27 amperios.
- Placa cromatografica silicagel, 60 F25425folier 20x20 cm, 0.2 mm de grosor.
- Termómetro de 150 y 260 °C
- Erlenmeyer de 125 y 250 ml

## **CRITERIO DE PUREZA**

A cada producto obtenido mediante las reacciones llevadas a cabo se le realizó cromatografía de capa delgada como criterio de pureza, usando como reveladores yodo y luz ultravioleta y como eluyentes los solventes y mezcla de solvente que aparecen en la tabla #1 para cada caso.

Además como criterio de pureza se utilizó los rangos de temperatura de fusión de los compuestos. Para esto se empleó el método de Siwobbett, usando tubo de Thiele. Los rangos de temperatura de fusión reportados son corregidos

.

**Tabla # 1 MEZCLAS DE SOLVENTES Y REVELADORES**

PRODUCTO	SOLVENTE	PROPORCIÓN
NJ1, NJ2, NJ3,	Benceno-cloroformo	1:1
	Benceno-Metanol	3:2
	Benceno-Etanol	1:1
	Benceno-Acetonitrilo	1:1
	Cloroformo-Acetonitrilo	2:1
	Cloroformo-Ac.de etilo	1:1
	Metanol-Acetato de etilo	3:1
	Metanol	-
	Cloroformo	-

## **RESULTADOS**

**Tabla # 2 RESULTADO DEL COMPUESTO ( NJ1 )**

Producto	F.global	T.R	E.físico	Color	T.F (°C)	Rdto (%)
NJ1	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> Cl	1.3 min	Sólido	Amarillo	220-221	87.88
NJ2	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> NO	20 min	Sólido	Rojo	240-241	80.78

Rdto: Rendimiento

T.R: Tiempo de reacción

E.F: Estado físico

### Reacción general de monochalconas

Reacción para la obtención de la 2 - (4 - cloro) bencilidenciclopentanona

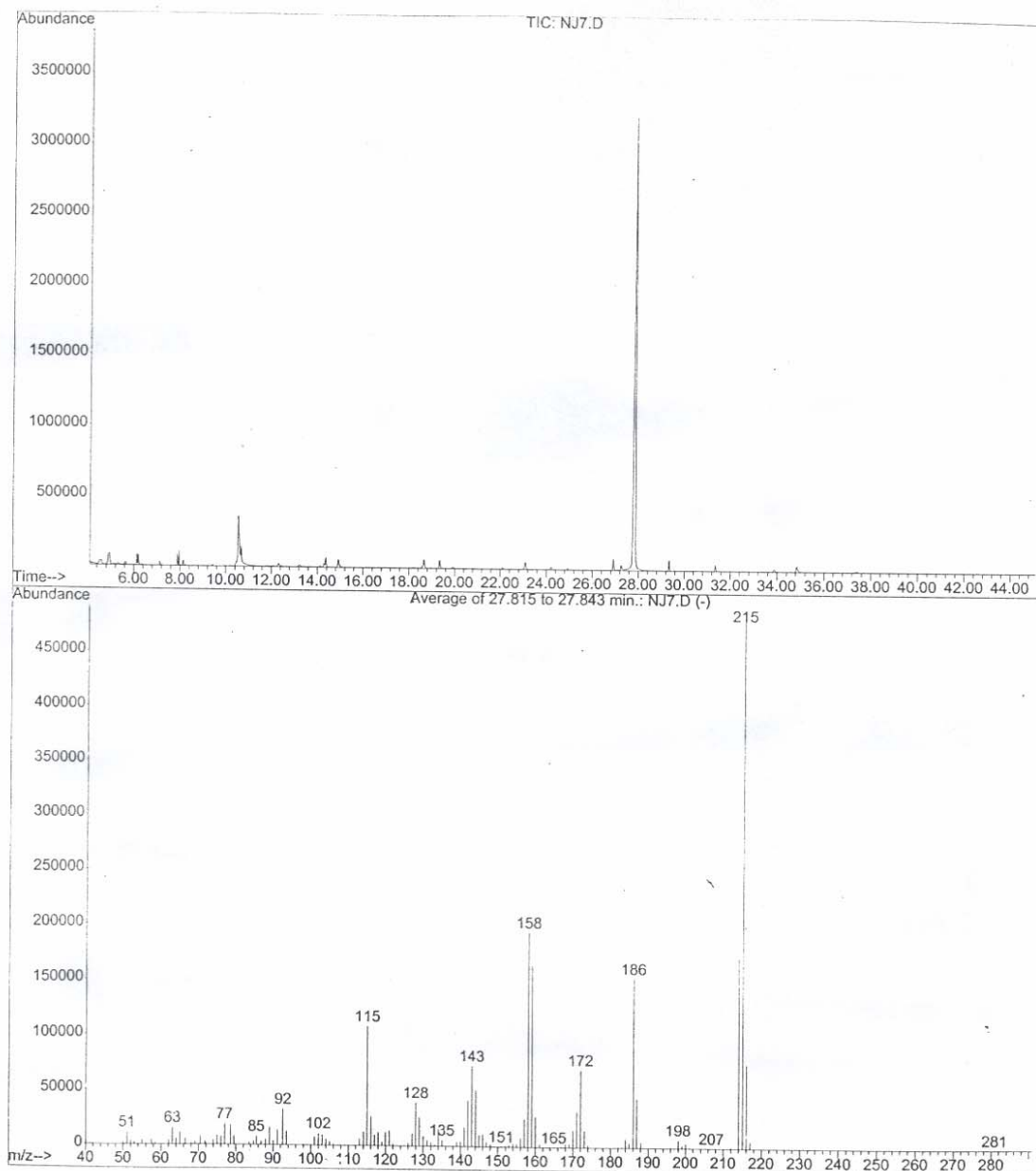


Reacción para la obtención de la 2 - (4 - dimetilamino) bencilidenciclopentanona





File : C:\HPCHEM\1\DATA\NJ7.D  
Operator : Sergio Salazar  
Acquired : 2 Oct 2000 11:54 using AcqMethod SUPELCO  
Instrument : GC/MS Ins  
Sample Name: Sol nj7  
Misc Info : 3 ul splitless  
Vial Number: 6



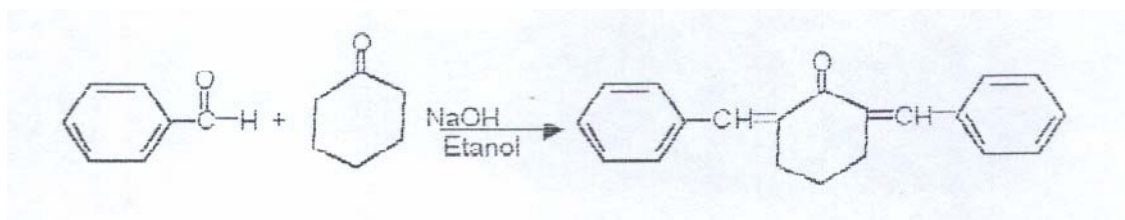
**Tabla # 3 Resultados del compuesto NJ3**

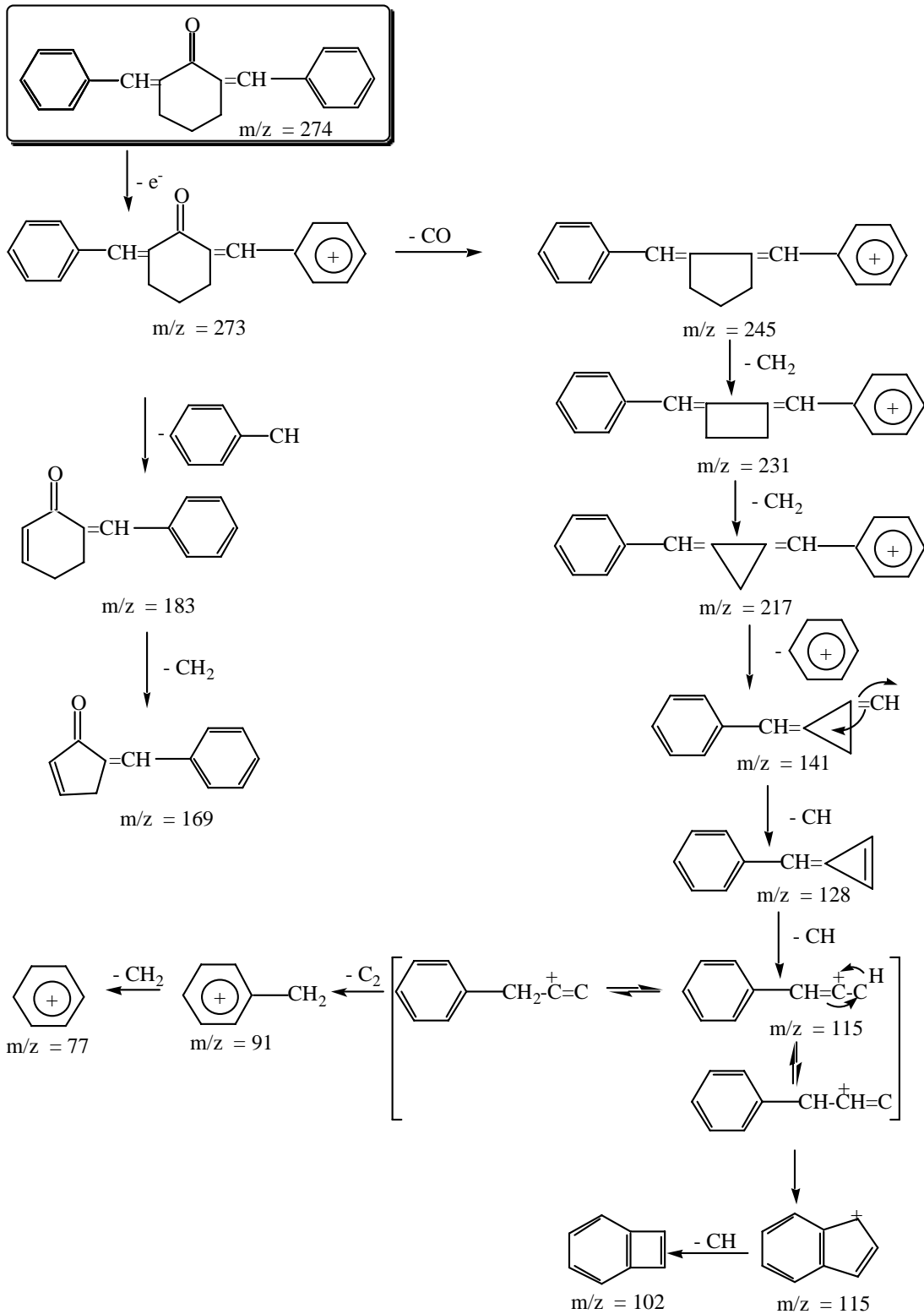
Producto	F. global	T. R	E.	Color	T.F (°C)	Rdto %)
NJ3	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O	3min	Sólido	Amarillo	191-192	81.77

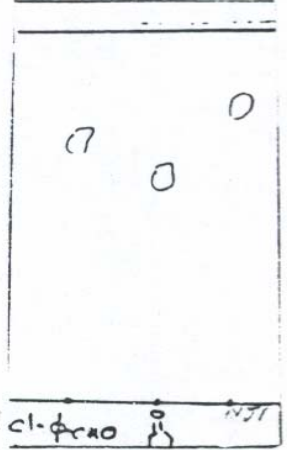
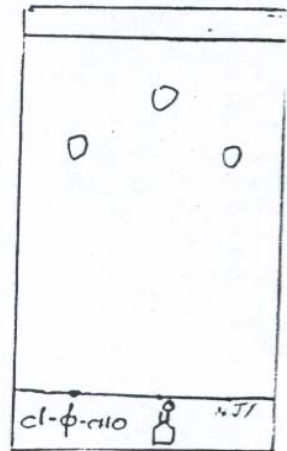
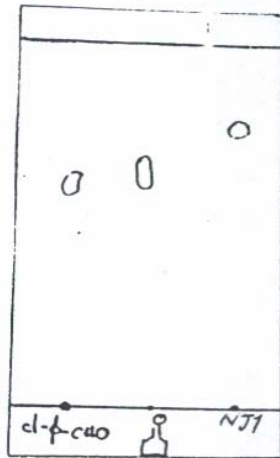
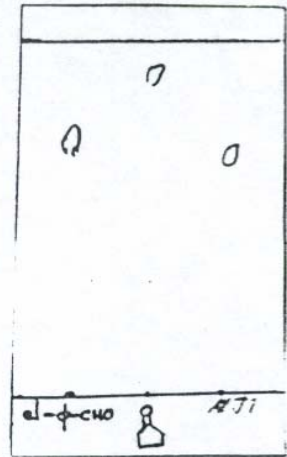
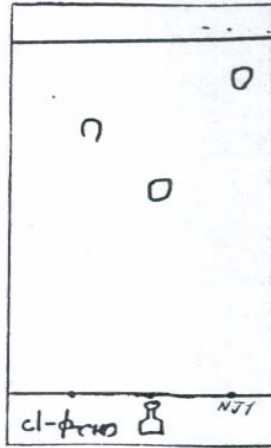
Rdto: Rendimiento

T.R: tiempo de reacción

**Reacción para la obtención de la 2,6 - dibencilidenciclohexanona**







## Análisis de resultados

Una vez obtenidos los espectros de masas de los compuestos carbonílicos  $\alpha$  –  $\beta$  insaturados analizamos toda la información que cada uno de ellos nos presenta.

En el espectro de masas del compuesto NJ1 podemos observar varios fragmentos. Uno de los más importantes es el de el pico molecular el cual se presenta a un  $m/z = 206$  perteneciente al  $M^+$ , además de presentar los  $m/z = 205, 207, \text{ y } 208$  los que corresponden al  $M^+ - 1,$

$M^+ + 1, M^+ + 2$ . Aunque existen también fragmentos de poca abundancia relativa estos nos brindan valiosa información tal como lo hace el  $m/z = 178$  el cual se forma a partir de la pérdida de 28 unidades de masa de la liberación de CO. Como podríamos observar en el espectro de masa la abundancia del pico  $m/z = 178$  es muy baja pero a partir de el se forma el fragmento  $m/z = 150$  debido a la pérdida de 28 unidades de mas correspondiente a una molécula de etileno ( $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ ).

Otra de las fragmentaciones importantes es el  $m/z = 171$  el cual es debido a la pérdida de 35 unidades de masa carecteristica de la presencia del cloro en la molécula. A partir del fragmento  $m/z = 171$  se forma una serie de fragmentos muy estables además del pico base, entre estos se puede observar el fragmento  $m/z = 115$  debido a la estabilización por resonancia del anillo aromático. Los fragmentos de  $m/z = 89$  y el 75 nos dan una clara afirmación de la existencia del anillo aromático.

En el espectro correspondiente al compuesto NJ2 observamos que el pico base de este compuesto es el mismo del pico del ión molecular ya que es el

fragmento de mayor abundancia relativa con un  $m/z = 215$ . Podemos observar también fragmentos importantes como el  $m/z = 214$  y el  $m/z = 216$

que corresponden al ( $M^+ - 1$ ) y al ( $M^+ + 1$ ) respectivamente teniendo el fragmento del ( $M^+ - 1$ ) un papel importante en la formación de los  $m/z = 186, 172, 158, 143$  y  $115$  ya que a partir de él derivan estos fragmentos. La poca abundancia del  $m/z = 115$  en relación con el del compuesto NJ1 es debido probablemente a la menor estabilidad de este fragmento por la presencia del grupo dietilamino en el anillo aromático.

En el espectro de masa del compuesto NJ3  $m/z = 274$  y  $273$  son los más abundantes y corresponden al  $M^+$  y al ( $M^+ - 1$ ) respectivamente pero como se ha dicho anteriormente la poca abundancia de un fragmento no le resta importancia al momento de interpretar un espectro de masas como se puede observar en el  $m/z = 245$  que se forma por la pérdida de CO y como es característico en los compuestos aromáticos se presenta el fragmento  $m/z = 77$  que pertenece al ión bencilo así como también aparece el  $m/z = 91$  del ion tropilio ( $C_7H_7$ ).

## CONCLUSIONES

En el análisis de estos espectros de masas podemos observar que, como compuestos cetónicos, aparece aunque con poca abundancia relativa el fragmento ( $M^+ - 28$ ). Así como también por ser compuestos aromáticos presentan los fragmentos de  $m/z = 91$ ,  $77$ , y  $75$ . Una característica muy importantes de los compuestos carbonílicos  $\alpha - \beta$  insaturados que contienen anillos aromáticos es la presencia del  $m/z = 115$ .

Los fragmentos correspondientes en los espectros de masas en conjunto con datos obtenidos previamente por otros autores nos permiten proponer las estructuras de compuestos carbonílicos  $\alpha - \beta$  insaturados

## **RECOMENDACIONES**

1. Analizar mediante otras técnicas como RMNH y RMNC<sup>13</sup> los productos obtenidos en el presente trabajo.
2. Analizar las síntesis de dichalconas de cinco y seis miembros en el anillo con sustituyentes orto, y para, por medio de espectrometría de masas.
3. Debe someterse a estudios de bioactividad los productos obtenidos.

## **BIBLIOGRAFIA**



**1-** .L.G Wade, JR. Química orgánica 2da edición. prentice – hall hispanoamericana. S. A. 1993

**2-** Karla L. Balladares L., Hugo Rafael Collado Toruño. Estudio preliminar de la síntesis de cetonas cíclicas  $\alpha,\beta$  – insaturadas y de algunas reacciones con aminaheterocíclicas. Monografía para optar al título de licenciado en química. 30 de Abril 1997 UNAN- LEON

**3-** Norma Isabel Canales Duarte y Claudia Verónica Gutiérrez Mendoza. Estudio de las reacciones de ciclohexanonas con benzaldehídos orto y para sustituidos para la obtención de benciliden dibenciliden ciclohexanonas. Monografía para optar al título de licenciado en química. 1999, UNAN– LEÓN

**4-** Vladimir José Fajardo Prado y Nestor Noel Hernaadez Esquivel. Obtencion de compuestos carbonilicos  $\alpha$ ,  $\beta$  – insaturados a partir de cetonas cíclicas y aciclicas con benzaldehidos sustituidos. Monografía para optar al título de licenciado en química 1999, UNAN-LEÓN

**5-** Ramiro José Pérez Hernández y Yader José Espinoza Pichardo. Obtención de chalconas cíclicas y alicíclicas con potencial bioactividad y aplicación tecnológica. Monografía para optar al título de licenciado en química 1999, UNAN- LEON

**6-** Wilber Antonio Rojas López y Fredy Antonio Chavarria Velásquez. Estudios de las reacciones entre cetonas cíclicas de cinco y seis miembros con benzaldehidos parasustituidos para la obtención de sistemas dibencilidenciclo alcanonas. Monografía para optar al título de licenciado en química. 1998, UNAN-LEON

**7-** Gregorio José Alvarez Estrada. Obtención de sistemas 2- ( 4-benciliden ) ciclo alcanonas a partir de 2-metilciclohexanona con benzaldehidos para-sustituidos. Monografía para optar al título de licenciado en química. 1998, UNAN-LEÓN

**8-** J. KMacleod and Carl Djerassi

Mass Spectrometry in Structural and Stereochemical Problems. CXXXVI. Primary Hydrogen Isotope Effects in the McLaferty rearrangement. a Stanford University. Journal of the American chemical society / 89: 20 / September 27, 1967 pag (5182 – 5190).

**9-** Mark M. Green and Carl Djerassi

Mass Spectrometry in Structural and Stereochemical Problems. CXXXVII. Examples of Interaction of Remote Functional Groups After Electron Impact. Stanford University. Journal of American chemical society / 89:20/ September 27, 1967 pag (5190 – 5198).

**10 - Peter Brown and Carl Djerassi**

Mass Spectrometry in Structural and Stereochemical Problems. CVI. Occurrence of Alkyl and Aryl Rearrangement in the Fragmentation of Some Organic Carbonates. Stanford University. Journal American chemical society / 88: 11/ June 5, 1966 pag (2469 – 2477) .

**11- Fred W. McLaferty**

Interpretación de los espectros de masas. Purdue University. Reverté, S.A. 1969.

**12- Otto Richard Gottlieb**

Introducción a la espectrometría de masas de sustancias orgánicas. Secretaria General de la O. E. A. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. Instituto de Química de Sao Paulo.

**13- Reg Davis (Kingston polytechnic, UK) Martin Frearson (Hatfield polytechnic, UK). Antony Rowe Ltd, Chippenham, Wiltshire. Analytical chemistry by open learning mass spectrometry**

**ANEXOS**  
**CROMATOGRAMAS,**  
**FRAGMENTACIONES Y ESPECTROS**  
**DE MASAS DE LOS PRODUCTOS**  
**OBTENIDOS EN LAS REACCIONES**

# Cromatogramas del producto NJI

REVELADORES: YODO, LUZ U.V.

