



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**SÍNTESIS DE DERIVADOS [(E)-2-NITROETENIL]BENCENOS EN PRESENCIA
DE ZIRCONIA SULFATADA**

Tesis que presenta

Q. Blanca Ivonne Vergara Arenas

Para Obtener el Grado de

Maestra en Ciencias Químicas

Asesora

Dra. Leticia Lomas Romero

Co-asesor

Dr. Rodrigo González Olvera

Jurado calificador

Presidente:

Dr. José Norberto Farfán García

Secretario:

Dr. Eduardo González Zamora

Vocal:

Dr. José Ignacio Regla Contreras

México, D. F. Diciembre 2015



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
Unidad Iztapalapa

Fecha : 07/12/2015
Página : 1/1

CONSTANCIA DE PRESENTACION DE EXAMEN DE GRADO

La Universidad Autónoma Metropolitana extiende la presente CONSTANCIA DE PRESENTACION DE EXAMEN DE GRADO de MAESTRA EN CIENCIAS (QUIMICA) de la alumna BLANCA IVONNE VERGARA ARENAS, matrícula 2133802901, quien cumplió con los 148 créditos correspondientes a las unidades de enseñanza aprendizaje del plan de estudio. Con fecha nueve de diciembre del 2015 presentó la DEFENSA de su EXAMEN DE GRADO cuya denominación es:

**SINTESIS DE DERIVADOS
[(E)-2-nitroetenil] BENCENOS
EN PRESENCIA DE ZIRCONIA
SULFATADA**

Cabe mencionar que la aprobación del Examen de Grado tiene un valor de 60 créditos y el programa consta de 183 créditos.

El jurado del examen ha tenido a bien otorgarle la calificación de:

Aprobar

JURADO

Presidente

Secretario

DR. JOSE NORBERTO FARFAN GARCIA

DR. EDUARDO GONZALEZ ZAMORA

Vocal

DR. JOSE IGNACIO REGLA CONTRERAS

Esta Tesis se llevó a cabo en el Área de Química Inorgánica del Departamento de Química de la UAM-Iztapalapa, en colaboración con el Laboratorio de Química de Materiales del Área de Química del Departamento de Ciencias Básicas de la UAM-Azcapotzalco, con recursos provenientes del proyecto CONACyT clave 181448. Se agradece al CONACyT por los recursos económicos obtenidos mediante una beca de estudios de posgrado y por la beca mixta para hacer estancia en el extranjero.

Agradecimientos

- A la Universidad Autónoma Metropolitana por haberme permitido pasar tan gratos momentos en sus aulas.

- A los miembros de jurado integrado por:
Dr. José Ignacio Regla Contreras
Dr. José Norberto Farfán García
Dr. Eduardo González Zamora
Mi agradecimiento a ellos por la revisión y comentarios hechos al presente trabajo.

- Al Dr. Guillermo E. Negrón Silva por su paciencia y consejos.
- A la Dra. Leticia Lomas Romero por su apoyo y amistad.
- Al Dr. Rodrigo González Olvera por sus consejos y ayuda en este trabajo.
- A la Dra. Deyanira Angeles Beltrán por su amistad y ayuda en el trabajo experimental.
- Al M. en C. Atilano Gutiérrez Carrillo por la valiosa ayuda técnica en RMN.
- Al M. en C. Víctor H. Lara por la valiosa ayuda técnica en Rayos X.
- Al Dr. José Antonio Morales Serna por sus valiosos consejos y amistad.

Dedico esta tesis a mis padres Adelina Arenas y Mario Vergara por todo el apoyo brindado en todos los momentos de mi vida GRACIAS.

ÍNDICE

• Resumen.....	6
• Antecedentes.....	7
○ Óxido de zirconio ZrO ₂	9
○ Zirconia sulfatada (ZS).....	10
○ Modelos de la ZS.....	11
○ Técnicas para la caracterización de materiales.....	11
○ Microondas.....	14
▪ Efecto de las microondas en las reacciones químicas..	14
• Hipótesis.....	17
• Objetivos.....	17
○ Objetivos generales.....	17
○ Objetivos particulares.....	17
• Discusión de resultados.....	18
○ Zirconia sulfatada (ZS).....	18
▪ Difracción de rayos X de polvos.....	18
▪ Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	20
▪ Fisorción de nitrógeno.....	22
○ Síntesis de derivados [(E)-2-nitroetenil]bencenos.....	23
○ Reutilización del material.....	30
• Conclusiones.....	33
• Perspectivas.....	33
• Métodos generales.....	34
○ Preparación de zirconia sulfatada (ZS) vía sol-gel.....	34
○ Síntesis de derivados [(E)-2-nitroetenil]benceno.....	35
○ Caracterización de compuestos 2a-m (tabla 2).....	35
• Referencias.....	42
• Anexo I	
○ Espectros resonancia magnética nuclear ¹ H y ¹³ C.....	45
• Anexo II	
○ Trabajos presentados en congresos nacionales y artículos....	58

RESUMEN

La zirconia sulfatada es un material inorgánico con características ácidas el cual se puede utilizar en un amplio número de reacciones orgánicas, en este trabajo se llevó a cabo la condensación entre un aldehído y un nitroalcano (Reacción de Henry) utilizando zirconia sulfatada y una amina como catalizadores, en tolueno y con calentamiento de irradiación de microondas.

Se utilizaron diferentes aminas secundarias, un aminoácido y un aminoaldol en conjunto con la zirconia sulfatada para encontrar las condiciones óptimas (zirconia sulfatada–piperidina). Se obtuvo una familia de derivados [(E)-2-nitroetenil]bencenos con buenos rendimientos.

Por otra parte el material se reutilizo en varios ciclos de reacción para observar su eficiencia como catalizador heterogéneo, obteniendo con buen rendimiento después de 3 ciclos de reacción, sin embargo el material donde sólo existía en estructura cristalina tetragonal tuvo una transformación térmica a monoclinica en la cual no afectó a los rendimientos en los siguientes ciclos de reacción.

ANTECEDENTES

Óxido de zirconio ZrO_2

El óxido de zirconio, también llamado zirconia, es un material inorgánico constituido por zirconio IV y oxígeno. El ZrO_2 se puede obtener en tres estructuras cristalinas a diferentes temperaturas, la fase monoclinica se obtiene a $1150^\circ C$, la fase tetragonal en el intervalo de temperatura de $1150-2370^\circ C$ y la estructura cúbica a temperaturas mayores de $2370^\circ C$.¹ Las fases tetragonal y cúbica pueden obtenerse a menores temperaturas cuando se dopan con Y_2O_3 , Al_2O_3 , CeO_2 y otros materiales. Las estructuras cristalinas de esas tres fases poseen las siguientes características.²

Monoclinica: En esta estructura los cationes Zr^{4+} están situados en los planos paralelos al (001) y separados por los planos de aniones (O^{2-}). Cada ion Zr^{4+} está rodeado por siete iones de oxígeno, de tal forma que está coordinado triangularmente con los iones de oxígeno de un plano O_I , y tetragonalmente con los iones de oxígeno de un segundo plano O_{II} (Figura 1a).²

Tetragonal: Posee una estructura donde cada ión Zr^{4+} está rodeado por ocho iones de oxígeno, cuatro de ellos a una distancia de 2.455 \AA y los otros cuatro a una distancia de 2.064 \AA (Figura 1b).²

Cúbica: Tiene una estructura en donde cada ión de Zr^{4+} está coordinado con ocho iones de oxígeno equidistantes y a su vez, cada ión de oxígeno está coordinado tetraédricamente con cuatro iones de Zr^{4+} , los iones Zr^{4+} forman una subred cúbica centrada en las caras (fcc) y los iones oxígeno forman una sub-red cúbica simple (cs) (Figura 1c).²

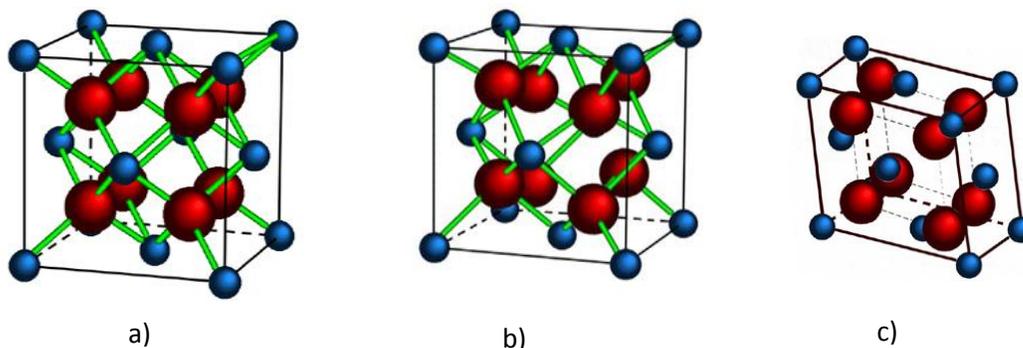


Figura 1. Estructuras cristalinas del óxido de zirconio, a) estructura cúbica, b) estructura tetragonal, c) estructura monoclinica

El interés por el óxido de zirconio es consecuencia de sus múltiples aplicaciones tecnológicas, gracias a sus propiedades químicas, físicas, ópticas, dieléctricas y mecánicas. El ZrO_2 es un excelente material refractario, que se utiliza como catalizador, soporte catalítico o como biomaterial cerámico. Tanto por sus propiedades como por sus aplicaciones, este material se ha estudiado por décadas, lo cual se ve reflejado en el número tan amplio de publicaciones y patentes que existen al respecto.³

Las propiedades estructurales del ZrO_2 dependen del método y condiciones de preparación de este. El método más sencillo y eficaz es el de sol-gel, en el cual se mezcla oxiclورو de zirconio e hidróxido de amonio, para obtener en primera instancia el hidróxido de zirconio, que al ser calcinado da lugar al producto deseado, ZrO_2 .⁴

Por otro lado, el cambio de fase de las estructuras cristalinas del ZrO_2 , modifica las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y magnéticas del material. El ZrO_2 al ser dopado con algún ion sulfato da lugar a un material con mayor estabilidad a temperaturas inferiores respecto al material de partida. Si el ZrO_2 se dopa con Y_2O_3 , Al_2O_3 , CeO_2 entre otros materiales, la fase de tetragonal se estabiliza por debajo de los $500^\circ C$ lo cual contrasta con la temperatura ($1200^\circ C$) necesaria para obtener la misma fase del material no dopado. El material que se obtiene al dopar con iones sulfato al ZrO_2 , es la zirconia sulfatada.⁵

Zirconia sulfatada (ZS)

La zirconia sulfatada es un material inorgánico con propiedades físicas y químicas atractivas para el campo de la catálisis heterogénea, por lo que en los últimos años este material ha despertado el interés de grupos de investigación de aéreas afines a la catálisis de todo el mundo. La zirconia sulfatada es un material super ácido, no tóxico tiene un gran intervalo de aplicaciones en la química orgánica. Su característica de actuar como ácido de Lewis o Brønsted y por consecuencia su eficiencia como catalizador heterogéneo, está directamente relacionada con el método de preparación del material. Uno de los métodos de síntesis utilizado más comúnmente es el de precipitación, donde se mezcla oxocloruro de zirconio e hidróxido de amonio.⁶ En este método el pH de la solución durante la precipitación del hidróxido de zirconio, así como la cantidad del agente de sulfatación y la temperatura de calcinación,⁷ son los factores que determinan la estructura cristalina del producto final. La variación de esos parámetros permite obtener una ZS de alta área específica y estable térmicamente hasta una temperatura de 1000°C, sin necesidad de agregar otros óxidos o agentes dopantes.⁸ Si la precipitación del material se lleva a cabo a un pH menor a 2, bajo un tratamiento hidrotérmico de nitrato de zirconio entre 110 y 120°C, se forma zirconia con estructura monoclinica, mientras que a pH=5 o 6 se obtiene zirconia tetragonal.⁹

Otro método para la preparación de zirconia sulfatada, es la técnica de sol-gel el cual consiste en la inclusión de los iones sulfato durante la gelación, en este caso el H₂SO₄ es el agente de sulfatación. Esta técnica consiste en agregar una solución acuosa de ácido sulfúrico a una solución de propóxido de zirconio en 1-propanol, en la cual se observa la formación de un gel color blanco.

Desde el punto de vista de la catálisis heterogénea, el tener una fase tetragonal o monoclinica puede determinar si el proceso catalítico es eficiente o no, por lo que es necesario preparar materiales no solo con estabilidad térmica por encima de 600-700°C, si no con los sitios ácidos adecuados para llevar a cabo la catálisis correspondiente.¹⁰ Este punto lo abordaremos con mayor detalle en la discusión de los resultados.

Modelos de la ZS

Para explicar las propiedades ácidas de la ZS se han propuesto varios modelos de los cuales y de acuerdo a lo descrito en la literatura especializada, se pueden resaltar lo siguientes:

- I. Modelo en el cual los grupos sulfato de la ZS presentan una estructura bidentada. En este modelo la fuerza de los sitios ácidos de Lewis Zr^{4+} aumenta por el efecto inductivo de los grupos sulfatos, y en presencia de agua los sitios ácidos de Lewis pueden convertirse en sitios ácidos de Brønsted (Figura 2).¹¹

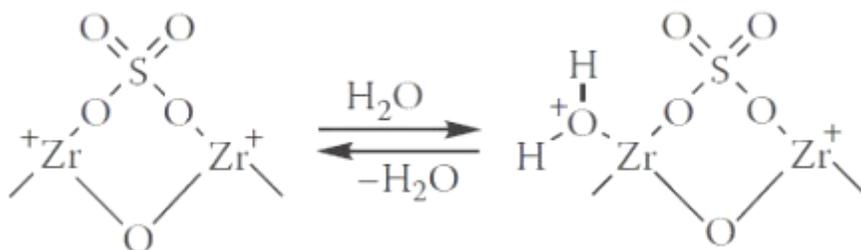


Figura 2. Estructura de la ZS sitios ácidos de Lewis y Brønsted¹¹

- II. El modelo que relaciona el origen de los sitios Brønsted con grupos hidroxilos puente, en donde al no existir la formación de enlace H, las propiedades ácidas de ZS se atribuyen a la alta electronegatividad de Zr^{4+} (Figura 3).¹²

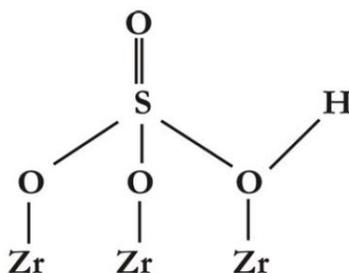


Figura 3. Estructura de la ZS propuesta por Riemer¹²

- III. Una propuesta más es donde se considera que en condiciones altas de deshidratación, el ión SO_4^{2-} presenta excelentes propiedades ácidas de Lewis, mientras que en condiciones medias de deshidratación los iones H_3O^+ y HSO_4^- producen fuerte acidez de Brønsted, la cual es similar a la del ácido sulfúrico (Figura 4).¹³

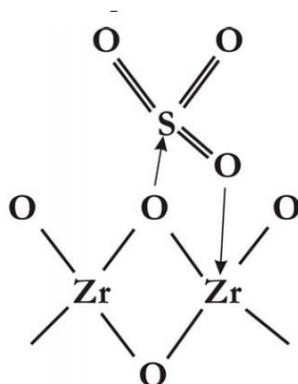


Figura 4. Estructura de la ZS propuesta por Babou¹³

Técnicas para la caracterización de materiales

De las múltiples técnicas que existen para la caracterización de materiales inorgánicos, la técnica de difracción de rayos X de polvos permite identificar de forma rápida y eficiente el tipo de red cristalina (parámetros de celda) de la ZS. Tal información ayuda a comprender las propiedades físicas del material mediante la determinación del ordenamiento y el espaciado de los átomos.¹⁴

La técnica de absorción física (fisorción) ayuda a determinar las áreas específicas y distribución del tamaño de los poros de la ZS. El principio de esta técnica consiste en realizar una absorción física no específica de nitrógeno sobre la muestra. Las mediciones de la superficie específica se realizan por medio de un procedimiento volumétrico estático, la temperatura y presión de operación deben de ser bajas para que las moléculas de nitrógeno tengan poca movilidad y se absorban en una cantidad apreciable.^{15a}

Por otro lado, la microscopía electrónica de barrido aplicada a la ZS permite visualizar las características microestructurales del material. La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que se captan con detectores adecuados, proporcionando información acerca de la naturaleza de la muestra. La señal de los electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra. La señal de los electrones retrodispersos muestra una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico y el microanálisis de rayos X por dispersión de energías acerca de la composición de elementos químicos de la muestra.^{15b}

Dada las características ácidas de la ZS, un punto importante de la caracterización de este tipo de materiales es identificar y cuantificar los sitios ácidos en la estructura cristalina.

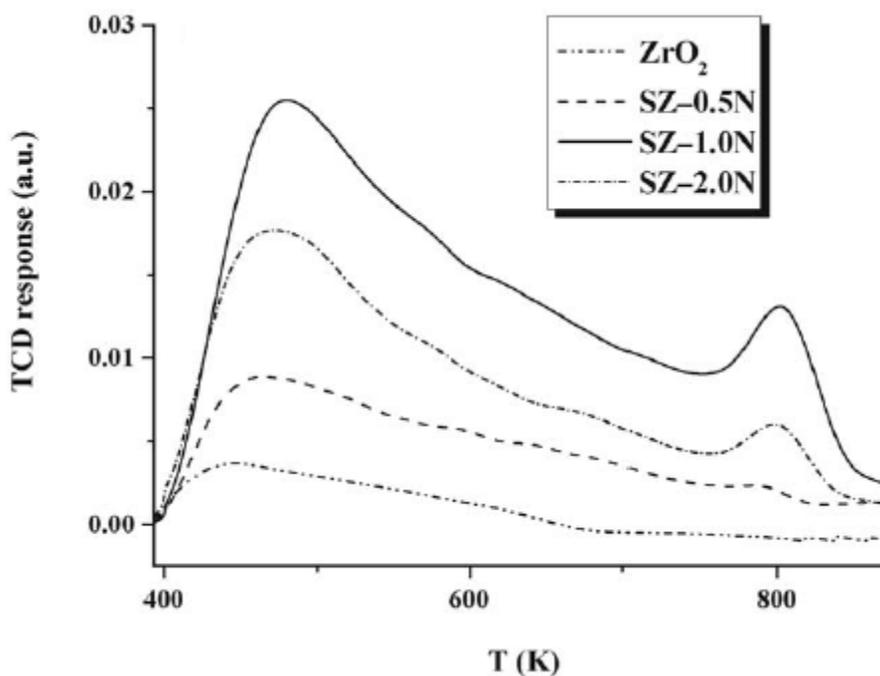


Figura 5. Grafica de desorción de NH₃ a temperaturas programadas¹⁶

Es posible determinar la fortaleza ácida, la acidez superficial y distribución de la fortaleza de los centros activos en la ZS por desorción de amoníaco a temperaturas programadas (TPD). Esta técnica se llevan a cabo mediante quimisorción de una mezcla gaseosa de NH_3/He a diferentes temperaturas, siendo las más habituales 60, 120 y 180°C. En la figura 5 se muestra una gráfica típica del TPD para el ZrO_2 . En dicha gráfica se observa una banda ancha de desorción por debajo de 453 K, lo que indica la presencia de sitios ácidos de Lewis débiles. Mientras tanto para la zirconia dopada, se observa una banda de desorción a 800K que indica la presencia de sitios ácidos de Lewis fuertes (figura 5).¹⁶

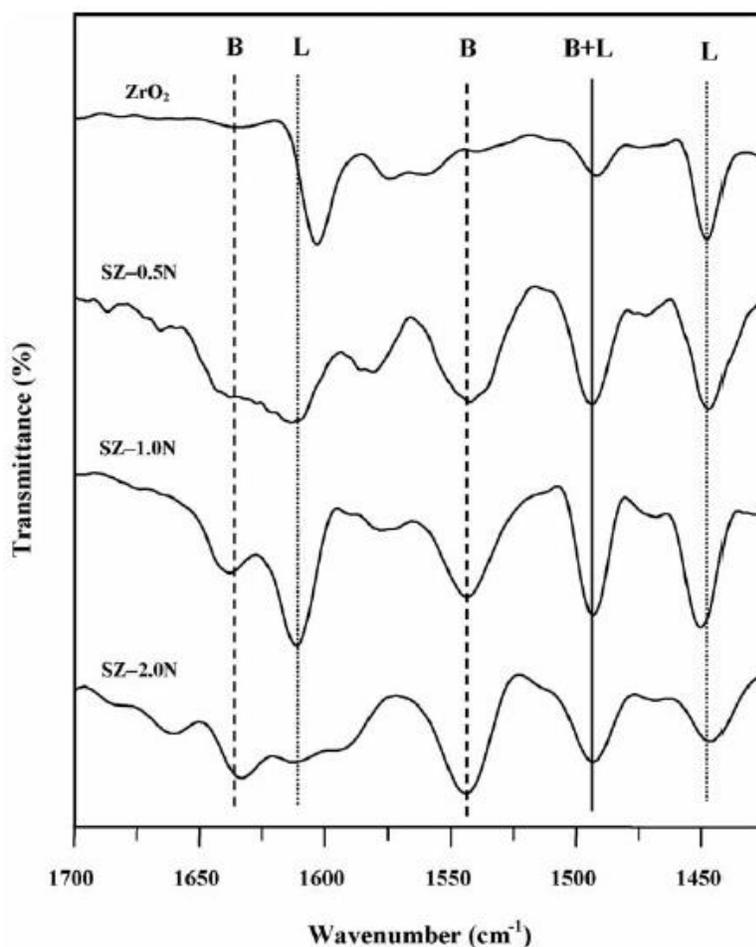


Figura 6. Espectro de IR de la adsorción de piridina en óxido de zirconio y ZS¹⁶

Otro método para la determinar los sitios ácidos en la ZS es la absorción de piridina estudiada por espectroscopía de infrarrojo. Gracias a este procedimiento es posible observar señales típicas de una interacción del nitrógeno de la piridina con los sitios ácidos de Lewis, así como con los sitios ácidos de Brønsted. En la figura 6 se muestra un espectro de infrarrojo donde se observan las bandas características de ion piridinio en 1600, 1540 y 1490 cm^{-1} (sitios ácidos de Bronsted), y piridina coordinados sobre los sitios ácido de Lewis en 1490 y 1445 cm^{-1} . La concentración de ambos tipos de sitios ácidos, podría estimarse a partir de la intensidad de las bandas entre 1540 y 1445 cm^{-1} .

De manera general se ha aceptado que el óxido de zirconio y la zirconia sulfatada en fase monoclinica, poseen sitios ácidos de Lewis, mientras que la zirconia sulfatada en fase tetragonal tiene sitios ácidos de Lewis y de Brønsted.¹⁶

MICROONDAS

Las microondas son ondas electromagnéticas definidas en un intervalo de frecuencias entre 300 y 300,000 MHz, con una longitud de onda entre 1 m a 1 mm. Por ser una irradiación de baja energía solo afecta los movimientos moleculares (rotación), pero no a la estructura molecular.¹⁷

Al igual que la irradiación infrarroja, las microondas son una irradiación no ionizante, es decir, que no es capaz de arrancar electrones de la materia, solo provoca excitaciones electrónicas. A diferencia de la irradiación infrarroja, la cual es ampliamente usada para el calentamiento de las sustancias, las microondas son capaces de penetrar en la mayoría de los líquidos.

Efecto de las microondas en las reacciones químicas

De manera general se ha observado, que las microondas provocan una aceleración en las reacciones químicas, teniendo como consecuencia la disminución de los tiempos requeridos para el desarrollo de las mismas.

A diferencia del método de calentamiento por conducción-convención (convencional), el calentamiento por microondas no depende de la conductividad térmica del recipiente que contiene el material a calentar, ésta irradiación interactúa

directamente con las moléculas presentes en la mezcla de reacción y como consecuencia se conduce un super calentamiento localizado. Otra diferencia importante respecto al calentamiento convencional, es que el gradiente térmico durante el calentamiento por microondas es en sentido opuesto al provocado por la conducción-convención, detectándose la mayor temperatura en el interior de la muestra.

El calentamiento dieléctrico de las sustancias se produce principalmente a través de los siguientes mecanismos:

- I. Mecanismo de polarización dipolar: Para que una sustancia genere calor cuando es irradiada con microondas, debe poseer un momento dipolo. Un dipolo es sensible a un campo magnético externo y tenderá a alinearse con el campo (Figura 7).

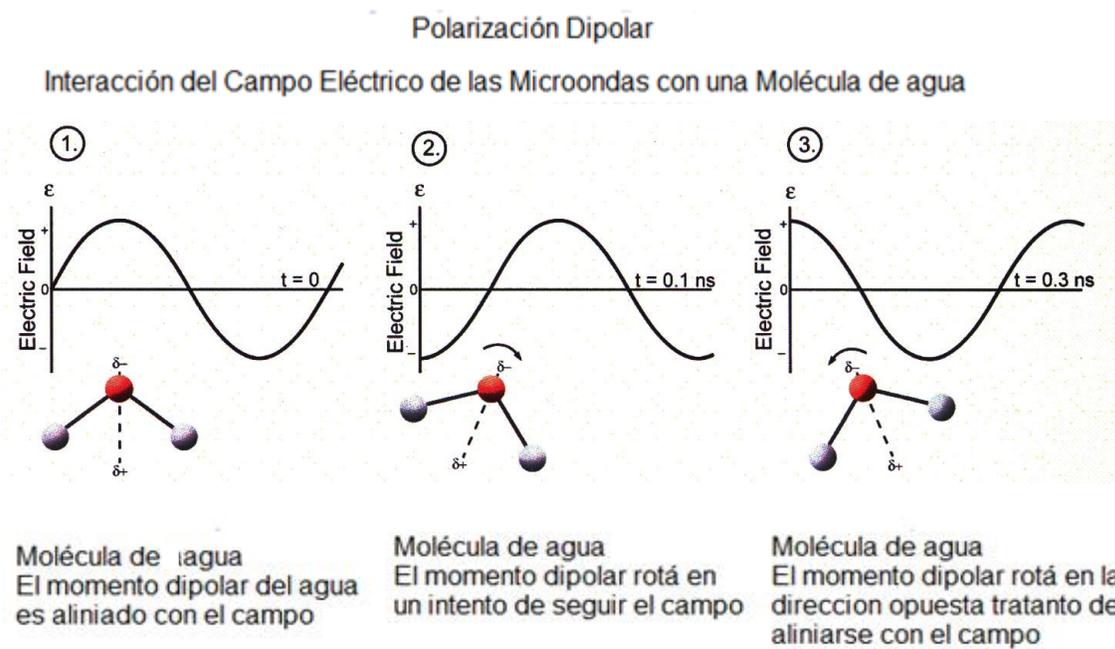


Figura 7. Molécula de agua intentando alinearse con las oscilaciones de la microonda

- II. Mecanismo de conducción iónica: Sí una molécula está cargada, entonces el componente de campo eléctrico de las microondas interactúa generando movimiento en los iones a través de la muestra y este movimiento genera calor (Figura 8).¹⁷

Conducción Iónica

Interacción del Campo Eléctrico de las Microondas con el ión de Cloro

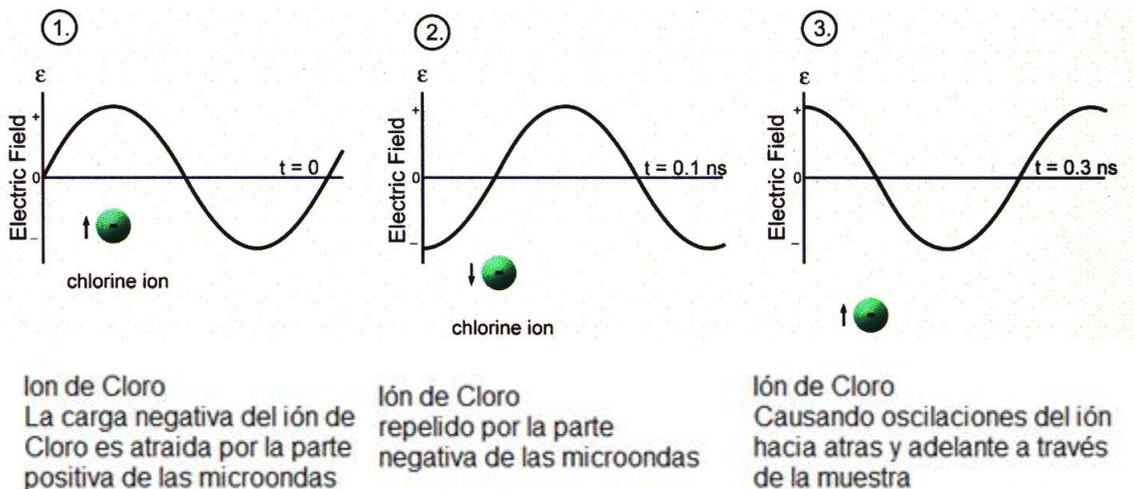


Figura 8. El movimiento molecular se ve afectado por la carga de la molécula

A partir de las propiedades ácidas de la zirconia sulfatada antes mencionada y aprovechando las ventajas del calentamiento por microondas, se puede plantear la posibilidad de usar este material como catalizador de reacciones orgánicas. Esto es el punto central del presente trabajo, por lo que en lo subsiguiente se discutirá ampliamente los resultados obtenidos al usar la zirconia sulfatada como catalizador en la condensación de un aldehído con nitrometano (reacción de Henry).

HIPÓTESIS

Los sitios ácidos de Lewis y de Brønsted presentes en la zirconia sulfatada en fase cristalina tetragonal son responsables de la catálisis ácida en la condensación de un aldehído con nitrometano.

OBJETIVOS

Objetivos generales

- Preparar zirconia sulfatada y realizar la evaluación catalítica en la reacción de Henry.

Objetivos particulares

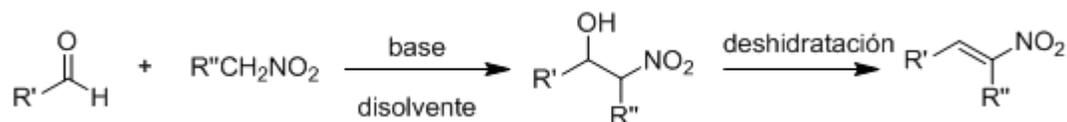
- Utilizar la técnica de sol-gel para la preparación de zirconia sulfatada.
- Evaluar la zirconia sulfatada como catalizador en presencia de diferentes aminas, aminoácidos y aminoalcoholes en la reacción de Henry para encontrar las condiciones óptimas.
- Con las condiciones óptimas sintetizar una familia de nitroalquenos utilizando aldehídos sustituidos en diferentes posiciones del anillo aromático.
- Recuperar la zirconia sulfatada de la reacción, reactivarla y utilizarla en la reacción modelo.
- Realizar varios ciclos de reacción con la zirconia sulfatada reciclada.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La zirconia sulfatada es un material que se utiliza comúnmente en la síntesis orgánica como catalizador heterogéneo.¹⁸ Este material se puede reutilizar en varios ciclos de reacción gracias a un proceso de reactivación. En nuestro grupo de trabajo se ha utilizado en la reacción Biginilli,¹⁹ en la protección y desprotección de acilales²⁰ y en la apertura de epóxidos.²²

En el presente trabajo la zirconia sulfatada fue utilizada como catalizador en un proceso que genera derivados [(*E*)-2-nitroetenil]bencenos, los cuales son importantes subunidades que se encuentran presentes en muchas moléculas biológicamente activas,²³ además son de gran interés en síntesis orgánica por su versatilidad al ser transformados en otros grupos funcionales.²⁴

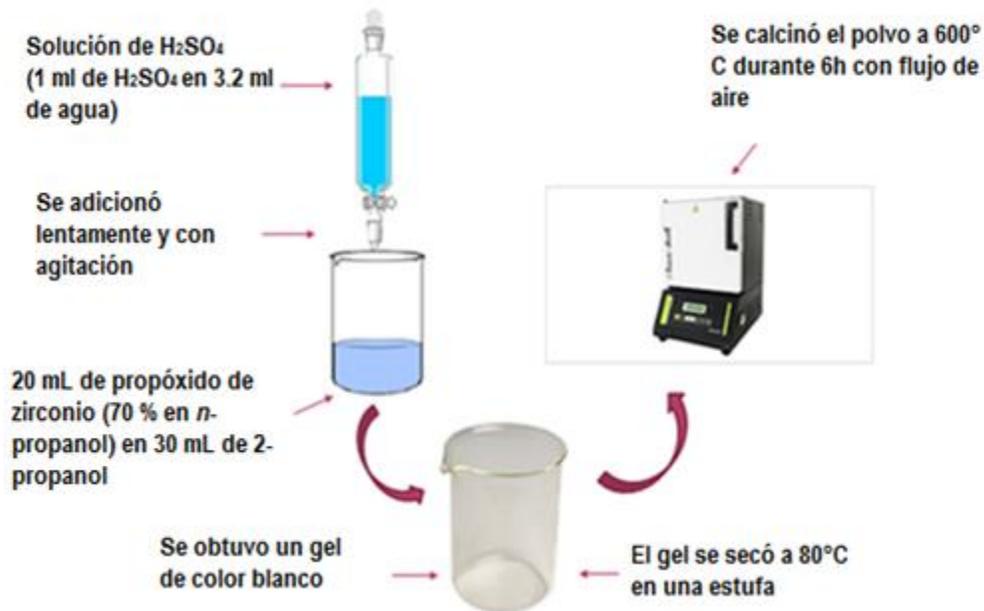
Los derivados [(*E*)-2-nitroetenil]bencenos se obtienen comúnmente con la reacción de Henry,²⁵ la cual involucra una condensación entre nitroalcanos y aldehídos en presencia de una base o ácido (NaOH, KOH, NaOMe, TBAF, KF, aminas, ácidos de Lewis, entre otros), seguida de una deshidratación del β-nitroalcohol (Esquema 1).²⁶



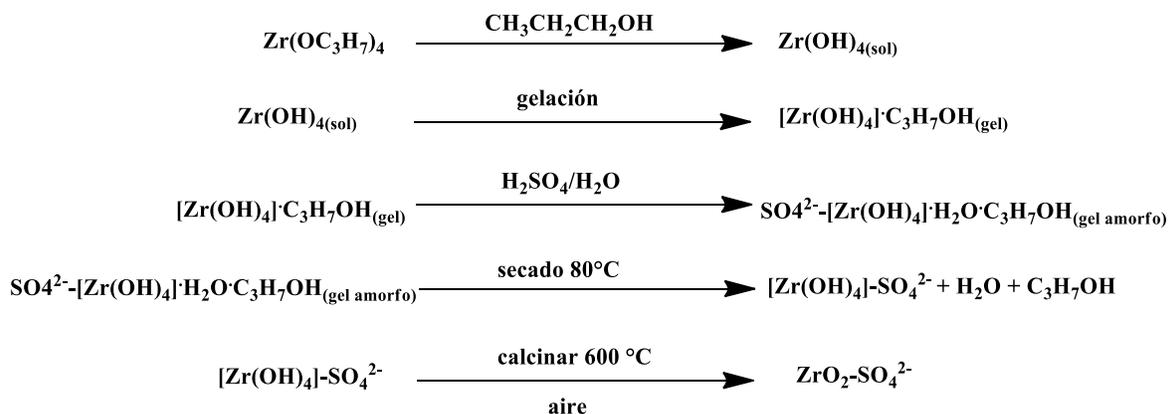
Esquema 1. Reacción de Henry

Zirconia sulfatada (ZS)

La zirconia sulfatada se preparó por el método sol-gel (Esquema 2).²⁰ Las reacciones propuestas para la síntesis del material se muestran en el esquema 3.^{21a, 21b} El sólido obtenido por ese procedimiento se caracterizó por difracción de rayos X de polvos, microscopía electrónica de barrido y fisisorción de nitrógeno.



Esquema 2. Preparación de la zirconia sulfatada por el método sol-gel



Esquema 3. Reacciones método sol-gel de la zirconia sulfatada.

Difracción de rayos X de polvos

En la Figura 9 se muestra el difractograma de la ZS, en el cual se puede observar el patrón característico de la fase cristalina tetragonal, dado por las reflexiones $2\theta = 30.21^\circ$, 35.35° , 50.207° , 59.23° , 60.17° , 62.84° , 74.78° y 81.78° .

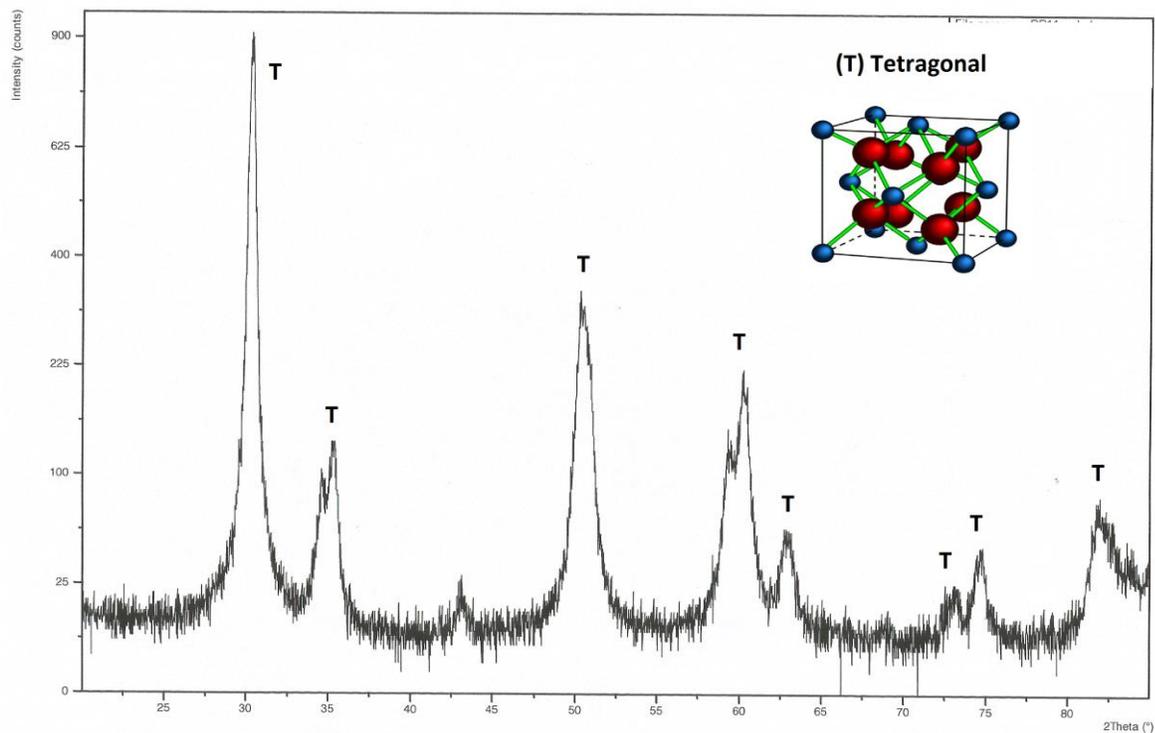


Figura 9. Difractograma de ZS

Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La micrografía de la ZS, se obtuvo mediante la señal de electrones retrodispersos, la cual está compuesta por aquellos electrones que emergen de la muestra con una energía superior a 50 eV (Figura 10).²⁷ Estos electrones proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones. La intensidad de la señal de retrodispersos para una energía dada del haz, depende del número atómico del material. Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química. La zona con menor número atómico se verá más oscura que la zona que tiene mayor número atómico. La figura 10 corresponde a la micrografía de la ZS, en donde se puede observar que el material es amorfo.

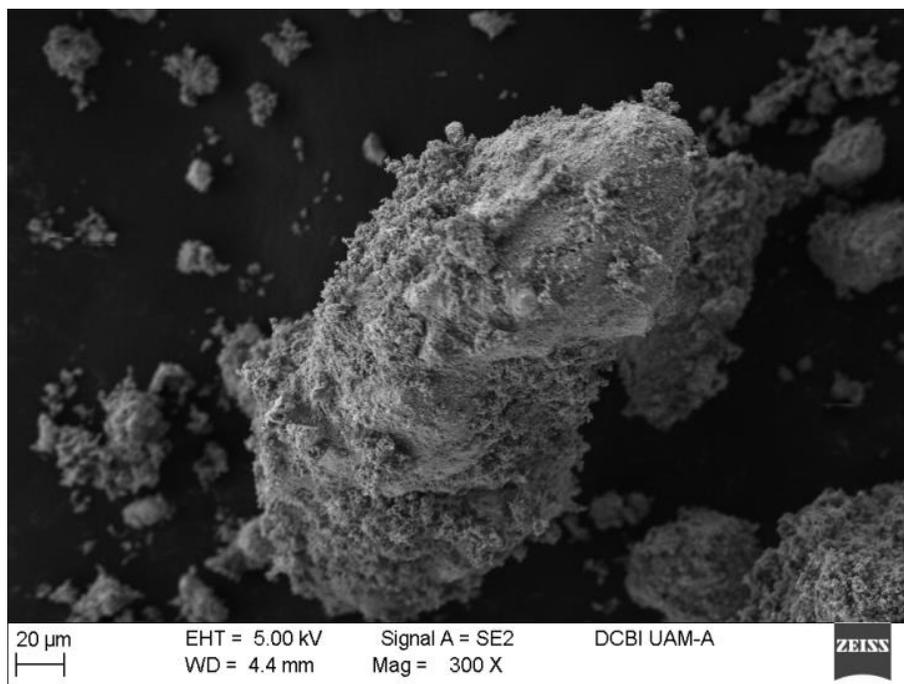


Figura 10. Micrografía de ZS

Por otro lado, se llevó a cabo el microanálisis cuantitativo de la ZS para determinar la concentración de los diferentes elementos que constituyen al material (Figura 11).

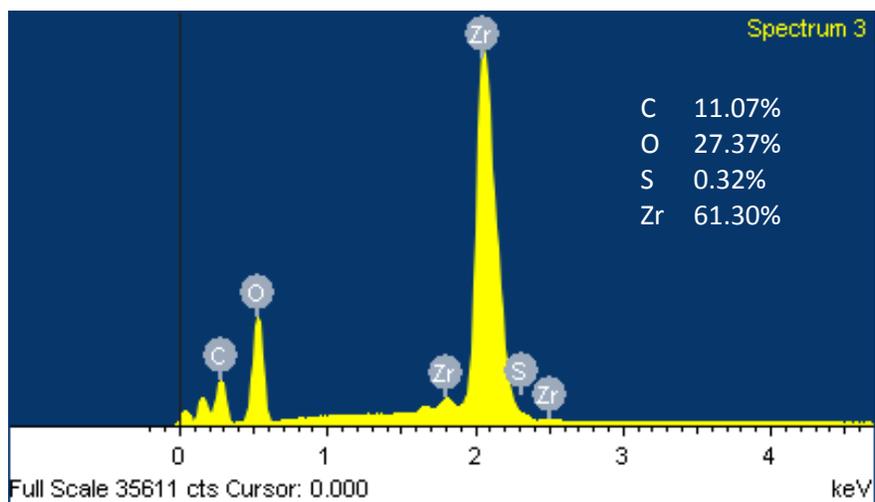


Figura 11. Análisis semicuantitativo elemental de la ZS

La adquisición de un espectro de rayos X por dispersión de energías consiste en recoger durante un determinado tiempo (minutos) los fotones de rayos X que proceden del material, clasificándolos según su energía.²⁸ El porcentaje de cada elemento presente en la ZS se muestra en la figura 9. En la muestra analizada se observa la presencia de zirconio, azufre, oxígeno y carbono. El espectro de emisión indica que el material presenta un 0.32% de azufre, 61.30% de zirconio, 27.31% de oxígeno y 11.07% de carbono.

Fisorción de nitrógeno

Las propiedades texturales de la ZS se determinaron por fisorción de nitrógeno.

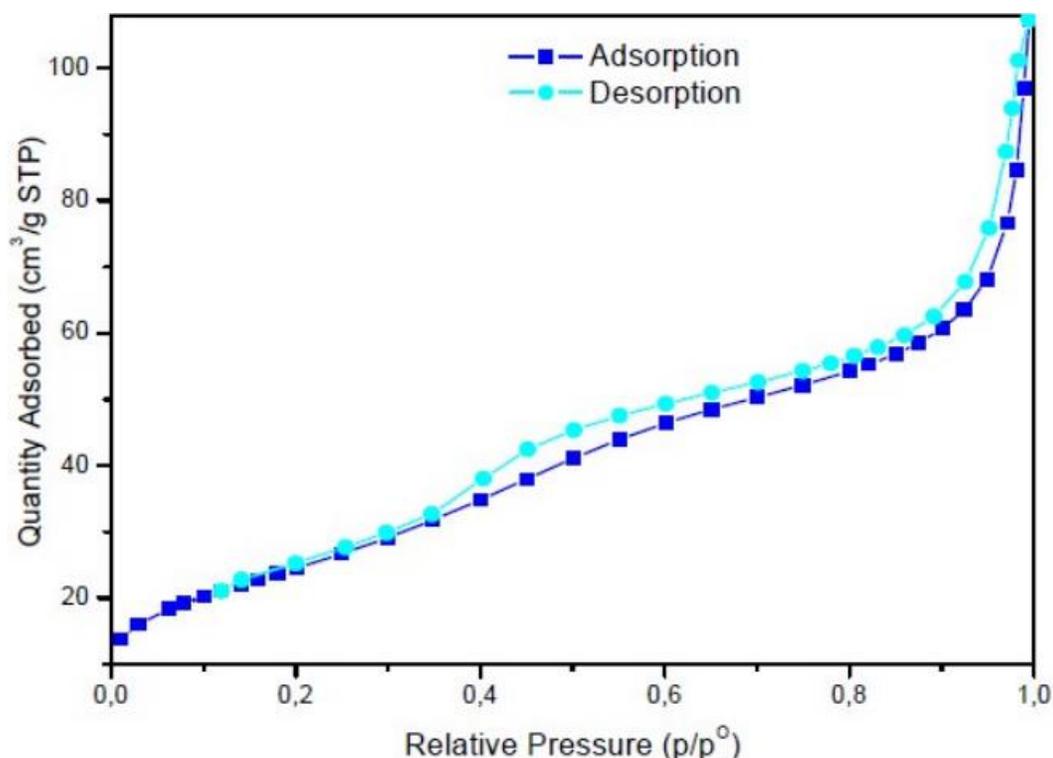


Figura 12. Isotermas de adsorción-desorción de la ZS

En la figura 12, se muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la ZS, la cual corresponde al tipo IV según la IUPAC,²⁹ que

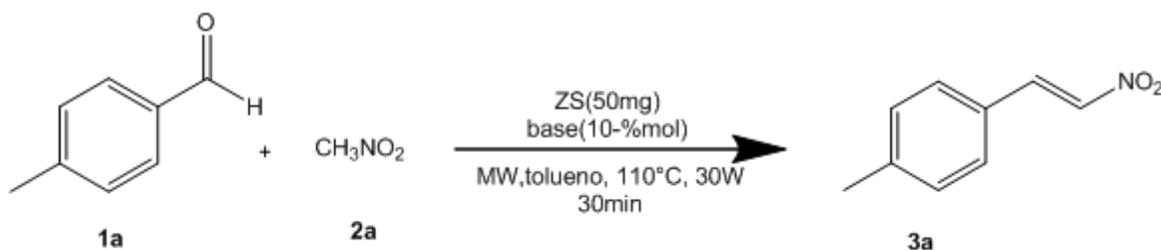
corresponde a una adsorción en multicapa sobre materiales porosos. El ciclo de histéresis puede asociarse con el desarrollo de una red porosa y de una condensación capilar retardada sobre la superficie de los cristales porosos. La isoterma de tipo IV es característica de los sólidos mesoporosos. En estas partículas se produce la adsorción en multicapa, hasta que se alcanza una presión relativa concreta, a partir de la cual se produce la condensación capilar.^{29,30} En la figura 12 se observa una isoterma que presenta una histéresis tipo H2, la cual es característica de los sólidos con canales cilíndricos, el tamaño y la forma no son uniformes para este tipo de histéresis.^{29,31} El área BET obtenida es de 90.75 m²/g, el tamaño de poro es de 52.73 Å, y el volumen de poro es de 0.12 cm³/g.

Síntesis de derivados [(E)-2-nitroetenil]bencenos

La actividad catalítica de la ZS, se evaluó tomando como modelo la reacción de Henry. La reacción modelo fue la condensación de 4-metilbenzaldehído **1a** y nitrometano **2a**, en presencia de zirconia sulfatada. La reacción se llevó a cabo con 1 mmol de **1a**, 3 mmol de **2a**, 50 mg de ZS y 10 % mol de piperidina en tolueno a 110°C, durante 30 minutos en un tubo para microondas de 10 mL. Por CCF se observó que **1a** reaccionó completamente. La ZS se removió de la mezcla de reacción por centrifugación y el producto obtenido se purificó por cromatografía en columna. Se obtuvo el producto deseado (E)-1-metil-4-(2-nitroetenil)benceno **3a** con 85% de rendimiento (Tabla 1, ensayo 3). Al llevar a cabo la misma reacción en ausencia de piperidina, no se observó formación del producto (Tabla 1, ensayo 1). Estos resultados indican que la amina es importante en la catálisis, ya que es la responsable de la activación del grupo carbonilo mediante la formación del ión iminio. Es de resaltar que en ausencia de ZS la reacción procede con bajo rendimiento (40%), lo cual indica que la ZS es importante para promover la reacción con un buen rendimiento (Tabla 1, ensayo 2). Con el propósito de evaluar diferentes combinaciones del sistema cooperativo, se probaron diferentes aminas secundarias (Tabla 1, ensayos 4-8). El sistema cooperativo ZS-pirrolidina, fue eficiente para promover la formación del compuesto **3a** (Tabla 1, ensayos 4). Por otro lado, al evaluar los sistemas cooperativos ZS-aminas primarias la reacción no fue completa,

se observó materia prima y trazas del producto **3a** por CCF. Al utilizar una menor cantidad de ZS bajo las condiciones de reacción establecidas, se obtuvo un 40% de rendimiento de **3a** (Tabla 1, ensayo 9).

Tabla1. Síntesis de (*E*)-1-metil-4-(2-nitroetenil)benceno utilizando ZS y diferentes aminas como co-catalizadores



Ensayo ^a	ZS/mg	Base	Rendimiento % ^b
1	50	---	nr ^e
2 ^c	0	Piperidina	40
3	50	Piperidina	85
4	50	Pirrolidina	90
5	50	Morfolina	40
6	50	Anilina	trazas
7	50	Diisopropilamina	nr ^e
8	50	Trietilamina	nr ^e
9 ^d	20	Piperidina	38

^a Condiciones: 4-metilbenzaldehído(1 mmol, 0.1ml), nitrometano (3 mmol, 0.15ml), tolueno (1ml), base (10% mol), ZS (50mg),^b rendimiento aislado, ^c reacción sin presencia de ZS, ^d reacción con 20 mg de ZS, ^e no reaccionó verificado por CCF.

Una vez optimizadas las condiciones de reacción, se evaluó la capacidad catalítica de la ZS en otros aldehídos (Tabla 2). Al usar 3-metoxibenzaldehído y 2-bromobenzaldehído, los productos **3b** y **3h** se obtuvieron con 85% de rendimiento, mientras que con 3,4-dimetoxibenzaldehído se obtuvo el producto **3d** con un rendimiento de 60%. Por otro lado, al emplear un aldehído con un grupo electroattractor fuerte como es el grupo nitro, la reacción fue eficiente, se obtuvo el

Tabla 2. Efecto del componente aldehído en la síntesis de derivados [(*E*)-2-nitroetenil]benceno catalizada por ZS-Piperidina

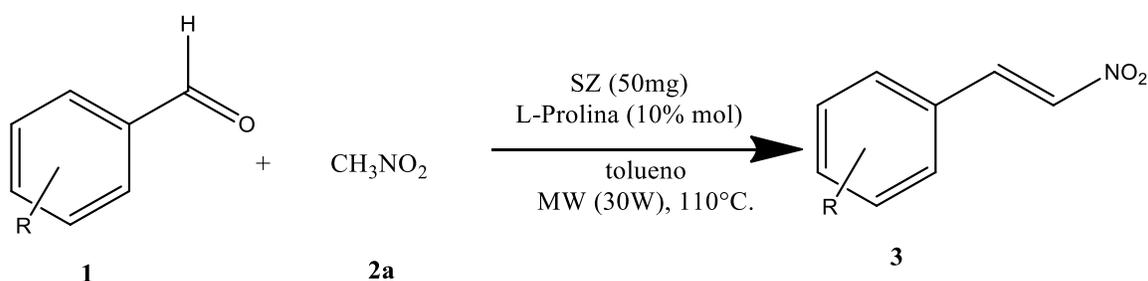
Ensayo ^a	R	Producto	Rendimiento % ^b
1	4-MeC ₆ H ₄	3a	85
2	3-MeO C ₆ H ₄	3b	85
3	4-MeOC ₆ H ₄	3c	75
4	3,4-(MeO) ₂ C ₆ H ₄	3d	60
5	3,4,5-(MeO) ₃ C ₆ H ₄	3e	75
6		3f	65
7	Ph	3g	70
8	2-BrC ₆ H ₄	3h	85
9	4-BrC ₆ H ₄	3i	75
10	4-ClC ₆ H ₄	3j	80
11	2-NO ₂ C ₆ H ₄	3k	40
12	4-NO ₂ C ₆ H ₄	3l	70
13		3m	90

^a Condiciones de reacción: aldehído (1 mmol), nitrometano (3 mmol, 0.15ml), tolueno (1ml), piperidina (10% mol, 0.01ml), ZS (50mg), ^b rendimiento aislado.

70% de rendimiento del producto **3l**, sin embargo al utilizar el 2-nitrobenzaldehído el rendimiento fue del 40% para el producto **3k**. Cuando se emplearon los sustratos 3,4,5-trimetoxibenzaldehído y 4-metoxibenzaldehído se obtuvieron los productos **3e** y **3c** en 75% de rendimiento (Tabla 2, ensayos 3 y 5). Para la síntesis del [(*E*)-2-

nitroetenil]benceno se empleó benzaldehído y se obtuvo 70% de rendimiento, **3g**. Cuando se emplearon los benzaldehídos *para*-sustituídos, 4-bromobenzaldehído y 4-clorobenzaldehído, los productos **3i** y **3j** se obtuvieron en 1.5 h con 75% y 80% de rendimiento respectivamente (Tabla 2, ensayos 9 y 10). Estos sustituyentes al ser electroattractores hacen menos reactivo al grupo carbonilo. Al emplear un aldehído heterocíclico como el 2-furaldehído, el producto **3m** se obtuvo con 90% de rendimiento y el compuesto **3f** derivado del 6-bromo-1,3-benzodioxol-5-carboxaldehído se obtuvo con 65% de rendimiento.

Tabla 3. Síntesis de derivados [(*E*)-2-nitroetenil]benceno empleando el sistema cooperativo ZS-L-Prolina



Ensayo ^a	R	Tiempo (h)	Producto	Rendimiento % ^b
1	4-Me	0.5	3a	95
2 ^c	4-Me	0.5	3a	80
3	3-MeO	4	3b	50
4	3,4-(MeO) ₂	4	3d	65
5	3,4,5-(MeO) ₃	4	3e	70
6	4-H	4	3g	45
7	2-Br	4	3i	n.r.
8	4-NO ₂	4	3l	n.r.
9	4-Me	0.5	3a	65
10	4-Me	0.5	3a	55

^a Condiciones de reacción :aldehído (1 mmol), nitrometano (3 mmol, 0.15ml), tolueno (1ml), L-Prolina (10% mol, 11mg), ZS (50mg), ^bRendimiento aislado, ^c sistema L-Prolinol-ZS.

Considerando que la L-Prolina es un eficiente organocatalizador para activar al grupo carbonilo vía el ión iminio,³² se realizaron ensayos empleando la “L-Prolina-ZS” como co-catalizadores. Cuando la reacción modelo se llevó a cabo empleando ese sistema, la reacción procede con 95% de rendimiento, obteniendo el (*E*)-1-metil-4-(2-nitroetenil)benceno como único producto (Tabla 3, ensayo 1). Por otro lado, al emplear el sistema “L-Prolinol-ZS” en la reacción modelo, el producto deseado **3a** se obtuvo con 80% de rendimiento (Tabla 3, ensayo 2). En ambos casos si la reacción se llevó a cabo en ausencia de ZS los rendimientos disminuyen al 65 y 55% (Tabla 3, ensayos 9 y 10), respectivamente. Estos resultados demuestran la importancia del material sólido catalítico para el éxito del proceso.

Posteriormente, se realizaron ensayos cambiando el sustrato aldehído para observar la eficiencia del catalizador, al utilizar el benzaldehído el rendimiento del producto **3g** fue de 45%, el cual es mucho menor al obtenido con el sistema ZS-piperidina (70%). Cuando se emplearon aldehídos con sustituyentes electroattractores la reacción no procedió, el análisis del crudo de reacción por RMN ¹H confirmó solo la presencia de las materias primas (Tabla 3, ensayos 7 y 8). Al utilizar aldehídos con grupos electrodonadores se obtuvieron los productos deseados **3b**, **3d** y **3e** en rendimientos de 50%, 65% y 70%, respectivamente (Tabla 3, ensayos 3, 4 y 5).

La caracterización de los compuestos obtenidos se llevó a cabo por masas y resonancia magnética nuclear de ¹H y ¹³C. A continuación se discuten las señales características en esta familia de compuestos. La identificación de esas señales permite una rápida evaluación del éxito de la reacción si se analizan crudos de reacción.

En la figura 13 se muestra el espectro de RMN ¹H del compuesto **3a**. En $\delta = 2.36$ ppm se observa una señal simple que corresponden a los hidrógenos del grupo metilo (CH₃) unido al anillo aromático, mientras que las señales dobles en $\delta = 7.29$ ppm y en $\delta = 7.74$ ppm corresponde a los hidrógenos del anillo aromático. Las señales dobles en $\delta = 8.06-8.10$ y $8.15-8.18$ ppm corresponden a los hidrógenos del alqueno con una $J = 13.6$ Hz típica para un alqueno con configuración *trans*.

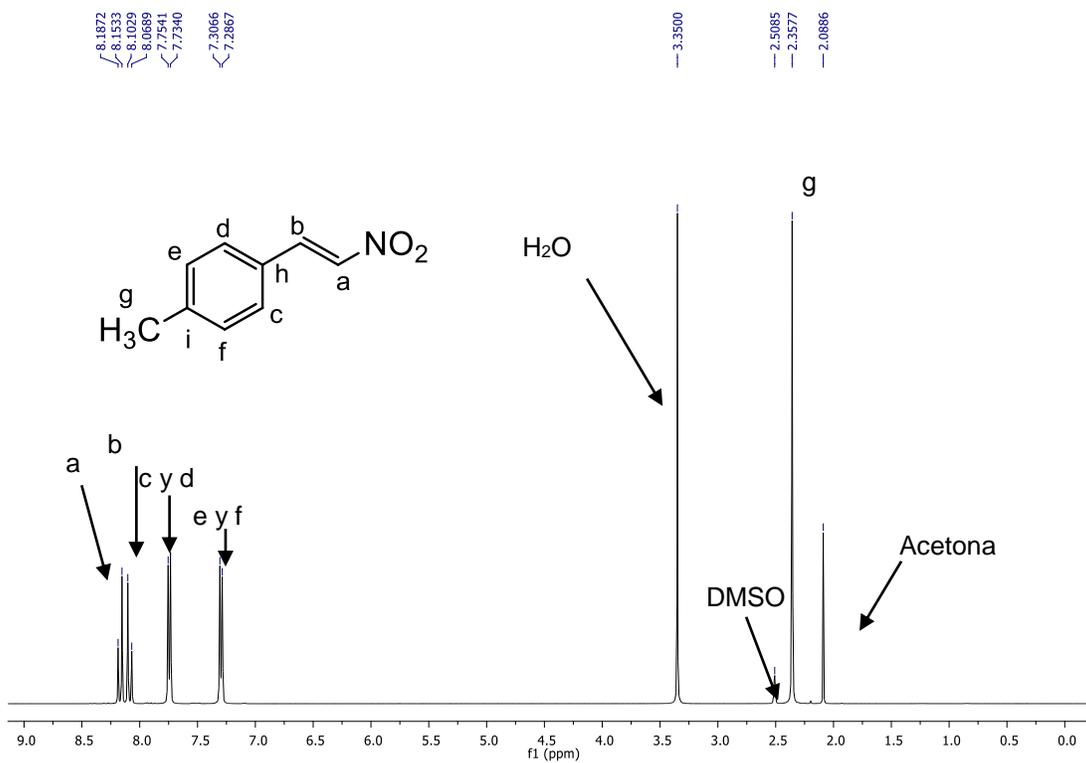


Figura 13. Espectro RMN ¹H compuesto 3a

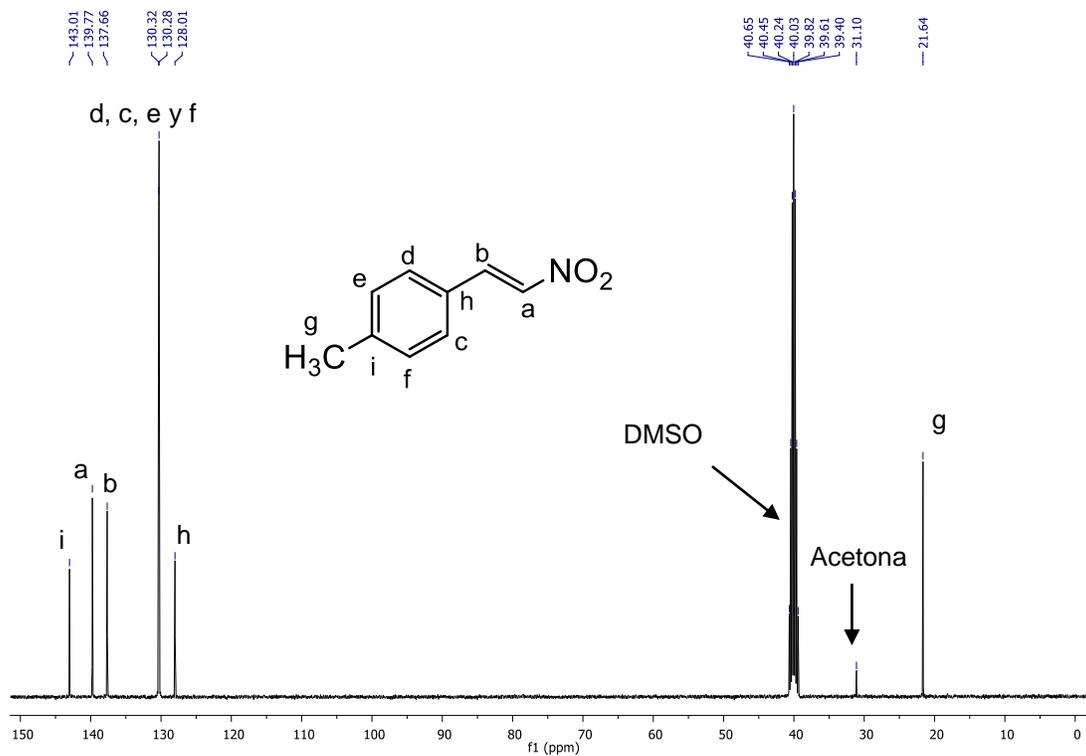


Figura 14. Espectro RMN ¹³C del compuesto 3a.

El espectro de RMN de ^{13}C , se muestra en la Figura 14 para el compuesto **3a**, donde se observan señales en $\delta = 21.6$ ppm asignada a un CH_3 que corresponde al metilo en posición *para* del anillo aromático, $\delta = 128.0$ y 143.0 ppm asignada a los 2 carbonos cuaternarios, $\delta = 130.28$ y 130.32 ppm asignada a 4 carbonos CH del anillo aromático y $\delta = 137.7$ y 139.8 ppm asignada a los carbonos del alqueno.

El espectro de masas del compuesto **3a** se presenta con las masas (valores m/z) en el eje x y la abundancia (cantidad de iones de una cierta relación m/z que llega al detector) en el eje y . El (*E*)-1-metil-4-(2-nitroetenil)benceno fue ionizado empleando la técnica de ionización química, la cual utiliza un agente ionizante (gas metano) para generar tres iones moleculares $164 [\text{M}+1]^+$, $192 [\text{M}+29]^+$ y $204 [\text{M}+41]^+$ (Figura 15). Estos iones son el resultado de las reacciones que sufren los iones del agente ionizante con el (*E*)-1-metil-4-(2-nitroetenil)benceno. Al lado izquierdo de los iones moleculares se encuentran los iones de los fragmentos del compuesto **3a**, destacando el fragmento con m/z 149, que corresponde al [(*E*)-2-nitroetenil]benceno perdiendo el grupo metilo del anillo aromático. Debido a que este proceso de ionización es suave, no se producen muchos fragmentos de la molécula.

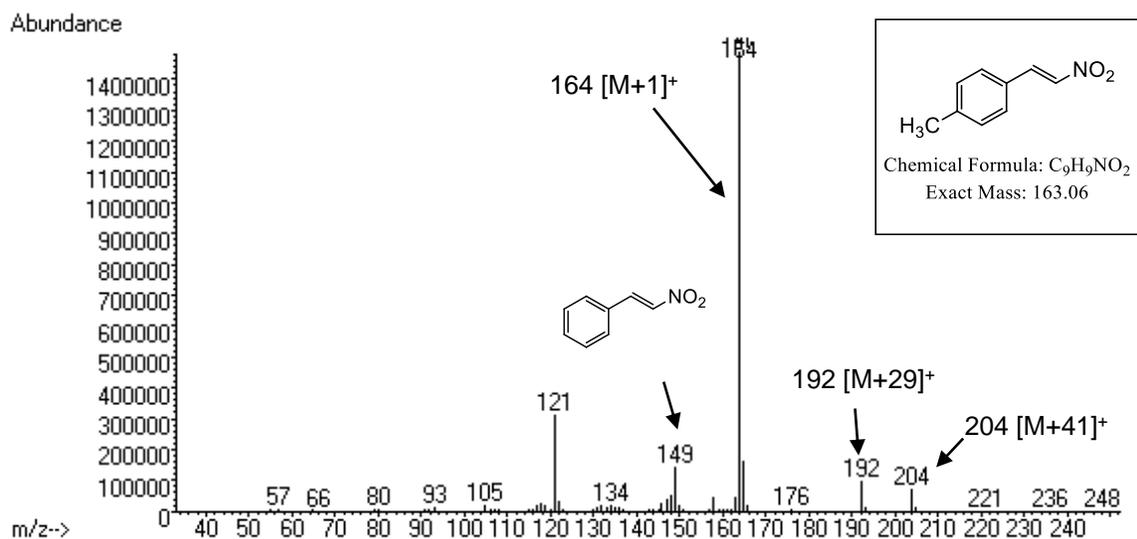


Figura 15. Espectro de masas del (*E*)-1-metil-4-(2-nitroetenil)benceno

Reutilización del material

La zirconia sulfatada se recuperó de la mezcla de reacción, con la intención de ser reutilizada en otros procesos catalíticos utilizando los mismos sustratos. La ZS recuperada, se lavó con disolventes orgánicos y se secó a 80°C durante 18 horas, esta muestra se caracterizó por difracción de rayos X de polvos. En la figura 16 se muestra los difractogramas correspondientes a la zirconia sulfatada recién preparada y a las muestras recuperadas y reactivadas en 3 ciclos de reacción en los cual se observan los patrones característicos de zirconia en fase cristalina tetragonal dado por las reflexiones $2\theta = 30.49^\circ, 35.57^\circ, 50.39^\circ, 60.41^\circ, 63.06^\circ$ y 65.85° en todos los casos. En los difractogramas de la zirconia sulfatada recuperada y reutilizada en los siguientes ciclos de reacción es posible observar las reflexiones $2\theta = 28.53^\circ$ y 34.55° , que indican la presencia de la fase monoclinica en una concentración menor (Figura 16).

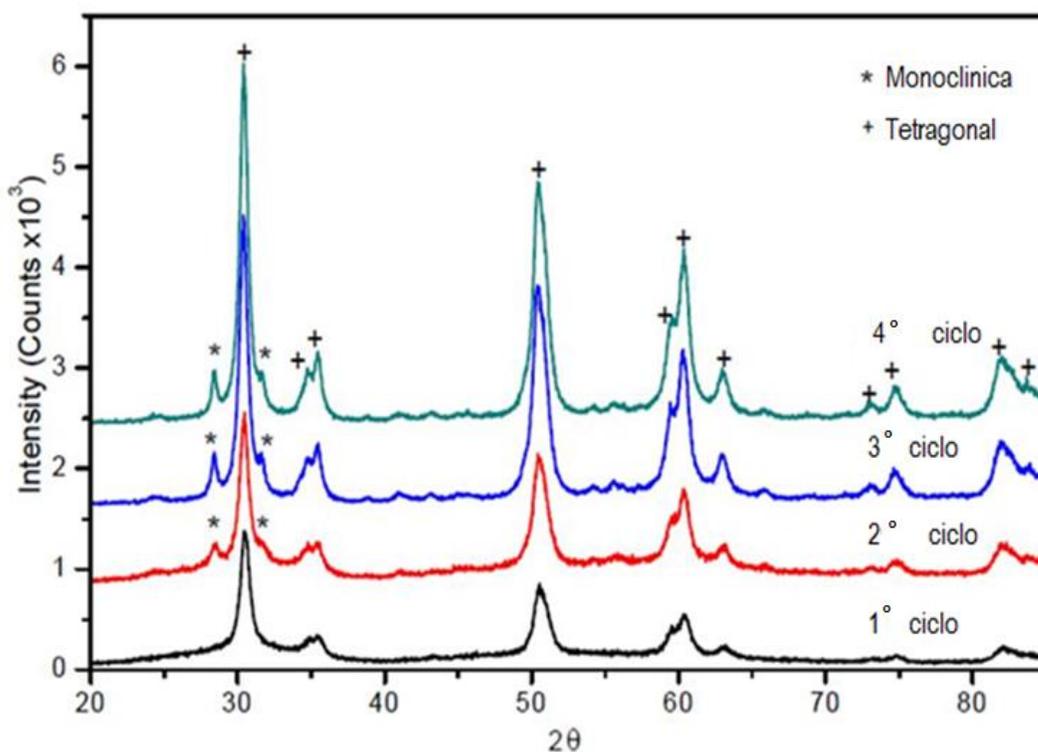


Figura 16. Difractogramas de la zirconia sulfatada recuperada y reactivada

En la figura 17 se muestra las isothermas de adsorción-desorción de las ZS recuperada para cuantificar y comparar el área superficial y tamaño de poro de (cuatro veces) la ZS sintetizado y reutilizada. La muestra recuperada tuvo un área BET de $86.15 \text{ m}^2/\text{g}$, el tamaño de poro es de 41.62 \AA , y el volumen de poro es de $0.086 \text{ cm}^3/\text{g}$. es decir, tiene baja porosidad y baja área superficial que el material sintetizado. Es de destacar que, el cambio estructural en la muestra recuperada, no afecta a la eficiencia de material en la catálisis de la reacción orgánica.

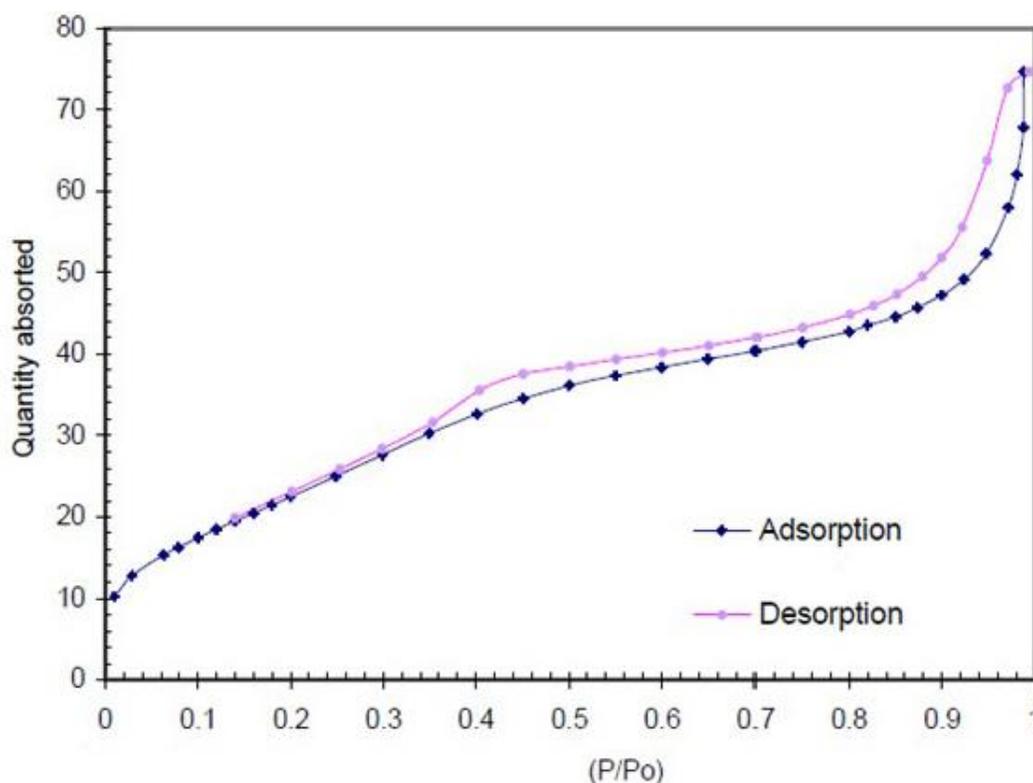
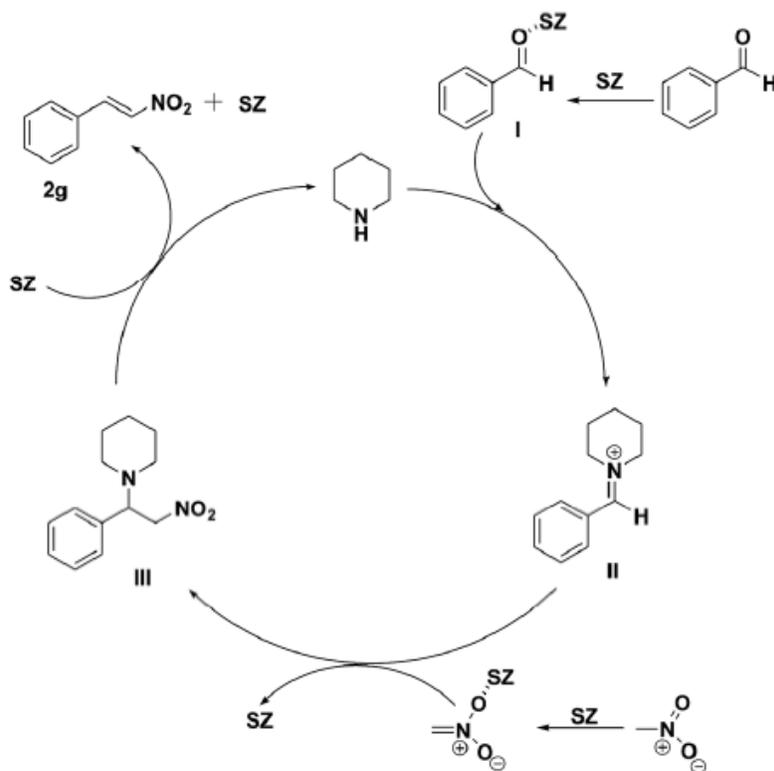


Figura 17. Isothermas de adsorción-desorción de la zirconia sulfatada recuperada y reactivada

Utilizando la zirconia sulfatada reactivada, se realizó la síntesis del compuesto (*E*)-1-metil-4-(2-nitroetenil)benceno se obtuvo con buen rendimiento 80%. La ZS se recuperó y se reactivó dos veces más obteniendo rendimientos similares a los antes mencionados (85 y 80%). Cabe mencionar que a pesar de la

formación de fase monoclinica en menor proporción en la zirconia sulfatada, la catálisis en la reacción orgánica es eficiente.

El mecanismo de reacción propuesto para la síntesis del [(*E*)-2-nitroetenil]benceno utilizando zirconia sulfatada y piperidina, se muestra en el esquema 4, donde en la primera etapa involucra la formación del ión iminio **II**, este es el precursor del intermediario **III** para la formación del [(*E*)-2-nitroetenil]benceno. Por otra parte se sabe que en condiciones neutras la constante de equilibrio para la formación del nitronato desde el nitrometano es muy pequeña, y en condiciones acidas (ZS) este equilibrio se puede desplazar para la formación del nitronato debido a los sitios ácidos del material. Es decir la zirconia sulfatada activa al grupo carbonilo del aldehído así como al nitrometano.



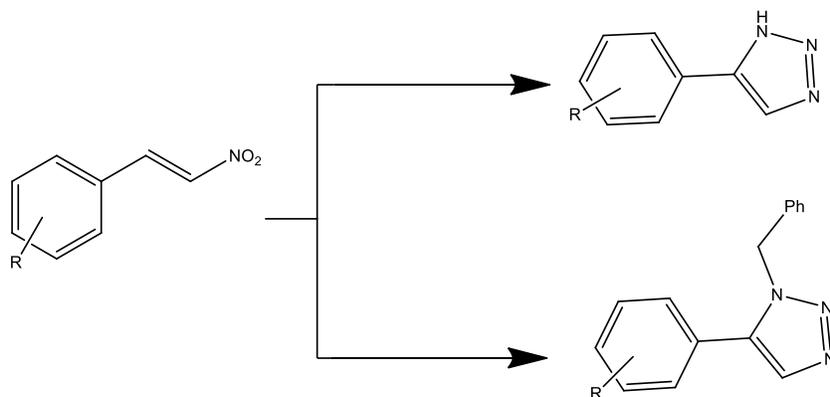
Esquema 4. Propuesta del mecanismo de reacción

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se demostró que la ZS en fase cristalina tetragonal, la cual posee sitios ácidos de Lewis y de Brønsted, cataliza de forma eficiente la condensación de un aldehído y nitrometano para la formación de los derivados [(*E*)-2-nitroetenil]benceno. El proceso catalítico fue desarrollado en presencia de piperidina L-prolina como co-catalizadores y calentamiento por microondas obteniendo los productos deseados con buen rendimiento. El material fue reutilizado tres veces con el mismo rendimiento en la reacción orgánica. Para la reactivación del material solo fue necesario secarlo a 80 °C. La presencia de la fase monoclinica, como consecuencia de la transformación térmica del material recuperado, no afecta el rendimiento de la reacción durante los reúsos.

PERSPECTIVAS

A partir de los estudios y discusiones presentados en esta tesis, las perspectivas de trabajo futuro se orienta en el uso de los derivados [(*E*)-2-nitroetenil]benceno como punto de partida para sintetizar moléculas más complejas. En particular es de especial interés usar estos sustratos para realizar una cicloadición y así obtener triazoles con valor agregado (esquema 5).



Esquema 5. Síntesis de triazoles a partir de derivados [(*E*)-2-nitroetenil]benceno

MÉTODOS GENERALES.

La columna cromatografica se preparó con silica gel Kieselgel 60 (230-400 mesh). Los puntos de fusión fueron determinados usando el aparato de Fisher-Johns. Los espectros de resonancia magnética nuclear se obtuvieron utilizando Bruker Ascend-400 (400 MHz) y Bruker Avance DMX-500 (500 MHz). Desplazamientos químicos (δ) están dados en ppm y las constantes de acoplamiento J son dadas en Hertz (Hz). Los espectro de masas (MS) fueron obtenidos en un cromatografo de gases con detector de masas (Agilent Technologies 6890N, Detector 5973), usando metano como gas ionizante. Los experimentos se realizaron en un reactor de microondas Discover System (CEM Corporation), con tubos para microondas de vidrio. Las isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno en la zirconia sulfatada se obtuvieron a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ en el equipo Micromeritics ASAP 2020. La difracción de rayos X (RXD) son usando el instrumento Philips X'Pert con radiación Cu-K α (45kV, 40 mA). La composición química semicuantitativa de la zirconia sulfatada es recuperada por un detector en un Zeiss EDX SUPRA VP. Los derivados [(*E*)-2-nitroetenil]benceno **2a-m** son compuestos conocidos y descritos en la literatura científica.

Preparación de zirconia sulfatada (ZS) vía sol-gel.

En un matraz de 100 mL se mezclaron 20 mL de propóxido de zirconio (70 % en *n*-propanol) y 30 mL de 2-propanol, agitando a temperatura ambiente durante 10 minutos. A la solución anterior se agregó lentamente, una solución 6 mM de ácido sulfúrico (1ml de H₂SO₄ en 3.2 ml de H₂O) con agitación vigorosa hasta la formación de un gel blanco. El gel se secó a 80°C durante 18 h, posteriormente se calcinó en una mufla con flujo de aire a 600°C por 6 h, se obtuvo 6 gramos de un sólido blanco.²⁰

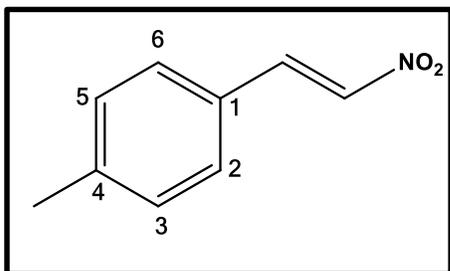
Síntesis de derivados [(*E*)-2-nitroetenil]benceno

En un tubo de microondas de 10 mL y provisto con una barra magnética, se adicionaron 50 mg de ZS, 1 mL de tolueno, 3 mmol (0.16 mL) de nitrometano, 1 mmol de aldehído y 10 %mol (0.01mL, 0.1mmol) de piperidina, se calentó a reflujo durante 30 minutos en un reactor de microondas. La ZS se removi6 mediante centrifugaci6n (5 minutos a 2500 rpm), se lav6 5 veces con CH₂Cl₂ (5 mL), el disolvente se evapor6 hasta sequedad. El producto se purific6 por cromatografía en columna (CH₂Cl₂) y cristalizaci6n (EtOAc-Eter de petr6leo).

En todas las reacciones la ZS calcinada, se trat6 a 80°C durante 12 h para evitar la hidrataci6n del s6lido.

Caracterizaci6n de compuestos 2a-m (Tabla 2)

(*E*)-1-metil-4-(2-nitroetenil)benceno (2a)



Se obtuvieron 137 mg (85%) de **2a** como un s6lido color amarillo claro, p.f. 99-101°C (Lit.³³ p.f. 102°C).

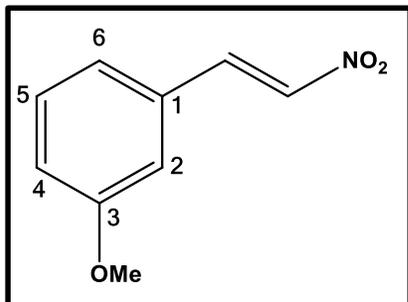
RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 2.36 (s, 3H, CH₃), 7.29 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, ArH), 7.74 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, ArH), 8.08 (d, *J* = 13.6 Hz, 1H, =CH),

8.17 (d, *J*=13.6 Hz, 1H, =CH).

RMN ¹³C (100.6 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 21.6 (CH₃), 128.0 (C_{ipso}-1), 130.28 (2xArCH-2, 6), 130.32 (2xArCH-3, 5), 137.7 (=CH), 139.8 (=CH), 143.0 (C_{ipso}-4).

MS (CI) (C₉H₉NO₂): *m/z* = 204 [M+41]⁺, 192 [M+29]⁺, 164 [M+1]⁺, 149, 121.

(E)-1-metoxi-3-(2-nitroetenil)benceno (2b).



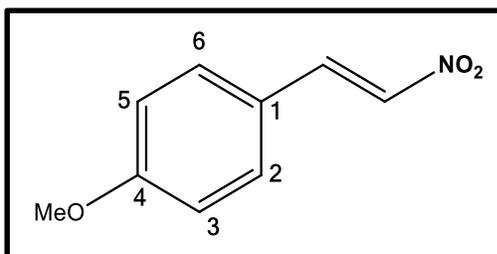
Se obtuvieron 150 mg (85%) de **2b** un sólido amarillo claro p.f. 91-95°C (Lit.³⁴ p.f. 93-94°C).

RMN ¹H (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 3.81 (s, 3H, OCH₃), 7.08-7.11 (m, 1H, ArH), 7.37-7.42 (m, 2H, ArH), 7.45-7.47 (m, 1H, ArH), 8.09 (d, *J* = 13.6 Hz, 1H, =CH), 8.26 (d, *J* = 13.6 Hz, 1H, =CH).

RMN ¹³C (125.7 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 55.8 (OCH₃), 114.5 (ArCH-2), 118.8 (ArCH-4), 123.1 (ArCH-6), 130.6 (ArCH-5), 132.1 (C_{ipso}-1), 138.8 (=CH), 139.6 (=CH), 160.1 (C_{ipso}-3).

MS (CI) (C₉H₉NO₃): *m/z* = 220 [M+41]⁺, 208 [M+29]⁺, 180 [M+1]⁺, 165, 152, 137.

(E)-1-metoxi-4-(2-nitroetenil)benceno (2c).



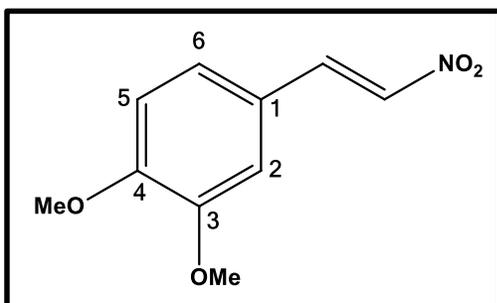
Se obtuvieron 131 mg (75%) de **2c** de un sólido color amarillo claro p.f. 84-86°C (Lit.³⁴ p.f. 86-87°C).

RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 3.83 (s, 3H, OCH₃), 7.05 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, ArH), 7.83 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, ArH), 8.09 (d, *J* = 13.5 Hz, 1H, =CH), 8.13 (d, *J* = 13.5 Hz, 1H, =CH).

RMN ¹³C (100.6 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 56.0 (OCH₃), 115.3 (2xArCH-3, 5), 123.2 (C_{ipso}-1), 132.4 (2xArCH-2, 6), 136.2 (=CH), 139.8 (=CH), 163.0 (C_{ipso}-4).

MS (CI) (C₉H₉NO₃): *m/z* = 220 [M+41]⁺, 208 [M+29]⁺, 180 [M+1]⁺, 165, 150, 137.

(E)-1,2-dimetoxi-4-(2-nitroetenil)benceno (2d).



Se obtuvieron 130 mg (60%) de **2d** un sólido amarillo p.f. 140-142°C (Lit.³⁴ p.f. 140-141°C).

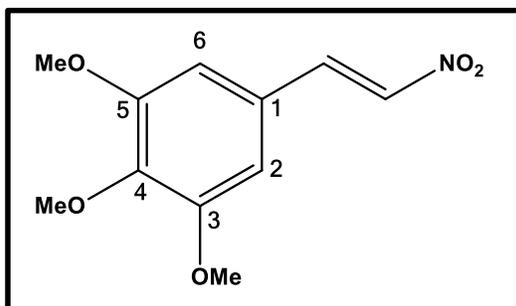
RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 3.82 (s, 3 H, OCH₃), 3.83 (s, 3 H, OCH₃), 7.06 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, ArH), 7.43 (dd, *J* = 1.8, 8.3 Hz, 1H, ArH), 7.49 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H, ArH), 8.07 (d, *J* =

13.5 Hz, 1H, =CH), 8.21 (d, *J* = 13.5 Hz, 1H, =CH).

RMN ¹³C (100.6 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 56.2 (OCH₃), 56.3 (OCH₃), 111.8 (ArCH-2), 112.2 (ArCH-5), 123.4 (C_{ipso}-1), 126.1 (ArCH-6), 136.4 (=CH), 140.3 (=CH), 149.7 (C_{ipso}-4), 153.0 (C_{ipso}-3).

MS (CI) (C₁₀H₁₁NO₄): *m/z* = 250 [M+41]⁺, 238 [M+29]⁺, 210 [M+1]⁺, 194, 178, 167.

(E)-1,2,3-trimetoxi-5-(2-nitroetenil)benceno (2e).



Se obtuvieron 174 mg (75%) de **2e** un sólido amarillo p.f. 114-116°C (Lit.³³ p.f. 120°C).

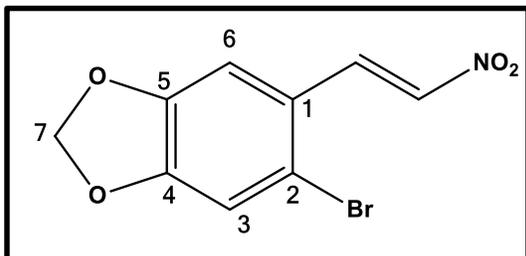
RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 3.73 (s, 3H, OCH₃), 3.83 (s, 6H, OCH₃), 7.24 (s, 2H, ArH), 8.06 (d, *J* = 13.5 Hz, 1H, =CH), 8.28 (d, *J* = 13.5, 1H, =CH).

RMN ¹³C (100.6 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 56.7

(2xOCH₃), 60.7 (OCH₃), 108.2 (2xArCH-2, 6), 126.1 (C_{ipso}-1), 137.9 (=CH), 140.1 (=CH), 141.5 (C_{ipso}-4), 153.6 (2xC_{ipso}-3, 5).

MS (CI) (C₁₁H₁₃NO₅): *m/z* = 280 [M+41]⁺, 268 [M+29]⁺, 240 [M+1]⁺, 224.

(E)-5-bromo-6-(2-nitroetenil)benzo[d][1,3]dioxol (2f).



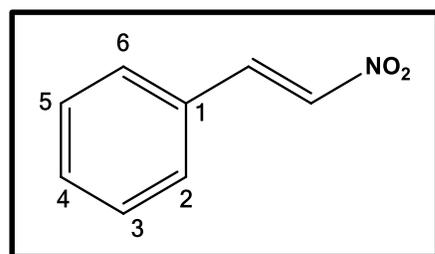
Se obtuvieron 176 mg (65%) de **2f** un sólido amarillo intenso p.f. 156-158°C.

RMN ^1H (400MHz, DMSO- d_6): δ = 6.19 (s, 2H, OCH₂O), 7.41 (s, 1 H, ArH), 7.67 (s, 1 H, ArH), 8.19 (s, 2H, =CH).

RMN ^{13}C (100.6 MHz, DMSO- d_6): δ = 103.6 (OCH₂O), 108.0 (ArCH-6), 113.6 (ArCH-3), 120.1 (C_{ipso}-2), 123.1 (C_{ipso}-1), 137.2 (=CH), 138.9 (=CH), 148.6 (C_{ipso}-4), 152.2 (C_{ipso}-5).

MS (CI) (C₉H₆BrNO₄): m/z = 314, 312 [M+41]⁺, 302, 300 [M+29]⁺, 274, 272 [M+1]⁺, 259, 257, 244, 242, 231, 229, 228, 226, 193, 176, 162.

(E)-1-(2-nitroetenil)benceno (2g).



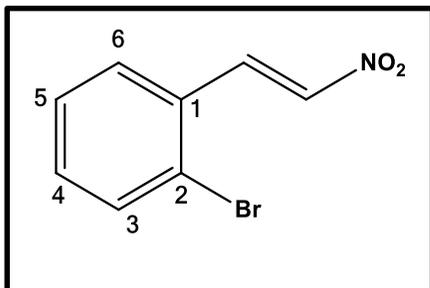
Se obtuvieron 104 mg (70%) de **2g** un sólido amarillo p.f. 55-57°C (Lit.³³ p.f. 56°C).

RMN ^1H (500 MHz, DMSO- d_6): δ = 7.46-7.50 (m, 2H, ArH), 7.52-7.56 (m, 1H, ArH), 7.84-7.88 (m, 2H, ArH), 8.13 (d, $J=13.6$ Hz, 1H, =CH), 8.22 (d, $J=13.6$ Hz, 1H, =CH).

RMN ^{13}C (125.7 MHz, DMSO- d_6): δ = 129.6 (2xArCH-2, 6), 130.2 (2xArCH-3, 5), 130.8 (C_{ipso}-1), 132.5 (ArCH-4), 138.5 (=CH), 139.7 (=CH).

MS (CI) (C₈H₇NO₂): m/z = 190 [M+41]⁺, 178 [M+29]⁺, 150 [M+1]⁺, 135, 107.

(E)-1-bromo-2-(2-nitroetenil)benzeno (2h).



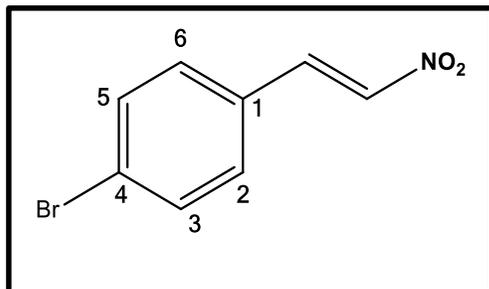
Se obtuvieron 192 mg (85%) de **2h** un sólido amarillo p.f. 82-84°C (Lit.³³ p.f. 86°C).

RMN ¹H (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 7.44-7.51 (m, 2H, ArH), 7.77-7.80 (m, 1H, ArH), 8.00-8.03 (m, 1H, ArH), 8.22 (d, *J* = 13.5 Hz, 1H, =CH), 8.25 (d, *J* = 13.5 Hz, 1H, =CH).

RMN ¹³C (125.7 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 125.7 (C_{ipso}-2), 128.4 (ArCH-3), 129.5 (ArCH-4), 129.7 (C_{ipso}-1), 133.5 (2xArCH-5, 6), 136.4 (=CH), 140.1 (=CH).

MS (CI) (C₈H₆BrNO₂): *m/z* = 270, 268 [M+41]⁺, 258, 256 [M+29]⁺, 230, 228 [M+1]⁺, 215, 213, 202, 200, 187, 185, 149, 132.

(E)-1-bromo-4-(2-nitroetenil)benzeno(2i).



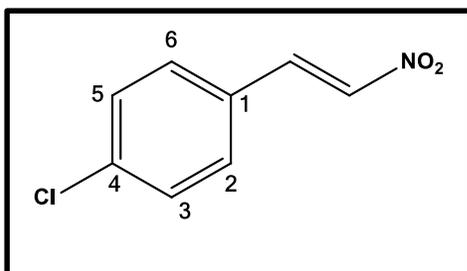
Se obtuvieron 169 mg (75%) de **2i** un sólido amarillo p.f. 141-143°C (Lit.³⁵ p.f. 148-150°C).

RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 7.70 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, ArH), 7.82 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, ArH), 8.12 (d, *J* = 13.6 Hz, 1H, =CH), 8.26 (d, *J* = 13.6 Hz, 1H, =CH).

RMN ¹³C (100.6 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 126.2 (C_{ipso}-4), 130.1 (C_{ipso}-1), 132.1 (2xArCH-2, 6), 132.7 (2xArCH-3, 5), 138.5 (=CH), 139.1 (=CH).

MS (CI) (C₈H₆BrNO₂): *m/z* = 270, 268 [M+41]⁺, 258, 256 [M+29]⁺, 230, 228 [M+1]⁺, 215, 213, 187, 185, 150.

(E)-1-cloro-4-(2-nitroetenil)benceno (2j).



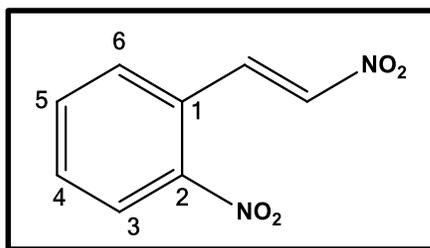
Se obtuvieron 150 mg (80%) de **2j** de un sólido amarillo p.f. 111-113°C (Lit.³⁵ p.f. =113-114°C).

RMN ¹H (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 7.55 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, ArH), 7.89 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, ArH), 8.13 (d, *J*=13.6 Hz, 1H, =CH), 8.26 (d, *J*=13.6 Hz, 1H, =CH).

RMN ¹³C (125.7 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 129.7 (2xArCH-3, 5), 129.8 (C_{ipso}-1), 131.9 (2xArCH-2, 6), 137.2 (C_{ipso}-4), 138.4 (=CH), 139.0 (=CH).

MS (CI) (C₈H₆ClNO₂): *m/z* = 226, 224 [M+41]⁺, 214, 212 [M+29]⁺, 186, 184 [M+1]⁺, 143, 141.

(E)-1-nitro-2-(2-nitroetenil)benceno (2k).



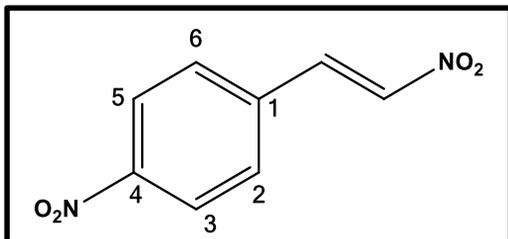
Se obtuvieron 78 mg (40%) de **2k** un sólido anaranjado p.f. 103-105°C (Lit.³⁶ p.f. 103-105°C).

RMN ¹H (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 7.78 (td, *J* = 1.4, 7.9 Hz, 1H, ArH), 7.86 (td, *J* = 0.8, 7.5 Hz, 1H, ArH), 7.97 (dd, *J* = 1.4, 7.7 Hz, 1H, ArH), 8.12 (d, *J* = 13.5, 1H, =CH), 8.20 (dd, *J* = 1.2, 8.1, 1H, ArH), 8.43 (d, *J* = 13.5 Hz, 1H, =CH).

RMN ¹³C (125.7 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 125.7 (ArCH-3), 126.2 (C_{ipso}-1), 130.7 (ArCH-6), 132.7 (ArCH-4), 134.7 (ArCH-5), 135.9 (=CH), 140.9(=CH), 148.9 (C_{ipso}-2).

MS (CI) (C₈H₆N₂O₄): *m/z* = 235 [M+41]⁺, 223 [M+29]⁺, 195 [M+1]⁺, 148, 134, 120, 92.

(E)-1-nitro-4-(2-nitroetenil)benzeno (2l).



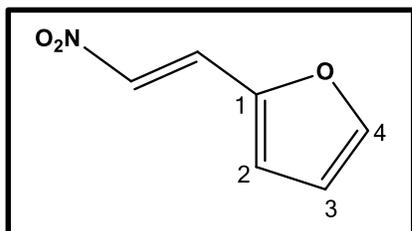
Se obtuvieron 138 mg (70%) de **2l** un sólido anaranjado p.f. 196-198°C (Lit.³⁶ p.f. 189-192°C).

RMN ¹H (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8.11 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, ArH), 8.23 (d, *J* = 13.7 Hz, 1H, =CH), 8.29 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, ArH), 8.36 (d, *J* = 13.7 Hz, 1H, =CH).

RMN ¹³C (125.7 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 124.5 (2xArCH-3, 5), 131.3 (2xArCH-2, 6), 137.0 (=CH), 137.3 (C_{ipso}-1), 141.4 (=CH), 149.3 (C_{ipso}-4).

MS (CI) (C₈H₆N₂O₄): *m/z* = 235 [M+41]⁺, 223 [M+29]⁺, 195 [M+1]⁺, 165, 152.

(E)-2-(2-nitroetenil)furano (2m).



Se obtuvieron 122 mg (90%) de **2m** un sólido amarillo claro p.f. 71-73°C (Lit.³³ p.f. 72°C).

RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 6.76 (dd, *J* = 1.8, 3.5 Hz, 1H, ArH), 7.29 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H, ArH), 7.75 (d, *J* = 13.3 Hz, 1H, =CH), 8.01 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H, ArH), 8.02 (d, *J* = 13.3 Hz, 1H, =CH).

RMN ¹³C (100.6 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 114.2 (ArCH-2), 121.6 (ArCH-3), 126.6 (=CH), 134.9 (=CH), 146.9 (C_{ipso}-1), 148.6 (ArCH-4).

MS (CI) (C₆H₅NO₃): *m/z* = 180 [M+41]⁺, 168 [M+29]⁺, 140 [M+1]⁺, 97.

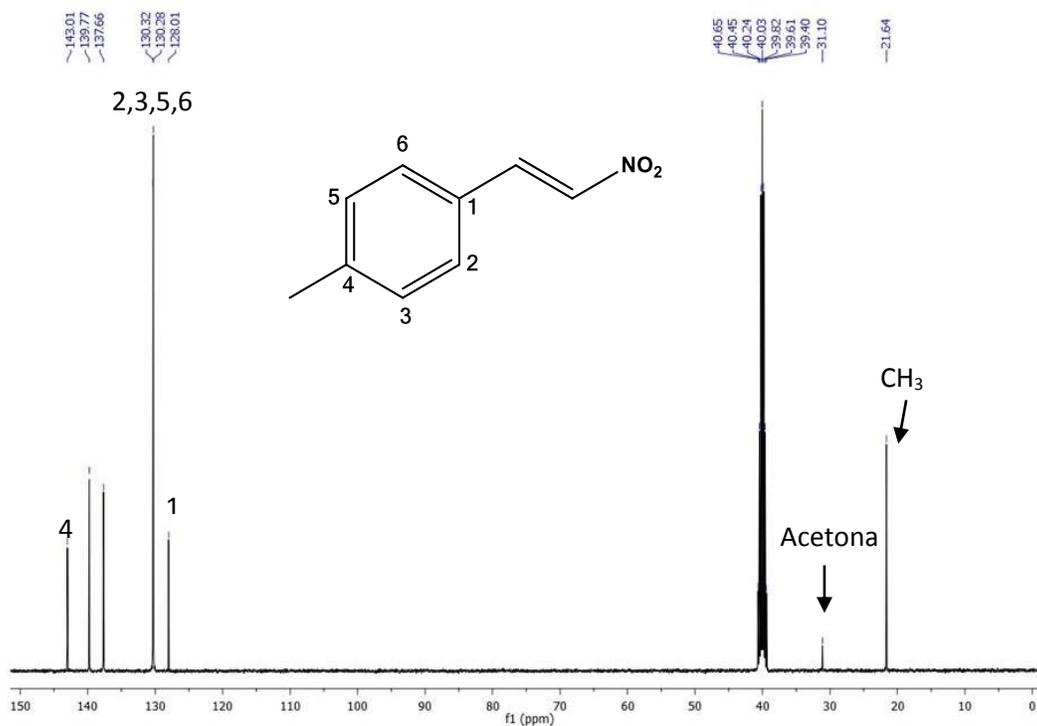
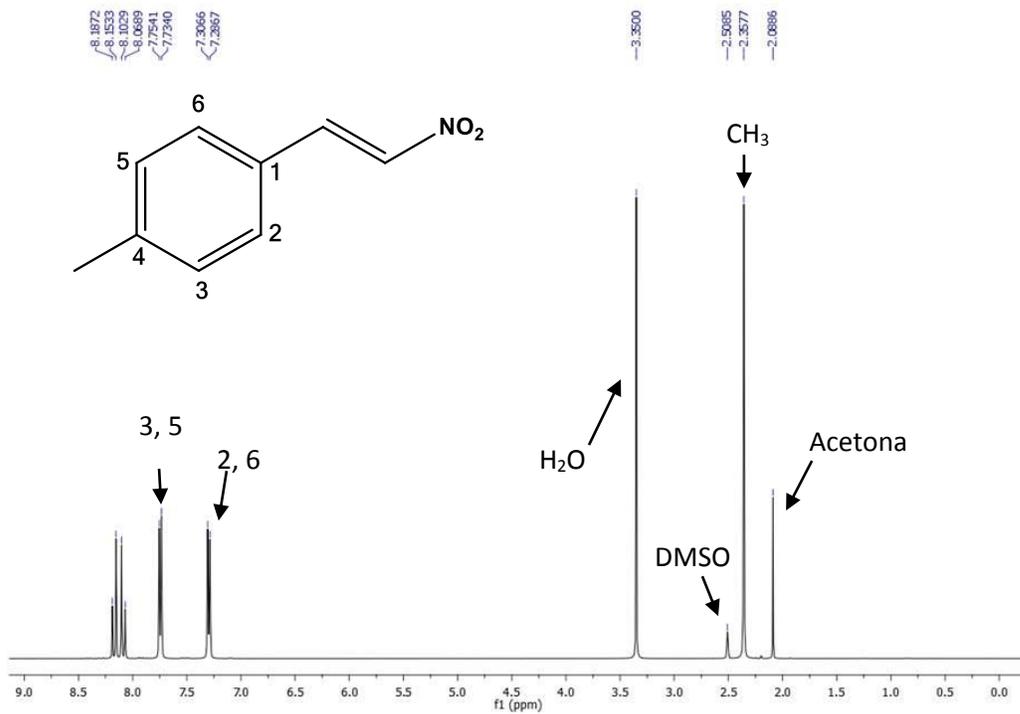
REFERENCIAS

1. R. J. Nicholls Na Ni, Sergio Lozano-Perez, Andrew London, David W. McComb, Peter D. Nellist, Chris R.M. Grovenor, Chris J. Pickard and Jonathan R. Yates, *Advanced Engineering Materials*, **2015**, 17, 219.
2. Zinc and Zirconia; Edited by John Johnston, Ted Lister and Colin Osborne; Royal Society of Chemistry, **1999**, UK.
3. Delia Gazzoli, Mario Valigi, and Roberto Dragone, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 11129.
4. Margarita Kantcheva, Ahmet S. Vakkasoglu, *Journal of Catalysis*, **2004**, 223, 352.
5. David a. Ward, Edmond I. Ko, *Journal of catalysis*, **1995**, 157, 321.
6. Yinyong Sun, Shengqian Ma, Yunchen Du, Lina Yuan, Shichao Wang Jun Yang, Feng Deng and Feng-Shou Xiao, *J. Phys. Chem. B.*, **2005**, 109, 2567.
7. F. Bedilo, M. A. Plotnikov, N. V. Mezentseva, A. M. Volodin, G. M. Zhidomirov, I. M. Rybkin and K. J. kladunde, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, 7, 3059.
8. G. K. Chuan, S. Jaenicke, S. A. Cheong, K. S. Chan, *Applied Catalysis A: General*, **1996**, 145, 267.
9. Zheng Yanqing, Shi Erwei, Li Wenjun, Chen Zhizhan, ZhongWeizhuo, Hu Xingfang, *Science in China*, **2002**, 45, 273.
10. N. Tangchupong, W. Khaodee, B. Jongsomjit, N. Laosiripojana, P. Praserttham, S. Assabumrungrat, *Fluel Processing Technology*, **2010**, 91, 121.
11. D. Farcasiu, Jing Qi Li, *Applied Catalysis A: General*, **1998**, 175, 1.
12. T. Riemer, D. Spielbauer, M. Hunger, G. A. H. M. and H. Knözinger, *J. Chem. Soc. Commun*, **1994**, 1181.
13. F. Babou, G. Coudurier and J. C. Vedrine, *Journal of Catalysis*, **1995**, 152, 341.
14. Skoog, Holler, Nieman, Principios de análisis instrumental, 5ª Edición, Editorial Mc Graw Hill, **2001**.

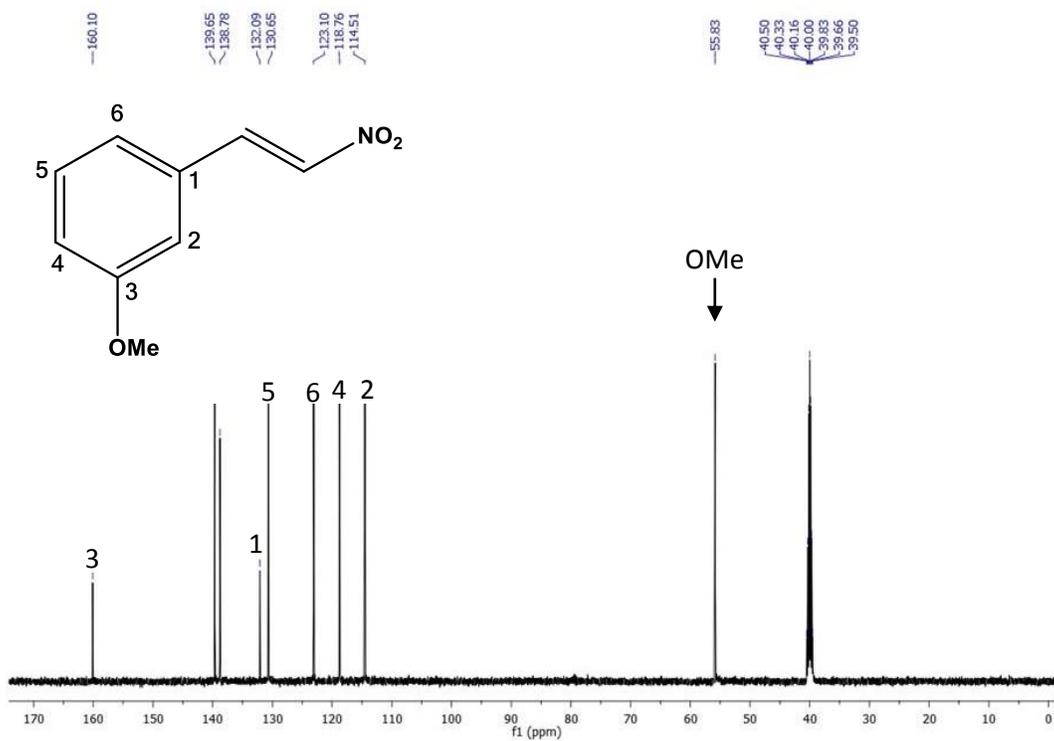
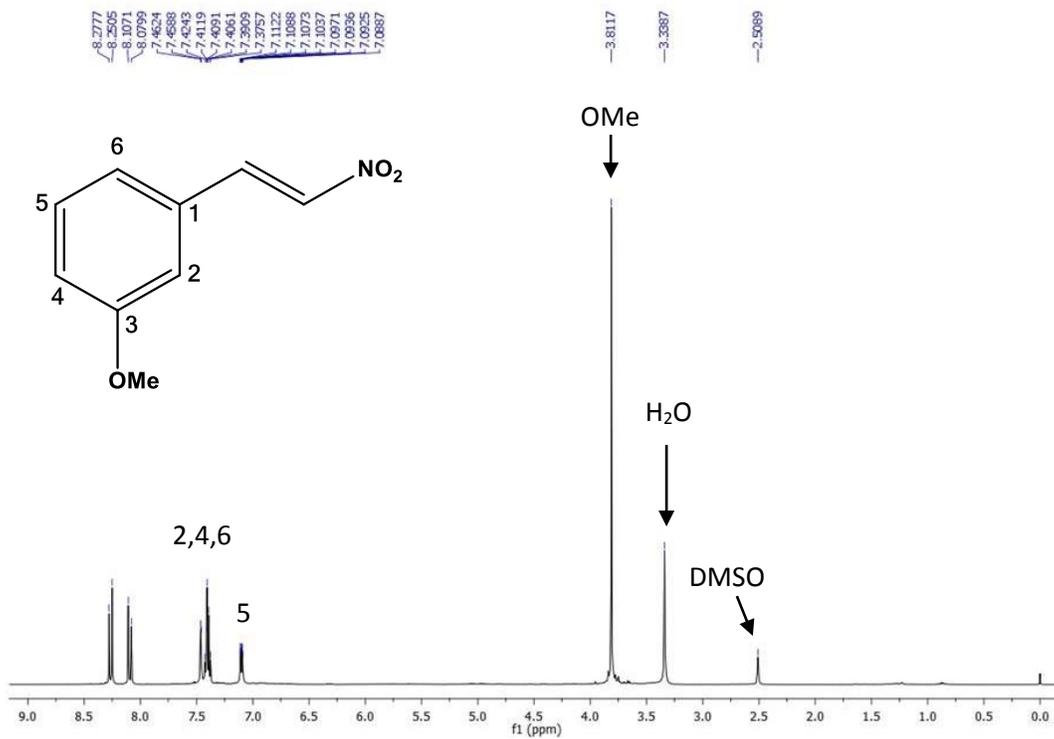
15. a) K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Mouscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska **1985-IUPAC**, 57, 4, 603. b) D. W. Ball, Físicoquímica, 1ª Edición, Editorial Thomson, **2005**.
16. Wen-Hua Chen, Hui-HsinKo, AyyamperumalSakthivel, Shing-Jong Huang, Shou-Heng Liu, An-Ya Lo, Tseng-Chang Tsai, Shang-Bin Liu, *Catalysis Today*, **2006**, 116, 111.
17. a) A. de la Hoz, Á. Díaz-O. A. Moreno, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 164. b) C. O. Kappe, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 4977.
18. C. X. Hernández Reyes, D. Angeles Beltrán, L. Lomas Romero, E. González Zamora, R. Gaviño, J. Cárdenas, J. A. Morales Serna, G. E. Negrón Silva, *Molecules*, **2012**, 17, 3359.
19. D. Angeles Beltrán, L. Lomas Romero, V. H. Lara Corona, E. González Zamora, G. E. Negrón Silva, *Molecules*, **2006**, 11, 731.
20. L. Nadxieli Palacios-Grijalva, D. Y. Cruz-González, L. Lomas-Romero, E. González-Zamora, G. Ulibarri, G. E. Negrón-Silva, *Molecules*, **2009**, 14, 4065.
21. a) F. Heshmatpour, Z. Khodaiy, R. B. Aghakhanpour, *Powder Technology*, **2012**, 224, 12. b) F. Heshmatpour, R. B. Aghakhanpour, *Advanced Powder Technology*, **2012**, 23, 80.
22. C. X. Hernández Reyes, D. Angeles Beltrán, L. Lomas Romero, E. González Zamora, R. Gaviño, J. Cárdenas, J. A. Morales Serna, G. E. Negrón Silva, *Molecules*, **2012**, 17, 3359.
23. Bates, D. J. P., Smitherman, P. K., Townsend, A. J., King, S. B., Morrow, C. S. *Biochemistry*, **2011**, 50, 7765.
24. R. Ballini, M. Petrini, *Tetrahedron*, **2004**, 60, 1017.
25. F. A. Luzzio, *Tetrahedron*, **2001**, 57, 915.
26. a) L. Rokhum, G. Bez, *Tetrahedron Lett.*, **2013**, 54, 5500. b) D. Enders, L. Tedeschi, W. Bats, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 4605. c) P. J. Campos, B. Garcia, M. A. Rodriguez, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 979.
27. Skoog, Holler, Nieman, Principios de análisis instrumental, 5ª Edición, Editorial Mc Graw Hill, **2001**.

28. Shriver&Atkins, Química Inorgánica, 4ª Edición, Editorial Mc Graw-Hill, 71-74, **2008**.
29. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Mouscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska, **1985-IUPAC**, 57, 4, 603-619.
30. D. W. Ball, Fisicoquímica, 1ª Edición, Editorial Thomson, **2005**.
31. D. P. Quintanilla, I., Sierra A., M. Fajardo G., Preparación de materiales adsorbentes de Hg(II) con fines analíticos y aplicaciones medioambientales, 1ª Edición, Editorial Dykinson, **2006**.
32. E. Valero, R. Varón, Francisco García-Carmona, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, **2003**, 416, 218.
33. S. Jalal, S. Sarkar, K. Bera, S. Maiti, U. Jana, *Eur. J. Org. Chem.*, **2013**, 4, 823.
34. Yang, J.; Dong, J.; Lü, X.; Zhang, Q.; Ding, W.; Shi, X. *Chin. J. Chem.*, **2012**, 30, 2827.
35. Rokhum, L.; Bez, G. *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 5500.
36. Lopchuk, J. M.; Hughes, R. P.; Gribble, G. W. *Org. Lett.* **2013**, 15, 5218.

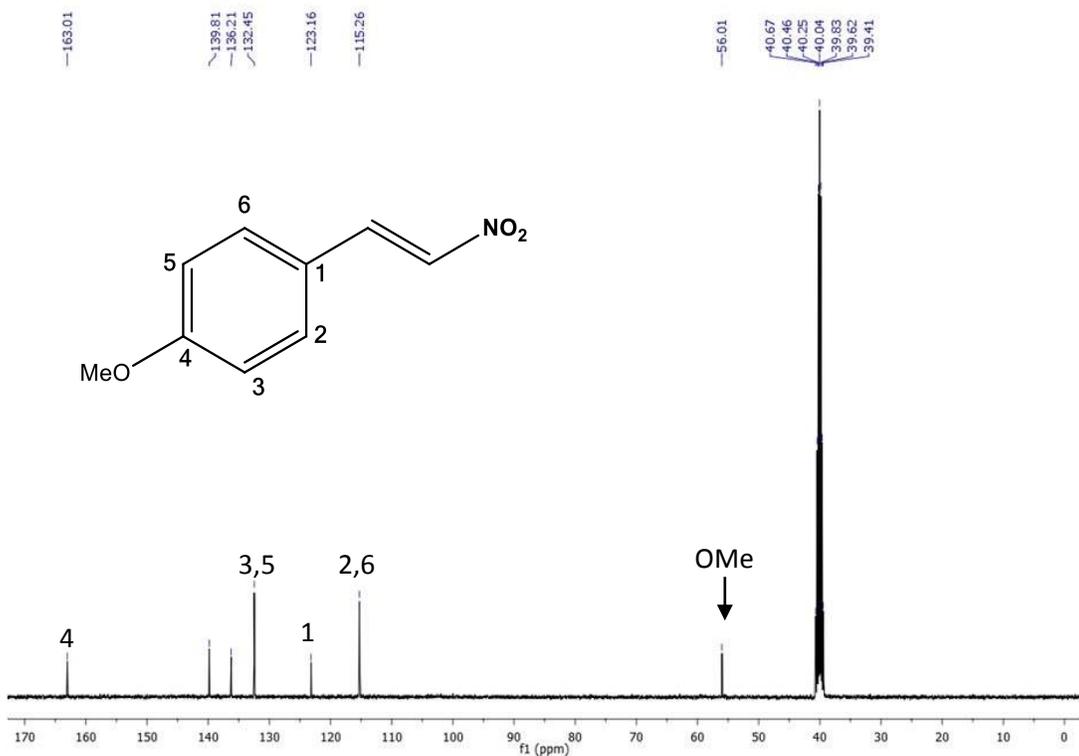
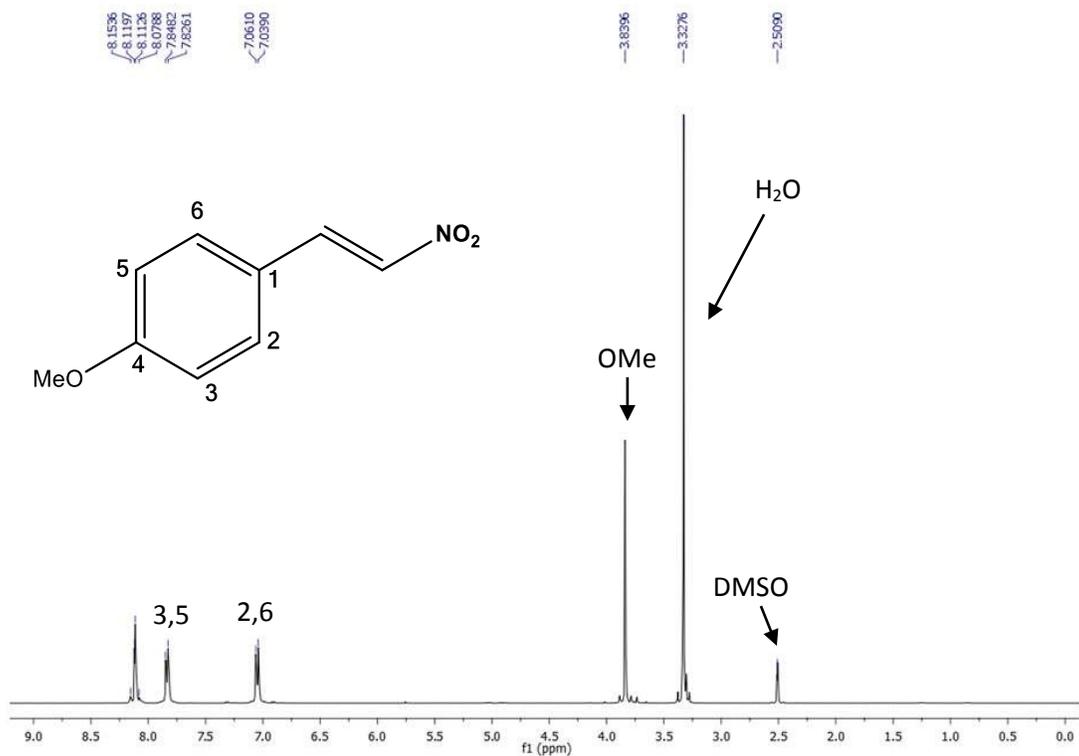
ANEXO I



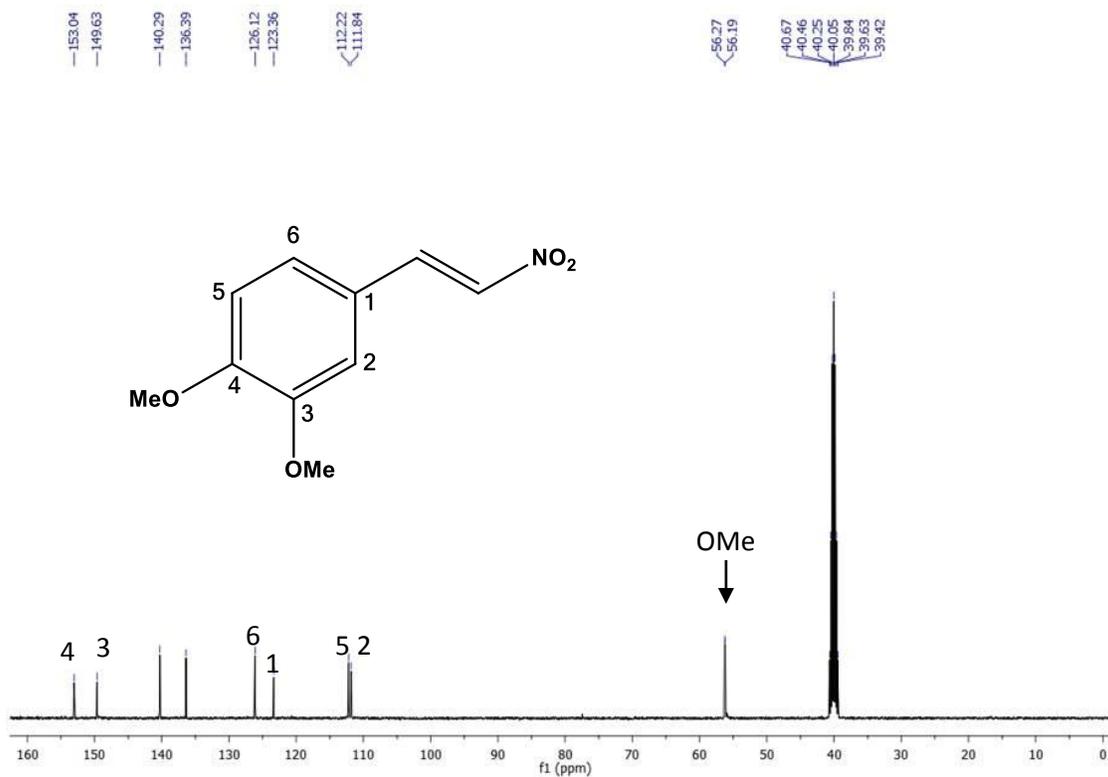
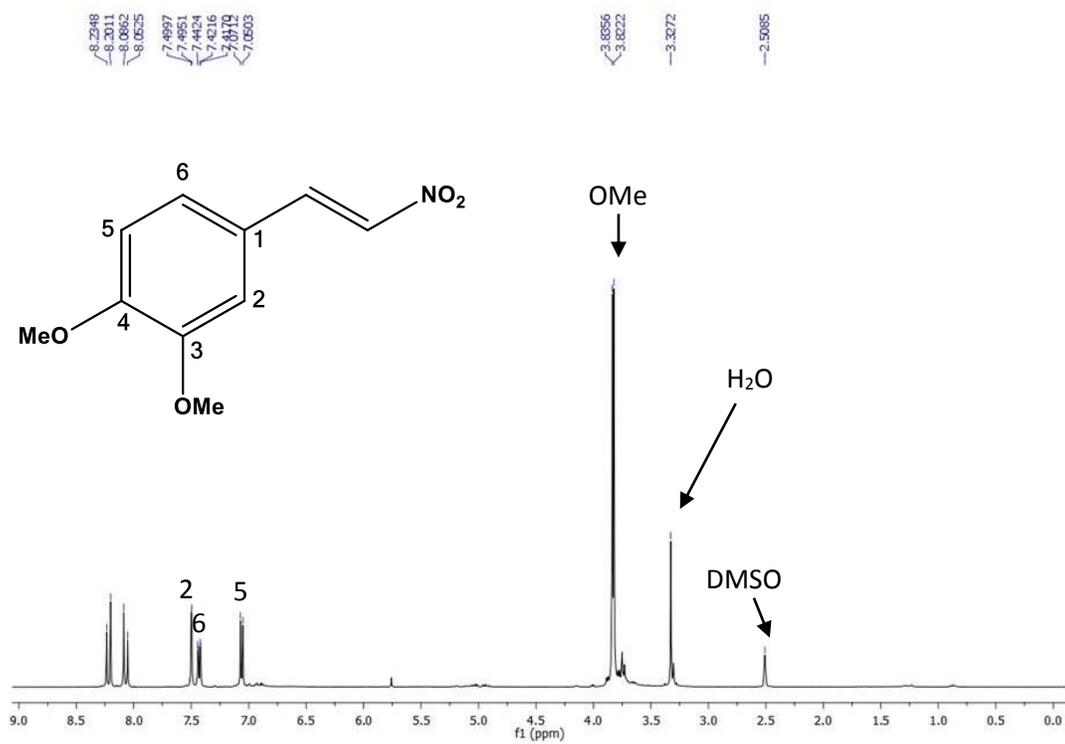
RMN ¹H y ¹³C del compuesto 2^a



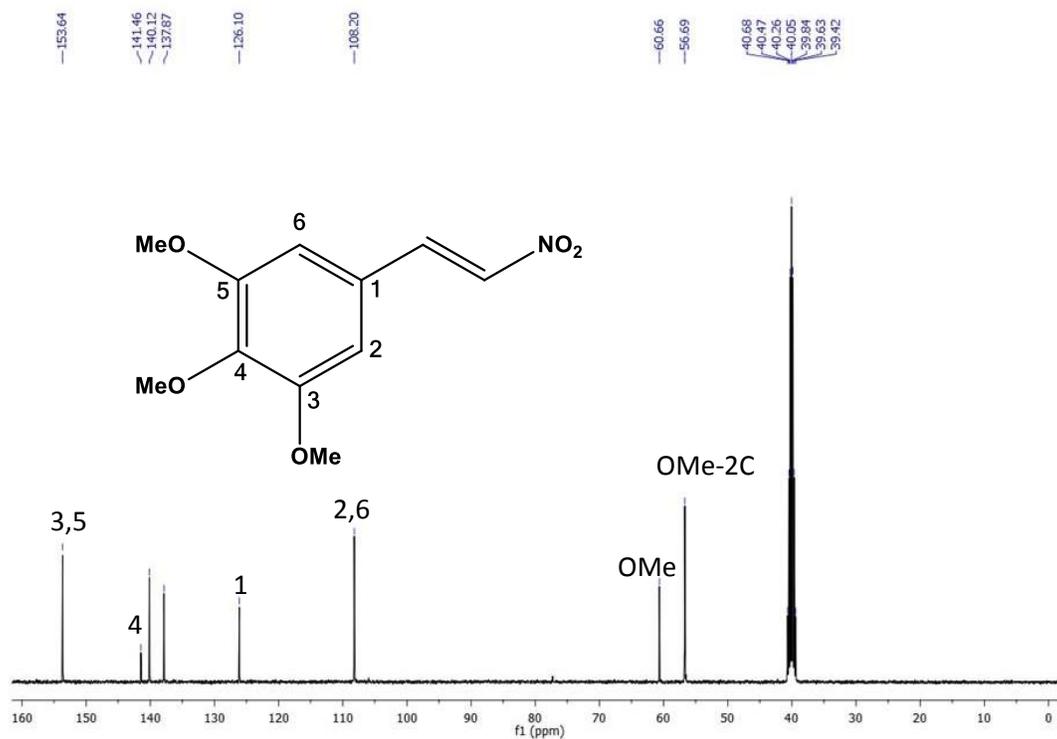
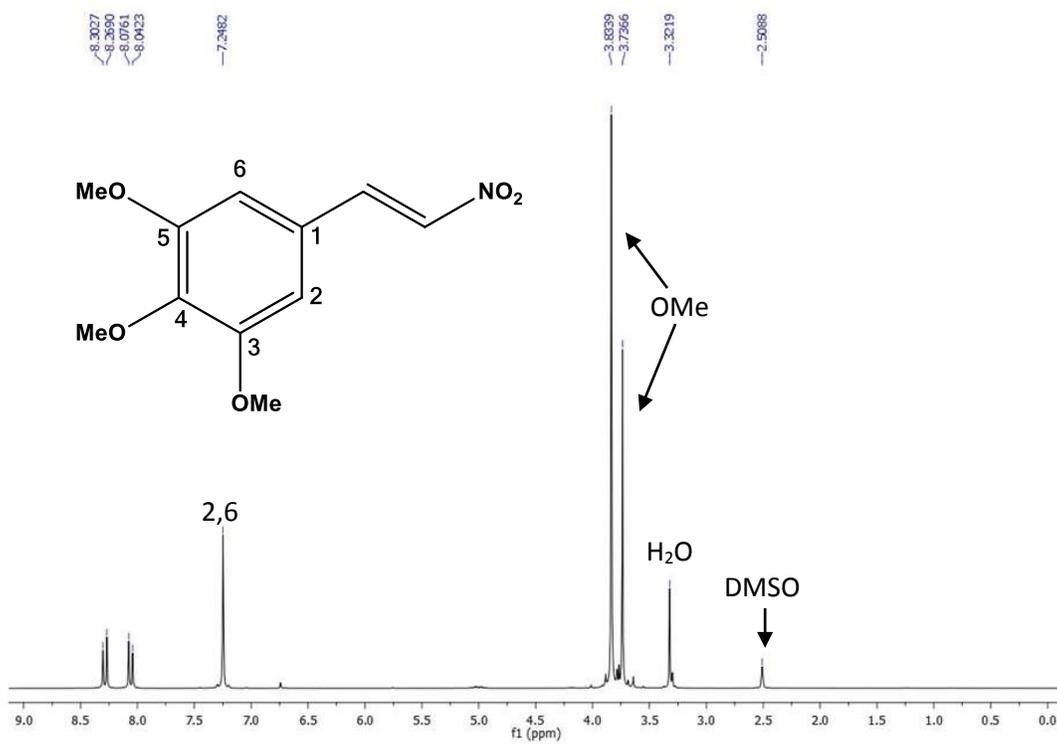
RMN ¹H y ¹³C del compuesto 2b



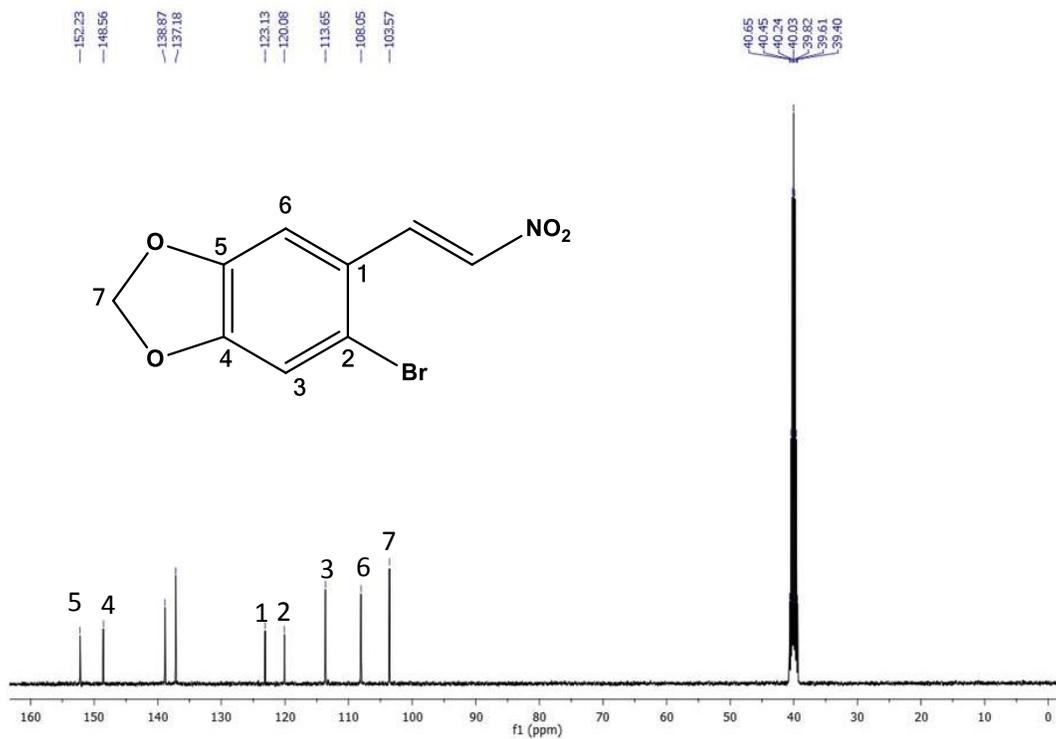
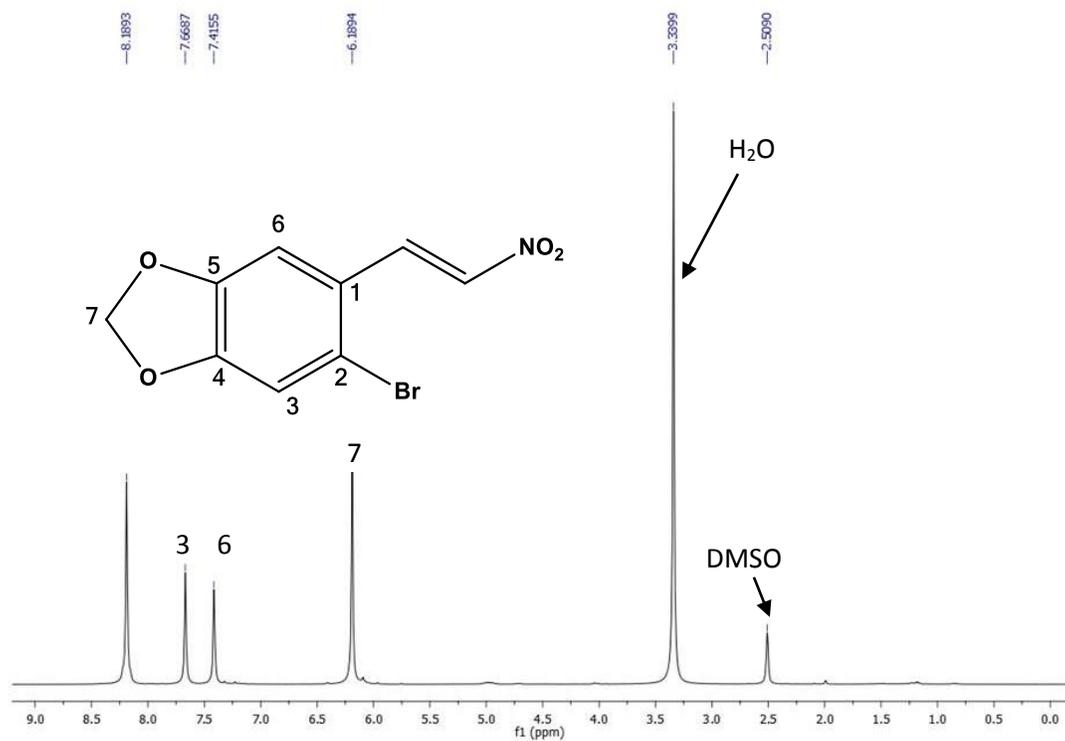
RMN ¹H y ¹³C del compuesto 2c



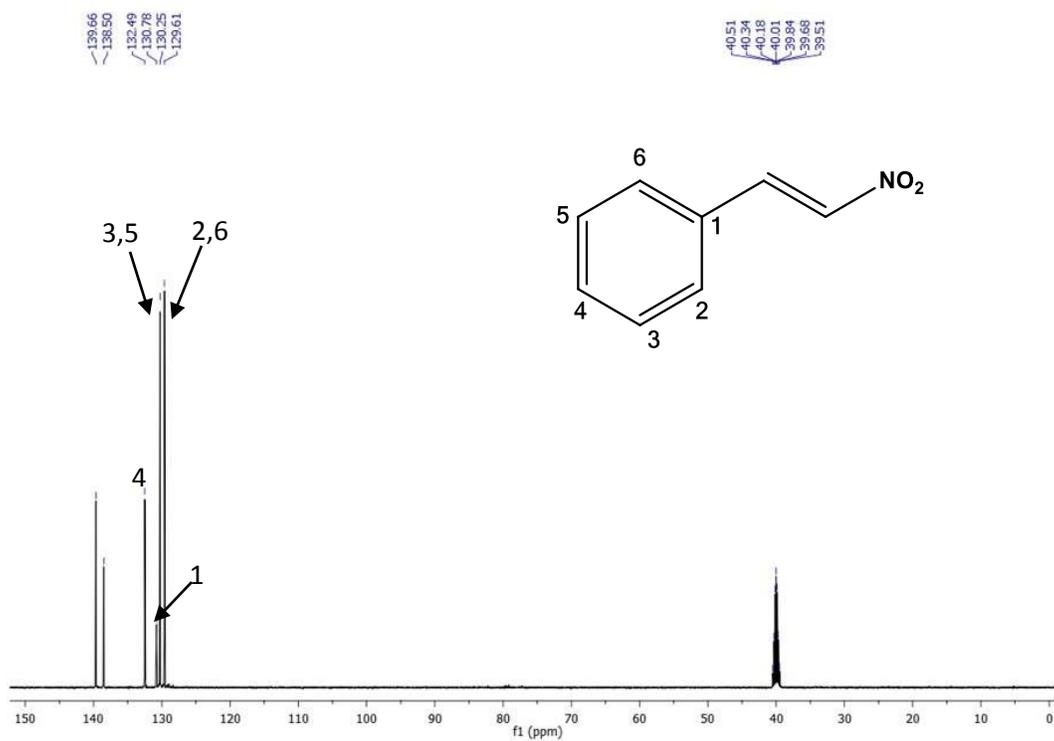
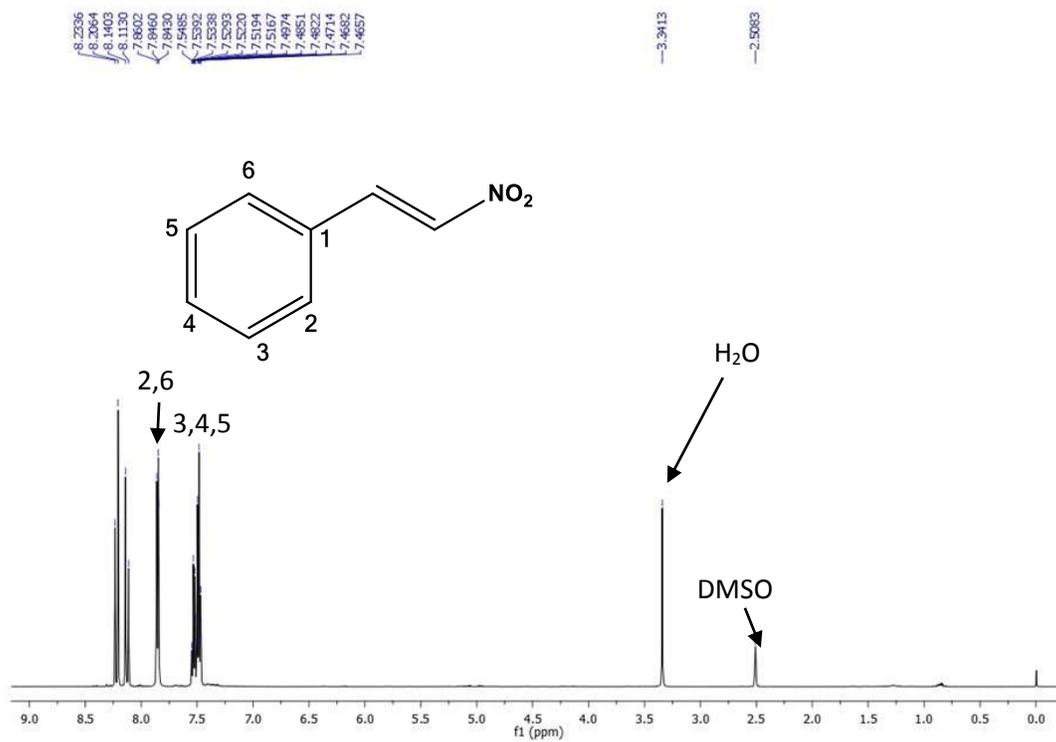
RMN ^1H y ^{13}C del compuesto 2d



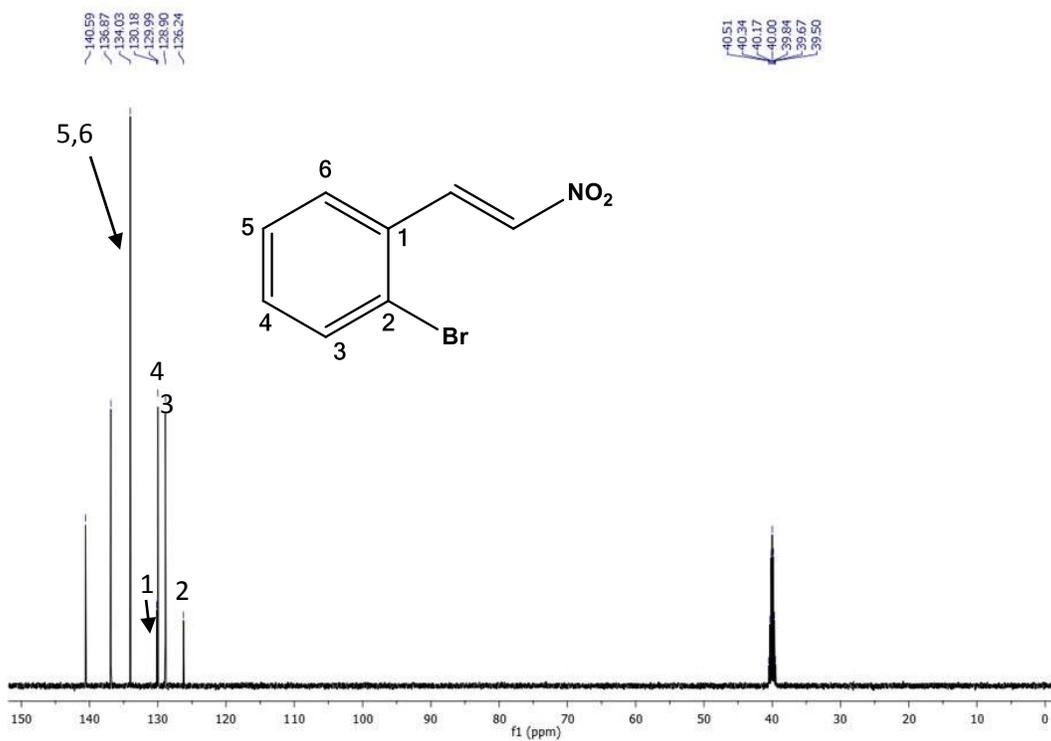
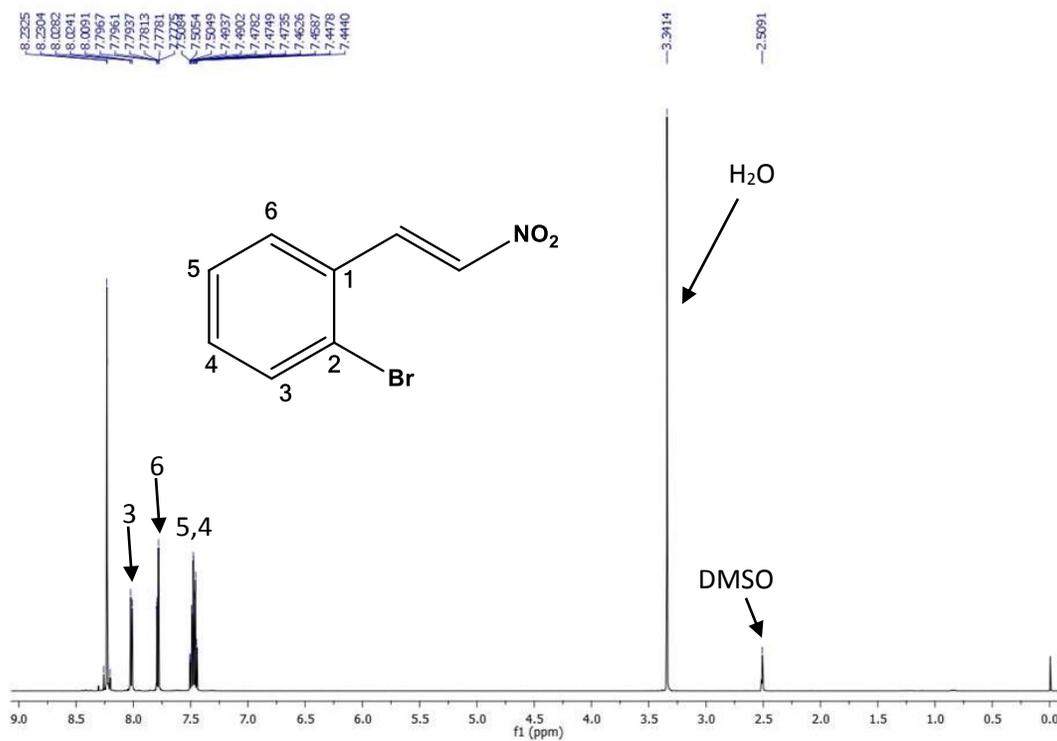
RMN ^1H y ^{13}C del compuesto **2e**



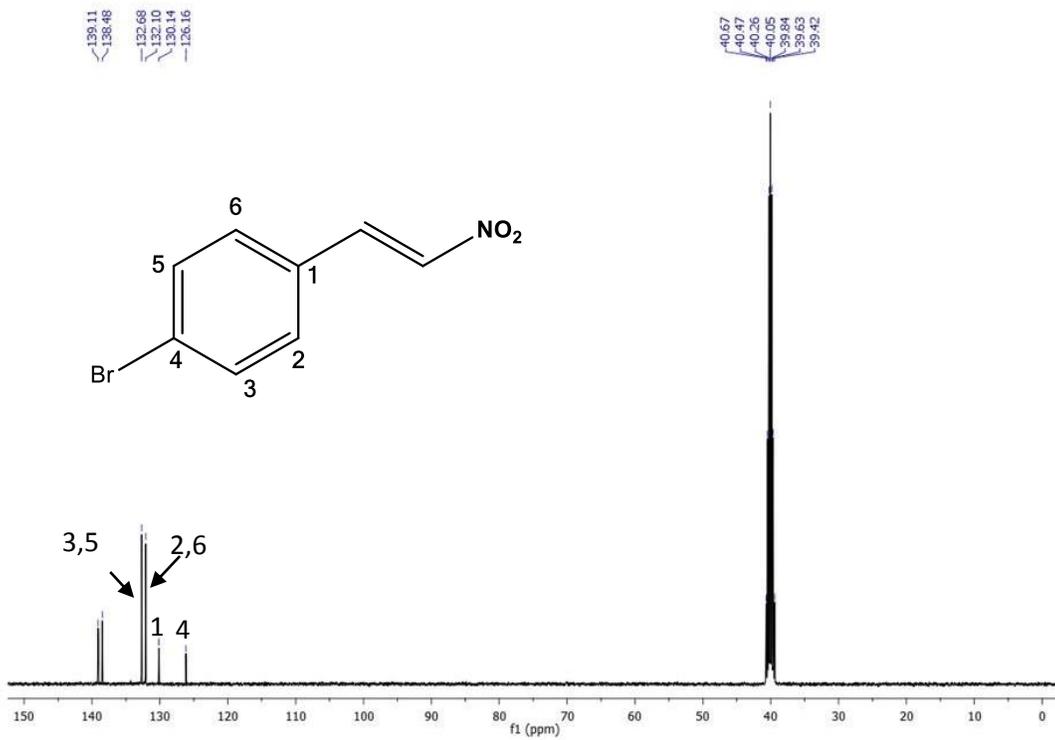
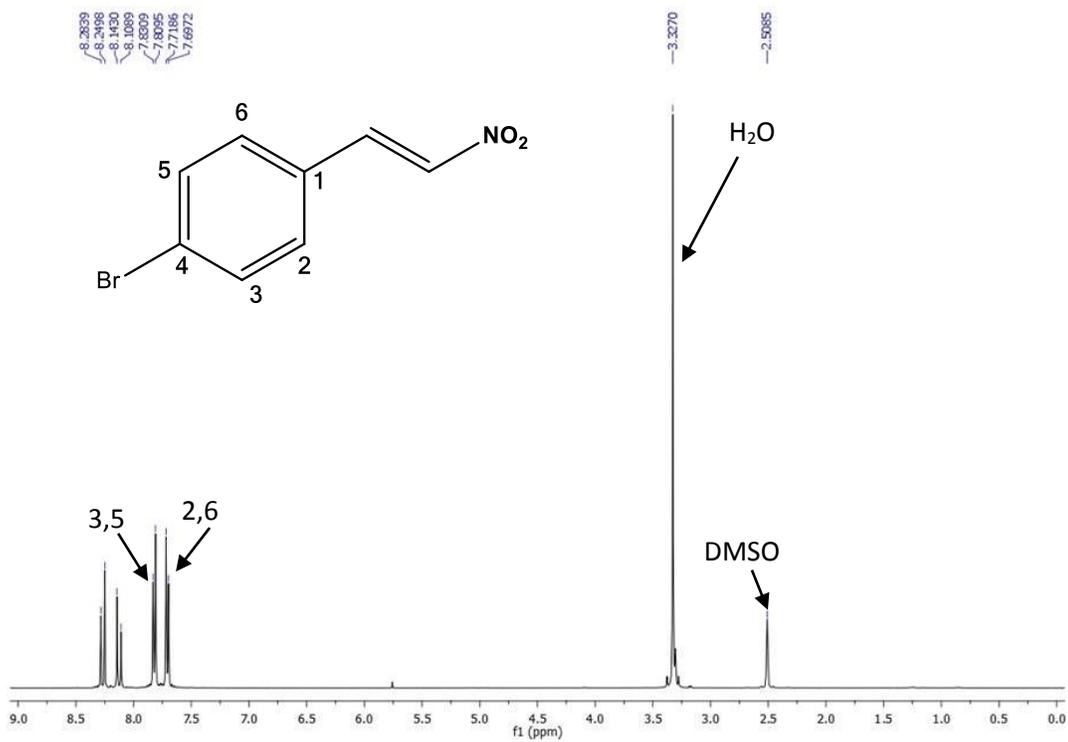
RMN ^1H y ^{13}C del compuesto 2f



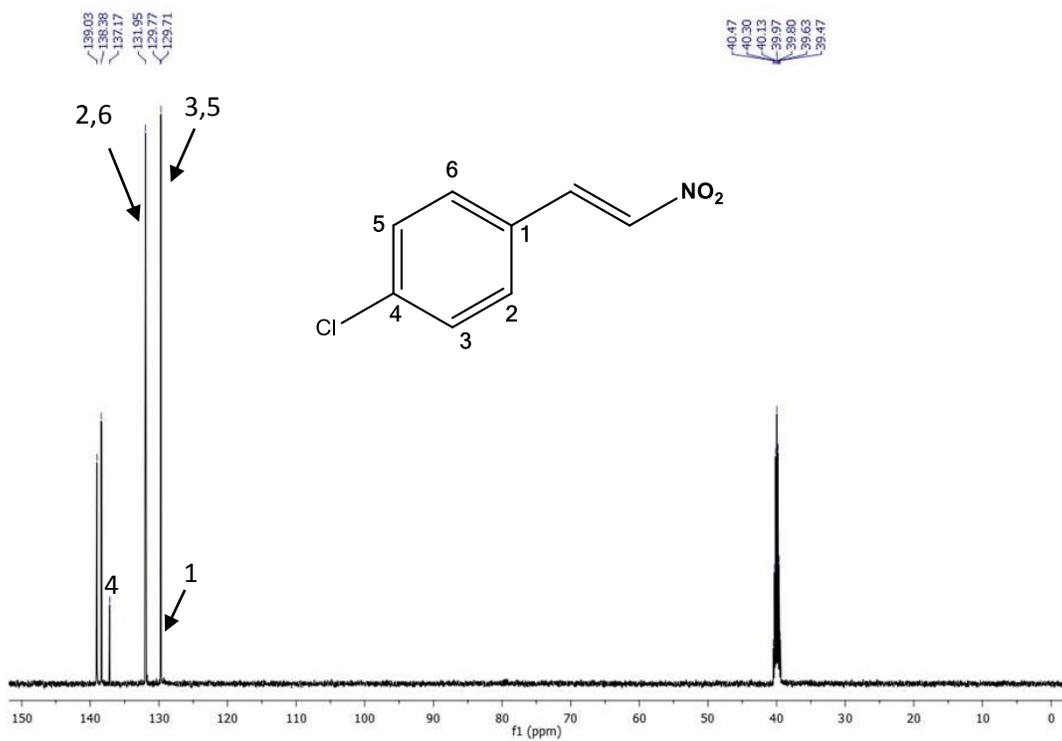
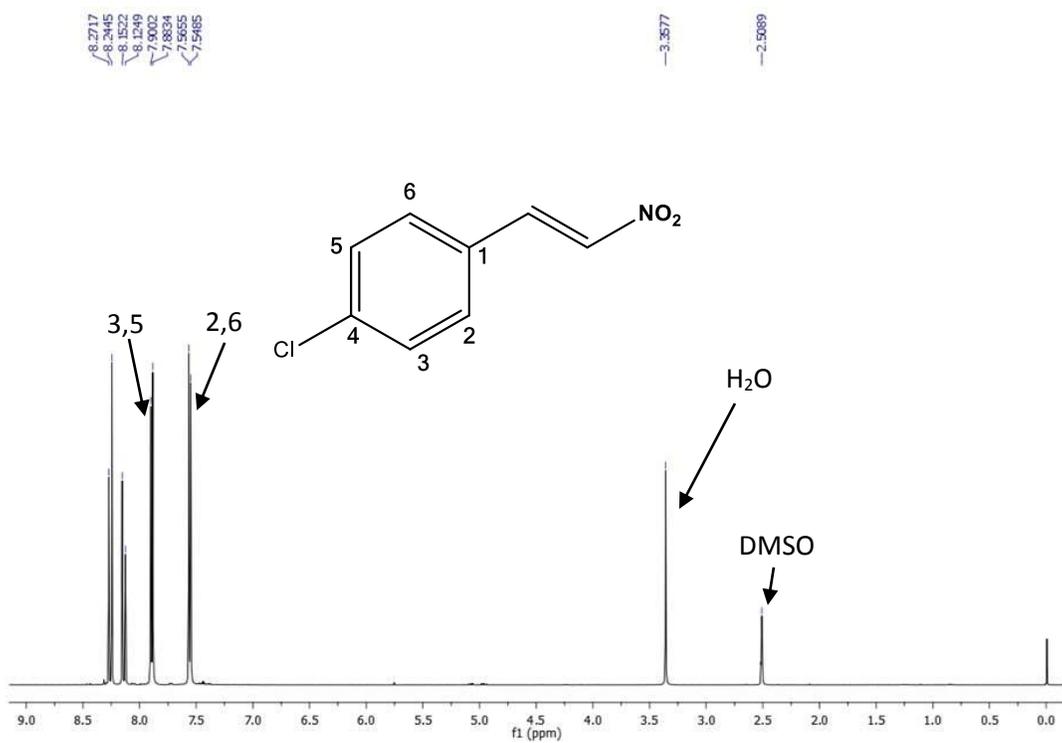
RMN ¹H y ¹³C del compuesto 2g



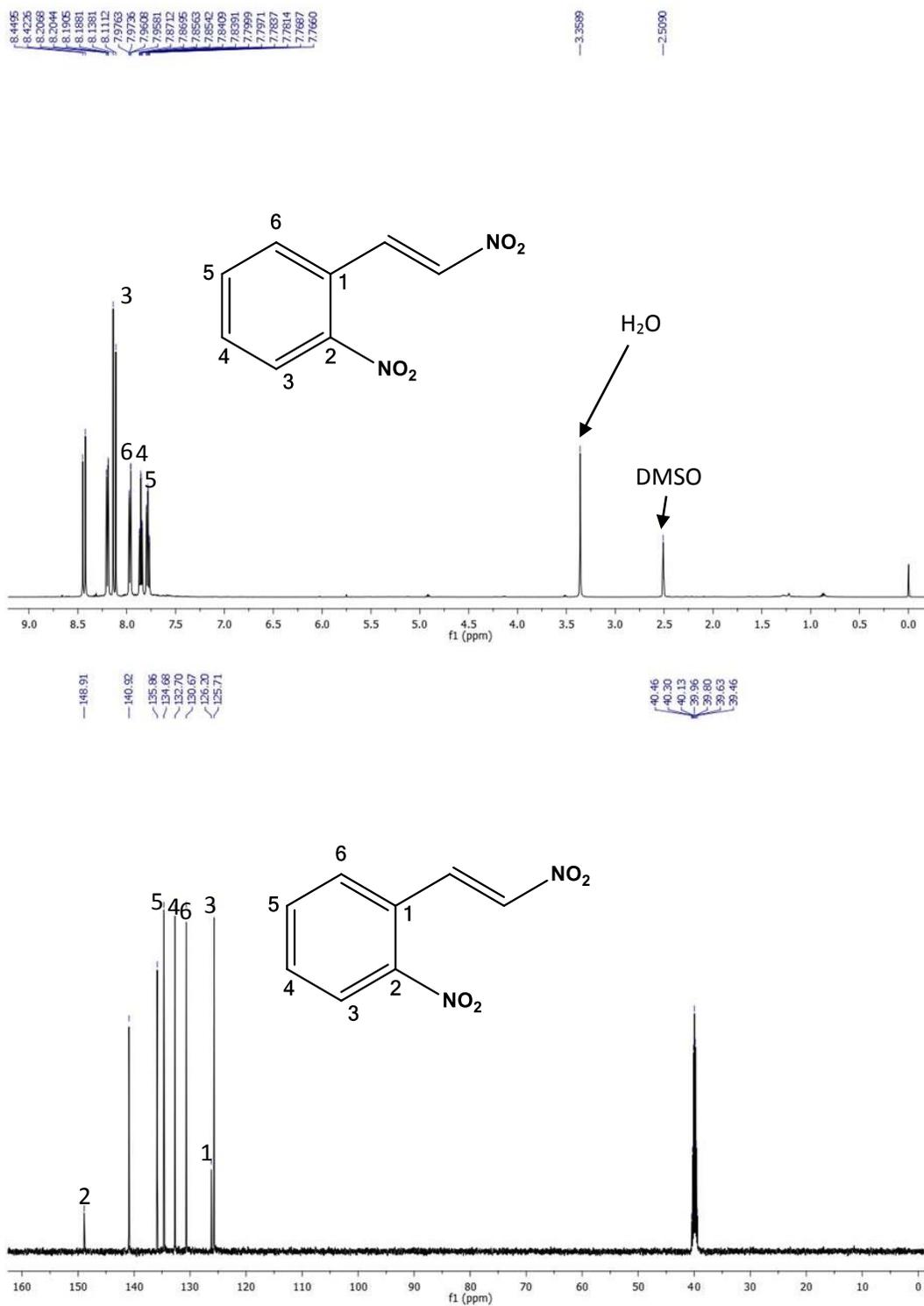
RMN ¹H y ¹³C del compuesto 2h



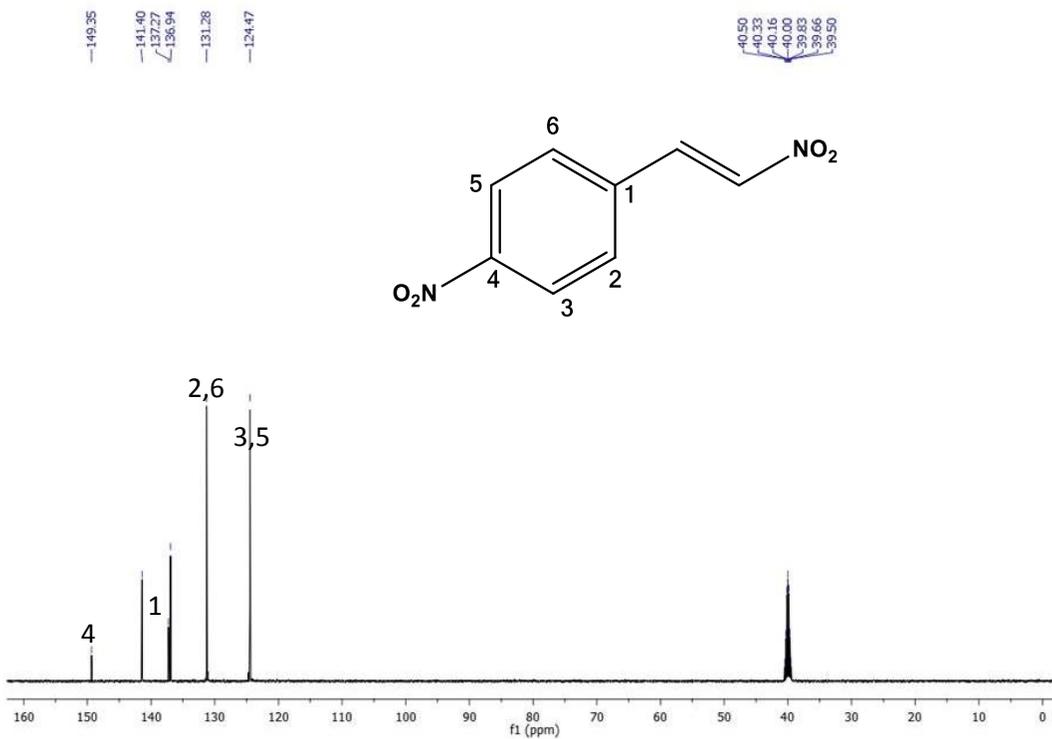
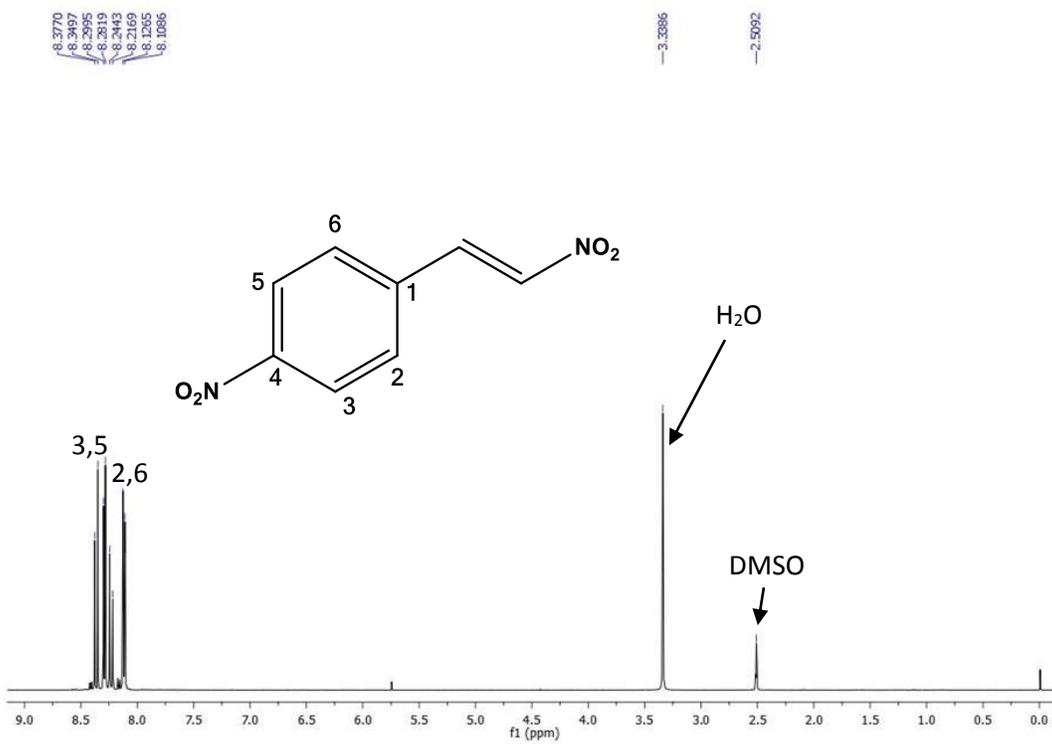
RMN ^1H y ^{13}C del compuesto 2i



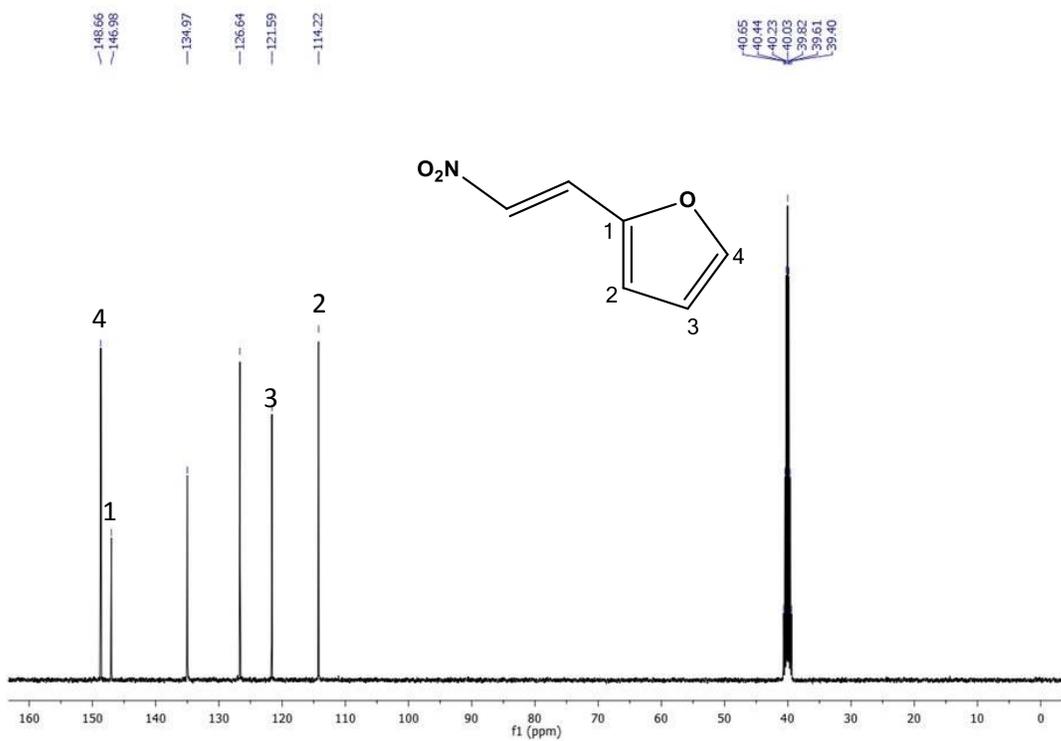
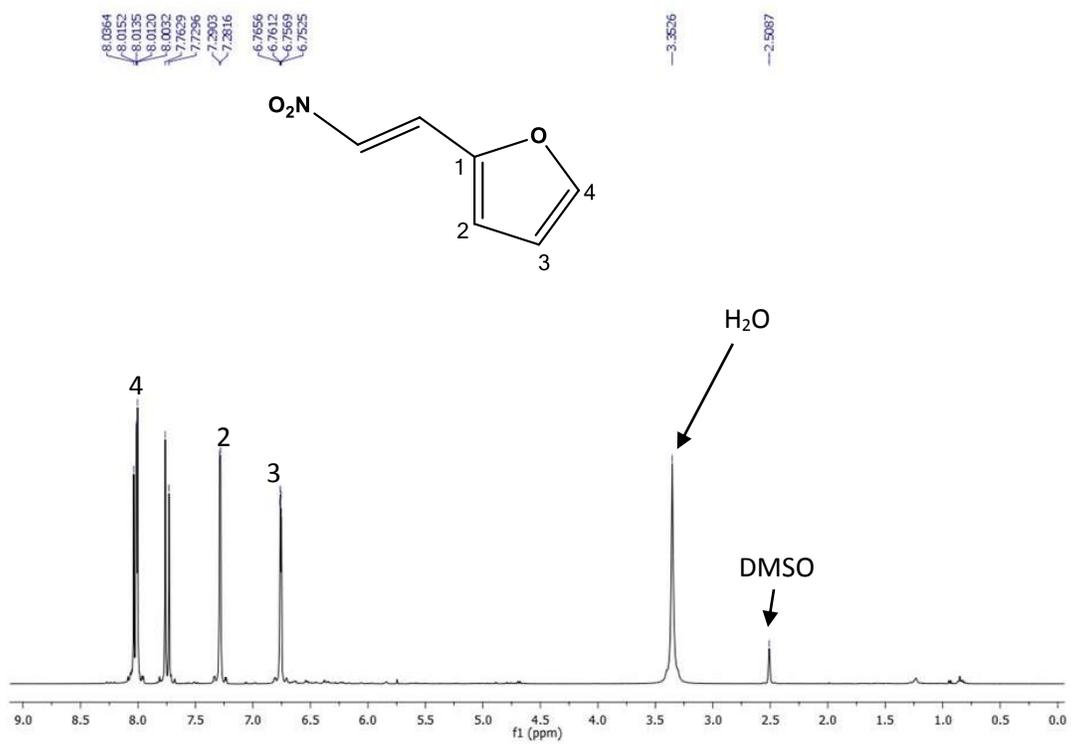
RMN ^1H y ^{13}C del compuesto 2j



RMN ^1H y ^{13}C del compuesto 2k



RMN ¹H y ¹³C del compuesto 2I



RMN ¹H y ¹³C del compuesto 2m

ANEXOS II

Trabajos presentados en congresos nacionales y artículos

Artículos

1. Synthesis of β -nitrostyrenes in the Presence of Sulfated Zirconia and Secondary Amines, R. González-Olvera, B. I. Vergara-Arenas, G. E. Negrón-Silva, D. Angeles-Beltrán, L. Lomas-Romero, A. Gutiérrez-Carrillo, V. H. Lara and J. A. Morales-Serna, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 99188.

Trabajos presentados en congresos nacionales

- 17-21 Septiembre 2014: 49° Congreso Mexicano de Química y 33° Congreso Nacional de Educación Química celebrado en Mérida México, como expositor modalidad cartel: Síntesis asistida por microondas de β -Nitroestirenos Catalizada por el Sistema Cooperativo Zirconia Sulfatada –Amina Secundaria (ZS-AS).
- 7-10 Octubre 2015: 50° Congreso Mexicano de Química y 34° Congreso Nacional de Educación Química celebrado en Querétaro México como expositor modalidad cartel: Estudio del comportamiento de las distintas fases de la zirconia sulfatada en la síntesis de β -nitroestirenos.

Sociedad Química de México, A.C.



otorga la presente

Constancia

a

Blanca I. Vergara Arenas

por haber asistido al

49° Congreso Mexicano de Química y
33° Congreso Nacional de Educación Química
17-21 de septiembre de 2014
Mérida, Yucatán, México



Dr. Benjamín Velasco Bejarano
Presidente de congresos



Dr. Víctor Manuel Loyola Vargas
Presidente Local Congresos 2014



SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO, A.C.

"La química nos une"

otorga la presente

Constancia

a

Blanca Ivonne Vergara Arenas, José Antonio Morales-Serna, Atilano Gutiérrez Carrillo, Leticia Lomas Romero, Rodrigo González-Olvera, Deyanira Angeles Beltrán, Guillermo E. Negrón Silva

por su participación presentando el Trabajo Profesional en Modalidad Cartel titulado

Estudio del comportamiento de las distintas fases de la zirconia sulfatada en la síntesis de β -nitroestirenos.
QMAT-P1-C

en el marco de las actividades del

50° Congreso Mexicano de Química y
34° Congreso Nacional de Educación Química
Querétaro, 2015

7 al 10 de octubre de 2015


Dr. Benjamín Velasco Bejarano
Presidente Nacional Electo
Sociedad Química de México, A.C.


Dr. Fabrice Carozzi
Presidente Local
Congreso 2015


M.S.P. Nayda del Río Hernández
Presidente Local
Congreso 2015