



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA Y FISICOQUÍMICA

“ESTUDIO DE REACCIONES DE TERMÓLISIS DE SALES DE ÉSTERES DE TRIFENILFOSFONIO Y DE MONO Y DIESTERES DE ILUROS DE FÓSFORO”

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE QUÍMICO

NICOLÁS JOSÉ ZÚÑIGA BECERRA

Profesor Guía: Dr. Fernando Castañeda Magliona

Director de Memoria: Dr. Fernando Castañeda Magliona

Santiago, Chile 2014

TABLA DE CONTENIDOS

1.-INTRODUCCIÓN	1
1.1.-OBJETIVOS GENERALES.....	3
1.2.-HIPOTESIS.....	5
1.3.-OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	5
1.4.-PLAN DE TRABAJO.....	6
1.5.-RESULTADOS ESPERADOS.....	6
2.- MATERIALES Y MÉTODOS	7
2.1.-METODOLOGÍAS SINTÉTICAS	8
2.1.1. 2-Bromoacetato de Metilo, $Br-CH_2CO_2CH_3$, a	8
2.1.2. 2-Bromoacetato de Etilo, $Br-CH_2CO_2CH_2CH_3$, b	8
2.1.3. 2-Bromoacetato de Alilo, $Br-CH_2CO_2CH_2CH=CH_2$, c	8
2.1.4.-Bromuro de Metoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio, $Ph_3P^+-CH_2CO_2CH_3 Br$, I	9
2.1.5.- Bromuro de Etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio, $Ph_3P^+-CH_2CO_2CH_2CH_3 Br$ II	9
2.1.6.- Bromuro de Aliloxicarbonilmetiltrifenilfosfonio, $Ph_3P^+-CH_2CO_2CH_2-$ $CH=CH_2Br$, III	9
2.1.7.- Bromuro de Terbutoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio, $Ph_3P^+-CH_2CO_2C(CH_3)_3$ Br , IV	10
2.1.8.- Metoxicarbonilmetilentrifenilfosforano, $Ph_3P=CHCO_2CH_3$, Ia	10
2.1.9.- Etoxicarbonilmetilentrifenilfosforano, $Ph_3P=CHCO_2CH_2CH_3$, IIa	11
2.1.10.- Aliloxicarbonilmetilentrifenilfosforano $Ph_3P=CH_2CO_2CH_2-CH=CH_2$, IIIa	11
2.1.11.- Terbutoxicarbonilmetilentrifenilfosforano $Ph_3P=CH_2CO_2C(CH_3)_3$, IVa	12

2.1.12.- Bromohidrato de trifenilfosfina, Ph_3PHBr	13
2.2- MÉTODO GENERAL PARA LA OBTENCIÓN DE ILUROS DE FOSFORO α,α DISUSTITUÍDOS.	14
2.2.1.- Iluros de tipo diéster (di-(alcoxicarbonil) metiliditriphenilfosforano), $Ph_3P=C(CO_2R_1)CO_2R_2$, con $R_1=R_2$ ó $R_1\neq R_2$.	14
2.2.1.1.- 1-Metoxicarbonil-1-Etoxicarbonilmetiliditriphenilfosforano, $Ph_3P=C(CO_2CH_3)CO_2CH_2CH_3$, 4a	14
2.2.1.2.- 1-Terbutoxicarbonil-1-etoxicarbonilmetiliditriphenilfosforano, $Ph_3P=C(CO_2Et)CO_2C(CH_3)_3$, 5a	14
2.2.1.3.- 1-Terbutoxicarbonil-1-metoxicarbonilmetiliditriphenilfosforano, $Ph_3P=C(CO_2Me)CO_2C(CH_3)_3$, 6a	15
2.2.1.4.- Dimetoxicarbonilmetiliditriphenilfosforano, $Ph_3P=C(CO_2CH_3)CO_2CH_3$, 7a	15
2.2.1.5.- Dietoxicarbonilmetiliditriphenilfosforano, $Ph_3P=C(CO_2Et)CO_2CH_2CH_3$, 8a	15
2.2.1.6 1-Aliloxicarbonil-1-Metoxicarbonilmetiliditriphenilfosforano, $Ph_3P=C(CO_2CH_2-CH=CH_2)CO_2CH_3$, 9a	15
2.2.1.7 1-Aliloxicarbonil-1- etoxicarbonilmetiliditriphenilfosforano, $Ph_3P=C(CO_2CH_2-CH=CH_2)CO_2CH_2CH_3$, 10a	16
2.2.2.- Iluros mono "ilidic" diéster del tipo $Ph_3P=C(CO_2R_1)CH_2-CO_2R_2$, con $R_1=R_2$ y $R_1\neq R_2$, 11a y 12a.	16
2.3 TERMÓLISIS	17
2.3.1 Termólisis de iluros del tipo diéster α,α (di-(alcoxicarbonil) metiliditriphenilfosforano), $Ph_3P=C(CO_2R_1)CO_2R_2$, con $R_1=R_2$ ó $R_1\neq R_2$.	17
2.3.1.1.- Termólisis de 4a , en benceno a reflujo y en presencia de bromohidrato de trifenilfosfina.....	17

2.3.1.2.- Descomposición de 4a , en benceno y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina, sin calentamiento.....	18
2.3.1.3.- Termólisis de 5a en benceno a reflujo y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina.....	18
2.3.1.4.-Termólisis de 6a , en benceno a reflujo y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina.....	19
2.3.1.5.-Termólisis de 7a , en benceno a reflujo y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina.....	20
2.3.1.6.-Termólisis de 8a , en benceno a reflujo y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina.....	21
2.3.2 Termólisis de Iluros mono "ilidic" diéster del tipo $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{R}_1)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}_2$, con $\text{R}_1=\text{R}_2$ y $\text{R}_1\neq\text{R}_2$	22
2.3.2.1 Termólisis de, 11a , en benceno a reflujo y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina.....	22
2.3.2.2 Termólisis 12a , en benceno a reflujo y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina.....	22
2.3.3.-Termólisis de monoesteres Iluros $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}_1$, en presencia de 2-haloacetatos de de alquilo $\text{X}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}_2$	23
2.3.3.1 Termólisis de IIa en Acetato de Etilo a reflujo y en presencia de Bromoacetato de metilo 1a en relación estequiométrica 1:1.....	23
2.3.3.2 Termólisis de IIa , en Acetato de Etilo a 42-45 °C y en presencia de bromoacetato de Metilo 1a en relación estequiométrica 1:1.....	24
2.3.3.3 Termólisis IIa , en Acetato de Etilo a reflujo y en presencia de Bromoacetato de Etilo 1b en relación estequiométrica 1:1.....	24
2.3.3.4 Descomposición de IIa , en Acetato de Etilo a temperatura ambiente y en presencia de Bromoacetato de Etilo 1b en relación estequiométrica 1:1.....	25

2.3.3.5 Termólisis de <u>IIa</u> , en Acetato de Etilo a 42-45 °C y en presencia de bromoacetato de Etilo <u>1b</u> en relación estequiométrica 1:1.....	25
2.3.3.6 Termólisis de <u>IIa</u> , en Acetato de Etilo a reflujo y en presencia de Cloroacetato de Isopropilo en relación estequiométrica 1:1.....	26
2.3.3.7 Termólisis de <u>IIa</u> , en Acetato de Etilo a reflujo y en presencia de Bromoacetato de terbutilo en relación estequiométrica 1:1.....	27
2.3.3.8 Termólisis de <u>IIa</u> , en Benceno a reflujo y en presencia de Bromoacetato de Etilo <u>1b</u> en relación estequiométrica 1:1.....	27
2.3.3.9 Descomposición de <u>IIa</u> , en Benceno a temperatura ambiente y en presencia de Bromoacetato de Etilo <u>1b</u> en relación estequiométrica 1:1.....	28
2.3.3.10 Termólisis de <u>IIa</u> , en Acetato de Etilo a reflujo y en presencia de bromoacetato de Etilo <u>1b</u> en relación estequiométrica 1:2.....	28
3.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	29
3.1 Termólisis del iluro, <u>4a</u>, en benceno a reflujo y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina.....	29
3.2 Termólisis del iluro, <u>5a</u>, en benceno a reflujo y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina.....	32
3.3 Termólisis del iluro, <u>6a</u>, en benceno a reflujo y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina.....	35
3.4 Termólisis de iluros de tipo diéster, $Ph_3P=C(CO_2R_1)CO_2R_2$, con $R_1=R_2$, <u>7a</u> y <u>8a</u> en benceno a reflujo y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina.....	37
3.5 Descomposición del iluro, <u>4a</u>, en benceno y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina.....	38
3.6 Termólisis de iluros de fósforos del tipo $Ph_3P=C(CO_2R_1)CH_2-CO_2R_2$, $R_1=R_2$ y $R_1\neq R_2$, <u>11a</u> y <u>12a</u> en benceno y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina.....	39

3.7 Reacción de monoésteres aluros $Ph_3P=CH-CO_2R_1$, en presencia de 2-haloacetatos de de alquilo $,X-CH_2-CO_2R_2$, en relación estequiométrica 1:1	40
3.8 Efecto de la temperatura en la reacción de monoésteres aluros $Ph_3P=CH-CO_2R_1$, en presencia de 2-haloacetatos de de alquilo $,X-CH_2-CO_2R_2$, en relación estequiométrica 1:1	42
3.9 Reacción de monoésteres aluros $Ph_3P=CH-CO_2R_1$, en presencia de 2-haloacetatos de de alquilo $,X-CH_2-CO_2R_2$, en relación estequiométrica 1:2	43
3.10 Aluros $Ph_3P=C(CO_2CH_2-CH=CH_2)CO_2CH_3$ 9 y $Ph_3P=C(CO_2CH_2-CH=CH_2)CO_2CH_2CH_3$ 10	44
4. CONCLUSIONES	46
5. REFERENCIAS	49