

00523
37



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

'SINTESIS Y REACTIVIDAD DE SUSTRATOS CARBONICOS
ALFA, BETA-NO SATURADOS'

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C A
P R E S E N T A :
ALEJANDRA NUÑEZ PINEDA



MEXICO D.F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2003

A



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente	Armando Cabrera Ortiz
Vocal	José Manuel Mendez Stivalet
Secretario	Ronan Le Lagadec
1er. Suplente	Martha Elena Sosa Torres
2o. Suplente	Federico Gómez Garibay

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Instituto de Química, UNAM

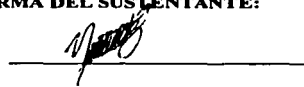
NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA:

Dr. Ronan Le Lagadec



NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL SUSTENTANTE:

Alejandra Núñez Pineda



Hago un reconocimiento especial a la UNAM y al Instituto de Química por constituir una fuente inagotable de conocimientos en la vida de los estudiantes. Agradezco en especial al CONACYT por las facilidades otorgadas para la realización del presente trabajo.

GRACIAS

A Dios, por las inmensas bendiciones que me ha otorgado.

A mis padres, en especial a mi mamá por el apoyo incondicional, la confianza depositada en mí y su inmenso amor.

A mis hermanos: Ariel, José Antonio y Luis; en especial a Norma por el apoyo brindado y a Jasita porque juntas hemos compartido risas, lágrimas y trabajo.

Al Dr. Ronan, por compartirme su conocimiento, sus valiosas experiencias y por la asesoría y apoyo en la realización de este proyecto.

Al Dr. Cabrera, por el apoyo y amistad brindados.

A Laura, por su amistad, pero sobre todo por su valioso apoyo y porque juntas le encontramos el lado divertido a las cosas que nos rodean.

A Ernestina, Sarita, Hebert y Ramón, por su amistad; a Margarita Romero por su valiosa colaboración y enseñanzas.

Al personal técnico del Instituto: Rocío e Isabel, en especial a Javier y Luis Velasco.

A Israel, Néstor y Eugenia; especialmente a Raúl por brindarme su tiempo y atención; a José Luis por el apoyo brindado, contagiarme su alegría y hacer amenos todos nuestros días de trabajo.

A Rosa María, Shiantall, Alejandro, Marco Antonio y Juan Alberto, porque aunque no nos vemos seguido, sabemos que podemos contar uno con el otro.

A mis pequeños: Danita, Ivonne, Luis Alberto y Christian; en especial a Fer.

Y al último, pero no menos importante, amigo del corazón, Angel, por haber logrado cambios en mi persona y porque juntos hemos enfrentado los momentos alegres y tristes de nuestras vidas.

Este trabajo es dedicado a la memoria de mi hermana, Alma.

INDICE

Contenido	Página
LISTA DE ACRÓNIMOS	
I. INTRODUCCIÓN	1
II. OBJETIVOS	2
III. ANTECEDENTES	
3.1 Características generales de los lantánidos	
3.1.1 Propiedades	3
3.1.2 Estado de oxidación	4
3.1.3 Electronegatividad	5
3.1.4 Energías de enlace	5
3.1.5 Radios iónicos y covalentes	6
3.1.6 Propiedades magnéticas y espectroscópicas.	8
3.1.7 Números de coordinación y estereoquímica	8
3.2 Abundancia y aislamiento	9
3.3 El elemento samario	10
3.4 Preparación del SmI_2	11
3.5 Reacciones promovidas por el SmI_2	
3.5.1 Reducción de halogenuros orgánicos, sulfonatos y sulfonas	12
3.5.2 Reducción de aldehídos y cetonas	14
3.5.3 Reducción de sustratos carbonílicos conjugados	15

3.5.4	Reducción de grupos funcionales basados en nitrógeno	16
-------	--	----

IV. SECCIÓN EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

4.1	Purificación de disolventes	18
4.2	La línea mixta de vacío-gas inerte y técnica Schlenk	20
4.3	Reactivos empleados	22
4.4	Instrumentación	22
4.5	Procedimiento para llevar a cabo las reacciones entre las cetonas α,β -insaturadas y el sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$	23
4.6	Procedimiento para llevar a cabo las reacciones entre los cloruros de acilo y el sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$	26

V. ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1	Reacción entre las cetonas α,β -insaturadas y el sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$	
5.1.1	Reacción de la 3-penten-2-ona y la 3-metil-3-penten-2-ona con el sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$	33
5.1.2	Reacción de la 1,3,3-trifenil-2-propen-1-ona con el sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$	33
5.1.2.1	Resonancia Magnética Nuclear e Infrarrojo	34
5.1.3	Reacción de la 4-fenil-3-metil-3-buten-2-ona con el sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$	35
5.1.3.1	Resonancia Magnética Nuclear	36
5.1.3.2	Estereoquímica	37

5.1.3.3	Análisis por difracción de rayos X	37
5.1.3.4	Espectrometría de Masas	41
5.1.3.5	Mecanismo propuesto para la formación del ciclopentanol	42
5.2	Reacción entre los cloruros de acilo y el sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$	44
5.2.1	Resonancia Magnética Nuclear	50
5.2.2	Espectrometría de Masas	52
5.2.3	Espectrofotometría de Infrarrojo	53
VI.	CONCLUSIONES	54
VII.	BIBLIOGRAFÍA	56
VIII.	APÉNDICE	

Å	Angstrom
% a.r.	Porcentaje de abundancia relativa
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
COSY	Correlated Spectroscopy
d	Doblete
dc	Doblete de cuadruplete
EM	Espectrometría de Masas
FAB ⁺	Fast Atom Bombardment
HETCOR	Heteronuclear Correlation
HMPA	Hexametilfosforamida
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IE	Impacto Electrónico
IR	Espectrofotometría de Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento en Hertz
Ln	Lantánidos
[M]	Ion molecular
Me	Metilo
m	multiplete
m/z	Relación masa/carga
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
Ph	Fenilo
RCOCl	Cloruro de acilo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Singulete
TA	Temperatura ambiente
THF	Tetrahidrofurano
t	triplete

I. INTRODUCCIÓN

A partir de los trabajos pioneros de Kagan y colaboradores,¹⁻⁴ las aplicaciones del SmI_2 como agente de transferencia de un electrón y agente de acoplamiento reductivo han tenido un gran crecimiento. Aunado a ésto, nuestro grupo de investigación ha desarrollado un método para obtener ciclopentanoles sustituidos mediante la reacción de acoplamiento reductivo de cetonas α,β -insaturadas y el sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$.^{5,6} De acuerdo a lo anterior, en una primera parte del presente trabajo se reportan los resultados obtenidos de una serie de reacciones con cetonas α,β -insaturadas y el sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$.

Por otro lado, a partir de la primera mitad del siglo XX comenzó a estudiarse la apertura de la cadena hidrocarbonada de algunos éteres mediante el uso de ácidos de Lewis, cloruros de acilo y anhídridos de ácido.^{7,8,9} La apertura del anillo del THF es un método útil para preparar ésteres de 4-halobutilo,¹⁰ por lo que se han reportado varios métodos para la obtención de dichos productos, por ejemplo la reacción del THF con NaI y cloruros de acilo,¹¹ la apertura del THF con cloruros de acilo y anhídridos de ácido catalizada por SmI_3 ^{12,13} para dar ésteres de 4-yodobutilo, la apertura acilante del THF con cloruros de acilo catalizada por YCl_3 ¹⁴, TiCl_3 o SnCl_4 ¹⁵ para producir ésteres de 4-clorobutilo. Sin embargo, estos procedimientos están restringidos a tiempos de reacción largos,^{11,14,15} condiciones térmicas (bajo reflujo)^{14,15} o bajos rendimientos.^{13,16} Por lo que en una segunda parte del presente trabajo se reportan los resultados de la apertura efectiva del THF mediante el uso del sistema $\text{RCOCl}/\text{SmI}_2/\text{HMPA}$.

II. OBJETIVOS

1. Estudiar la reactividad del sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$ con la 3-penten-2-ona, la 3-metil-3-penten-2-ona, la 1,3,3-trifenil-2-propen-1-ona y la 4-fenil-3-metil-3-buten-2-ona.
2. Dentro del sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$ estudiar el efecto de la cantidad de SmI_2 , la presencia de HMPA y el orden de adición de los reactivos para cloruros de acilo aromáticos y alifáticos.
3. Caracterizar los productos obtenidos mediante las técnicas de RMN, EM, IR y difracción de rayos X.

III. ANTECEDENTES

3.1 Características generales de los lantánidos

3.1.1 Propiedades

Los lantánidos, también conocidos como elementos del bloque f o de transición interna, constituyen un grupo de 15 elementos de naturaleza metálica, desde el lantano ($Z=57$) hasta el lutecio ($Z=71$) como puede verse en la **Tabla 1**.¹⁷ Estos elementos fueron descubiertos entre 1850 (Ce) y 1945 (Pm).^{18,19} Sin embargo, la preparación de derivados puros no fue fácil ya que los lantánidos se encuentran mezclados en los minerales junto con el itrio y el torio. Afortunadamente, la tecnología actual permite separarlos con una mayor pureza. Dentro de la serie, el cerio es el elemento más abundante en la corteza terrestre, seguido del lantano, neodimio y samario.¹⁷

Z	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Símbolo	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Ga	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

Tabla 1. Elementos lantánidos de la tabla periódica

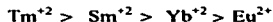
En las últimas décadas se han obtenido varios compuestos con lantánidos^{2,20} tanto en el campo de la química, la biología, la medicina, la electrónica, la ciencia de materiales, así como en el área de la petroquímica. Dentro de los usos más comunes de los compuestos con lantánidos²¹ se encuentran la fabricación de sensores luminiscentes, de convertidores de luz, de sondas para equipos de resonancia magnética nuclear, en cerámicos, en vidrios (aditivos y pintura), en metalurgia, en materiales magnéticos, en catalizadores para la fragmentación catalítica, en catalizadores prácticos en química orgánica y en reacciones biológicas.

En síntesis orgánica se han explorado numerosas reacciones y nuevas metodologías para reducir y transformar diversos grupos funcionales aprovechando las propiedades de los elementos lantánidos.^{4,21}

3.1.2 Estado de oxidación

Los orbitales 4f de los lantánidos se estabilizan bastante, con respecto a los otros orbitales de valencia (5d y 6s), al formar iones positivos. En realidad, la estabilización de los orbitales 4f de los lantánidos cargados positivamente es tan grande que, al mismo tiempo que forman los iones lantánidos tripositivos, los electrones 4f ya penetraron en la coraza electrónica, de donde resulta que la química de los lantánidos está dominada por la formación de iones $[M]^{+3}$ con configuración 4f (con excepción del lantano 5d¹) y +3 como su principal estado de oxidación: La 4f⁰, Ce 4f¹, ..., Sm 4f⁵, ..., Yb 4f¹³, Lu 4f¹⁴. Los estados de oxidación menos usuales son el +4 (Ce 4f⁰) o el +2 (Eu 4f⁷, Sm 4f⁶, Tm 4f¹³, Yb 4f¹⁴).^{21,23,24} El estado de oxidación +2 del Sm (f⁶) y el Yb (f¹⁴) es de gran importancia debido a sus aplicaciones en síntesis orgánica, pues mientras el Yb⁺² es la más estable de estas dos especies, el Sm⁺² es un poderoso agente reductor a un electrón.

Los potenciales de óxido reducción de los lantánidos que presentan estado de oxidación +2 en medio acuoso son: $Eu^{2+}/Eu^{+3} = -0.55V$, $Sm^{+2}/Sm^{+3} = -1.55V$, $Tm^{+2}/Tm^{+3} = -1.9V$ e $Yb^{+2}/Yb^{+3} = -1.15V$, por lo que el orden de reactividad para estos iones queda definido de la siguiente forma:



El Tm^{+2} es el elemento más reactivo, pero por cuestiones de abundancia casi no se utiliza en reacciones químicas sino al Sm^{+2} . Por otra parte, el estado de oxidación +4 es el más estable en solución acuosa, por lo que se utiliza como un agente fuertemente oxidante para sustratos orgánicos. Como las propiedades de óxido-reducción de los lantánidos dependen de factores electrónicos así como de la estabilidad inherente de la capa 4f, estas propiedades también se ven afectadas por el medio (tipo de disolvente, su acidez y basicidad) y por los ligantes unidos al átomo central.²⁵

3.1.3 Electronegatividad

Como grupo, los elementos lantánidos presentan carácter electropositivo²⁶ (las electronegatividades de Sm e Yb son 1.07 y 1.06, respectivamente, en la escala de Allred-Rochow) y la química de estos elementos es predominantemente iónica, lo que se debe a que los electrones 4f no tienen una extensión radial significativa hacia los orbitales llenos $5s^2 5p^6$ de la capa del xenón.

En general, las interacciones electrostáticas y estéricas tienen un papel primordial en la química de los lantánidos para llevar a cabo las interacciones de los orbitales metálicos con los de los ligantes asociados.

3.1.4 Energías de enlace

En la **Figura 1** se muestran las energías de enlace y los puntos de fusión de los lantánidos.²⁶ Puede advertirse que las energías de enlace son casi constantes al recorrer la serie; las magnitudes indican que para todos los elementos existen sólo tres electrones que contribuyen al enlace.

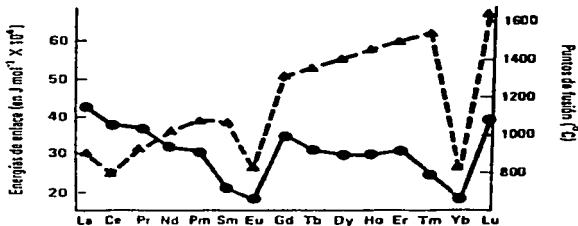


Figura 1. Energías de enlace (●---) y puntos de fusión (◆---) de los lantánidos

3.1.5 Radios iónicos y covalentes

En la **Figura 2** se muestran los radios covalentes de los lantánidos y los radios iónicos de sus iones tripositivos.^{26,27} En cada caso, el radio disminuye al recorrer la serie lantánida, pues la carga nuclear efectiva aumenta conforme se llena el orbital 4f. Esto se debe a la poca protección mutua de los electrones 4f frente a la carga nuclear, en consecuencia, mientras más electrones 4f se añadan, mayor será la carga nuclear efectiva que experimente cada uno de ellos. El resultado es que el orbital 4f se contrae al recorrer la serie lantánida. A esta disminución regular de los radios iónicos y covalentes se le llama *contracción lantánida*.²⁸

Este efecto es importante en la química de los lantánidos ya que la disminución del radio iónico, al recorrer la serie, conduce a un aumento correspondiente del poder polarizante de los iones así como de la estabilidad de los complejos de los mismos.

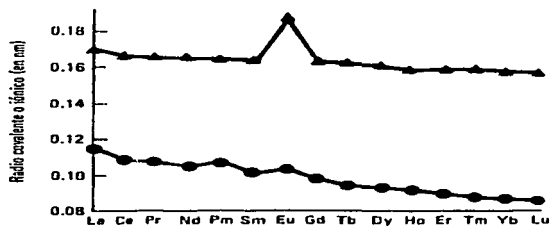


Figura 2. Radios iónicos (●---) y covalentes (◆---) de los iones M^{3+} de los lantánidos

Tabla 2. Configuración electrónica y radio iónico de los lantánidos

57	La	Lantano	$[Xe]5d^1 6s^2$	1.06
58	Ce	Cerio	$[Xe]4f^1 5d^1 6s^2$	1.03
59	Pr	Praseodimio	$[Xe]4f^3 6s^2$	1.01
60	Nd	Neodimio	$[Xe]4f^4 6s^2$	0.99
61	Pm	Prometio	$[Xe]4f^5 6s^2$	0.98
62	Sm	Samario	$[Xe]4f^6 6s^2$	0.96
63	Eu	Europio	$[Xe]4f^7 6s^2$	0.95
64	Gd	Gadolinio	$[Xe]4f^7 5d^1 6s^2$	0.94
65	Tb	Terbio	$[Xe]4f^9 6s^2$	0.92
66	Dy	Disprobio	$[Xe]4f^{10} 6s^2$	0.91
67	Ho	Holmio	$[Xe]4f^{11} 6s^2$	0.89
68	Er	Erbio	$[Xe]4f^{12} 6s^2$	0.88
69	Tm	Tulio	$[Xe]4f^{13} 6s^2$	0.87
70	Yb	Iterbio	$[Xe]4f^{14} 6s^2$	0.86
71	Lu	Lutecio	$[Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$	0.85

3.1.6 Propiedades magnéticas y espectroscópicas

Los iones lantánidos que tienen electrones desapareados son paramagnéticos y presentan color.²⁹ Una de las diferencias fundamentales entre los elementos del *bloque d* y los del *bloque f* es que, en los últimos, los electrones 4f son electrones internos que están protegidos por los subniveles 5s² y 5p⁶ de la influencia de fuerzas externas. Esencialmente, esta es la causa de que los efectos del campo de los ligantes sean muy débiles, y como resultado, las transiciones electrónicas entre los orbitales 4f dan lugar a bandas de absorción muy estrechas, a diferencia de las bandas amplias que resultan de las transiciones *d-d*, por lo que las propiedades magnéticas de los iones se ven poco afectadas por sus alrededores químicos.

3.1.7 Números de coordinación y estereoquímica

Es característico de los iones lantánidos M⁺³ que su número de coordinación exceda de seis,³⁰ pues se conocen pocas especies hexacoordinadas, sin embargo, los números de coordinación 7, 8 y 9 son los más importantes. En [Ce(NO₃)₆]²⁻ el ion cerio se encuentra rodeado por doce átomos de oxígeno del grupo quelato NO₃.

La disminución del radio iónico al recorrer la serie lantánida tiene el efecto de que pueden presentarse diferentes estructuras cristalinas a lo largo de la serie. Por ejemplo los átomos metálicos en los tricloruros de lantano a gadolinio son nonacoordinados, mientras que los tricloruros de terbio a lutecio presentan una estructura tipo AlCl₃, en la cual el metal presenta una geometría octaédrica. Para los iones lantánidos en solución ocurren diferencias similares en los números de coordinación.

3.2 Abundancia y aislamiento

Los elementos lantánidos, incluyendo el lantano y el itrio, se conocieron originalmente como "tierras raras" debido a su abundancia en las mezclas de óxidos. Sin embargo, no son elementos raros y su abundancia en la corteza terrestre es relativamente alta, pues aún el más raro, el tulio, es tan abundante como el bismuto y más abundante que el arsénico, cadmio, mercurio o el selenio.³¹ La mejor fuente de obtención es la monazita, arena de color oscuro y composición variable. La monazita está formada esencialmente por ortofosfatos de los lantánidos, aunque puede contener más del 30% de torio.

En dichos minerales, los lantánidos más comunes son el cerio, praseodimio, lantano y neodimio, los cuales constituyen casi el 90% del mineral, mientras que el itrio y los lantánidos más pesados constituyen el resto. Los minerales que contienen lantánidos en estado de oxidación +3 son, generalmente, pobres en europio, ya que este elemento tiende a presentar el estado de oxidación +2 y es común encontrarlo en minerales de la familia del calcio.

El prometio se encuentra sólo en trazas en los minerales de uranio como un fragmento de la fisión espontánea del ^{238}U y pueden aislarse miligramos de las sales rosadas de $^{147}\text{Pm}^{+3}$ por intercambio iónico de los productos de fisión del combustible agotado de los reactores nucleares, donde se forma ^{147}Pm (β^- , 2.64 años).

Generalmente, los lantánidos se separan de los demás elementos por precipitación de oxalatos o fluoruros en una solución de HNO_3 , mientras que cada uno de ellos se separa por intercambio iónico sobre resinas, siendo el cerio y el europio los que se remueven primero. El cerio se oxida a Ce^{+4} y entonces se precipita de HNO_3 6M como yodato cérico o se separa por extracción de solventes, mientras que el europio se reduce a Eu^{+2} y se remueve por precipitación como EuSO_4 .

El Ce^{4+} puede ser separado de los iones lantánidos +3 mediante la extracción de soluciones de HNO_3 con el terbutil fosfato disuelto en keroseno u otro disolvente inerte. Los nitratos de los lantánidos pueden extraerse bajo condiciones suaves con ésteres de fosfato. La facilidad de extracción, bajo condiciones dadas, se incrementa con el número atómico, al igual que cuando se emplean ácidos fuertes y altas concentraciones de iones NO_3^- .

Los metales. Los metales más ligeros (lantano a gadolinio) se obtienen por reducción de los tricloruros con calcio a $1000^\circ C$ o más. Para terbio, disprosio, holmio, erbio y tulio se emplean los trifluoruros porque los cloruros son muy volátiles. El prometio se obtiene por reducción del PmF_3 con litio. Los tricloruros de europio, samario e iterbio son reducidos por el calcio sólo a los dihaluros. La reducción de los óxidos +3 con lantano a altas temperaturas da lugar a los metales.

Los metales son de color blanco plateado, altamente electropositivos. Reaccionan con agua (lentamente a baja temperatura y rápidamente con calentamiento) para liberar hidrógeno; se decoloran en el aire y arden fácilmente para dar los óxidos M_2O_3 , siendo el cerio la excepción, pues da el CeO_2 . Los metales reaccionan con H_2 , C, N_2 , Si, P, S, halógenos y otros no metales a elevadas temperaturas.

3.3 El elemento samario

Este elemento fue descubierto por técnicas espectroscópicas en 1879 mediante su espectro de líneas de absorción por Paul Emile Lecoq de Boisbaudran en el mineral samarskita y fue nombrado en honor de un ingeniero de minas ruso, el coronel V.E. Samarsky.¹⁸ Su abundancia en la corteza terrestre es de 7.99 ppm; es relativamente estable al aire pero se oxida en presencia de humedad. Se encuentra también en otros minerales

como la monazita y la bastnacita. Algunas de sus propiedades se encuentran enlistadas en la **Tabla 3.**

Tabla 3. Algunas propiedades del elemento samario

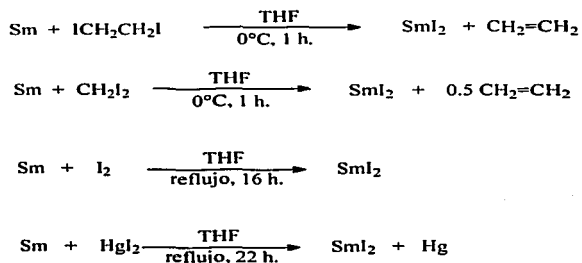
Símbolo	Sm
Número atómico	62
Masa atómica	150.36
Radio atómico	0.180 nm
Valencia	2, 3
Densidad a 20°C	7.536 g/mL
Punto de ebullición	1791°C
Punto de fusión	1077°C
Estructura cristalina	Romboédrica

Los elementos lantánidos tienen una gran diversidad de aplicaciones, ya que se emplean en la industria del vidrio, cerámica y electrónica; a su vez, el samario se usa como absorbente de neutrones en los reactores nucleares y exhibe propiedades catalíticas en la deshidratación y deshidrogenación del etanol, mientras que el óxido de samario se emplea para barnizar los cristales de fluoruro de calcio para su uso en lasers ópticos. Algunos compuestos de samario se emplean como sensores de sustancias fosforescentes excitadas en el infrarrojo, mientras que la aleación del samario con cobalto se emplea en la fabricación de materiales magnéticos con la más alta resistencia a la desmagnetización.²¹

3.4 Preparación del SmI₂

A partir de los trabajos pioneros de Kagan y colaboradores,¹⁻⁴ las aplicaciones del SmI₂ como agente de transferencia de un electrón^{32,33} y agente de acoplamiento reductivo han tenido un gran crecimiento, por lo que a continuación se esquematizan algunos

métodos para su preparación en concentraciones moderadas (0.1 M) en THF a partir del samario metálico (**Esquema 1**).³⁴⁻³⁷



Esquema 1

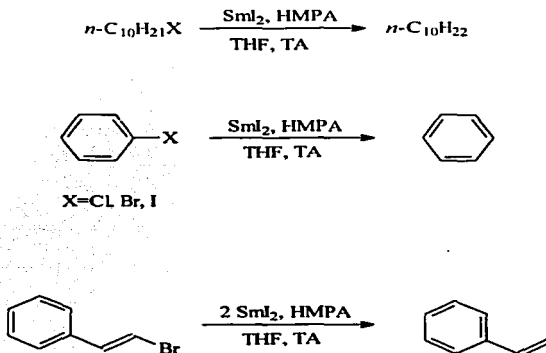
Por cuestiones económicas y de manejo la primera reacción, empleando (ICH₂CH₂I) es la que más se utiliza para sintetizar el SmI₂, cuya disolución en THF es de color azul marino y se utiliza bajo atmósfera inerte.

3.5 Reacciones promovidas por el SmI₂

3.5.1 Reducción de halogenuros orgánicos, sulfonatos y sulfonas

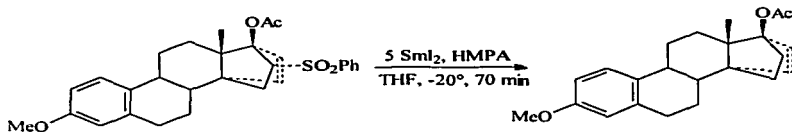
Tanto los halogenuros de alquilo primarios como los secundarios y terciarios (a excepción de los alílicos y bencílicos) pueden ser reducidos rápidamente bajo condiciones suaves a los correspondientes alcanos con excelentes rendimientos.³⁸ Se ha observado que

la adición de HMPA como coligante incrementa el poder reductor del SmI_2 , por lo que los yoduros, cloruros y bromuros aromáticos, alifáticos y vinílicos son rápidamente reducidos a los correspondientes hidrocarburos con mayores rendimientos que con el sistema SmI_2/THF (Esquema 2).³⁹



Esquema 2

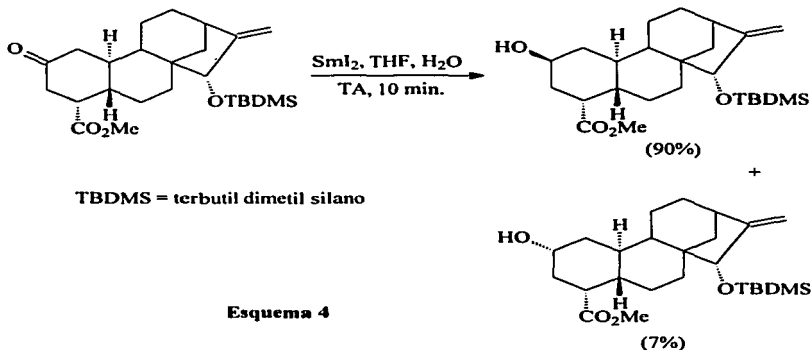
Por su parte, el SmI_2 en presencia de HMPA reduce las alquil-fenil-sulfonas y las alquenil-terbutil-sulfonas para rendir los correspondientes alcanos⁴⁰ con buen rendimiento (Esquema 3):



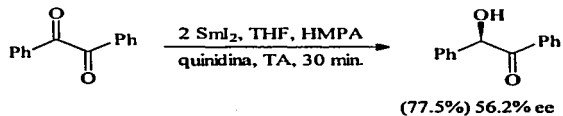
Esquema 3

3.5.2 Reducción de aldehídos y cetonas

El yoduro de samario no compete con otros agentes reductores (para los aldehídos y las cetonas) que se han desarrollado actualmente, sin embargo dentro de sus ventajas como agente reductor se encuentran su alta selectividad y su poder reductor frente a ciclohexanonas quirales (Esquemas 4 y 5).^{1,40}



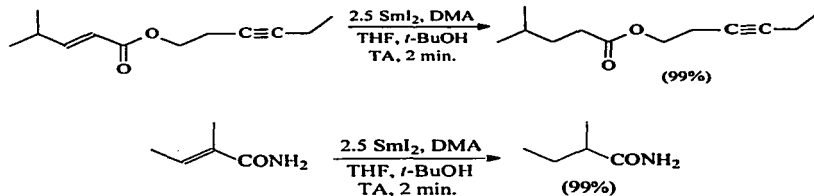
Esquema 4



Esquema 5

3.5.3 Reducción de sustratos carbonílicos conjugados

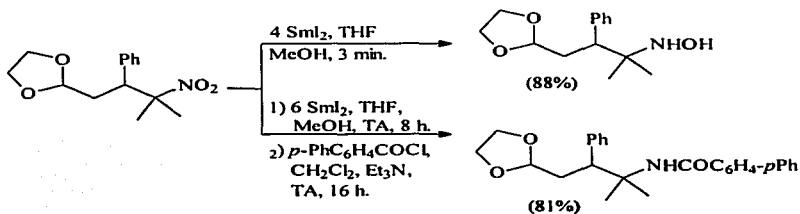
Aunque el SmI_2 produce mezclas de productos en la reducción de aldehídos y cetonas conjugados, es muy selectivo para la reducción de ácidos carboxílicos α,β -insaturados y sus derivados (ésteres y amidas).^{1,40,41}



Esquema 6

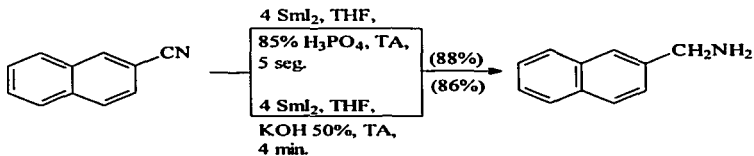
3.5.4 Reducción de grupos funcionales basados en nitrógeno

El SmI_2 se ha empleado exitosamente en la reducción de grupos nitro, donde el control adecuado de la estequiometría y las condiciones de reacción permiten aislar las correspondientes aminas, o bien, las hidroxilaminas (**Esquema 7**).^{40,42,43}



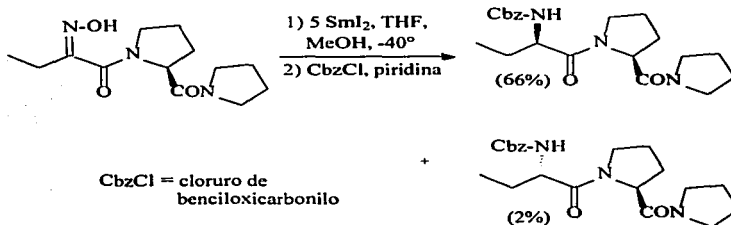
Esquema 7

Por otra parte, la reducción de nitrilos aromáticos^{33,40} a aminas se lleva a cabo bajo condiciones de reacción ácidas o básicas (**Esquema 8**) y no es aplicable a nitrilos alifáticos.



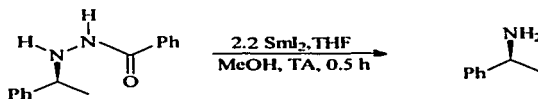
Esquema 8

La reducción de los precursores de aminoácidos quirales para **rendir** las aminas correspondientes (**Esquema 9**) se lleva a cabo con buen rendimiento y estereocontrol (inducción asimétrica 1,4)



Esquema 9

Aunque las hidrazinas, en general, reaccionan lentamente con el Sml_2 , las acilhidrazinas son excelentes sustratos para este reactivo en las reacciones de rompimiento reductivo, pues se obtienen muy buenos rendimientos de las aminas correspondientes (**Esquema 10**).^{40,44} Este proceso es especialmente útil para el rompimiento de N-acilhidrazinas enriquecidas enantioméricamente, dando como resultado aminas ópticamente activas.



Esquema 10

**IV. SECCIÓN
EXPERIMENTAL
Y RESULTADOS**

4.1 Purificación de disolventes

Una de las formas de evitar la descomposición de los reactivos sensibles al aire y la humedad es llevando a cabo la purificación del disolvente que se usa como medio de reacción, el cual, generalmente, contiene como principal impureza trazas de agua, por lo que la purificación está dirigida a la eliminación del agua presente en disolventes tales como THF, éter dietílico, cloroformo, y diclorometano, entre otros.⁴⁵

Una de las técnicas empleadas para remover las trazas de agua del THF (disolvente empleado en las reacciones descritas posteriormente) hace uso de sodio metálico y benzofenona como indicador. En esta técnica el disolvente se coloca en un sistema como el mostrado en la **Figura 3**, el cual consiste de un matraz de bola, un embudo colector, un refrigerante y una entrada de gas inerte (nitrógeno, en este caso). Una vez colocado el disolvente, se adiciona el sodio metálico en forma de hilos (con lo cual se incrementa la superficie de contacto del sodio con el disolvente) y la benzofenona. Posteriormente, el matraz se coloca en una canastilla de calentamiento conectada a un reóstato y se permite que alcance un reflujó moderado bajo atmósfera de nitrógeno, con lo que se elimina también el oxígeno que se encuentra disuelto en el disolvente.

El tiempo de reflujó varía según la cantidad de impurezas acuosas que contenga el disolvente, el cual, cuando esté libre de agua, va a presentar una coloración azul intensa. En esta técnica, la primer reacción que ocurre es entre el sodio metálico y el agua contenida en el disolvente, dando como producto el hidróxido de sodio. Una vez que el agua es consumida, comienza la reacción entre el exceso de sodio metálico y la benzofenona (**Esquema 11**), la cual es reducida rápidamente al anión radical $\text{Ph}_2\text{C-O}^\cdot$, siendo esta especie la que proporciona el color azul característico en el disolvente libre de agua.⁴⁶

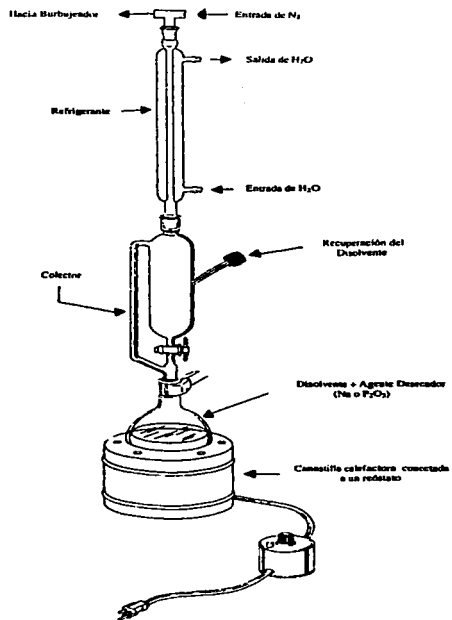


Figura 3. Sistema de purificación de disolventes



Esquema 11. Reacción entre la benzofenona y el sodio

4.2 La línea mixta de vacío-gas inerte y técnica Schlenk

En la preparación de compuestos inorgánicos, orgánicos, organometálicos y bioquímicos sensibles al aire se emplea un equipo de vidrio del cual se excluye el aire por medio de un gas inerte y una bomba de vacío.⁴⁶ Las técnicas se han adaptado para la manipulación de soluciones, sólidos y gases que reaccionan en presencia de oxígeno y/o agua presentes en el aire, siendo una de estas técnicas la que consiste en varios ciclos de evacuación-llenado con gas inerte.

Para llevar a cabo las operaciones de evacuación-llenado se empleó una línea mixta de vacío-nitrógeno (**Figura 4**). Dicha línea consta de un tubo con cuatro llaves de dos pasos, lo cual permite controlar el flujo de nitrógeno o de vacío, según sea necesario. Cuenta además con un frasco Dewar (trampa de disolventes) provisto de hielo seco para condensar los vapores de los disolventes y evitar con ello que la bomba de vacío se dañe.

La línea también está conectada a un burbujeador de aceite mineral, que sirve como indicador del flujo del nitrógeno y a una columna donde se recibe el nitrógeno, cuyo flujo es regulado por una válvula. Esta columna, a su vez, se encuentra conectada a un recipiente con mercurio, por lo que el burbujeo aquí es indicativo del llenado en la línea de nitrógeno.

Para la manipulación de sustancias sensibles al aire se emplearon los tubos de Schlenk, los cuales consisten en un tubo de vidrio con boca esmerilada y una salida lateral con llave de paso; esta salida está conectada por medio de una manguera de hule látex a la línea mixta de vacío-nitrógeno. El tubo de Schlenk se cierra con un septum y mediante la repetición por triplicado de la operación de evacuación-llenado se asegura la eliminación del aire y la humedad del sistema.

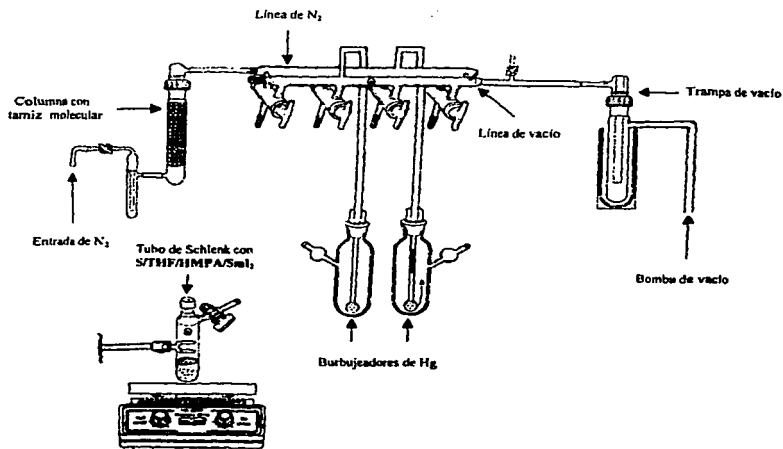


Figura 4. Línea mixta de vacío-nitrógeno y técnica Schlenk

4.3 Reactivos empleados

Las cetonas 3-metil-3-pentén-2-ona y 3-pentén-2-ona, así como la solución de yoduro de samario (II) (0.1M en THF) se adquirieron comercialmente en Aldrich Chemical Company y se utilizaron como se recibieron. Por otra parte, las cetonas 1,2,3-trifenil-2-propén-1-ona⁴⁷ y la 3-metil-4fenil-2-buten-2-ona^{48,49} fueron sintetizadas en el laboratorio de acuerdo a la información reportada en la literatura.

El diclorometano y pentano, disolventes con grado HPLC, se adquirieron en J.T.Baker y se utilizaron como se recibieron. El tetrahidrofurano, también de grado HPLC, se secó sobre sodio metálico y benzofenona, como se reportó en la sección de purificación de disolventes.

Por otra parte, la hexametilfosforamida, adquirida de Aldrich Chemical Company, se destiló y secó con cloruro de calcio.

4.4 Instrumentación

La caracterización de los compuestos se realizó por distintos métodos espectroscópicos convencionales. A continuación se señala el modelo de cada uno de los equipos empleados.

Los espectros de masas se realizaron en un espectrómetro marca JEOL modelo JMS-AX-505 HA a 70 eV por el método de impacto electrónico y un espectrómetro marca JEOL de alta resolución modelo JMS-SX102A por el método de FAB⁺.

Los espectros de absorción en infrarrojo se realizaron en un espectrofotómetro marca Nicolet FTIR modelo MAGNA 750, empleando las técnicas de película y disolución. Las posiciones de las bandas están dadas en cm^{-1} .

Los espectros de resonancia magnética nuclear se llevaron a cabo en un espectrómetro marca JEOL GX 300 (300MHz en el caso de ^1H y 75MHz para ^{13}C), empleando CDCl_3 como disolvente; los desplazamientos químicos están expresados en ppm.

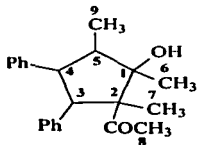
Las técnicas empleadas en la determinación de la estructura de los compuestos fueron mononucleares (RMN ^1H y ^{13}C) y multinucleares de correlación (H,H-COSY, HETCOR y NOESY).

Los experimentos de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro marca SIEMENS modelo P4/PC, a 20°C , con un monocromador de grafito altamente orientado a la gráfica cristalina.

4.5 Procedimiento para llevar a cabo las reacciones entre las cetonas α,β insaturadas y el sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$

En un tubo de Schlenk provisto de agitación magnética se coloca 1 mmol del la cetona α,β -insaturada. El sistema se evacúa y purga por triplicado bajo la línea doble de vacío-nitrógeno, una vez hecho esto y bajo un flujo constante de nitrógeno, se le agrega 20 mL de THF anhidro, 0.8 mL (4.6 mmol) de HMPA y 20 mL (2 mmol) de SmI_2 . La decoloración de la disolución de SmI_2 es casi inmediata, lo que indica una reacción rápida. Se deja agitar por 5 minutos, después de los cuales se agrega 40 mL de agua y se realizan extracciones con éter (3 x 30 mL). La fase orgánica se seca con MgSO_4 y se concentra para su posterior purificación mediante cromatografía en columna (silica gel, hexano : acetato de etilo en varias proporciones).

Síntesis del 2-acetil-1,2,5-trimetil-3,4-difenil-1-ciclopentanol



(1)

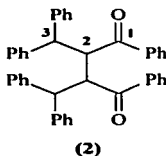
A partir de 320 mg de 4-fenil-3-metil-3-buten-2-ona se obtuvieron 183 mg (57%) de producto, que son cristales de color blanco en forma de aguja, obtenidos mediante la técnica de recristalización por difusión con el sistema $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -pentano.

RMN ^1H [300 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)]: 7.28-7.11(m, fenilo), 3.95(d, H-3, $^3J_{(113-114)} = 10.8$ Hz), 3.21(t, H-4, $^3J_{(114-113)} = 10.8$ Hz, $^3J_{(114-115)} = 11.4$ Hz), 2.34(dc, H-5, $^3J_{(115-114)} = 11.4$ Hz, $^3J_{(115-119)} = 6.6$ Hz), 2.23(s, H-8), 1.85(s, OH), 1.26(s, H-6), 0.99 (s, H-7), 0.87(d, H-9, $^3J_{(119-115)} = 6.6$ Hz).

EM [EI, 70 eV, m/z , (% a.r.)]: 322(8%)[M], 304(3%)[M-H $_2$ O], 161(100%, pico base)[M-C $_{11}$ H $_{13}$ O] $^+$, 43(70%)[M-C $_{20}$ H $_{23}$ O] $^+$.

IR[solución, CHCl_3 , ν_{max} (cm^{-1})]: 3490.4(OH), 3064.8(C=C $_{\text{aromático}}$), 2929.1, 2856.0, 1452.3, 1379.3(C-C), 1685.1(C=O).

Síntesis de 1,3,3-trifenil-2-(1,3,3-trifenil-2-propanoil)-1-propanona (2) y 1,3,3-trifenil-1-propanona (3).



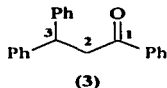
A partir de 284 mg de 1,3,3-trifenil-2-propen-1-ona se obtuvo una mezcla de los productos 2 y 3, en la cual 93 mg (32.6%) corresponden al producto 2, que son cristales de color blanco, obtenidos por cromatografía en columna (sílice, hexano:acetato de etilo). Mientras que 24mg (8.4%) corresponden al producto 3.

RMN ^1H [300.5311 MHz, CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$]: 7.96-7.15(m, fenilo), 6.15(d, H-3, $^3J_{(\text{H}3-\text{H}2)} = 11.8$ Hz), 4.94(d, H-2, $^3J_{(\text{H}2-\text{H}3)} = 11.9$ Hz).

RMN ^{13}C [75 MHz, CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$]: 193.88(C=O), 143.0, 141.0, 134.0, 133.0, 128.88, 128.72, 128.46, 128.24, 127.45, 126.99(C_{aromáticos}), 54.80(C-2), 30.79(C-3).

EM [FAB⁺, m/z , (% a.r.)]: 285(100%, pico base)[M/2], 284(42%)[M/2-H], 207(15%)[M/2-C₆H₆], 167 (80%)[M/2-C₈H₇O].

IR[solución, CHCl_3 , $\nu_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$]: 3085.8, 3063.9(C=C_{aromático}), 1682.1(C=O).



A partir de 284 mg de 1,3,3-trifenil-2-propen-1-ona se obtuvieron 24 mg (8.4%) de producto, que son cristales de color amarillo, obtenidos por cromatografía en columna (sílice, hexano:acetato de etilo). Dicho producto forma parte de la mezcla mencionada en el punto anterior.

RMN ^1H [300.5311 MHz, CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$]: 7.94-7.16(m, fenilo), 4.82(t, H-3, $^3J_{(113-112)} = 7.3$ Hz), 3.74(d, H-2, $^3J_{(112-113)} = 7.3$ Hz).

EM [EI, 70 eV, m/z , (% a.r.)]: 286(57%)[M], 209(5%)[M-C₆H₅], 181(18%)[M-C₇H₅O], 167(72%)[M-C₈H₇O].

IR[solución, CHCl_3 , $\nu_{\text{máx}}(\text{cm}^{-1})$]: 3056.3(C=C_{aromático}), 1682.4(C=O).

4.6 Procedimiento para llevar a cabo las reacciones entre los cloruros de acilo y el sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$

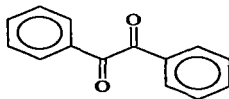
Método 1) En un tubo de Schlenk provisto de agitación magnética se coloca 1mmol del cloruro de acilo. El sistema se evacúa y purga por triplicado bajo la línea doble de vacío-nitrógeno, una vez hecho esto y bajo un flujo constante de nitrógeno, se le agrega 20 mL de THF anhidro, 0.8 mL (4.6 mmol) de HMPA y 20 mL (2 mmol) de SmI_2 . La decoloración de la disolución de SmI_2 es inmediata, lo que indica una reacción rápida. Se deja agitar por 10 minutos, después de los cuales se agrega 40 mL de agua y se realizan extracciones con éter (3 x 30 mL). La fase orgánica se seca con MgSO_4 y se concentra para

su posterior purificación mediante cromatografía en columna (silica gel, hexano:acetato de etilo en varias proporciones). Las condiciones variadas en este caso fueron la cantidad de agente reductor empleado (6 o 2 equivalentes de SmI_2) y la presencia o ausencia de HMPA.

Método 2) Se mezcla 1 mmol de cloruro de acilo en una mínima cantidad de THF; esta mezcla se añade lentamente y bajo nitrógeno a 2 mmol de SmI_2 en solución de THF 0.1M (orden de adición usado por Kagan y colaboradores).⁵⁰ La reacción se lleva a cabo en unos minutos (como lo indica la decoloración casi inmediata del SmI_2), después de los cuales se agregan unas gotas de HCl diluido a la mezcla de reacción y se realizan extracciones con éter (3 x 30 mL). La fase orgánica se seca con MgSO_4 y se concentra para su posterior purificación mediante cromatografía en columna (silica gel, hexano:acetato de etilo). Las condiciones que se variaron también en este caso fueron la cantidad de agente reductor empleado (6 o 2 equivalentes de SmI_2) y la presencia o ausencia de HMPA.

Cabe mencionar que para llevar a cabo la descripción de los espectros de RMN de los productos **5-9** se empleó la numeración indicada en la cadena hidrocarbonada de cada compuesto. Sin embargo, la numeración fue elegida arbitrariamente y por tanto no corresponde a la numeración empleada en la nomenclatura de cada producto.

Síntesis de difeniletanodiona



(4)

Empleando los métodos 1 y 2, a partir de 0.06 mL (0.5 mmol) de cloruro de benzoilo se obtuvieron cristales de color blanco en forma de aguja con rendimiento variable (desde el 42 hasta el 92%) según las condiciones de reacción. El producto se purificó por cromatografía en columna (sílice, hexano:acetato de etilo) y se recrystalizó en tolueno.

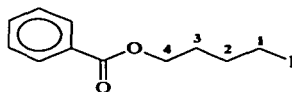
RMN ^1H [300.5311 MHz, CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$]: 7.90-7.30(m, fenilo).

RMN ^{13}C [75 MHz, CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$]: 172.27(C=O), 133.90, 130.30, 129.37, 128.57 ($\text{C}_{\text{aromáticos}}$).

EM [EI, 70 eV, m/z , (% a.r.)]: 105 (100%, pico base)[M/2], 77(22%)[M/2-CO].

IR[solución, CHCl_3 , $\nu_{\text{máx}}(\text{cm}^{-1})$]: 3074.2($\text{C}=\text{C}_{\text{aromático}}$), 1694.4($\text{C}=\text{O}$).

Síntesis de benzoato de 4-yodo-butilo



(5)

Empleando los métodos 1 y 2, a partir de 0.06 mL (0.5 mmol) de cloruro de benzoilo se obtuvo un aceite de color amarillo con rendimiento variable (de 4 a 13%) según las condiciones de reacción, después de purificar por cromatografía en columna (sílice, hexano:acetato de etilo).

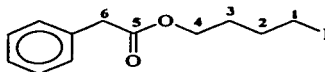
RMN ^1H [300.5311 MHz, CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$]: 8.05-7.40(m, fenilo), 4.34(t, H-4, $^3J_{(\text{H4-H3})} = 6.0$ Hz), 3.25(t, H-1, $^3J_{(\text{H1-H2})} = 6.6$ Hz), 1.99(m, H-3), 1.89(m, H-2).

RMN ^{13}C [75 MHz, CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$]: 166.62 (C=O), 133.04, 130.27, 129.62, 128.46 (C_{aromáticos}), 64.18 (C-4), 44.58(C-3), 29.34(C-2), 26.24(C-1).

EM [EI, 70 eV, m/z , (% a.r.)]: 304(no se observa)[M], 177(68%)[M-1], 105(100%, pico base)[M-IC₄H₈O], 77(44%)[M-IC₃H₈O₂].

IR[película, $\nu_{\text{MAX}}(\text{cm}^{-1})$]: 3065.3(C=C_{aromático}), 2958.7, 2923.6, 2851.0(C-C), 1719.6(C=O), 1274.9(C-O).

Síntesis de fenilacetato de 4-yodo-butilo



(6)

Empleando los métodos 1 y 2, a partir de 0.066 mL (0.5 mmol) de cloruro de fenilacetilo se obtuvo un aceite de color amarillo con rendimiento variable (del 51 al 91%) según las condiciones de reacción, después de purificar por cromatografía en columna (sílice, hexano:acetato de etilo).

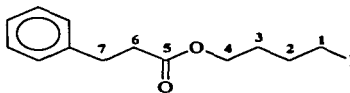
RMN ^1H [300.5311 MHz, CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$]: 7.35-7.25(m, fenilo), 4.10(t, H-4, $^3J_{(\text{H4-H3})} = 6.2$ Hz), 3.61(s, H-6), 3.14 (t, H-1, $^3J_{(\text{H1-H2})} = 6.7$ Hz) 1.83(m, H-3), 1.73(m, H-2).

RMN ^{13}C [75 MHz, CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$]: 171.63 (C=O), 134.04, 129.29, 128.67, 127.20 ($\text{C}_{\text{aromáticos}}$), 63.72 (C-4), 41.51(C-6), 30.0(C-3), 29.54(C-2), 5.95(C-1).

EM [EI, 70 eV, m/z . (% a.r.)]: 318(4%)[M], 191(27%)[M-I], 119(12%)[M- $\text{IC}_4\text{H}_8\text{O}$], 91(100%, pico base)[M- $\text{IC}_5\text{H}_8\text{O}_2$].

IR[película, $\nu_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$]: 3064.0(C= $\text{C}_{\text{aromático}}$), 2958.6(C-C), 1735.7(C=O), 1156.7(C-O).

Síntesis de 3-fenilpropanoato de 4-yodo-butilo



(7)

Empleando los métodos 1 y 2, a partir de 0.075 mL (0.5 mmol) de cloruro de fenilpropanoilo se obtuvo un aceite de color amarillo con rendimiento variable (del 46 al 99%) según las condiciones de reacción, después de purificar por cromatografía en columna (sílice, hexano:acetato de etilo).

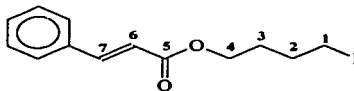
RMN ^1H [300.5311 MHz, CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$]: 7.31-7.17(m, fenilo), 4.07(t, H-4, $^3J_{(\text{H}4-\text{H}3)} = 6.2$ Hz), 3.15(t, H-1, $^3J_{(\text{H}1-\text{H}2)} = 6.7$ Hz), 2.94(t, H-7, $^3J_{(\text{H}7-\text{H}6)} = 7.7$ Hz), 2.62(t, H-6, $^3J_{(\text{H}6-\text{H}7)} = 7.7$ Hz), 1.81(m, H-3), 1.69(m, H-2).

RMN ^{13}C [75 MHz, CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$]: 172.96 (C=O), 140.48, 128.59, 128.37, 126.38 ($\text{C}_{\text{aromáticos}}$), 63.30 (C-4), 35.92 (C-6), 31.05(C-7), 29.98(C-3), 29.61(C-2), 6.09(C-1).

EM [EI, 70 eV, m/z . (% a.r.)]: 332(3%)[M], 205(8%)[M-I], 133(10%)[M-IC₄H₈O], 105(23%)[M-C₃H₆O₂], 91(30%)[M-IC₆H₁₀O₂],

IR[película, ν_{\max} (cm⁻¹): 3061.6(C=C_{aromático}), 2956.1, 2865.1(C-C), 1734.4(C=O), 1162.7(C-O).

Síntesis de cinamoato de 4-yodo-butilo



(8)

Empleando los métodos 1 y 2, a partir de 0.084 g (0.5 mmol) de cloruro de cinamoilo se obtuvo un aceite de color amarillo con rendimiento variable (del 21 al 92%) según las condiciones de reacción, después de purificar por cromatografía en columna (sílice, hexano:acetato de etilo).

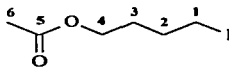
RMN ¹H [300.5311 MHz, CDCl₃, δ (ppm)]: 7.46-7.28(m, fenilo), 7.61(d, H-7, ³J_(H7-H6) = 15.9 Hz), 6.35(d, H-6, ³J_(H6-H7) = 15.9 Hz), 4.15(t, H-4, ³J_(H4-H3) = 6.3 Hz), 3.16(t, H-1, ³J_(H1-H2) = 6.7 Hz), 1.87(m, H-3), 1.74(m, H-2).

RMN ¹³C [75 MHz, CDCl₃, δ (ppm)]: 166.77 (C=O), 144.81(C-7), 134.30, 130.24, 128.82, 127.99 (C_{aromáticos}), 117.90(C-6), 63.22 (C-4), 30.0(C-3), 29.60(C-2), 5.82(C-1).

EM [EI, 70 eV, m/z , (% a.r.)]: 330(15%)[M], 203(77%)[M-1], 131(100%, pico base)[M-IC₄H₈O], 103(35%)[M-IC₃H₇O₂].

IR[película, ν_{\max} (cm⁻¹): 3060.0(C=C_{aromático}), 2955.2, 2850.1(C-C), 1712.1(C=O) 1637.4(C=C), 1168.7(C-O).

Síntesis de acetato de 4-yodo-butilo



(9)

Empleando los métodos 1 y 2, a partir de 0.036 mL g (0.5 mmol) de cloruro de acetilo se obtuvo un aceite de color amarillo con rendimiento variable (del 95 al 77%) según las condiciones de reacción, después de purificar por cromatografía en columna (sílice, hexano:acetato de etilo).

RMN ¹H [300.5311 MHz, CDCl₃, δ (ppm)]: 4.05(t, H-4, ³J_(H4-H3) = 6.3 Hz), 3.18 (t, H-1, ³J_(H1-H2) = 6.8 Hz), 2.02(s, H-6), 1.87(m, H-3), 1.71(m, H-2).

RMN ¹³C [75 MHz, CDCl₃, δ (ppm)]: 171.12 (C=O), 63.30 (C-4), 30.04(C-3), 29.60(C-2), 21.03(C-6), 5.99(C-1).

EM [EI, 70 eV, m/z , (% a.r.)]: 242(2%)[M], 115(75%)[M-1], 43(100%, pico base)[M-IC₄H₈O].

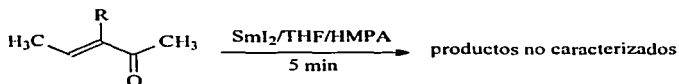
IR[película, ν_{\max} (cm⁻¹): 2957.5, 2849.3, 1431.5, 1387.3(C-C), 1739.6(C=O), 1240.7(C-O).

**V. ANÁLISIS DE
RESULTADOS**

5.1 Reacción entre las cetonas α,β -insaturadas y el sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$

5.1.1 Reacción de la 3-penten-2-ona y la 3-metil-3-penten-2-ona con el sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$

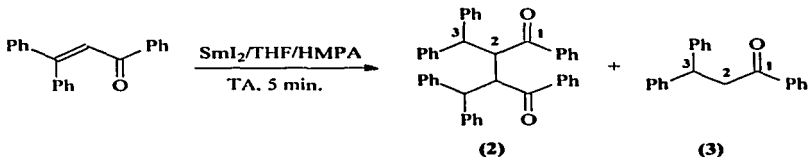
Reacción general:



En el caso de estas dos cetonas, a pesar de los intentos por separar los productos obtenidos mediante cromatografía en columna utilizando distintos porcentajes de *n*-hexano/acetato de etilo, *n*-hexano/diclorometano, *n*-hexano/acetona y variando el tamaño de partícula de la sílice, no se logró aislar ni cuantificar los productos (de aspecto chicloso) de la mezcla de reacción, además, se propone que se hayan formado oligómeros como productos ya que en espectrometría de masas se observan señales con altos pesos moleculares y las señales en RMN son complejas en la zona de 0.8 - 2.5 ppm.

5.1.2 Reacción de la 1,3,3-trifenil-2-propén-1-ona con el sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$

Reacción:



En este caso no se obtuvo el ciclo de 5 miembros esperado, sino que se llevó a cabo la dimerización del sustrato en el carbono 2 y la reducción de la doble ligadura de la cetona, resultado debido, probablemente, al impedimento estérico de los grupos fenilo, que no permite que se lleve a cabo la reacción de ciclodimerización reductiva.

Cabe mencionar que se intentó obtener de manera selectiva ya sea el producto 2 o 3 modificando las condiciones de reacción (como disminuir la temperatura para favorecer la obtención del dímero, aumentar o disminuir el tiempo de reacción, agregar una mayor cantidad de agente reductor, evitar la adición de HMPA), sin embargo, siempre se obtuvo la mezcla de ambos en proporciones variables

5.1.2.1 Resonancia Magnética Nuclear e Infrarrojo

El desplazamiento químico (ppm) y la multiplicidad de las señales para los productos dímérico y reducido se encuentran resumidas en la siguiente tabla:

*Dímero	H-2	4.94	doblete	11.9
	H-3	6.15	doblete	11.8
Producto Reducido	H-2	3.74	doblete	7.3
	H-3	4.82	triplete	7.3

*Los espectros de RMN, EM e IR de este compuesto se muestran en el Apéndice

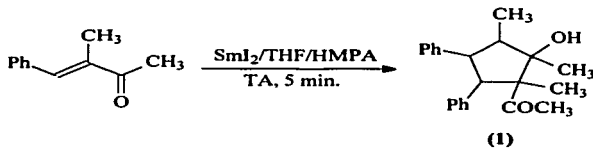
Como puede observarse el desplazamiento químico para los protones del producto dímérico es mayor que para los protones del producto reducido, lo que se debe a que, en el primero, la desprotección electrónica para los protones H-2, H-3 es mayor por el efecto de resonancia que presentan tanto los grupos fenilo como el grupo benzilo (pues en este

producto hay el doble de grupos fenilo y benzoilo). Puede verse también que las constantes de acoplamiento para ambos productos son distintas, ya que su estructura molecular debe presentar ángulos de enlace distintos (desafortunadamente no se realizó el experimento de difracción de rayos X) por ejemplo, el dímero debe ser una molécula con una configuración más rígida que la del producto reducido.

En cuanto a la señal en Espectrofotometría de IR que presenta el grupo carbonilo, se observa que para ambos productos la frecuencia de vibración de este grupo es similar ($\nu_{\text{CO producto 2}} = 1682.1 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CO producto 3}} = 1682.4$) como debía de esperarse, ya que la conjugación del C=O con el grupo fenilo es similar para ambos compuestos.

5.1.3 Reacción de la 4-fenil-3-metil-3-buten-2-ona con el sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$

Reacción:



Con esta cetona se verificó la reacción de ciclodimerización reductiva para rendir el correspondiente ciclopentanol polisustituído, el cual es estable en estado sólido a temperatura ambiente y en disolución. A continuación se realiza el análisis de los datos espectroscópicos (RMN, IR, EM) y de difracción de rayos X del producto obtenido.

5.1.3.1 Resonancia Magnética Nuclear

De acuerdo a la interpretación y análisis de los datos espectroscópicos se confirmó la obtención del ciclopentanol polisustituido, corroborado por técnicas de RMN (^1H , H,H-COSY y NOESY). Tomando como base el ciclopentanol, se empleó la numeración de los átomos de carbono que se muestra en la **Figura 5** para llevar a cabo la descripción de las señales de RMN.

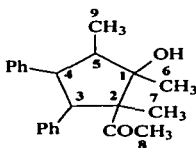


Figura 5. Numeración empleada para asignar las señales de ^1H y ^{13}C

En la siguiente tabla se observa el desplazamiento químico (ppm) y la multiplicidad que presentan las señales de los protones del ciclopentanol.

Tabla 4. Desplazamiento químico y multiplicidad de los protones del ciclopentanol*

Proton	Desplazamiento químico (ppm)	Multiplicidad	Integración
H-3	3.95	doblete	10.8(H3-H4)
H-4	3.21	triplete	10.8(H4-H3) 11.4(H4-H5)
H-5	2.34	doblete de cuadruplete	11.4(H5-H4) 6.6(H5-H9)
H-6	1.26	singulete	
H-7	0.99	singulete	
H-8	2.23	singulete	
H-9	0.87	doblete	6.6(H9-H5)
OH	1.85	singulete	

* Los espectros de RMN, EM e IR de este compuesto se muestran en el Apéndice

5.1.3.2 Estereoquímica

Con el fin de conocer el tipo de configuración que presentó el ciclopentanol obtenido se llevó a cabo un experimento de RMN bidimensional homonuclear de protón (NOESY) y el análisis por difracción de rayos X. Con la primer técnica se observaron las interacciones espaciales ^1H - ^1H de los sustituyentes del ciclo, de lo que se deduce que el ciclo tiene una estereoquímica definida con los sustituyentes hidroxilo y acilo en posición *anti*, tal como se muestra en la **Figura 6**. Con la información obtenida por RMN y la obtenida por difracción de rayos X, se propone la obtención de la mezcla racémica (1R, 2R, 3R, 4R, 5R) y (1S, 2S, 3S, 4S, 5S) del ciclopentanol polisustituído, ya que se vió por rayos X que a la molécula le corresponde el grupo espacial P-1, que es un grupo centro simétrico, además la reacción ocurre con estereocontrol, ya que se obtuvieron sólo 2 de los 32 posibles estereoisómeros.

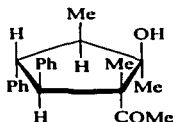


Figura 6. Estereoquímica del ciclopentanol polisustituído

5.1.3.3 Análisis por difracción de rayos X

Esta técnica nos permitió corroborar la estructura molecular del ciclopentanol sustituido propuesta anteriormente, donde se observa con claridad que la molécula presenta la configuración *trans*-OH-COCH₃. Dicha configuración nos indica que los grupos metilo (C⁶H₅) y acilo (COCH₃) no presentan un impedimento estérico por estar los dos en la misma dirección. Los datos cristalográficos se encuentran resumidos en las **Tablas 5 a 7**.

Por otro lado, en la celda unitaria del producto obtenido, se observa que existen interacciones intermoleculares del tipo puente de hidrógeno entre los grupos hidroxilo y carbonilo de las moléculas. A continuación se muestra la estructura molecular, la celda unitaria y los parámetros cristalográficos más importantes de la estructura molecular del ciclopentanol polisustituido.

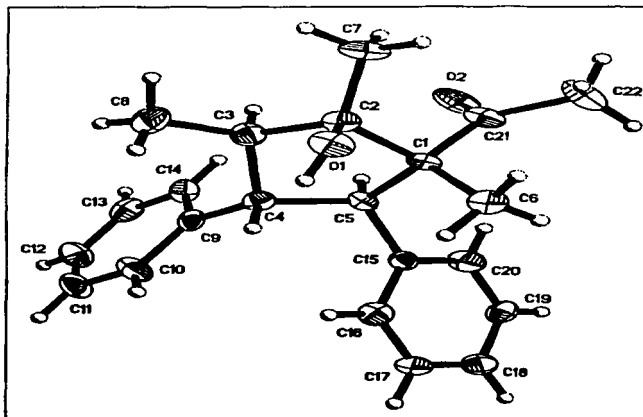


Figura 7. Diagrama ORTEP del ciclopentanol polisustituido

De acuerdo a las longitudes de enlace de los átomos de carbono, se observa que son similares, con excepción de la distancia C(1)-C(2), la cual es mayor en relación a las demás distancias de enlace C-C de la molécula debido a la presencia de los sustituyentes metilo y

acilo en dichos carbonos y para permitir el arreglo adecuado de los átomos para que se lleve a cabo la formación del puente de hidrógeno entre el grupo carbonilo y el hidroxilo de la molécula. Cabe mencionar que la distancia observada en el doble enlace O(2)-C(21) es mayor que la observada en el enlace sencillo O(1)-C(2) debido a que la densidad electrónica en un doble enlace es mayor que la que hay en un enlace sencillo. En cuanto a los ángulos de enlace dentro del ciclo, se observa que los ángulos formados por los átomos C(3)-C(2)-C(1) y por C(4)-C(5)-C(1) son más grandes en relación a los demás para permitir el arreglo adecuado de los átomos y que se lleve a cabo la formación del puente de hidrógeno entre el grupo carbonilo y el hidroxilo de la molécula.

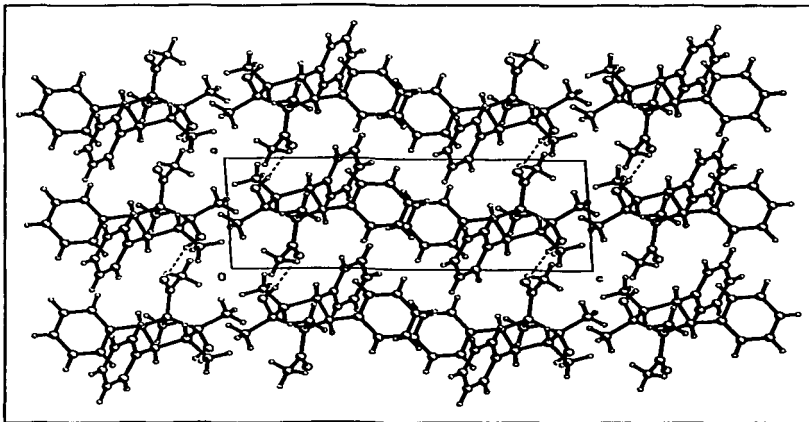


Figura 8. Celda unitaria del producto obtenido

Tabla 5. Principales parámetros cristalográficos del ciclopentanol polisustituido

Tipo de difractor	Siemens P4/PC	
Método de refinamiento	Matriz total-mínimos cuadrados sobre F ²	
Temperatura	293 K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Fórmula empírica	C ₂₂ H ₂₆ O ₂	
Peso fórmula	322.43 g/mol	
Forma y color del cristal	Prisma incoloro	
Tamaño del cristal	0.28x0.16x0.12 mm	
Sistema cristalino	Triclinico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensiones de la celda unitaria	a= 6.533(1) Å	α= 74.72(1)°
	b= 9.358(1) Å	β= 88.72(2)°
	c= 16.339(3) Å	γ= 73.01(1)°
Volumen	919.9 Å ³	
Densidad	1.164 mg/m ³	
Coefficiente de absorción	0.073 mm ⁻¹	
Z	2	
R final	R ₁ = 0.0981 wR ₂ = 0.1302	

Tabla 6. Longitudes de enlace del ciclopentanol polisustituido

O(1)-C(2)	1.436	C(9)-C(14)	1.371
O(2)-C(21)	1.200	C(9)-C(10)	1.405
C(1)-C(6)	1.534	C(10)-C(11)	1.406
C(1)-C(21)	1.536	C(11)-C(12)	1.399
C(1)-C(5)	1.577	C(12)-C(13)	1.354
C(1)-C(2)	1.635	C(13)-C(14)	1.400
C(2)-C(7)	1.528	C(15)-C(16)	1.386
C(2)-C(3)	1.538	C(15)-C(20)	1.393
C(3)-C(8)	1.504	C(16)-C(17)	1.384
C(3)-C(4)	1.536	C(17)-C(18)	1.379
C(4)-C(9)	1.518	C(18)-C(19)	1.378
C(4)-C(5)	1.547	C(19)-C(20)	1.386
C(5)-C(15)	1.523	C(21)-C(22)	1.527

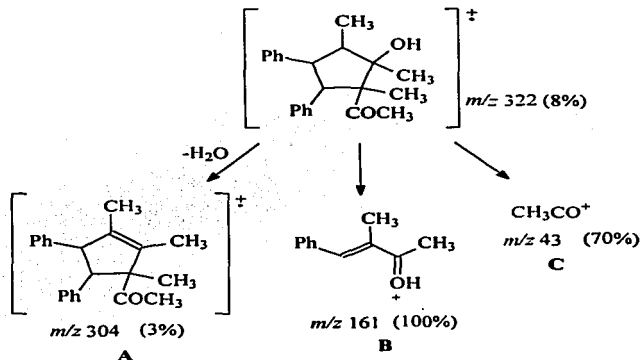
Tabla 7. Ángulos de enlace del ciclopentanol polisustituído

C(6)-C(1)-C(21)	112.6	C(15)-C(5)-C(1)	114.4
C(6)-C(1)-C(5)	112.0	C(4)-C(5)-C(1)	105.7
C(21)-C(1)-C(5)	109.6	C(14)-C(9)-C(10)	119.7
C(6)-C(1)-C(2)	111.0	C(14)-C(9)-C(4)	121.8
C(21)-C(1)-C(2)	108.2	C(10)-C(9)-C(4)	118.5
C(5)-C(1)-C(2)	103.0	C(9)-C(10)-C(11)	120.1
O(1)-C(2)-C(7)	103.7	C(12)-C(11)-C(10)	119.3
O(1)-C(2)-C(3)	112.0	C(13)-C(12)-C(11)	119.1
C(7)-C(2)-C(3)	112.7	C(12)-C(13)-C(14)	122.7
O(1)-C(2)-C(1)	109.1	C(9)-C(14)-C(13)	119.0
C(7)-C(2)-C(1)	115.5	C(16)-C(15)-C(20)	119.2
C(3)-C(2)-C(1)	104.1	C(16)-C(15)-C(5)	122.4
C(8)-C(3)-C(4)	113.8	C(20)-C(15)-C(5)	118.4
C(8)-C(3)-C(2)	114.5	C(17)-C(16)-C(15)	119.6
C(4)-C(3)-C(2)	103.4	C(18)-C(17)-C(16)	122.0
C(9)-C(4)-C(3)	115.1	C(19)-C(18)-C(17)	117.6
C(9)-C(4)-C(5)	113.7	C(18)-C(19)-C(20)	122.0
C(3)-C(4)-C(5)	101.3	C(19)-C(20)-C(15)	119.5
C(15)-C(5)-C(4)	116.8	O(2)-C(21)-C(22)	120.2
O(2)-C(21)-C(1)	121.9	C(22)-C(21)-C(1)	117.9

5.1.3.4 Espectrometría de Masas

El análisis por espectrometría de masas del compuesto obtenido muestra un patrón de fragmentación (**Esquema 12**) en donde a partir del ion molecular, la pérdida de una molécula de agua da origen al fragmento **A**, lo que confirma la presencia del grupo hidroxilo en la estructura del compuesto. También se detectan otras señales que corresponden al reacomodo del ion molecular para formar los fragmentos **B** y **C**.

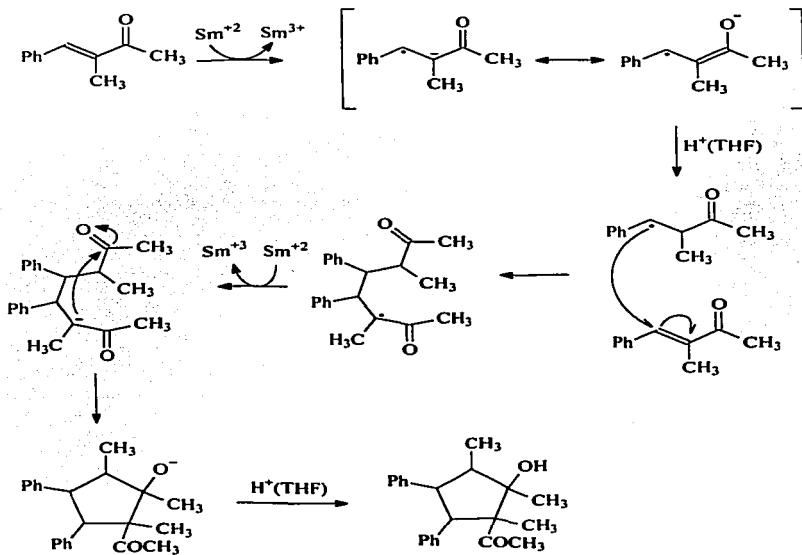
Cabe señalar que en el espectro obtenido la abundancia relativa del ion molecular es aproximadamente del 8%, mientras que el pico base corresponde al fragmento **B**.



Esquema 12. Patrón de fragmentación del ciclopentanol polisustituido

5.1.3.5 Mecanismo propuesto para la formación del ciclopentanol

En el **Esquema 13** se muestran los intermediarios de reacción que se forman para dar origen al ciclopentanol sustituido a partir de la reacción de ciclodimerización de la 4-fenil-3-metil-3-buten-2-ona. Cabe mencionar que este mecanismo ha sido propuesto por nuestro grupo de trabajo en base a estudios de RMN y de Espectrometría de Masas.^{5,6}



Esquema 13. Mecanismo de reacción propuesto para la formación del ciclopentanol polisustituído

5.2 Reacción entre los cloruros de acilo y el sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$

Con el fin de sistematizar el sistema $\text{RCOCl}/\text{SmI}_2/\text{THF}$ para cinco cloruros de acilo distintos, y las variables como son la presencia de HMPA, la cantidad de SmI_2 y el orden de adición de los reactivos, se llevaron a cabo dos métodos (detallados en la Sección Experimental) donde básicamente cambia el orden de adición de los reactivos:

Método 1) Agregando el SmI_2 a la disolución del cloruro de acilo en THF, sin o con HMPA (método desarrollado por nuestro grupo de investigación); y

Método 2) Agregando el cloruro, disuelto en una mínima cantidad de THF, a la disolución de SmI_2 con o sin HMPA (orden de adición usado por Kagan y colaboradores).⁵⁰

Los resultados para ambos métodos se encuentran reportados en las **Tablas 8 y 9**, mientras que en la sección experimental se da la caracterización de los productos principales de dichas reacciones.

Tabla 8. Principales productos del sistema RCOCI/Sml₂/THF por el Método 1

Substrato	2 eq Sml ₂	6 eq Sml ₂	Sin HMPA	Sin HMPA + 6 eq Sml ₂
PhCOCl	^a PhCOCOPh (84.6%) (4) ^a PhCOO(CH ₂) ₄ I (13.8%) (5)	^a PhCOCOPh (84.6%) (4)	^a PhCOCOPh (90.4%) (4)	^a PhCOCOPh (92.3%) (4)
PhCH ₂ COCl	^a PhCH ₂ COO(CH ₂) ₄ I (66.1%) (6) ^{b,c} PhCH ₂ CH ₂ Ph (9.2%)	^b PhCH ₂ COO(CH ₂) ₄ I (59.4%) (6) ^{b,c} PhCH ₂ CH ₂ Ph (22%)	^b PhCH ₂ COO(CH ₂) ₄ I (58.2%) (6) ^{b,c} PhCH ₂ COOCH ₂ Ph (15.7%)	^b PhCH ₂ COO(CH ₂) ₄ I (68.5%) (6) ^{b,c} PhCH ₂ COOCH ₂ Ph (9.2%)
PhCH ₂ CH ₂ COCl	^a PhCH ₂ CH ₂ COO(CH ₂) ₄ I (65.8%) (7) ^a PhCH ₂ CH ₂ CO(C ₄ H ₉ O) (4.1%)	^b Ph(CH ₂) ₂ COCO(CH ₂) ₂ Ph (51.5%) ^{b,d} PhCH ₂ CH ₂ CHO (15.2%)		
PhCH=CHCOCl	^a PhCH=CHCOO(CH ₂) ₄ I (21.2%) (8) ^a PhCH=CHCOCH=CHPh (10.3%)	^a PhCH=CHCOO(CH ₂) ₄ I (37.1%) (8)		
CH ₃ COCl	^a CH ₃ COO(CH ₂) ₄ I (95.7%) (9)	^a CH ₃ COO(CH ₂) ₄ I (77.5%) (9)		

^a Producto aislado.

^b Producto analizado por cromatografía de gases/espectrometría de masas.

^c Otros productos son: PhCH₂COCH₂Ph, PhCH₂CO(C₄H₉O) y PhCOOH.

^d Otros productos son: PhCH₂CH₂CO(C₄H₉O), PhCH₂CH₂CHOH(C₄H₉O) y PhCH₂CH₂COOH.

^e Otros productos son PhCH=CHCO(C₄H₉O) y PhCH=CHCOOH.

Tabla 9. Principales productos del sistema RCOCI/SmI₂/THF por el Método 2

Sustrato	2 eq SmI ₂	6 eq SmI ₂	Con HMPA	Con HMPA + 6 eq SmI ₂
PhCOCl	^a PhCOCOPh (82.7%) (4) ^b PhCOO(CH ₂) ₄ I (4.6%) (5)	^a PhCOCOPh (60%) (4)	^a PhCOCOPh (42.3%) (4) ^b PhCOO(CH ₂) ₄ I (10.5%)	^a PhCOCOPh (65.4%) (4)
PhCH ₂ COCl	^a PhCH ₂ COO(CH ₂) ₄ I (91.8%) (6) ^b PhCH ₂ COCOCH ₂ Ph (7%)	^b PhCH ₂ COO(CH ₂) ₄ I (78.3%) (6) ^{b,c} PhCH ₂ COCOCH ₂ Ph (7.3%)	^b PhCH ₂ COO(CH ₂) ₄ I (51.7%) (6) ^b PhCH ₂ COOCH ₂ Ph (20.1%)	^b PhCH ₂ COO(CH ₂) ₄ I (69.3%) (6) ^{b,c} PhCH ₂ COOCH ₂ Ph (7%)
PhCH ₂ CH ₂ COCl	^a PhCH ₂ CH ₂ COO(CH ₂) ₄ I (95.7%) (7)	^b PhCH ₂ CH ₂ COO(CH ₂) ₄ I (46.5%) (7) ^{b,d} PhCH ₂ CH ₂ CHO (22.4%)		
PhCH=CHCOCl	^a PhCH=CHCOO(CH ₂) ₄ I (92%) (8)			
CH ₃ COCl	^a CH ₃ COO(CH ₂) ₄ I (91.5%) (9)			

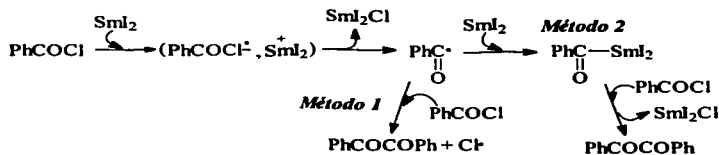
^a Producto aislado.

^b Producto analizado por cromatografía de gases/espectrometría de masas.

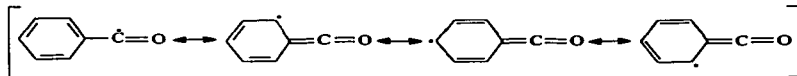
^c Otros productos son: PhCH₂COCH₂Ph, PhCH₂CO(C₆H₅O) y PhCH₂COOH.

^d Otros productos son: PhCH₂CH₂CO(C₆H₅O), PhCH₂CH₂CHOH(C₆H₅O) y PhCH₂CH₂COOH.

A partir de los resultados reportados en los cuadros, no se puede establecer una generalización acerca del sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}/\text{RCOCl}$, ya que por el Método 1 o por el Método 2 se obtienen los mismos productos mayoritarios con rendimientos similares, es decir, la cantidad de SmI_2 y de HMPA no afecta en la obtención de los productos mayoritarios de la reacción. Por otra parte, el efecto del orden de adición de los reactivos sólo se observa en el caso de las reacciones con el cloruro de benzoilo, ya que con el Método 2, al ir agregando el sustrato al SmI_2 y encontrarse el agente reductor en exceso, se propone la formación del anión PhCO^- para rendir PhCOCOPh (Esquema 14),⁵¹ mientras que por el Método 1, al ir agregando el SmI_2 al sustrato, se propone la formación del producto también por una vía radicalaria (que se supone más rápida y por tanto, más cuantitativa), mediante el acoplamiento de radicales benzoilo, relativamente estables por el efecto de resonancia (Esquema 15). En esta caso es el sustrato el que se encuentra en exceso y no el agente reductor.

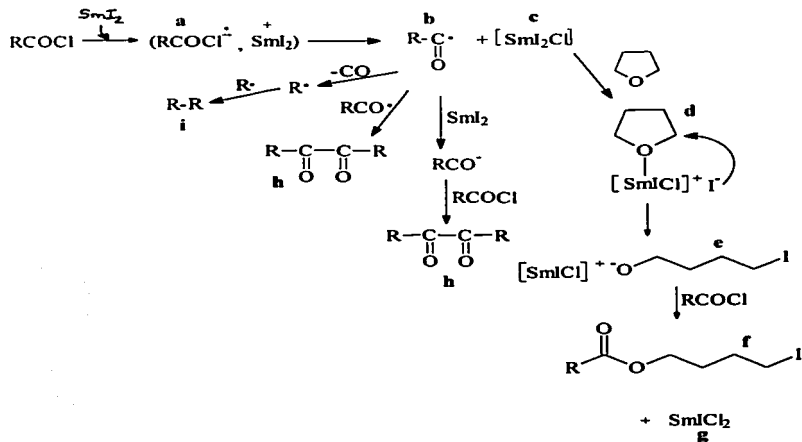


Esquema 14. Mecanismo propuesto para la formación de la dicetona



Esquema 15. Radical benzoilo estabilizado por resonancia⁵²

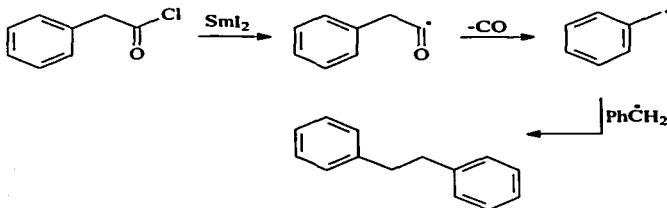
Por otro lado, para los cloruros de acilo restantes, el producto principal es el éster y no la dicetona debido a que su radical acetilo es relativamente menos estable⁵³ que el de benzoilo para que se verifique su dimerización. A continuación se muestra, en el **Esquema 16**, el mecanismo propuesto para la formación de los ésteres de 4-yodobutilo.



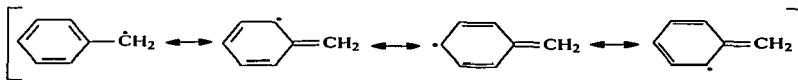
Esquema 16. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de los ésteres de 4-yodobutilo.

La formación de especies como la **d** ha sido reportada^{12,13,54} para dar origen a productos del tipo RCOCOR y RCOCHOHR. Sin embargo, con los resultados obtenidos no se ha podido explicar el que se favorezca la obtención del éster y no la de productos como el **h** o el **i**, ya que la reacción con el Sml₂ mediante los métodos propuestos transcurre en segundos y no se ha logrado aislar intermediarios de reacción. Lo anterior abre la posibilidad de realizar estudios termodinámicos para establecer con seguridad un mecanismo apropiado para la formación de los ésteres de 4-yodobutilo, ya que hasta el momento no hay reportes en la literatura acerca de ello.

Cabe mencionar que en el caso del cloruro de fenilacetilo, se obtuvo también como producto principal el 1,2-difeniletano (por el Método 1 y 2) al ocurrir la decarbonilación del radical acilo⁵⁵ (Esquema 17) para generar el radical bencilo estabilizado por resonancia (Esquema 18).



Esquema 17. Mecanismo de formación del 1,2-difeniletano



Esquema 18. Radical bencilo estabilizado por resonancia⁵³

A continuación se presenta el análisis de los resultados espectroscópicos (RMN, IR) y de EM de los ésteres de 4-yodobutilo obtenidos a partir de la reacción de los cloruros de acilo y el sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$.

5.2.1 Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de RMN ^1H y ^{13}C de los productos obtenidos muestran un patrón característico de señales cuyos desplazamientos químicos se resumen en las **Tablas 10** y **11**.

Tabla 10. Desplazamiento químico (ppm) de los protones de los ésteres de 4-yodobutilo

C	4.34	6.0 Hz	3.25	6.6 Hz	1.99	1.89
5	4.10	6.2 Hz	3.14	6.7 Hz	1.83	1.73
6	4.07	6.2 Hz	3.15	6.7 Hz	1.81	1.69
*7	4.15	6.3 Hz	3.16	6.7 Hz	1.87	1.74
8	4.05	6.3 Hz	3.18	6.8 Hz	1.87	1.71
9						

*En el Apéndice se muestran los espectros de RMN, EM e IR para este compuesto

Tabla 11. Desplazamiento químico (ppm) de los átomos de carbono de los ésteres de 4-yodobutilo

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	CO
5	64.18	44.58	29.34	26.24	166.62
6	63.72	30.00	29.54	5.95	171.63
7	63.30	29.98	29.61	6.09	172.96
8	63.22	30.00	29.60	5.82	166.77
9	63.30	30.04	29.60	5.99	171.12

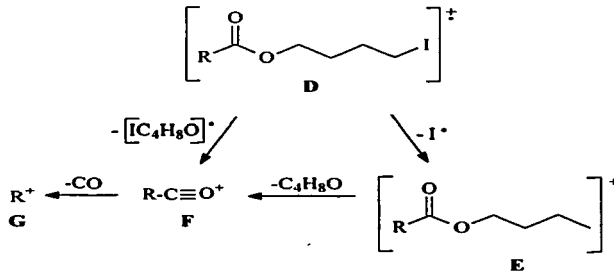
En los datos anteriores se observa que en el producto **5** los protones de la cadena hidrocarbonada, de H-4 a H-1, presentan un mayor desplazamiento químico debido al efecto de desprotección electrónica que ejerce el grupo fenilo al estar en resonancia con el grupo carbonilo, a diferencia, por ejemplo, de los productos **6**, **7** y **9**, donde el desplazamiento químico es menor en relación al producto **5**.

Es importante destacar que para los protones H-2 y H-3 de todos los ésteres de 4-yodobutilo se esperaría observar en el espectro una señal con multiplicidad de triple de triple, sin embargo, en vez de ello se tiene una señal compleja (denominada como multiplete) debido a que el espectro no es de primer orden,⁵⁶ esto es, que no se cumple que la diferencia entre la frecuencia de los núcleos acoplados sea mayor a su constante de acoplamiento, lo que ocasiona que la relación de intensidades dentro del multiplete se altere y aparezcan líneas adicionales, lo que dificulta el análisis de dichas señales.

En los espectros de ¹³C, las señales con mayor desplazamiento químico también son las del producto **5**, por el efecto de desprotección electrónica que ejerce el grupo fenilo al estar en resonancia con el grupo carbonilo (mencionada anteriormente), a diferencia de la señal para el grupo carbonilo, que es la de menor desplazamiento químico para el producto **5**.

5.2.2 Espectrometría de Masas

El análisis por EM de los ésteres de 4-yodobutilo muestra un patrón de fragmentación característico (esquema 19), donde a partir del ion molecular, la pérdida del radical yodo da origen al fragmento E. Posteriormente, la pérdida de 72 unidades origina el fragmento F (que también puede provenir del fragmento D) para dar, por último, con la pérdida del grupo CO, el fragmento G.



Esquema 19. Esquema del patrón de fragmentación de los ésteres de 4-yodobutilo

Cabe mencionar que para el caso del producto 7 hay una pérdida del fragmento $[\text{CH}_2]$ posterior a la pérdida del grupo $[\text{CO}]$, lo que indica que el radical $[\text{PhCH}_2]^\bullet$ es una especie con mayor estabilidad química que el radical $[\text{PhCH}_2\text{CH}_2]^\bullet$.

En la **Tabla 12** se presentan los valores de cada fragmento, así como su abundancia relativa. Como puede observarse, los iones moleculares tienen una abundancia relativa menor al 16%. Por otro lado, el pico base de los productos 5, 8 y 9 corresponde al

fragmento **F**, mientras que el del producto **6** corresponde al fragmento **G**; el producto **7** no presenta un pico base y el ion molecular del producto **5** no se observa en el espectro.

Tabla 12. Principales fragmentos observados en EM y sus abundancias relativas

5	304	--	177	68	105	100	77	44
6	318	4	191	27	119	12	91	100
7	332	3	205	8	133	10	105	23
8	330	15	203	77	131	100	103	35
9	242	2	115	75	43	100	--	--

5.2.3 Espectrofotometría de Infrarrojo

Las frecuencias características de absorción de IR para los ésteres de 4-yodobutilo se enlistan en la **Tabla 13**.

Tabla 13. Frecuencias de absorción de IR características (cm^{-1}) para los ésteres de 4-yodobutilo correspondientes.

5		1719.6	1274.9
6		1735.7	1156.7
7		1734.4	1162.7
8	1637.4	1712.1	1168.7
9		1739.6	1240.7

Cuando una molécula presenta conjugación de dobles enlaces y posee además un grupo carbonilo, como en el compuesto **5**, ocurre una deslocalización electrónica que hace que los enlaces vibren con más lentitud, es por ello que en dicho compuesto la banda de vibración $\text{C}=\text{O}$ aparece a una frecuencia de vibración menor en relación a la de los compuestos restantes.

VI. CONCLUSIONES

53.A

1. Al hacer reaccionar la 4-fenil-3-metil-3-buten-2-ona con el sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$ se verificó una reacción de ciclodimerización reductiva para rendir un ciclopentanol polisustituído. Mediante experimentos de RMN y de difracción de rayos X se determinó que el producto se encuentra en la mezcla racémica (1R,2R,3R,4R,5R) y (1S,2S,3S,4S,5S). La reacción se llevó a cabo con estereocontrol.
2. Para la 1,3,3-trifenil-2-propen-1-ona se obtuvieron dos productos en proporción variable de acuerdo a las condiciones de reacción. Uno de ellos es el producto de la dimerización del sustrato (1,3,3-trifenil-2-(1,3,3-trifenil-1-propanoil)-1-propanona) en el carbono 2, mientras que el otro es el originado por la reducción del doble enlace del sustrato (1,3,3-trifenil-1-propanona). Cabe mencionar que con esta cetona no se verificó la reacción de ciclodimerización reductiva debido, probablemente, al impedimento estérico que presentan los grupos fenilo.
3. En el caso de la 3-penten-2-ona y la 3-metil-3-penten-2-ona, se propone la obtención de oligómeros como productos, sin embargo no se logró caracterizar tales productos mediante las diversas técnicas espectroscópicas.
4. No se puede establecer una generalización acerca de la reactividad del sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$ y los cloruros de acilo empleados dado que el rendimiento de obtención de los productos mayoritarios para cada sustrato es similar, es decir, la cantidad de SmI_2 y de HMPA no afecta en la obtención de los productos mayoritarios de reacción. Sin embargo, el efecto del orden de adición de los reactivos sólo se observa en las reacciones con el cloruro de benzofilo para rendir la difeniletanodiona, ya que se observa un rendimiento mayor cuando el producto se forma por un mecanismo vía radicales libres (Método 1).

5. En cuanto a los cloruros de acilo restantes, el producto principal es el éster de 4-yodobutilo y no la dicetona (como en el caso del cloruro de benzoilo), debido a que su radical acetilo es relativamente menos estable que el de benzofilo para que se verifique su dimerización. Se ha propuesto un mecanismo para la formación de dichos ésteres, sin embargo, se encuentra abierta la posibilidad de realizar estudios termodinámicos para establecer con seguridad su mecanismo de obtención.

VII. BIBLIOGRAFÍA

55.A

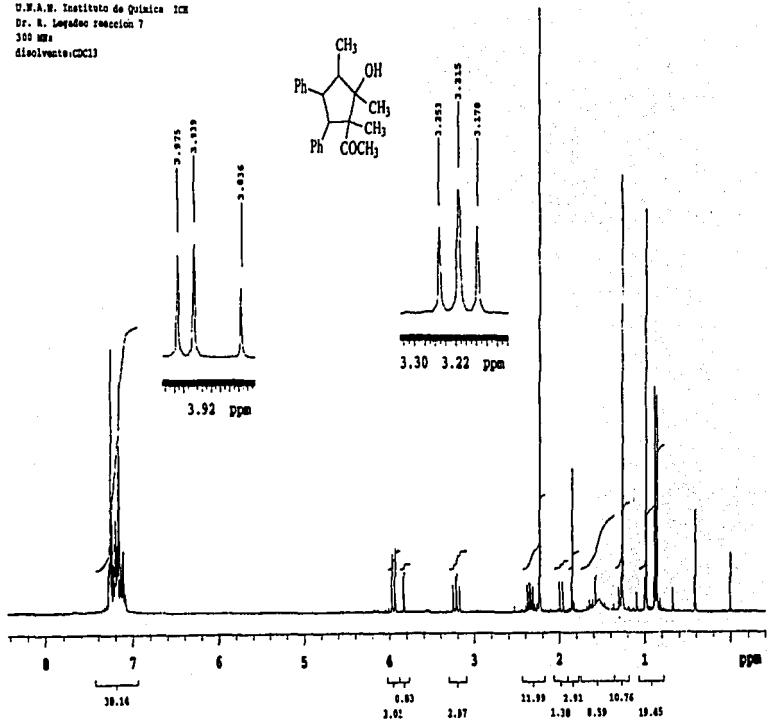
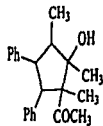
1. Girard, P.; Namy, J.; Kagan, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2693.
2. Kagan, H.; Namy, J.; Girard, P. *Tetrahedron*. **1981**, *37*, suppl. 1, 175.
3. Namy, J.; Collin, J.; Kagan, H. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2045.
4. Kagan, H.; Namy, J. *Tetrahedron*. **1986**, *42*, 24.
5. (a) Cabrera, A.; Alper, H. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *35*, 5007. (b) Cabrera, A.; Le Lagadec, R.; Sharma, P.; Arias, J.; Toscano, R.; Velasco, L.; Gaviño, R.; Alvarez, C.; Salmón, M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1998**, 3609. (c) Cabrera, A.; Rosas, N.; Sharma, P.; Le Lagadec, R.; Velasco, L.; Salmón, M. *Synth. Commun.* **1998**, *28*, 1103-1108.
6. Rubio, L. Estudio de las reacciones entre el sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$ y sustratos carbonílicos α,β no saturados. Tesis de Licenciatura, UNAM, **2001**.
7. Karger, M.; Mazor, Y. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 532.
8. Ganem, G.; Small, V. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3728.
9. Johnson, F. *Friedel-Crafts and Related Reaction*, vol. IV, G. Olah, Interscience, New York, **1965**.
10. Burwell, R. *Chem. Rev.* **1954**, *54*, 615.
11. Oku, A.; Harada, T.; Kita, K. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 681.
12. Bao, W.; Ying, T.; Zhang, Y. *Org. Prep. Proced. Int.* **1997**, *29*, 1335.
13. Yu, V.; Zhang, Y.; Lin, R. *Synth. Commun.* **1993**, *23*, 1973.
14. Qian, C.; Qiu, A.; Huang, Y.; Chen, W. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *412*, 53.
15. Gol'dfarb, V.; Smorgonskii, L. *J. Gen. Chem. (USSR)*, **8**, 1516; *Chem. Abstr.* **1939**, *33*, 4593.
16. Gustus, E.; Sterens, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 378.
17. Casabó, J. *Estructura Atómica y Enlace Químico*. Reverté, México, **1999**.
18. Weeks, M. *Discovery of the Elements*. Journal of Chemical Education, E.U.A., **1956**.
19. Bowser, J. *Inorganic Chemistry*. Brook/Cole Publishing Company, E.U.A., **1993**.
20. Evans, W. *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *24*, 131.

21. Imamoto, T. *Lanthanides in Organic Synthesis*. Academic Press, Inglaterra, **1994**.
22. Kagan, H.; Sasaki, M.; Collin, J. *Pure and Appl. Chem.* **1998**, *60*, 1725.
23. Watson, P.; Tulip, T.; Williams, I. *Organometallics*. **1990**, *9*, 1999.
24. Fleming, T. *Comprehensive Organic Synthesis*, 1. Pergamon Press, Oxford, **1995**.
25. Shriver, D.; Atkins, P.; Langford, C. *Inorganic Chemistry*, 2a. edición. Oxford University Press, Inglaterra, **1994**.
26. Puddephatt, R. *Tabla Periódica de los Elementos*. El Manual Moderno, S.A., México, **1977**.
27. Sharpe, A. *Inorganic Chemistry*, 2a. edición. Longman Scientific & Technical, E.U.A., **1986**.
28. Huheey, J. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. Harper & Row, E.U.A., **1983**.
29. Mackay, K.; Mackay, R. *Introducción a la Química Inorgánica Moderna*. Reverté, S.A. España, **1984**.
30. Cotton, F. *Basic Inorganic Chemistry*. John Wiley and Sons, Inc., E.U.A., **1976**.
31. Long, J. *Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths*. K.A. Gschneider, Elsevier, Amsterdam, **1986**.
32. Kagan, H. *New J. Chem.* **1990**, *14*, 453-460.
33. Molander, G. *Comprehensive Organic Synthesis 1*, cap. 1.9. Pergamon, Inglaterra, **1991**.
34. Kagan, H.; *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, *3*, 140.
35. Imamoto, T.; Ono, M. *Chem. Lett.* **1987**, 501.
36. Akane, N.; Anagua, Y.; Nishiyama, Y.; Ishii, Y. *Chem. Lett.* **1992**, 2431.
37. Deacon, G.; Forsyth, C. *Chem. Lett.* **1989**, 837.
38. Inanaga, H.; Ishikawa, M.; Yamaguchi, M. *Chem. Lett.* **1987**, 1485.
39. Ogawa, A.; Nanke, T.; Takami, N.; Sumino, Y. *Chem. Lett.* **1994**, 379.
40. Molander, G. *Organic Reactions*. Vol. **46**, cap. 3, John Wiley & Sons, Inglaterra. **1994**.

41. Steel, P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **2001**, 2727-2751.
42. Kende, A.; Mendoza, J. *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 1699.
43. Banik, B. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2431-2444.
44. Burk, M.; Feaster, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6266.
45. Perrin, D.; Armarego, W. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3a. edición. Pergamon Press, Inglaterra, **1988**.
46. Shriver, D.; Dredzon, M. *The Manipulation of Air Sensitive Compounds*, 2a. edición. John Wiley & Sons. E.U.A., **1986**.
47. Kohler, E.; Erickson, J. *J. Org. Chem.* **1931**, 53, 57.
48. Bogert, M.; Davidson, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 335.
49. Gettler, J.; Hammett, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 1826.
50. Girard, P.; Couffignal, R.; Kagan, H. *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 40.
51. Soupe, J.; Namy, J.; Kagan, H. *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 77.
52. McMurry, J. *Química Orgánica*. Grupo Editorial Iberoamérica, México, **1994**.
53. Morrison, R.; Boyd, R. *Química Orgánica*, Adisson Wesley Iberoamericana, E.U.A., **1990**.
54. Collin, J.; Namy, J.; Dallemer, F.; Kagan, H. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 9.
55. Chatgililoglu, C.; Crich, D.; Komatsu, M.; Ryu, I. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 8.
56. Friebolin, H. *Basic One – and Two – Dimensional NMR Spectroscopy*, 3a. edición. Wiley – CVH, Alemania, **1998**.

VIII. APÉNDICE

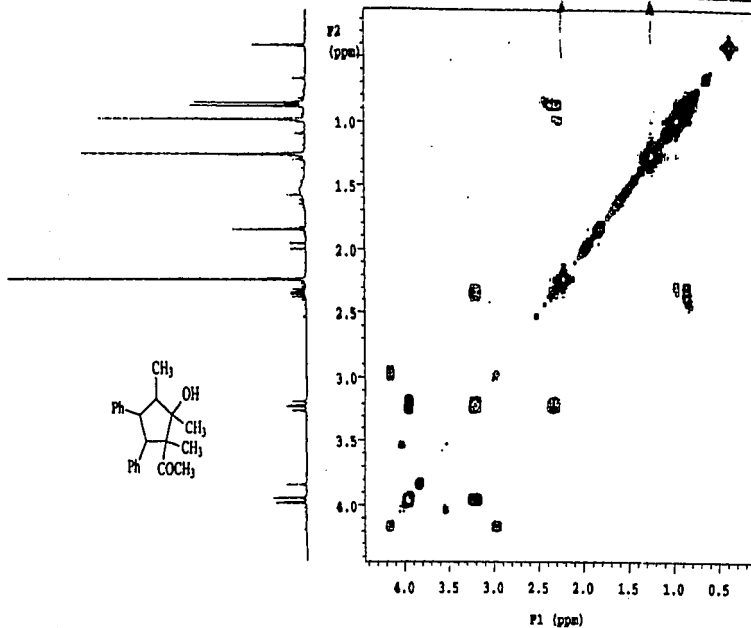
U.N.A.M. Instituto de Química ICM
 Dr. R. Legado reacción 7
 300 MHz
 disolvente: CCl₄



Espectro RMN ¹H del compuesto I

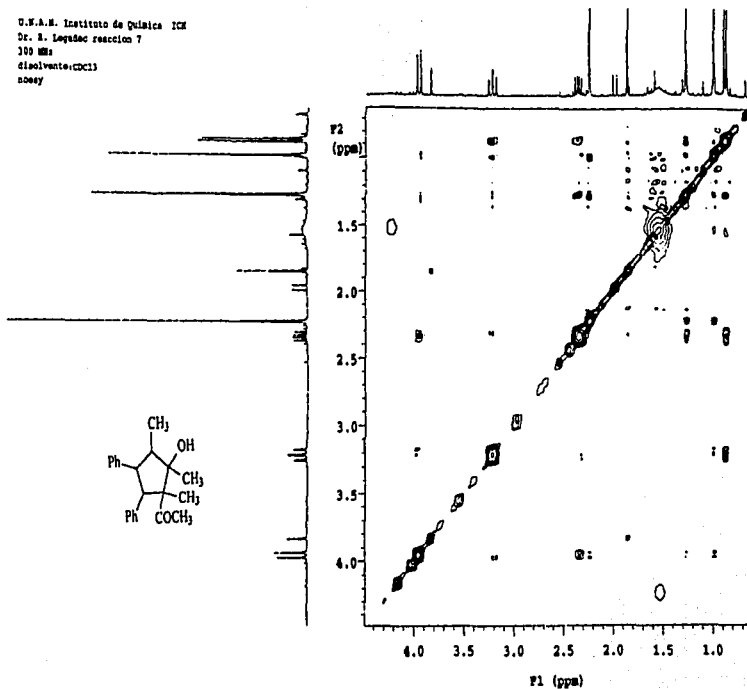
59

U.N.A.M. Instituto de Química ICM
Dr. R. López de Haro 7
300 MHz
disolvente: CDCl₃
coy



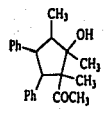
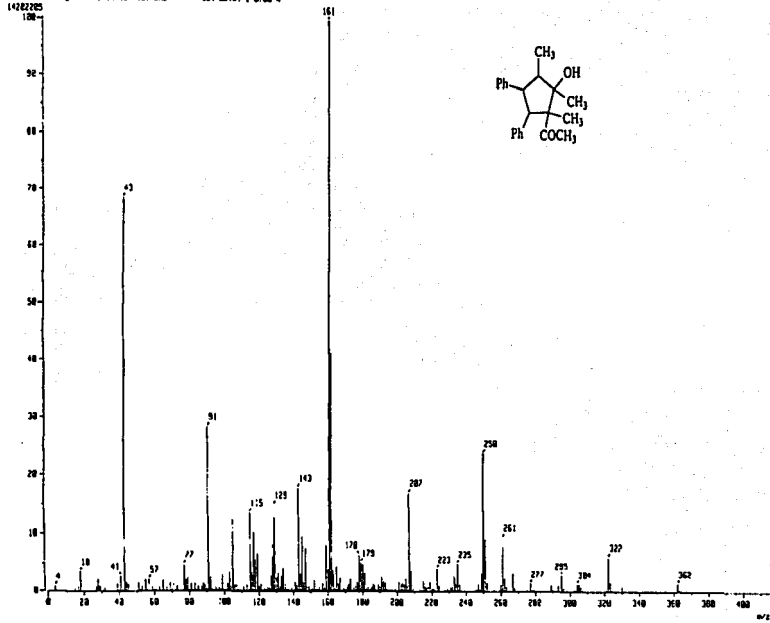
Espectro RMN, H₂H-COSY del compuesto 1

U.S.A.M. Instituto de Química ICM
Dr. A. López de Haro reaccion 7
300 MHz
disolvente, CDCl₃
noesy



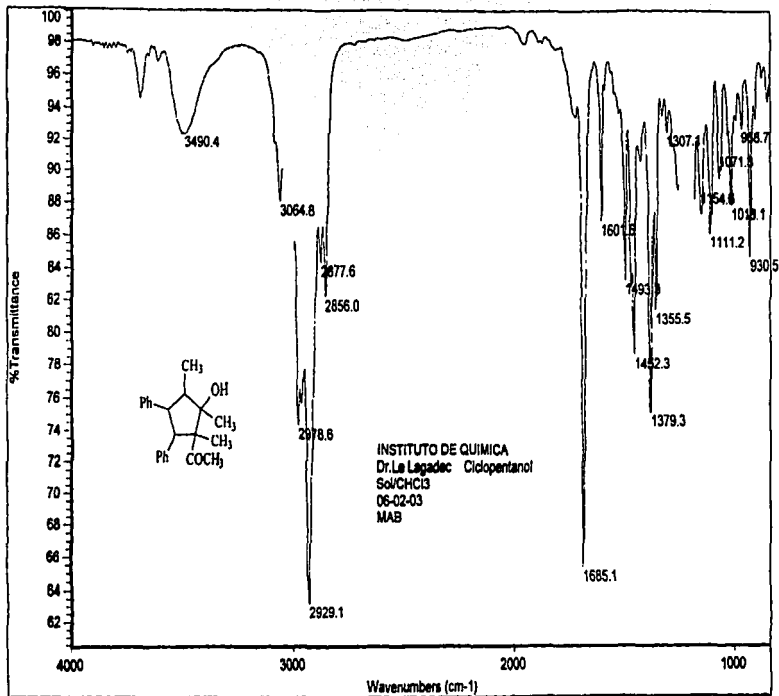
Espectro RMN, NOESY del compuesto 1

[Mass Spectrum]
 Date : D:\msd\agave\manu-886 Este : 04-Jan-02 09:43
 Sample: C17-2
 Note : -
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 Spectrum Type : Normal Ion (F+Linear)
 RT : 1.27 min Scan# : 121,552 Temp : 180.4 deg.C
 SP : m/z 101-4000 Int. : 1250.23
 Output m/z range : 0.0000 to 415.4362 Cut Level : 0.00 z
 14282265



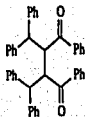
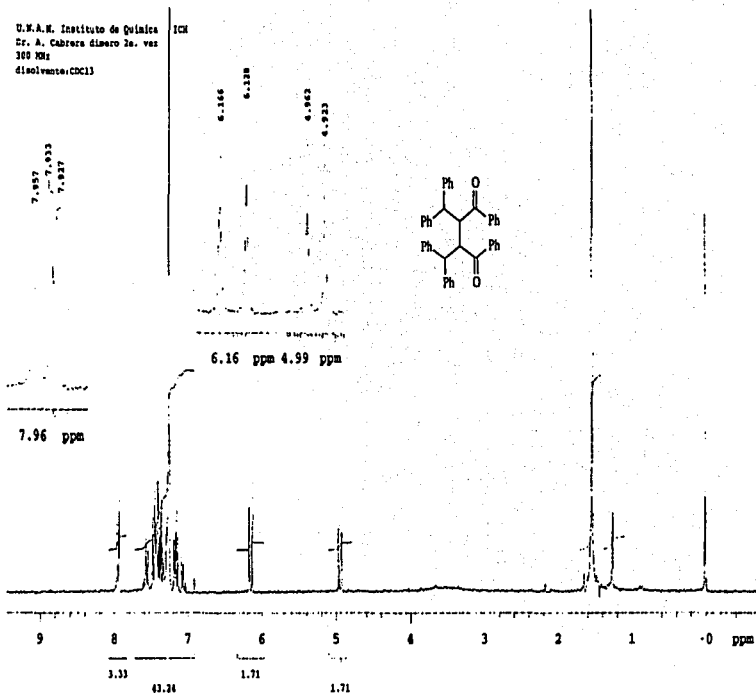
Espectro de masas (IE) del compuesto I

62



Espectro de Infrarrojo del compuesto 1

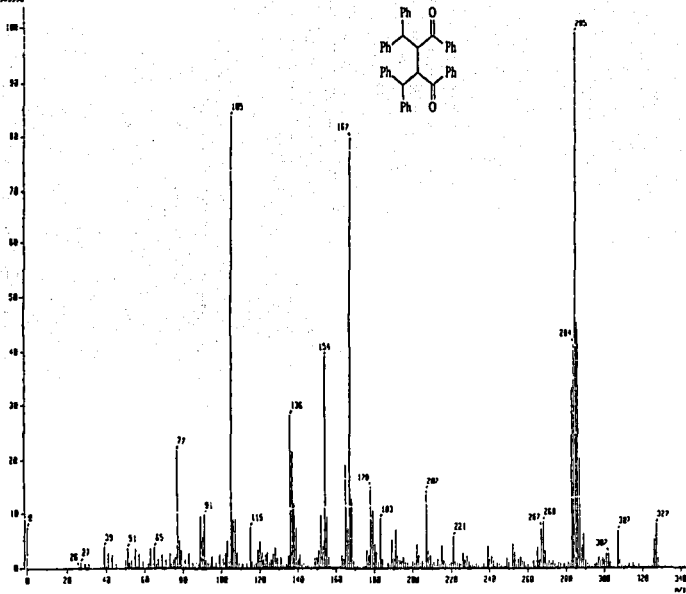
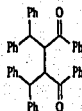
U.N.A.M. Instituto de Química
Dr. A. Cabrera Cisero 2a. vez
365 Km2
disolvente: CDCl₃



Espectro de RMN ¹H del compuesto 2

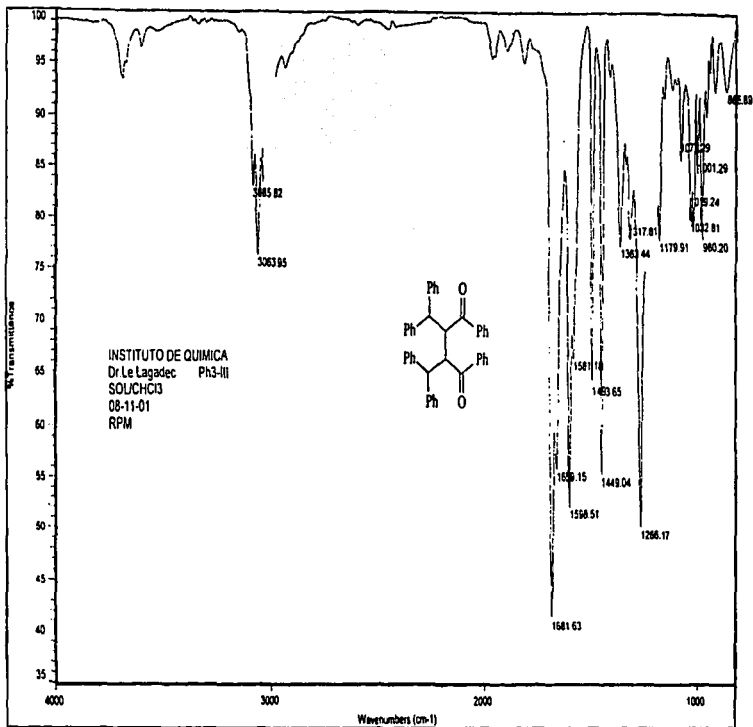
64

*File Spectrum 1
 *File D:\Cubera\02
 *Sample P03-111
 *File Name
 *File 1 Direct Ion Mode: 1 FWHM
 *Acquire Type: Internal Ion (F+Linear)
 *T: 1.20 min Scan#: 42,181 Type: 153.6 ang.C
 *P: 4/2 265,8000 Int.: 293.99
 *Scan range: 0.0000 to 312.7000 Cal Level: 0.000 z
 *302950

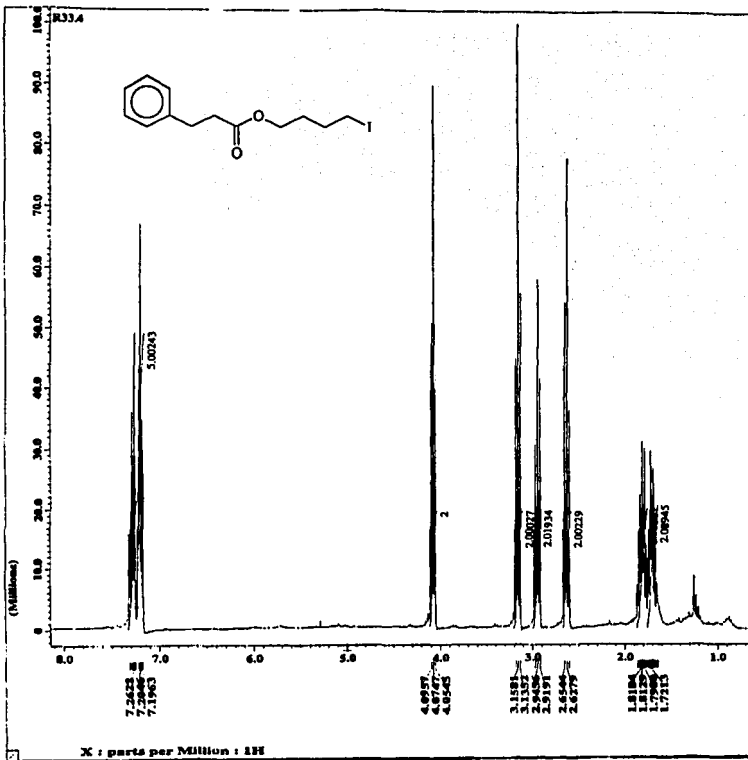


Espectro de masas (FAB) del compuesto 2

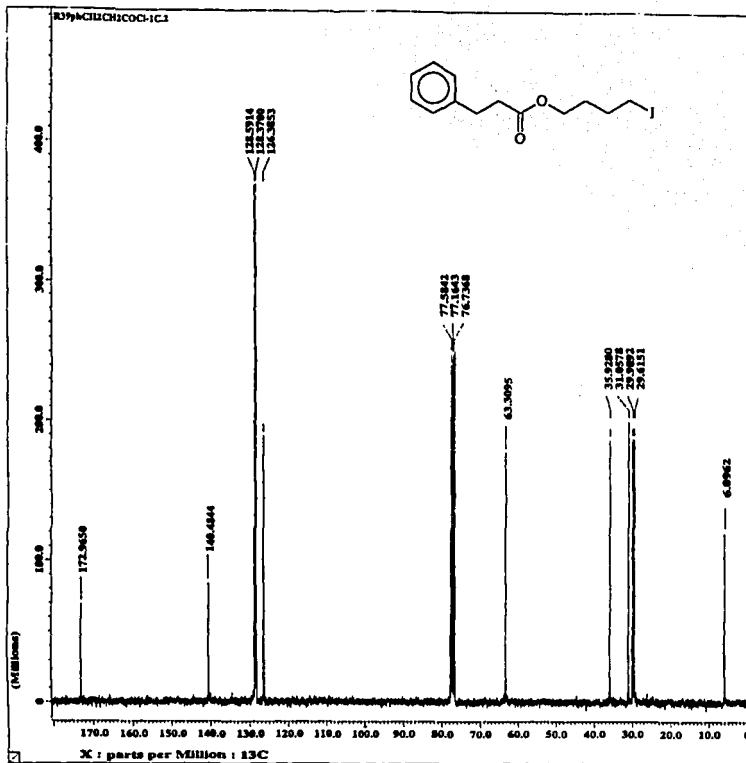
65



Espectro de Infrarrojo del compuesto 2

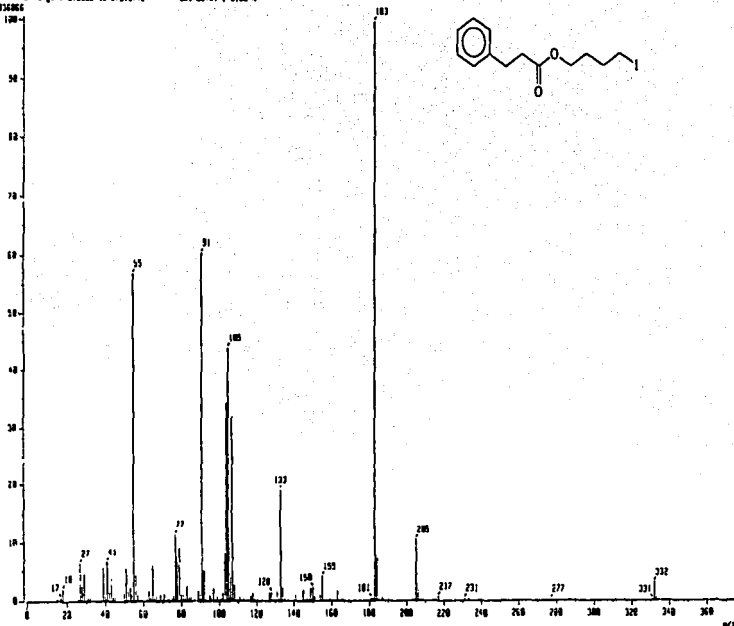


Espectro de RMN ¹H del compuesto 7



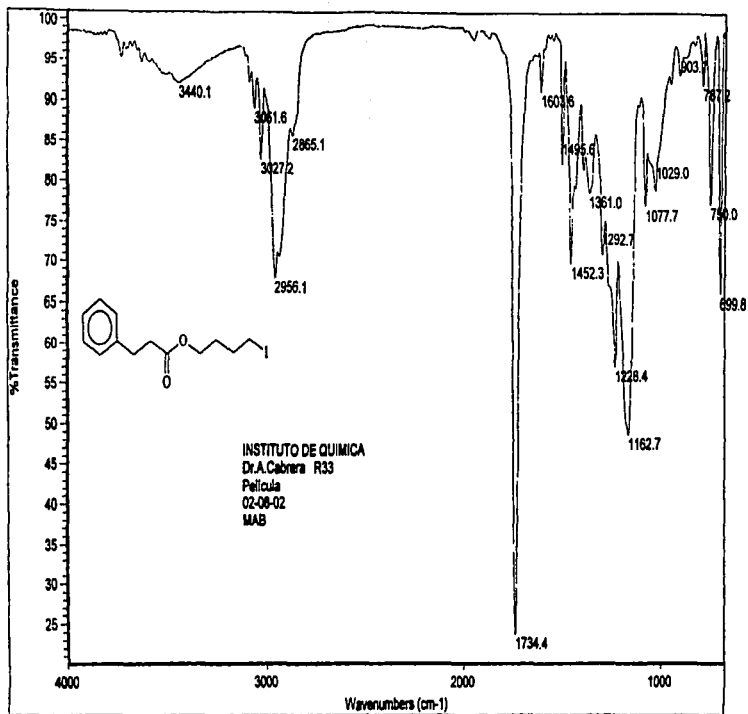
Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 7

[Mass Spectrum]
Date : D:\Estados-Quim-01\ Date : 20-Apr-02 15:54
Sample: L1V11-2-223
Mass : Source : F10-Jeol-100
Inlet : Direct Ion Mode : ESI
Spectrum Type : Normal Ion (F10-Lowp)
RT : 0.00 min Scan# : 122, 261-131, 373 Time : 72.2 deg.C
MF : m/z 163, 0000 Int. : 817.03
Output m/z range : 0.0000 to 375.0742 Cut Level : 0.0000
005626



Espectro de masas (IE) del compuesto 7

69



Espectro de Infrarrojo del compuesto 7

QT