



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“El ioduro de samario (SmI_2) como reductor a un
electrón en reacciones con sustratos carbonílicos”**

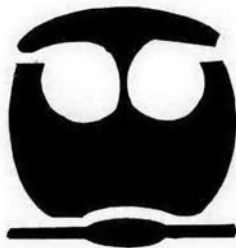
TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA:

VICTOR HUGO ARVIZU LARA



MÉXICO, D.F. EXAMENES PROFESIONALES AÑO: 2004
FAC. DE QUÍMICA



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).

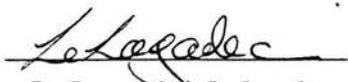
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

Jurado asignado:

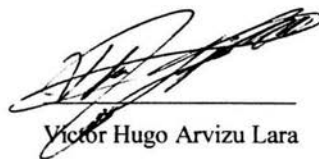
Presidente	Prof. Helio Flores Ramírez
Vocal	Prof. Consuelo García Manrique
Secretario	Prof. Ronan Le Lagadec
1er Suplente	Prof. Mercedes Meijueiro Morosini
2º Suplente	Prof. Jorge Morgado Moreno

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 2 de Química Inorgánica, Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México D. F. C.P.04510,



Dr. Ronan Marie Le Lagadec
Investigador titular A T.C.



Victor Hugo Arvizu Lara

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a las personas que hicieron posible el que haya llegado tan lejos, agradezco al Dr. Alain Quere Thorent, a Margarita Portilla y a la Dra. Silvia Perez Casas por el apoyo que me dieron en el momento que más lo necesitaba.

Agradezco a la H. Fundación de Químicos e Ingenieros Químicos Generación 40 por la beca otorgada durante el transcurso de la carrera.

Al Dr. Ronan por la paciencia y la motivación otorgada, por sus conocimientos transmitidos y porque me demostró lo divertido que pueden ser los investigadores.

A mis padres, que hicieron todo lo que estuvo en sus manos y más para darme el empujón y llegar hasta donde estoy ahora.

A mis cuates de la oficina, que me dieron la alegría, la motivación y el descanso que en ocasiones necesitaba para continuar adelante.

Al Dios en el que creo por regalarme una segunda oportunidad para disfrutar de la vida y lograr llegar hasta aquí.

A aquellas personas que alimentaron mi espíritu con su amor y que, aunque ya no están conmigo, dejaron una marca imborrable y nunca las olvidaré, esas personas saben a quien me refiero...

DEDICATORIAS

A mis padres, es un regalo que les ofrezco de todo corazón a aquellos seres que me dieron todo su amor y más, fueron las mejores personas que me pudieron tocar como padres.

A mis hermanos Juan, Verónica y Jesús, a los cuales quiero mucho, por todo lo compartido durante toda nuestra vida.

A mi mejor amigo Edel, porque siempre estuvo allí para regalarme momentos de alegría y compañía.

A Kike, Karla, Pancho, Jaki, Roberto, Renecio, Ricardo, Navita, El Mafioso, Rafita, Liz, Gurrumina, Noemí, Mario, Marino, Susana, Jazmín, Ochoa, Norma y a todos los demás amigos por compartir conmigo la única e inigualable OFICINA GENERACIÓN 99.

A mis compañeros Ricardo, Andrea, Alejandro, Hebert y Laura, por ser grandes compañeros y amigos en laboratorio de inorgánica 2

IV. SECCIÓN EXPERIMENTAL	26
4.1 Purificación de disolventes	27
4.2 La línea mixta de vacío-gas inerte	28
4.3 Reactivos empleados	29
4.4 Instrumentación	29
4.5 Preparación de la solución de SmI ₂ en THP	30
4.6 Método general para las reacciones entre los cloruros de acilo y el Sistema SmI ₂ /THF/HMPA	30
4.7 Método general para las reacciones entre los cloruros de acilo y el sistema SmI ₂ /THP/HMPA	33
V. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	38
5.1 Reactividad de cloruros de acilo con el sistema SmI ₂ /THF/HMPA	39
5.1.1 Propuesta de mecanismo de reacción	41
5.1.2 Resonancia magnética nuclear	42
5.1.3 Espectroscopía de infrarrojo	44
5.1.4 Espectrometría de masas	45
5.2 Reactividad de cloruros de acilo con el sistema SmI ₂ /THP/HMPA	46
5.2.1 Propuesta de mecanismo de reacción	46
5.2.2 Resonancia magnética nuclear	47
5.2.3 Espectroscopia de infrarrojo	49
5.2.4 Espectrometria de masas	49
5.3 Reactividad del cloruro de <i>p</i> -trifluorometilcinamoilo con el sistema SmI ₂ /THP/HMPA	50
5.3.1 Propuesta de mecanismo de reacción	50
5.3.2 Resonancia magnética nuclear	51
5.3.3 Espectroscopia de infrarrojo y análisis elemental	51
5.3.4 Espectrometría de masas	52

VI. CONCLUSIONES	53
VII. BIBLIOGRAFÍA	55
VIII. APÉNDICE	59

LISTA DE ACRÓNIMOS

% a. r.	Porcentaje de abundancia relativa
d	Doblete
dc	Doblete de cuadruplete
dd	Doblete de doblete
EM	Espectrometría de Masas
eV	electrón-volt
Hz	Hertz
HMPA	Hexametilfosforamida
IR	Espectroscopia de infrarrojo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento en Hertz
m	Multiplete
M	Ión molecular
MHz	Megahertz
<i>m/z</i>	Relación masa/carga
RCOCl	Cloruro de acilo
RMN ¹ H	Resonancia magnética nuclear de protón
RMN ¹³ C	Resonancia magnética nuclear de carbono
s	Singulete
SmI ₂	Ioduro de samario
t	Triplete
THF	Tetrahidrofurano
THP	Tetrahidropirano
δ (ppm)	Desplazamiento químico en partes por millón
v	Frecuencia

I. INTRODUCCIÓN

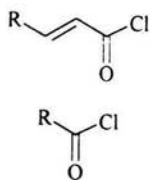
A partir de los trabajos pioneros de Kagan y colaboradores,¹⁻⁴ las aplicaciones del SmI_2 como agente de transferencia de un electrón y agente de acoplamiento reductivo han tenido un gran crecimiento. A partir de la primera mitad del siglo XX comenzó a estudiarse la apertura de la cadena hidrocarbonada de algunos éteres mediante el uso de ácidos de Lewis, cloruros de acilo y anhídridos de ácido.^{5,6,7} La apertura del anillo del THF es un método útil para preparar ésteres de 4-halobutilo,⁸ por lo que se han reportado diversos métodos para la obtención de estos productos, por ejemplo la reacción del THF con NaI y cloruros de acilo,⁹ la apertura del THF con cloruros de acilo y anhídridos de ácido catalizada por SmI_3 ^{10, 11} para dar ésteres de 4-yodobutilo, la apertura acilante del THF con cloruros de acilo catalizada por YCl_3 , TiCl_3 ¹² o SnCl_4 ¹³ para producir ésteres de 4-clorobutilo. Sin embargo, estos procedimientos están restringidos a tiempos de reacción largos,^{9,12,13} condiciones térmicas (bajo reflujo)^{12,13} o bajos rendimientos¹¹. En nuestro grupo de investigación, se han reportado los resultados de la apertura efectiva del THF mediante el uso del sistema $\text{RCOCl/SmI}_2/\text{HMPA}$ para formar los respectivos ésteres de 4-yodobutilo.¹⁴

De acuerdo a lo anterior, con el propósito de ampliar las investigaciones hechas hasta ahora por nuestro grupo de investigación, en una primera parte del trabajo se reportan los resultados de una serie de reacciones con cloruros de acilo α - β insaturados y el sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$.

Adicionalmente, cambiamos el disolvente (THF) por el tetrahidropirano (THP), Esto es porque se ha visto en trabajos anteriores⁹⁻¹⁴ que el THF reacciona con los cloruros de acilo. Se espera que el tetrahidropirano, al ser menos reactivo un pirano que un furano, modifique los compuestos que se obtienen al no reaccionar de la manera en que lo hace el THF, por lo que en una segunda parte del presente trabajo se reportan los resultados de las reacciones de los cloruros α - β insaturados con el sistema $\text{SmI}_2/\text{THP}/\text{HMPA}$.

II. OBJETIVOS

-
1. Estudiar la reacción entre el Sml_2 y cloruros de acilo α - β insaturados y cloruros de acilo saturados:



2. Se estudiará también el efecto del disolvente utilizando tetrahidrofurano (THF) y tetrahidropirano (THP).
3. Caracterizar los productos obtenidos mediante las técnicas de EM, IR y RMN (^1H , ^{13}C).

III. ANTECEDENTES

3.1 Características generales de los lantánidos

Los lantánidos son un grupo de elementos que forman parte del periodo 6 de la tabla periódica. Estos elementos fueron descubiertos entre 1850 (Ce) y 1945 (Pm).^{15,16}

El nombre de esta serie procede del elemento químico lantano, que suele incluirse dentro de este grupo, dando un total de 15 elementos, desde el de número atómico 57 (el lantano) al 71 que nombrados por orden son: cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, yterbio y lutecio.¹

Tanto en el campo de las ciencias como la química, biología, petroquímica, electrónica como en la ciencia de los materiales se han obtenido diversos compuestos con lantánidos.^{2, 17} Dentro de los usos más comunes de los compuestos de lantánidos¹⁸ se encuentran la fabricación de sondas para equipos de resonancia magnética nuclear, de sensores luminiscentes, de convertidores de luz, de vidrios (aditivos y pinturas), en metalurgia, en reacciones biológicas, en materiales magnéticos y en catalizadores prácticos en química orgánica. En síntesis orgánica se han explorado muchas reacciones y nuevas técnicas y metodologías para reducir y transformar diversos grupos funcionales aprovechando las propiedades de los lantánidos.^{4,18}

3.1.1 Los lantánidos en la naturaleza

La abundancia de estos elementos en la corteza terrestre es relativamente alta, en minerales como por ejemplo la monazita, en la cual se encuentran distintos lantánidos e itrio. Todos estos elementos se han encontrado en la naturaleza, excepto el prometio, que es radiactivo y no subsiste como elemento natural por su corta vida media, pero se lo conoce, pues es sintetizado en los reactores nucleares.

La separación de los lantánidos entre sí, por medios químicos ordinarios, es muy difícil porque sus propiedades químicas son similares, y el aislamiento de uno de los elementos puede implicar cientos de cristalizaciones fraccionadas. Sin embargo, utilizando

los métodos de intercambio iónico, se puede llevar a cabo la separación de un solo elemento con facilidad y precisión.

Debido a su escasez, se llamaron en un principio tierras raras, nombre que se extendió más tarde al grupo de elementos. Sin embargo, las tierras raras se encuentran en minerales que son más abundantes que los de otros metales. La fuente principal de las tierras raras es el mineral monazita. Otros minerales menos frecuentes que contienen pequeñas cantidades de tierras raras son: la cerita, la gadolinita, la samarskita.

En la tabla se presentan las concentraciones de los elementos de tierras raras. Dentro de la serie, el cerio es el más abundante en la corteza terrestre seguido del lantano, neodimio, praseodimio y samario.²⁰

Elemento	Símbolo	Nº atómico	PPM
Lantano	La	57	30
Cerio	Ce	58	60
Praseodimio	Pr	59	8,2
Neodimio	Nd	60	28
Prometio	Pm	61	inestable
Samario	Sm	62	6
Europio	Eu	63	1,2
Gadolinio	Gd	64	5,4
Terbio	Tb	65	0,9
Disprobio	Dy	66	3
Holmio	Ho	67	1,2
Erbio	Er	68	2,8
Tulio	Tm	69	0,5
Yterbio	Yb	70	3
Lutecio	Lu	71	0,5

Tabla 1. Los lantánidos y las concentraciones en la que se encuentran en la naturaleza

3.1.2 Estado de oxidación

Estos elementos son químicamente bastante parecidos entre sí puesto que los electrones situados en orbitales *f* son poco importantes en los enlaces que se forman, en comparación con los *p* y *d*. El estado de oxidación más importante de los lantánidos es el +3 pero también presentan el estado de oxidación +2 y sólo el cerio forma compuestos con valencia +4. La mayoría de los compuestos de los lantánidos son fuertemente paramagnéticos.

3.2 El elemento Samario

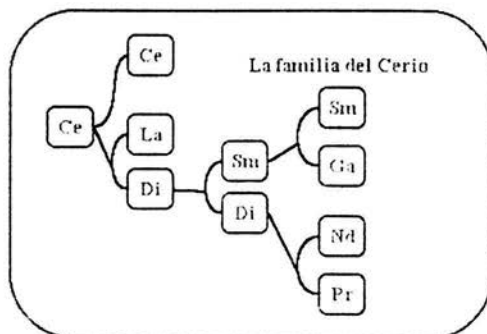
3.2.1 Antecedentes del Samario

En 1826 el sueco Carl Gustaf Mosander (1797-1858) descubrió que el cerio era en realidad dos nuevos elementos. A uno lo denominó lantano, del griego yacer escondido, y al otro didimio, gemelo en griego, por su gran parecido con el lantano. Durante muchos años el didimio, de símbolo Di, fue tomado como un elemento químico y como tal apareció en muchos libros y publicaciones científicas^{21,22}.

En 1878 el espectroscopista francés Marc Delafontaine creyó encontrar en el didimio un nuevo elemento que denominó decipio, del latín engañar, que con el tiempo resultó ser una mezcla de elementos, unos ya conocidos y los otros no. En 1879 el francés Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran (1838-1912) desenmascaró el decipio. Estudió y purificó didimio obtenido de la samarskita y aisló un elemento contenido en el didimio y que por su procedencia denominó samario.

El suizo Jean-Charles-Galinard de Marignac (1817-1894) al purificar el samario descubrió un nuevo elemento, a quien Boisbaudran denominó Gadolinio en honor al finlandés Johan Gadolin, pionero del estudio de las tierras raras.

En 1885 el austriaco Carl Auer Freiherr von Welsbach (1858-1929) informó que había dividido el didimio en dos componentes. A uno de ellos le llamó praseodimio, por el color de sus sales (del griego gemelo verde). Al otro componente le denominó neodimio (nuevo gemelo). El esquema 1 ilustra una parte de la historia del didimio, precursor del samario:



Esquema 1. La familia del cerio

3.2.2 Generalidades²³

El elemento samario fue descubierto en 1879 por sus líneas de absorción en el mineral samarskita, cuyo nombre es en honor del coronel Samarski, por Lecoq de Boisbaudran. Se encuentra en muchos otros minerales junto al resto de los elementos lantánidos. Constituye el 7.05×10^{-4} % en peso de la corteza terrestre. Sus fuentes comerciales principales son la monacita (CePO_4 con Y, Th, La, Sm,...) y la bastnasita [(Ce,La,Sm,Dy) (CO_3F)].

Las técnicas de cromatografía de intercambio iónico y extracción con disolventes han simplificado y han hecho posible la separación entre sí de las tierras raras. Más recientemente se han empleado otras técnicas para la separación de las tierras raras. La deposición electroquímica usando una solución electrolítica de citrato de litio y un electrodo de mercurio ha resultado un método simple, rápido y altamente específico de separación de las mismas. El samario metálico se puede obtener por reducción del óxido

con lantano (metaloterapia). El samario es un metal pesado, plateado brillante, relativamente estable al aire. Sin embargo, a temperaturas superiores a 150°C arde en el aire. Se conocen dos modificaciones cristalinas: α -Sm (romboédrica), que se transforma a 920°C en β -Sm (cúbica). En la tabla 2 se resume todo lo mencionado anteriormente.

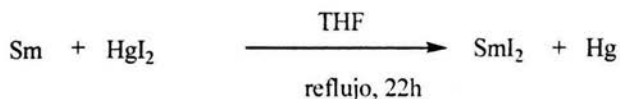
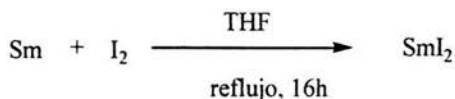
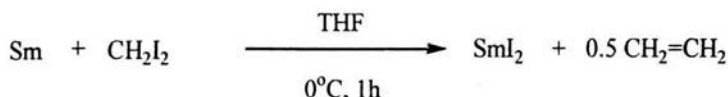
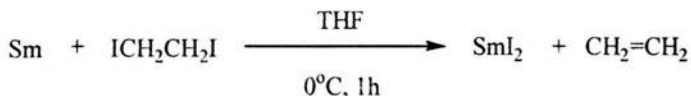
Símbolo: Sm	Sistema cristalino: Romboédrico
Número atómico: 62	Densidad, g/ml: 7.54
Peso atómico: 150.35	Radio covalente, Å: 1.62
Valencias más estables: 2, 3	Radio atómico, Å: 1.81
Punto de ebullición, °C: 1900	Punto de fusión, °C: 1072
Calor de fusión (Kcal/átomo-gramo): 2.1	Número de neutrones (Isótopo 150-Sm): 88
Descubierto en: 1879 por Paul Émile Lecoq de Boisbaudran	Usos: Absorbente de neutrones en reactores nucleares; absorbente de infrarrojo en vidrios, catalizador y láser.
Calor de vaporización (Kcal/átomo-gramo): 46	Números de oxidación: +2, +3
Conductancia eléc (siemens): 0.011	Energía de ionización (kJ.mol⁻¹): 543
Calor específico (cal/g°C): 0.042	Afinidad electrónica (kJ.mol⁻¹): <50
Estado físico: Sólido	Color: Plateado
Configuración electrónica: [Xe] 4f ⁶ 6s ²	Isótopos: Treinta y seis isótopos. Ocho naturales: 144-Sm (3.1%), 147-Sm (1.06x10 ¹¹ años, 15.0%), 148-Sm (7.0x10 ¹⁵ años, 11.3%), 149-Sm (2x10 ¹⁵ años, 13.8%), 150-Sm (7.4%), 152-Sm (26.7%), 154-Sm (22.7%). Entre los inestables el de mayor periodo de semidesintegración es 146-Sm (1.03x10 ⁸ años) y el de menor 131-Sm (1.2 segundos). Otros inestables: 151-Sm (90 años), 145-Sm (340 días).

Tabla 2. Propiedades generales y datos importantes del samario

3.3 El SmI₂

3.3.1 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^{24,25} 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 (0.1M) en THF a partir de samario metálico (esquema 2).²⁶⁻²⁹ La disolución resultante de SmI₂ es de color azul intenso y se debe manipular bajo atmósfera inerte, debido a que se oxida rápidamente con el aire. Es fácil darse cuenta de esto debido a la rápida decoloración de la disolución de azul al amarillo.

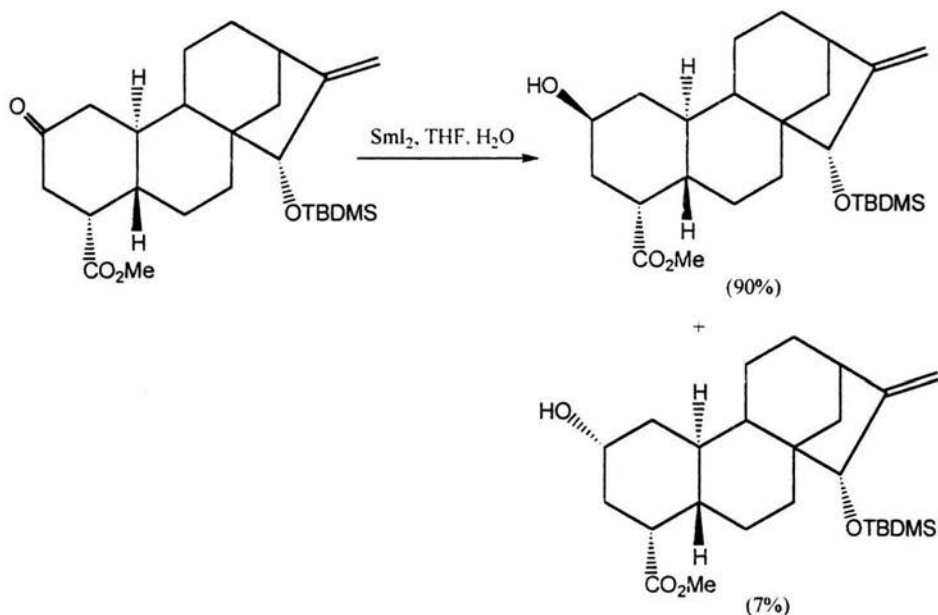


Esquema 2. Métodos de preparación del SmI₂

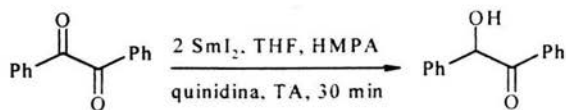
3.3.2 Reacciones promovidas por el SmI₂

3.3.2.1 Reducción de aldehídos y cetonas

El yoduro de samario presenta varias ventajas respecto a los otros agentes reductores que se han desarrollado en reacciones con aldehídos y cetonas; dentro de las ventajas que presenta están su alta selectividad y su poder reductor frente a ciclohexanonas quirales (Esquemas 3 y 4).^{1,30}



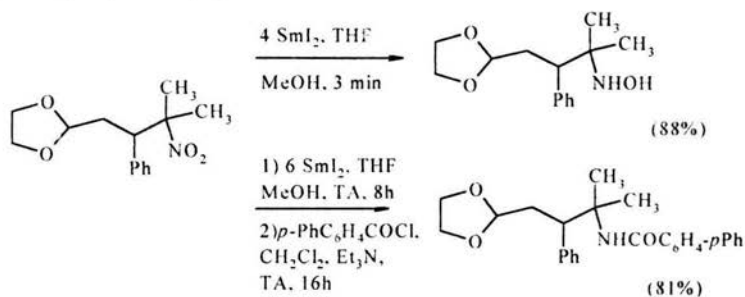
Esquema 3. Reducción de ciclohexanonas quirales



Esquema 4. Reducción de aldehídos y cetonas

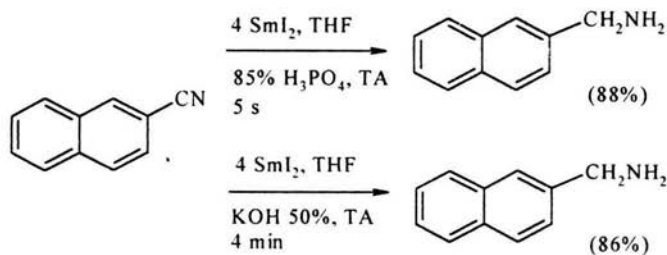
3.3.2.2 Reducción de grupos funcionales basados en nitrógeno

El SmI_2 se ha empleado en la reducción de grupos nitro, donde el control adecuado de la estequiometría y las condiciones de reacción permiten aislar las correspondientes hidroxilaminas (**Esquema 5**).^{30,31,32}



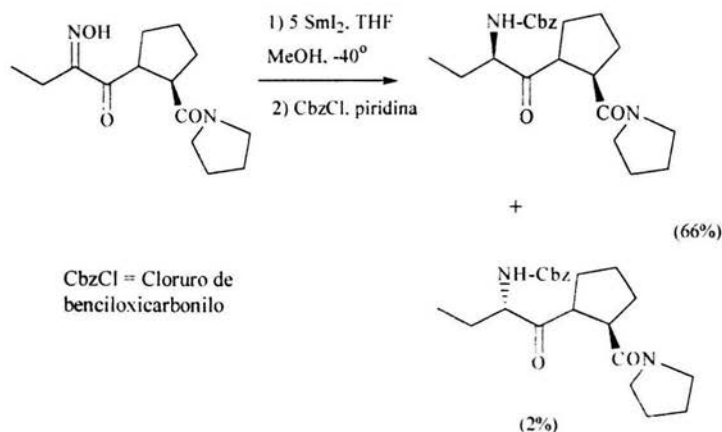
Esquema 5. Reducción del grupo nitro

Tenemos también la reducción de nitrilos aromáticos^{25,30} a aminas, la cual se lleva a cabo en condiciones de reacción ácidas o básicas y no se aplica a nitrilo alquílicos (**Esquema 6**).



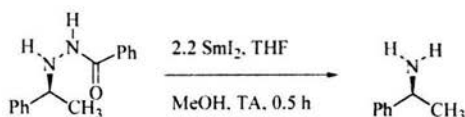
Esquema 6. Reducción de nitrilos aromáticos

La reducción de los precursores de aminoácidos quirales para rendir las correspondientes aminas, (**Esquema 7**) tiene buen rendimiento y buen estereocontrol (inducción asimétrica).



Esquema 7. Inducción asimétrica

Aunque las hidracinas reaccionan lentamente con el SmI₂, las acilhidracinas reaccionan muy favorablemente en las reacciones de rompimiento reductivo y se obtienen muy buenos rendimientos de las correspondientes aminas. Este proceso es muy útil para romper N-acilhidracinas enriquecidas enantioméricamente y con esto, obtener aminas ópticamente activas (**Esquema 8**).^{30,33}

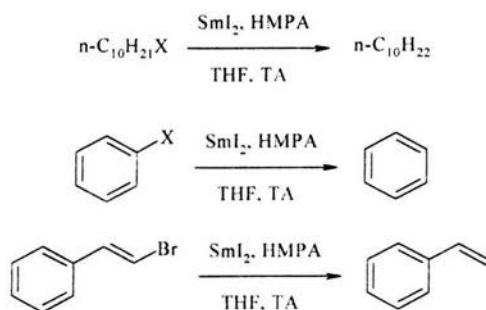


Esquema 8. Rompimiento reductivo de N-acilhidracinas

3.3.2.3 Reducción de halogenuros orgánicos, sulfonatos y sulfonas

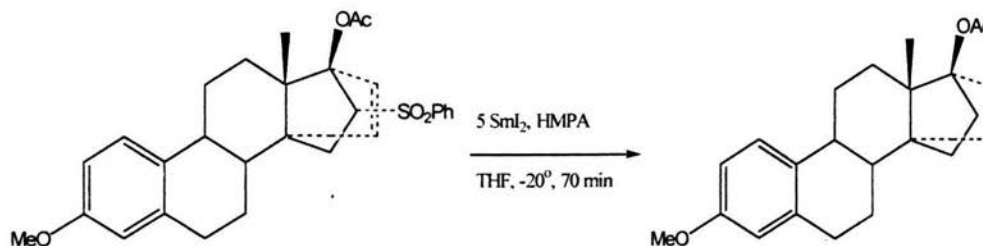
Los halogenuros de alquilo pueden ser reducidos bajo condiciones suaves a los correspondientes alcanos con muy buenos rendimientos³⁴ (a excepción de los alílicos y benzílicos). Se ha observado que la adición de HMPA como co-ligante incrementa el poder reductor del SmI₂, por lo que los halogenuros aromáticos, alifáticos y vinílicos son

reducidos a los correspondientes hidrocarburos con mayores rendimientos que con el sistema $\text{SmI}_2 / \text{THF}$ (**Esquema 9**).³⁵



Esquema 9. Reducción de halogenuros de alquilo

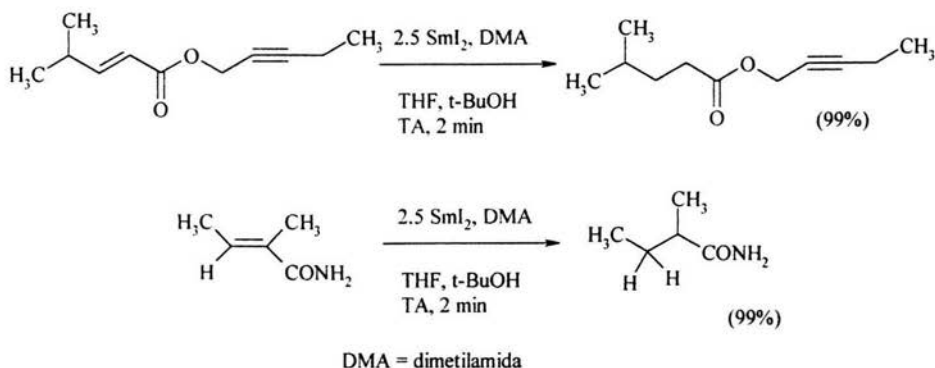
Por su parte, el SmI_2 en presencia de HMPA reduce las alquil-fenil-sulfonas y las alquenil-terbutil-sulfonas para producir los correspondientes alcanos³⁰ con buen rendimiento (**Esquema 10**).



Esquema 10. Reducción de alquil-fenil-sulfonas

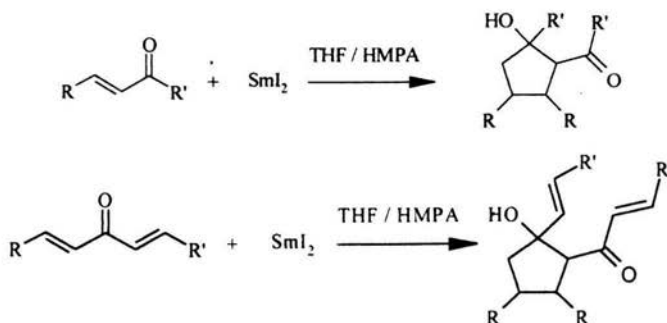
3.3.2.4 Reducción de sustratos carbonílicos conjugados

En la reducción de aldehídos y cetonas α - β -insaturadas con SmI_2 se producen mezclas, sin embargo, el SmI_2 es muy utilizado para la reducción de ácidos carboxílicos y sus derivados como ésteres y amidas (**Esquema 11**).^{1,30,36}



Esquema 11. Reducción de sustratos carbonílicos conjugados

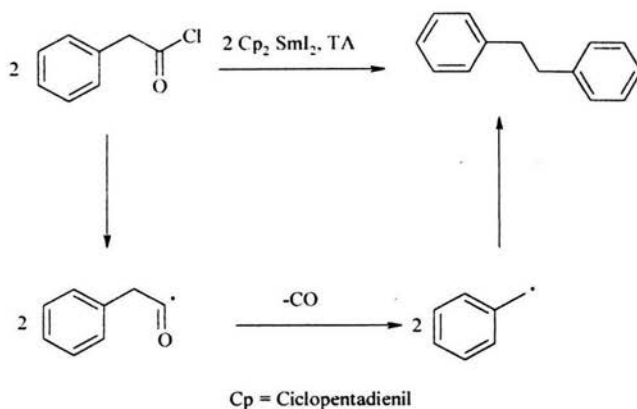
Por otra parte, nuestro grupo de investigación ha desarrollado un método para obtener ciclopentanoles sustituidos mediante la reacción de acoplamiento reductivo de cetonas α - β insaturadas y el sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$ (**Esquema 12**).^{37,38}



Esquema 12. Obtención de ciclopentanoles sustituidos

3.3.2.5 Reducción de cloruros de acilo.

Kagan y sus colaboradores estudiaron la reacción de cloruros de acilo con diioduro de samario y dicitriclopentadienilsamario.^{39,40} Cuando el cloruro de fenilacetilo se hizo reaccionar con dicitriclopentadienilsamario a temperatura ambiente se obtuvo un 85% de rendimiento de dibencilo, del cual se piensa que se forma a partir de un mecanismo de reacción basado en la formación de radicales libres y descarboxilación del sustrato.



Esquema 13. Reducción de cloruros de acilo

IV. SECCIÓN EXPERIMENTAL

4.1 Purificación de disolventes

La purificación de los disolventes que se usan como medio de reacción es necesaria cuando se tienen reactivos sensibles a la humedad y al aire. La purificación va dirigida a la eliminación del agua presente en disolventes como THF, éter dietílico, cloroformo y diclorometano, entre otros.⁴¹

Una de las técnicas empleadas para remover las trazas de agua del THF, hace uso del sodio metálico y benzofenona como indicador. En esta técnica el disolvente se coloca en un sistema como el mostrado en la figura 1, 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 un flujo moderado de gas inerte, con lo que se elimina también el oxígeno del sistema (Figura 1).

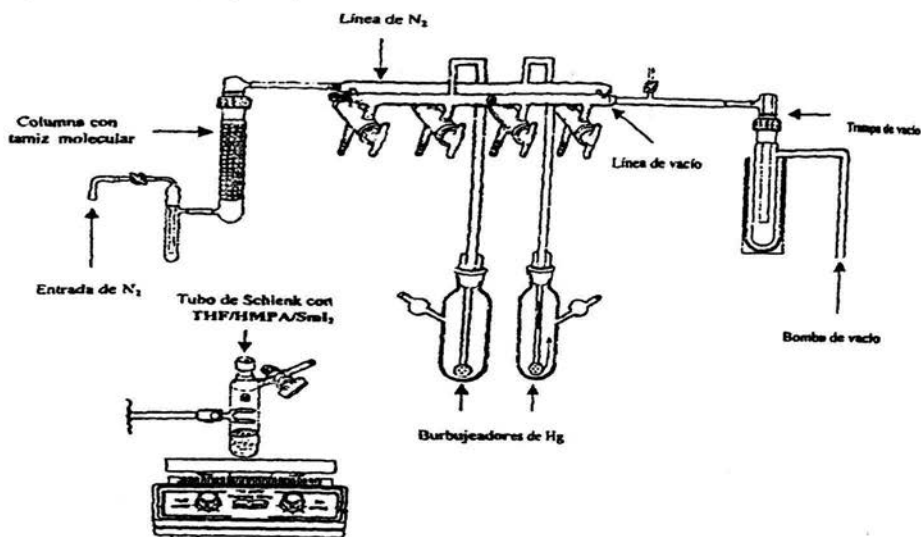


Figura 1. Línea mixta de vacío-nitrógeno y técnica Schlenk

4.2 La línea mixta de vacío-gas inerte

En la preparación de compuestos sensibles al aire, se emplea un equipo del cual se excluye el mismo por medio de un gas inerte y una bomba de vacío⁴². Las técnicas se han adaptado para la manipulación de soluciones, sólidos y gases que son sensibles al oxígeno o al agua presente en el aire. La técnica que nos interesa consiste en varios ciclos de evacuación-llenado con gas inerte.

Para esta técnica se empleó una línea mixta de vacío-gas inerte, en este caso nitrógeno. Dicha línea tiene cuatro llaves de dos pasos para controlar el paso de nitrógeno o de vacío, según se requiera. Cuenta también con un frasco Dewar al cual se le agrega hielo seco y se introduce una "trampa" para condensar en ella los vapores de los disolventes y con ello evitar que lleguen a la bomba de vacío y se dañe.

Por otra parte, la línea esta conectada también a un burbujeador de aceite mineral, el cual sirve como indicador del flujo de nitrógeno. Esta conectada también a una columna donde se recibe el nitrógeno, que a su vez esta conectada a un burbujeador lleno de mercurio con el propósito de servir de indicador del llenado de la línea de nitrógeno. Por último, la línea de vacío esta conectada a una columna que a su vez esta conectada a un manómetro lleno de mercurio y que sirve como indicador del vacío.

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

4.3 Reactivos empleados

Los cloruros de acilo α - β insaturados utilizados, como son el cloruro de cinamoilo, cloruro de 3,3-dimetilacrililo, cloruro de 3-trifluorometilcinamoilo, cloruro de crotonilo, y los cloruros de acilo saturados como son el cloruro de hidrocinaomilo, cloruro de benzoilo así como el 1,2-diiodoetano, la solución de yoduro de samario (II) (0.1M en THF), y el samario metálico se adquirieron comercialmente en Aldrich Chemical Company y se utilizaron como se recibieron. Por otra parte, la hexametilfosforamida se destiló y se secó con cloruro de calcio, mientras que el tetrahidrofurano (THF) y el tetrahidropirano (THP) de grado HPLC se secaron sobre sodio metálico y benzofenona.

4.4 Instrumentación

La caracterización de los distintos productos obtenidos se realizó con los métodos espectroscópicos convencionales y se enumeran a continuación:

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.

Los espectros de absorción en infrarrojo se realizaron en un espectrofotómetro marca Nicolet FTIR modelo MAGNA 750, empleando las técnicas de película y disolución en cloroformo. 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 75 MHz en el caso del ^{13}C) empleando CDCl_3 como disolvente; los desplazamientos químicos están expresados en ppm.

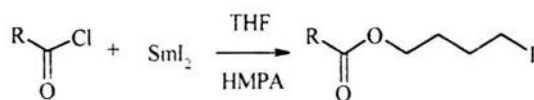
4.5 Preparación de la solución de SmI₂ en THF.⁴³

En un tubo de Schlenk con una barra de agitación magnética se colocan 300 mg (1.0 mmol) de samario metálico y 564 mg (1.0 mmol) de 1,2-diiodoetano. El sistema se adapta a la línea doble de vacío-gas inerte para las operaciones por triplicado de evacuado y llenado. Una vez hecho esto, y bajo un flujo constante de nitrógeno se le agregan 2 ml de THF anhidro, y se deja en agitación durante 3 horas a temperatura ambiente. Después de ese tiempo la mezcla de reacción tiene el color azul intenso característico de la disolución de SmI₂ antes mencionado, se afora a 20 ml y se usa inmediatamente.

4.6 Método general para las reacciones entre los cloruros de acilo y el sistema SmI₂/THF/HMPA.

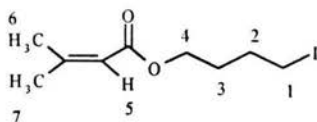
En un tubo de Schlenk con una barra de agitación magnética se coloca 1.0 mmol del cloruro de acilo. El sistema se adapta a la línea doble de vacío-gas inerte para las operaciones por triplicado de evacuado y llenado. Una vez hecho esto, y bajo un flujo constante de nitrógeno se le agrega 20 ml de THF, 0.8 ml (4.6 mmol) de HMPA y 20 ml (2 mmol) de solución de SmI₂ en THF (0.1M). Debido a la decoloración inmediata de la solución de SmI₂ podemos comprobar que la reacción es muy rápida. Se deja agitar 3 minutos y se agregan 30 ml de agua y se realizan extracciones con éter etílico (3 x 30 ml). La fase orgánica se seca con MgSO₄ y se concentra para su posterior purificación, primero, en cromatografía en columna utilizando sílica gel y una mezcla de hexano-acetato de etilo al 20% de acetato de etilo para eliminar los remanentes de samario, y segundo, en cromatografía en placa fina utilizando placas de 20x20 marca UNIPLATE de 1000 micrones con una mezcla de hexano-acetato de etilo. La proporción de acetato de etilo en hexano depende de la mezcla de reacción que se quiera purificar.

Reacción general:



R = CF₃(C₆H₄)CH=CH, (CH₃)₂C=CH, CH₃CH=CH.

Síntesis de 3,3-dimetilacrilato de 4-yodobutilo



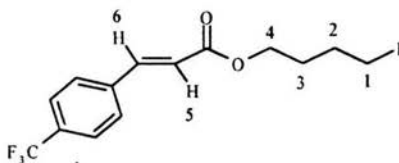
A partir de 118 mg de cloruro de 3,3-dimetilacrilato [(CH₃)₂C=CHCOCl] se obtuvieron 182 mg (65%) de producto, el cual es un aceite de color amarillo.

RMN ¹H [300 MHz, CDCl₃, δ (ppm)]: 5.65 (s, 1H, H-5), 4.09 (t, 2H, ³J_(H4-H3) = 6.3 Hz, H-4), 3.20 (t, 2H, ³J_(H2-H1) = 6.8 Hz, H-1), 2.15 (s, 1H, H-6), 1.95 (m, 2H, H-2), 1.88 (s, 3H, H-7), 1.74 (m, 2H, H-3).

EM [EI, 70 eV, *m/z*, (% a.r.)]: 155 (34%) [M-I], 83 (100%) [M-IC₄H₈O], 55 (79%) [(CH₃)₂CCH], 41 (32%) [(CH₃)₂C].

IR [disolución *v*_{máx} (cm⁻¹)]: 2955, 2925, 2855 (muy intensas) (C-C), 1720 (muy intensa) (C=O), 1653 (intensa) (C=C).

Síntesis de *p*-trifluorometilcinamoato de 4-yodo-butilo



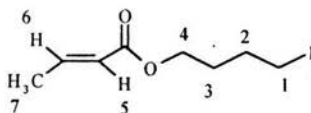
A partir de 235 mg de cloruro de *p*-trifluorometilcinamoato [(*p*-CF₃(C₆H₄)CH=CHCOCl] se obtuvieron 295 mg (74%) de producto que son cristales de color blanco, en forma de aguja. p.f.- 98-100° C

RMN ¹H [300 MHz, CDCl₃, δ (ppm)]: 7.68-7.42 (m, 5H, H aromáticos + H-6), 6.40 (d, 1H, ³J_(H6-H5) = 15.9 Hz, H-5), 4.16 (t, 2H, ³J_(H4-H3) = 5.0 Hz, H-4), 3.15 (t, 2H, ³J_(H1-H2) = 6.3 Hz, H-1), 1.87 (m, 2H, H-3), 1.76 (m, 2H, H-2).

EM [EI, 70 eV, m/z , (% a.r.)]: 398 (3%) [M], 379 (9%) [M-F], 271 (70%) [M-I], 215 (10%) [M-IC₄H₈], 199 (100%, pico base) [M-IC₄H₈O], 171 (28%) [CF₃C₆H₄CHCH], 151 (50%) [CF₂C₆H₄CHC], 120 (5%) [CFC₆H₄CH], 102 (10%) [CC₆H₄CH]⁺, 75 (5%) [C₆H₃].

IR [disolución ν_{\max} (cm⁻¹): 3067 (poco intensa) (C=C_{aromático}), 2957 (intensidad media) (C-C), 1715 (muy intensa) (C=O), 1642 (intensa) (C=C).

Síntesis de 3-metilacrilato de 4-yodo-butilo



A partir de 104 mg de cloruro de crotonilo [CH₃CH=CHCOCl] se obtuvieron 146 mg (54%) de producto, el cual es un aceite de color amarillo.

RMN ¹H [300 MHz, CDCl₃, δ (ppm)]: 6.95 (dc, 1H, ³J_(H6-H5) = 15.6 Hz, ³J_(H6-H7) = 7.1 Hz, H-6), 5.81 (dc, 1H, ³J_(H5-H6) = 15.6 Hz, ³J_(H5-H7) = 1.6 Hz, H-5), 4.12 (t, 2H, ³J_(H4-H3) = 6.3 Hz, H-4), 3.19 (t, 2H, ³J_(H1-H2) = 6.5 Hz, H-1), 1.86 (dd, 3H, ³J_(H7-H6) = 7.1 Hz, ⁴J_(H7-H5) = 1.6 Hz, H-7), 1.94-1.85 (m, 2H, H-2), 1.75 (m, 2H, H-3).

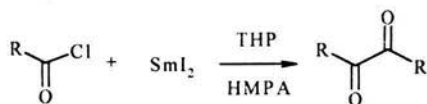
EM [EI, 70 eV, m/z , (% a.r.)]: 268 (3%) [M], 141 (80%) [M-I], 127 (3%) [M-ICH₂]⁺, 99 (3%) [M-ICH₂-CH₂-CH₂], 87 (22%) [M-IC₄H₈]²⁺, 69 (100%) [CH₃CHCHCO], 41 (20%) [CH₃CHCH], 27 (4%) [CH₃C].

IR [disolución ν_{\max} (cm⁻¹): 3050 (poco intensa) (C=C), 2955 (intensa) (C-C), 1720 (muy intensa) (C=O), 1657 (intensa) (C=C).

4.7 Método general para las reacciones entre cloruros de acilo y el sistema SmI₂/THP/HMPA.

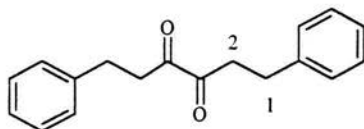
Siguiendo el método anteriormente descrito, sólo se agrega THP en lugar de THF y la solución previamente preparada de SmI₂ en THP (0.1M).

Reacción general:



R = PhCH₂CH₂, PhCH=CH, Ph, Me₂C=CH, MeCH=CH.

Síntesis de 1,6-difenilhexano-3,4-diona



A partir de 168 mg de cloruro de hidrocinaoilo [PhCH₂CH₂COCl] se obtuvieron 101 mg (76%) de producto, que son cristales de color blanco, en forma de aguja. p.f.- 69-71° C

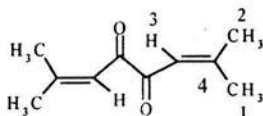
RMN ¹H [300 MHz, CDCl₃, δ (ppm)]: 7.31-7.21 (m, 10H, fenilos), 2.97 (t, 4H, ³J_{(H1-H2)} = 7.9 Hz, H-2), 2.70 (t, 4H, ³J_{(H2-H1)} = 7.9 Hz, H-1).}}

RMN ¹³C [75 MHz, CDCl₃, δ (ppm)]: 179.4 (C=O), 140.2, 128.6, 128.3, 126.4 (C aromáticos), 35.7 (C-2), 30.6 (C-1).

EM [EI, 70 eV, m/z, (% a.r.)]: 268 (2%) [M]²⁺, 177 (6%) [M-C₆H₅-CH₂]²⁺, 133 (26%) [M/2], 105 (64%) [C₆H₅CH₂CH₂], 91 (100%, pico base) [C₆H₅CH₂], 77 (24%) [C₆H₅].

IR [disolución $\nu_{\text{máx}}$ (cm^{-1}): 3088, 3065 (intensa media) ($\text{C}=\text{C}_{\text{aromático}}$), 1711 (muy intensa) ($\text{C}=\text{O}$), 1642 (intensa) ($\text{C}=\text{C}$).

Síntesis de 2,7-dimetilocta-2,6-diene-4,5-diona



A partir de 118 mg de cloruro de 3,3-dimetilacrililo $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCl}]$ se obtuvieron 69 mg (82%) de producto, que son cristales de color blanco en forma de aguja. p.f.- 46-47° C

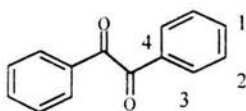
RMN ^1H [300 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)]: 6.01 (dd, 2H, $^4J_{(\text{H}3-\text{H}1)} = 1.1$ Hz, $^4J_{(\text{H}3-\text{H}2)} = 1.1$ Hz, H-3), 2.1 (d, 6H, $^4J_{(\text{H}1-\text{H}3)} = 1.1$ Hz, H-1), 1.94 (d, 6H, $^4J_{(\text{H}2-\text{H}3)} = 1.0$ Hz, H-2).

RMN ^{13}C [75MHz, CDCl_3 , δ (ppm)]: 164.4 ($\text{C}=\text{O}$), 163.4 (C-4), 122.5 (C-3), 27.3 (C-2), 21.5 (C-1).

EM [EI, 70 eV, m/z , (% a.r.)]: 167 (15%) $[\text{M}]^+$, 137 (6%) $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{CH}_3]^+$, 123 (8%) $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{CH}_3-\text{C}]^+$, 111 (12%) $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}]$, 83 (100%, pico base) $[\text{M}/2]$, 55 (28%) $[(\text{CH}_3)_2\text{CCH}]$, 43 (34%) $[(\text{CH}_3)_2\text{C}]^+$, 27 (21%) $[\text{CH}_3\text{C}]$.

IR [disolución $\nu_{\text{máx}}$ (cm^{-1}): 3061 (poca intensidad) ($\text{C}=\text{C}$), 2959, 2927 (muy intensa) ($\text{C}-\text{C}$), 1724 (muy intensa) ($\text{C}=\text{O}$), 1660 (muy intensa) ($\text{C}=\text{C}$).

Síntesis de 1,2-difeniletanodiona



A partir de 140 mg de cloruro de benzoilo [PhCOCl] se obtuvieron 65 mg (62%) de producto, que son cristales de color blanco, pequeños, en forma de aguja. p.f.- 90-92° C

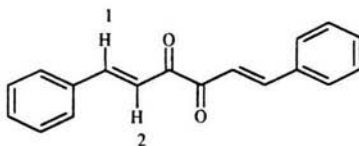
RMN ^1H [300 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)]: 8.09 (dd, 4H, $^3J_{(\text{H}3-\text{H}2)} = 7.9$ Hz, $^4J_{(\text{H}3-\text{H}1)} = 1.3$ Hz, H-3), 7.67 (dd, 2H, $^3J_{(\text{H}1-\text{H}2)} = 7.4$ Hz, $^4J_{(\text{H}1-\text{H}3)} = 1.3$ Hz, H-1), 7.49 (dd, 4H, $^3J_{(\text{H}2-\text{H}3)} = 7.9$ Hz, $^3J_{(\text{H}2-\text{H}1)} = 7.4$ Hz, H-2).

RMN ^{13}C [75MHz, CDCl_3 , δ (ppm)]: 168.1 (C=O), 135.5 (C-1), 133.0 (C-4), 131.4 (C-3), 129.0 (C-2).

EM [EI, 70 eV, m/z , (% a.r.)]: 211 (20%) $[\text{M}]^+$, 105 (100%) $[\text{M}/2]$, 77 (65%) $[\text{C}_6\text{H}_5]$.

IR [disolución $v_{\text{máx}}$ (cm^{-1})]: 1731 (intensa) (C=C), 1695 (muy intensa) (C=O).

Síntesis de 1,6-difenilhexa-1,5-dieno-3,4-diona



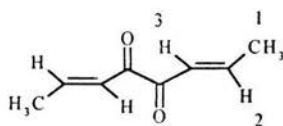
A partir de 166 mg de cloruro de cinamoilo [PhCH=CHCOCl] se obtuvieron 105 mg (80%) de producto, que son cristales de color blanco, pequeños, en forma de aguja.

RMN ^1H [300MHz, CDCl_3 , δ (ppm)]: 7.78 (d, 2H, $^3J_{(\text{H}1-\text{H}2)} = 15.9$ Hz, H-1), 7.56-7.25 (m, 10H, H aromáticos), 6.46 (d, 2H, $^3J_{(\text{H}2-\text{H}1)} = 15.9$ Hz, H-2).

EM [EI, 70 eV, m/z , (% a.r.)]: 262 (1%) [M], 185 (1%) [M-C₆H₅], 173 (44%) [M-C₆H₅-CH]⁺, 159 (30%) [M-C₆H₅-CH-CH], 131 (100%) [M/2], 103 (65%) [C₆H₅CHCH], 90 (35%) [C₆H₅CH].

IR [disolución ν_{\max} (cm⁻¹): 3083, 3058, 3023 (intensas) (C-C), 2960, 2924 (muy intensa), 1682 (muy intensa) (C=O), 1630 (muy intensa) (C=C).

Síntesis de octa-2,6-dieno-4,5-diona



A partir de 104 mg de cloruro de crotonilo [CH₃CH=CHCOCl] se obtuvieron 53 mg (77%) de producto, el cual es un aceite de color amarillo.

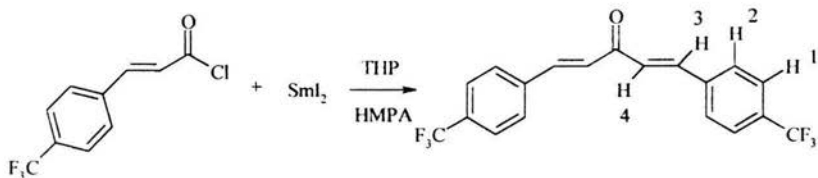
RMN ¹H [300 MHz, CDCl₃, δ (ppm)]: 7.17 (dc, 2H, ³ $J_{(H2-H3)}$ = 15.6Hz, ³ $J_{(H2-H1)}$ = 7.1Hz, H-2), 6.01 (dc, 2H, ³ $J_{(H3-H2)}$ = 15.6Hz, ⁴ $J_{(H3-H1)}$ = 1.6 Hz, H-3), 1.91 (dd, 6H, ³ $J_{(H1-H2)}$ = 7.1 Hz, ⁴ $J_{(H1-H3)}$ = 1.6 Hz, H-1).

RMN ¹³C [75MHz, CDCl₃, δ (ppm)]: 165.1 (C=O), 152.7 (C-2), 127.3 (C-3), 17.9 (C-1).

EM [EI, 70 eV, m/z , (% a.r.)]: 139 (50%) [M]⁺, 123 (44%) [M-CH₃], 110 (30%) [M-CH₃-CH], 97 (43%) [M-CH₃-CH-CH], 69 (100%) [M/2], 41 (65%) [CH₃CHCH], 28 (35%) [CH₃CH].

IR [disolución ν_{\max} (cm⁻¹): 2925 (muy intensa) (C-C), 1724 (muy intensa) (C=O), 1656 (intensa) (C=C).

Síntesis de 1,5-bis[4-(trifluorometil)fenil]penta-1,4-dien-3-ona



A partir de 235.5 mg de cloruro de *p*-trifluorometilcinamoilo [*p*-CF₃C₆H₄CH=CHCOCl] se obtuvieron 213 mg (58%) de producto, que son cristales de color blanco, en forma de aguja. p.f.- 135-137° C

RMN ¹H [300MHz, CDCl₃, δ(ppm)]: 7.80 (d, 2H, ³J_(H4-H3) = 15.9Hz, H-3), 7.71 (d, 4H, ³J_(H1-H2) = 7.7 Hz, H-1), 7.66 (d, 4H, ³J_(H2-H1) = 7.7 Hz, H-2), 6.52 (d, 2H, ³J_(H3-H4) = 15.9Hz, H-4).

EM [EI, 70 eV, *m/z*, (% a.r.)]: 399 (2%) [M]⁺, 372 (17%) [M-CO]⁺, 353 (10%) [M-CO-F]⁺, 199 (8%) [M/2], 172 (100%) [CF₃C₆H₄CHCH]⁺, 145 (6%) [CF₃C₆H₄].

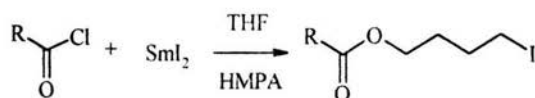
IR [disolución *v*_{máx} (cm⁻¹): 1695 (muy intensa) (C=O), 1721, 1640 (intensas) (C=C).

V. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la serie de reacciones con el sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$ y posteriormente se presentarán los resultados obtenidos con el sistema $\text{SmI}_2/\text{THP}/\text{HMPA}$.

5.1 Reactividad de cloruros de acilo con el sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$

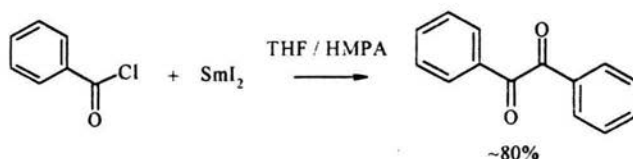
Se han reportado los resultados de la apertura efectiva del THF mediante el uso del sistema $\text{RCOCl}/\text{SmI}_2/\text{HMPA}$ obtenidos de nuestro grupo de investigación para formar los respectivos ésteres de 4-yodobutilo (**Esquema 14**).¹⁴



R = Me, PhCH_2 , PhCH_2CH_2 , $\text{PhCH}=\text{CH}$, Ph.

Esquema 14. Apertura del THF con el sistema $\text{RCOCl}/\text{SmI}_2/\text{HMPA}$

En el caso particular del cloruro de benzoilo, no se obtuvo el producto de la apertura del THF como producto principal, sino que se obtuvo la 1,2-difenil-etanodiona (**Esquema 15**).¹⁴



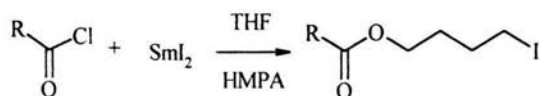
Esquema 15. Obtención de la 1,2-difenil-etanodiona

Se propone la formación de este producto por el acoplamiento de los radicales benzoilo (2), que son mucho más estables que los radicales de los demás sustratos, esto por efecto de resonancia (**Esquema 16**).

Con el propósito de ampliar las investigaciones hechas hasta ahora por nuestro grupo de investigación y con base en algunos otros resultados anteriores^{14,39,40}, reportamos

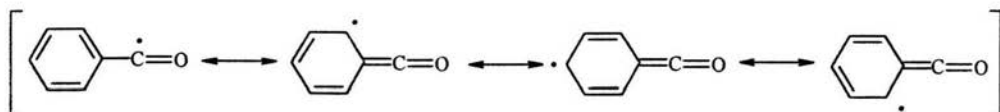
que los sustratos con los que se trabajó presentan la misma tendencia, es decir, la apertura del THF, para la formación del respectivo éster de 4-yodobutilo:

Reacción general:



R = *p*-CF₃-C₆H₄CH=CH, Me₂C=CH, MeCH=CH.

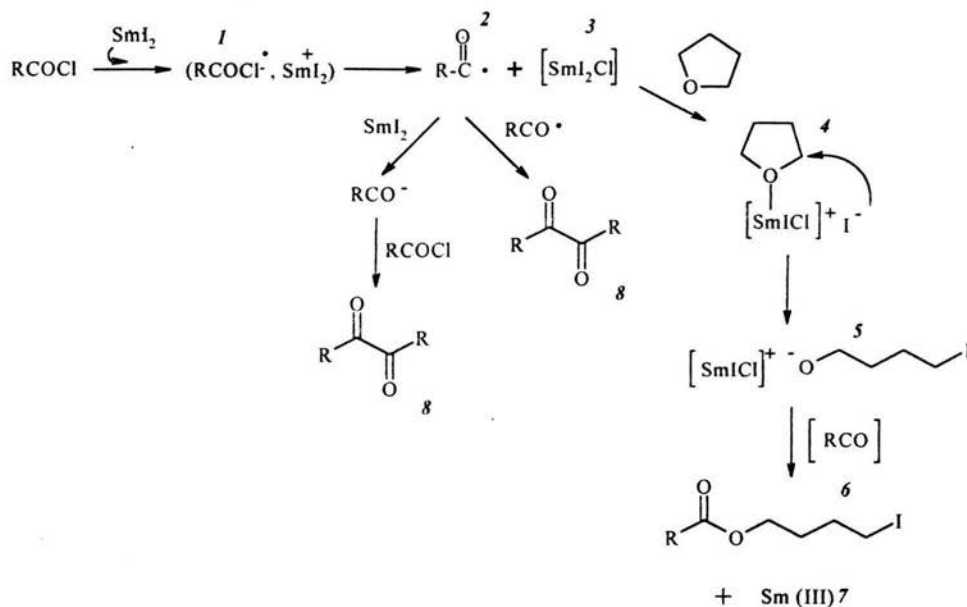
A partir de los resultados reportados anteriormente, se puede establecer una generalización acerca la reacción de los cloruros de acilo con el sistema SmI₂/THF/HMPA, la cual es la obtención de los respectivos ésteres de 4-yodobutilo y no la dicetona debido a que su radical acilo es relativamente menos estable⁴⁶, excepto en el caso del cloruro de benzoilo, en el cual se propone una mayor estabilidad del radical benzoilo por efectos de resonancia para producir la 1,2-difeniletanodiona



Esquema 16. Radical libre estabilizado por resonancia⁴⁴

5.1.1 Propuesta de mecanismo de reacción

Proponemos que el mecanismo de reacción es por vía de radicales libres o bien, por vía de carbaniones (**Esquema 17**).



Esquema 17. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de los ésteres de 4-yodobutilo.

La formación de especies como la **4** ha sido reportada en la literatura^{10, 11, 39} para dar origen a productos como RCOCOR y RCOCHOHR. Proponemos que la formación de ésteres es favorecida por sobre la formación de las 1,2-dicetonas (**8**) por la poca estabilidad del radical libre que se forma (excepto en el caso del radical benzoílo). Creemos que el radical libre evoluciona en el transcurso de la reacción para dar de manera cuantitativa el correspondiente éster de 4-yodobutilo. Sin embargo, no se han podido aislar intermediarios de la reacción debido a que la reacción de estos sustratos con el SmI₂ con los métodos propuestos se lleva a cabo en cuestión de segundos. La formación de **8**, se discutirá más adelante.

5.1.2 Resonancia magnética nuclear

Los datos se encuentran resumidos en la tabla 3:

<i>Producto</i>	<i>Protón</i>	δ (ppm)	<i>Multiplicidad</i>	3J (Hz)	4J (Hz)
3,3-dimetilacrilato de 4-yodo-butilo	1	3.2	Triplete	6.8 (H-2)	---
	2	1.95	Multiplete	---	---
	3	1.74	Multiplete	---	---
	4	4.09	Triplete	6.3 (H-3)	---
	5	5.65	Singulete	---	---
	6	2.15	Singulete	---	---
	7	1.88	Singulete	---	---
3-trifluorometilcinamoato de 4-yodo-butilo	1	3.15	Triplete	6.3 (H-2)	---
	2	1.76	Multiplete	---	---
	3	1.87	Multiplete	---	---
	4	4.16	Triplete	5 (H-3)	---
	5	6.4	Doblete	15.9 (H-6)	---
	6 y fenilos	7.68-7.42	Multiplete	---	---
3-metilacrilato de 4-yodo-butilo	1	3.19	Triplete	6.5 (H-2)	---
	2	1.94-1.85	Multiplete	---	---
	3	1.75	Multiplete	---	---
	4	4.12	Triplete	6.3 (H-3)	---
	5	5.81	Doblete de cuadruplete	15.6 (H-6)	1.6 (H-7)
	6	6.95	Doblete de cuadruplete	7.1 (H-7), 15.6 (H-5)	---
	7	1.86	Doblete de doblete	7.1 (H-6)	1.6 (H-5)

Tabla 3.- Desplazamientos químicos del cloruro de 3-trifluorometilcinamoilo, cloruro de crotonilo y cloruro de acrilóilo con el sistema $S_{m2}/THF/HMPA$

Podemos observar en la tabla 3 que los desplazamientos químicos de los protones H-1, H-2, H-3 y H-4, no presentan diferencias significativas entre cada uno de los productos, es decir, los diferentes sustituyentes no afectan significativamente el ambiente de cada uno de estos protones. Esto se puede explicar por la lejanía entre los sustituyentes y estos protones.

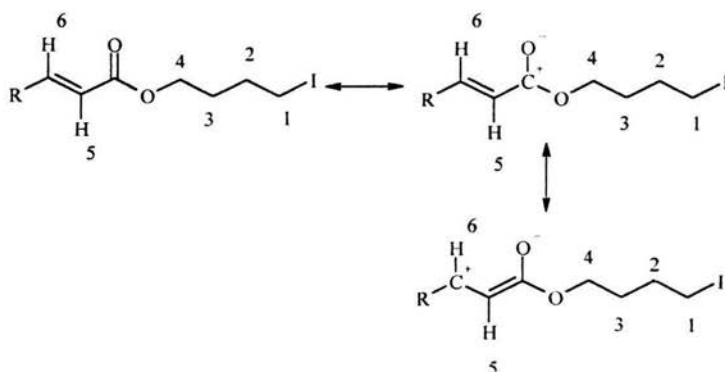
Es importante destacar que para los protones H-2 y H-3 de todos los ésteres de 4-yodobutilo se esperaría observar en el espectro una señal con multiplicidad de triple de triple, sin embargo, en vez de ello se obtiene una señal compleja (denominada como multiplete) debido a que el espectro no es de primer orden,⁴⁵ esto es, que no se cumple que la diferencia entre la frecuencia de los núcleos acoplados sea mayor que 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.

Por otro lado, los protones H-5 no presentan diferencias significativas en los desplazamientos químicos entre el 3,3-dimetilacrilato de 4-yodo-butilo y el 3-metilacrilato de 4-yodo-butilo. Sin embargo en el 3-trifluorometilcinamoato de 4-yodo-butilo aparece a mayor desplazamiento químico, esto puede explicarse por la presencia del grupo 3-trifluorometilfenilo en posición *cis* a este protón, el cual desprotege más que los metilos en posición *cis* al protón equivalente en los otros productos y esto ocasiona el aumento en el desplazamiento químico.

Los protones H-6 presentan un comportamiento similar al protón H-5 arriba explicado. El protón H-6 aparece con un mayor desplazamiento químico en el 3-trifluorometilcinamoato de 4-yodo-butilo y se debe al grupo 3-trifluorometilfenilo que esta en posición *gem* a este protón; este grupo desprotege más que el grupo metilo en el 3-metilacrilato de 4-yodo-butilo y provoca el aumento en el desplazamiento químico.

Por otra parte los protones H-6 respecto a los protones H-5 en la misma molécula aparecen a un mayor desplazamiento químico, a pesar que los protones H-5 están en posición α respecto al grupo carbonilo, sin embargo, con las estructuras en resonancia podemos observar que el protón H-6 esta mas desprotegido de densidad electrónica y por

tanto, a mayor desplazamiento químico que el protón H-5 a pesar de estar en posición β al grupo carbonilo (**Esquema 18**):



Esquema 18.- Desprotección del protón β al grupo carbonilo por resonancia.

Los protones H-7 corresponden en todos los casos a los protones del grupo sustituyente, en los casos del 3,3-dimetilacrilato de 4-yodo-butilo y del 3-metilacrilato de 4-yodo-butilo no hay diferencias significativas, puesto que en los dos casos se trata de protones de un grupo metilo. Para el caso del 3-trifluorometilcinamoato de 4-yodo-butilo el desplazamiento químico es mayor al esperado para un anillo aromático (7.50-7.00), sin embargo esto puede explicarse por la presencia del grupo trifluorometilo, el cual, al ser un grupo sustituyente electroattractor, desprotege de densidad electrónica el anillo aromático y con esto aumenta el desplazamiento químico de estos protones.

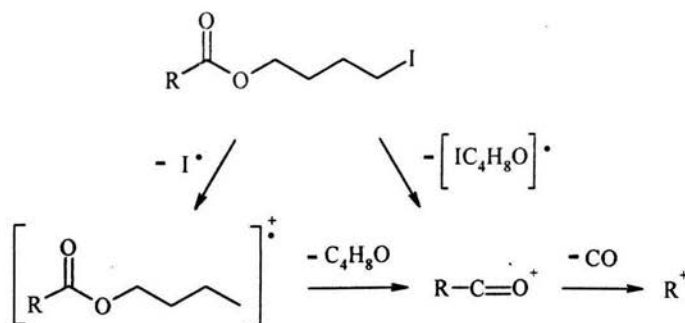
5.1.3 Espectroscopia de infrarrojo

En todos los espectros de infrarrojo podemos notar claramente la presencia del grupo carbonilo (C=O) en la zona esperada (1800-1600 cm^{-1}). Podemos notar también la presencia de carbonos saturados por la presencia de bandas en la zona por debajo de los 3000 cm^{-1} que corresponden a los carbonos saturados de la cadena alifática y, en los casos del cloruro de crotonilo y el cloruro del acrilóilo, a los carbonos saturados del sustrato. Por otra parte se pueden ver las bandas de los carbonos insaturados en la zona que esta por

arriba de los 3000 cm^{-1} y en los espectros podemos ver una banda que esta junto a la banda del carbonilo; esta banda nos indica que la doble ligadura se encuentra conjugada al grupo carbonilo de la molécula en cuestión.

5.1.4 Espectrometría de masas

El análisis por espectrometría de masas muestra que los ésteres de 4-yodobutilo tienen un patrón de fragmentación muy similar (**Esquema 16**), es decir, en todos se ve la pérdida del radical yodo seguido de la pérdida de 72 unidades correspondientes al fragmento ($\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), y por último la pérdida del fragmento de 28 unidades corresponde al grupo carbonilo (C=O).

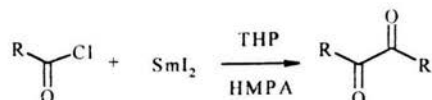


Esquema 19.- Esquema del patrón de fragmentación de los ésteres de 4-yodobutilo.

Cabe mencionar que en todos los casos el pico base es el fragmento RCO . Por otra parte, la abundancia relativa del ión molecular en todos los casos siempre es menor al 15%.

5.2 Reactividad de cloruros de acilo con el sistema SmI₂/THP/HMPA

Por otra parte, la serie de reacciones con el sistema SmI₂/THP/HMPA arrojó como resultado, en la mayoría de los casos, la formación de la 1,2-dicetona correspondiente (**Esquema 20**):



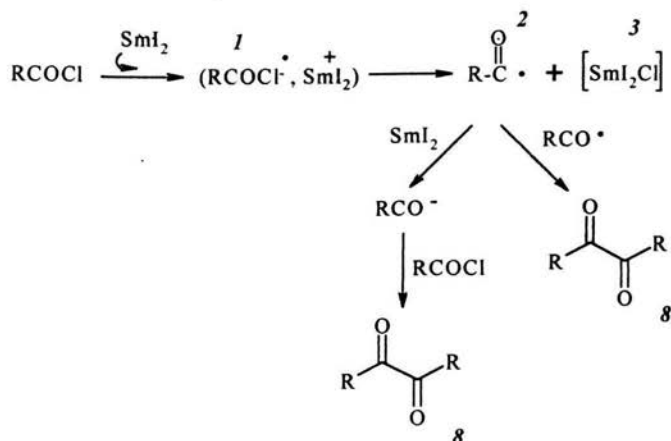
R = PhCH₂CH₂, PhCH=CH, Ph, Me₂C=CH, MeCH=CH.

Esquema 20. Reacción general de cloruros de acilo en el sistema SmI₂/THP/HMPA.

Con estos resultados, se puede establecer una generalización acerca de la reacción de los cloruros de acilo con el sistema SmI₂/THP/HMPA, la cual es la obtención de las respectivas 1,2-dicetonas.

5.2.1 Propuesta de mecanismo de reacción

Como lo mencionamos anteriormente proponemos que el mecanismo de reacción es por vía de radicales libres o bien, por vía de carbaniones (**Esquema 21**).



Esquema 21. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de las 1,2-dicetonas.

Proponemos que en este caso la formación de 1,2-dicetonas es favorecida por sobre la formación de los ésteres por la presencia del THP. Este disolvente presenta una mayor estabilidad que el THF debido a que el THP es un heterociclo de seis miembros, a diferencia del anillo de cinco miembros del THF en el cual los ángulos de enlace de los átomos presentan una mayor tensión que en el anillo de 6 miembros, anillo en el cual no se presenta tensión alguna (su estabilidad es la misma que un alcano,) por esta razón no se lleva a cabo la apertura del THP, con lo cual solo es la especie (2) la que evoluciona hasta llegar a la 1,2-dicetona. Como podemos ver en el **Esquema 21**, existen dos posibilidades de la formación de **8**, una propuesta es la formación de un carbanión que reacciona con otra molécula de sustrato para la obtención de la 1,2-dicetona. La segunda posibilidad es que se formen los correspondientes radicales libres y el consecuente acoplamiento de estas especies para la obtención de la cetona. Se ha visto⁴⁹ que los radicales no pueden permanecer mucho tiempo en un medio reductor como lo es el medio en el que se trabajó y el radical tiende a formar de manera cuantitativa el carbanión, por lo cual proponemos que la vía de formación de la cetona sigue la ruta del acoplamiento del carbanión.

5.2.2 Resonancia magnética nuclear

Los datos de desplazamiento químico y la multiplicidad de señales se encuentran resumidos en la tabla 4.

De la misma manera, como se observó en los espectros de resonancia magnética nuclear con los cloruros de acilo en el sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$, el protón que se encuentra en posición β con respecto al grupo carbonilo presenta una mayor desprotección de densidad electrónica respecto al protón en posición α , excepto en el caso del 1,6-difenilhexano-3,4-diona.

<i>Producto</i>	<i>Protón</i>	δ (ppm)	<i>Multiplicidad</i>	3J (Hz)	4J (Hz)
1,6-difenilhexano-3,4-diona	1	2.70	Triplete	7.9 (H-2)	---
	2	2.97	Triplete	7.9 (H-1)	---
	Fenilos	7.31-7.21	Multiplete	---	---
1,5-bis[4-(trifluorometil)fenil]penta-1,4-dien-3-ona	1	7.71	Doblete	7.7 (H-2)	---
	2	7.66	Doblete	7.7 (H-1)	---
	3	7.80	Doblete	15.9 (H-4)	---
	4	6.52	Doblete	15.9 (H-3)	---
2,7-dimetilocta-2,6-diene-4,5-diona	1	2.1	Doblete	---	1.1 (H-3)
	2	1.94	Doblete	---	1.1 (H-2)
	3	6.01	Doblete de doblete	---	1.1 (H-1), 1.1 (H-2)
1,2-difeniletanodiona	1	7.67	Doblete de doblete	7.4 (H-2)	1.3 (H-3)
	2	7.49	Doblete de doblete	7.4 (H-1), 7.9 (H-3)	---
	3	8.09	Doblete de doblete	7.9 (H-2)	1.3 (H-1)
octa-2,6-dieno-4,5-diona	1	1.91	Doblete de doblete	7.1 (H-2)	1.6 (H-3)
	2	7.17	Doblete de cuadruplete	7.1 (H-1), 15.6 (H-3)	---
	3	6.01	Doblete de cuadruplete	15.6 (H-2)	1.6 (H-1)
1,6-difenilhexa-1,5-dieno-3,4-diona	1	7.78	Doblete	15.9 (H-2)	---
	2	6.46	Doblete	15.9 (H-1)	---
	Fenilos	7.56-7.25	Multiplete	---	---
1,4-difenilbutano-2,3-diona	1	3.66	Singulete	---	---
	Fenilos	7.32	Multiplete	---	---

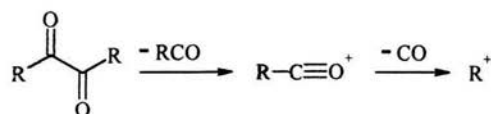
Tabla 4.- Desplazamientos químicos de cloruros de acilo en el sistema Sml₂/THP/HMPA

5.2.3 Espectroscopia de infrarrojo

En todos los espectros de infrarrojo podemos notar claramente la presencia del grupo carbonilo (C=O) en la zona esperada ($1800-1600\text{ cm}^{-1}$). Podemos notar también la presencia de carbonos saturados en la zona por debajo de los 3000 cm^{-1} que corresponden a los carbonos saturados del, 1,6-difenilhexano-3,4-diona, 2,7-dimetilocta-2,6-diene-4,5-diona, octa-2,6-dieno-4,5-diona, 1,4-difenilbutano-2,3-diona, respectivamente. Por otra parte se pueden ver las bandas de los carbonos insaturados en la zona que esta por arriba de los 3000 cm^{-1} y en los espectros podemos ver una banda que esta junto a la banda del carbonilo; esta banda es un sobretono que nos indica que la doble ligadura se encuentra conjugada al grupo carbonilo de la molécula en cuestión.

5.2.4 Espectrometría de masas

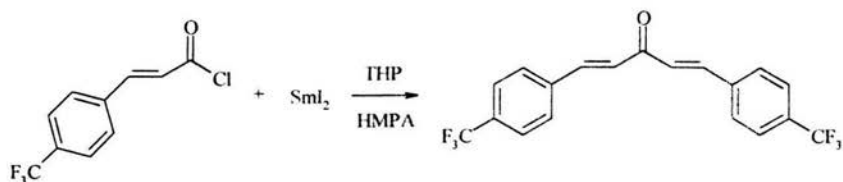
El análisis por espectrometría de masas muestra que las 1,2-dicetonas tienen un patrón de fragmentación muy similar (**Esquema 22**), es decir, en todos se ve el fragmento correspondiente a la mitad de la molécula el cual, generalmente, es el que nos da el pico base, se observa también, la pérdida de 28 unidades los cuales corresponden a los grupo carbonilo (C=O) y por último las perdidas de fragmentos de 13 o de 14 unidades, las cuales corresponden a las perdidas de los fragmentos CH o bien CH_2 , respectivamente.



Esquema 22.- Esquema del patrón de fragmentación de las 1,2-dicetonas

5.3 Reactividad del cloruro de 3-trifluorometilcinamoilo con el sistema SmI₂/THP/HMPA.

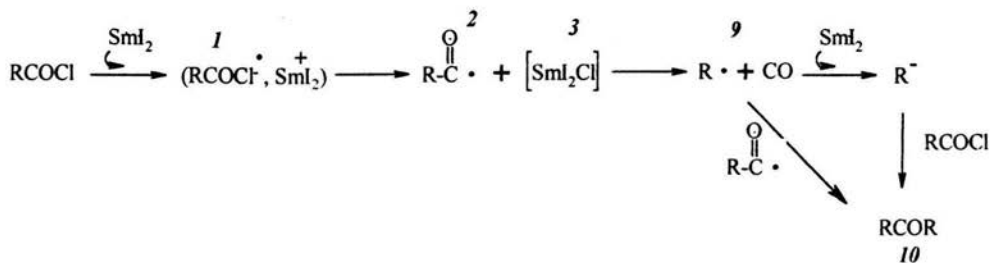
En el caso del cloruro de 3-trifluorometilcinamoilo el producto obtenido fue el siguiente (Esquema 23):



Esquema 23. Reacción del cloruro de *p*-trifluorometilcinamoilo en el sistema SmI₂/THP/HMPA.

5.4.1 Propuesta de mecanismo de reacción

Proponemos el siguiente mecanismo de reacción:



Esquema 24. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de la cetona.

La descarboxilación de especies como la 2 para la obtención de especies como la 9 ha sido reportada en la literatura^{46,47}. Esta especie puede evolucionar hasta la formación de la correspondiente cetona y proponemos que se pueden seguir dos posibles rutas: Una de ellas es en donde otro equivalente de SmI₂ forma el correspondiente carbanión y el consecuente ataque nucleofílico. La segunda posibilidad es que se formen los correspondientes radicales libres y el consecuente acoplamiento de estas especies para la

obtención de la cetona. Se ha visto⁴⁹ que los radicales no pueden permanecer mucho tiempo en un medio reductor como lo es el medio en el que se trabajó y el radical tiende a formar de manera cuantitativa el carbanión, por lo cual proponemos que la vía de formación de la cetona sigue la ruta del acoplamiento del carbanión con el cloruro de acilo. Lo anterior abre la posibilidad de realizar estudios posteriores para establecer con seguridad un mecanismo apropiado para la formación de estas especies, ya que hasta el momento no se ha informado en la literatura algo al respecto.

5.4.2 Resonancia magnética nuclear

Los datos de desplazamiento químico y la multiplicidad de señales se encuentran resumidos en la tabla 5:

<i>Producto</i>	<i>Protón</i>	δ (ppm)	<i>Multiplicidad</i>	3J (Hz)
1,5-bis[4-(trifluorometil)fenil]penta-1,4-dien-3-ona	1	7.71	Doblete	7.7 (H-2)
	2	7.66	Doblete	7.7 (H-1)
	3	7.80	Doblete	15.9 (H-4)
	4	6.52	Doblete	15.9 (H-3)

Tabla 5.- Desplazamientos químicos del cloruro de 3-trifluorometilcinamoilo en el sistema SmI₂/THP/HMPA.

De la misma manera, como se observó en los espectros de resonancia magnética nuclear con los cloruros de acilo en el sistema SmI₂/THF/HMPA y el sistema SmI₂/THP/HMPA, el protón que se encuentra en posición β con respecto al grupo carbonilo presenta una mayor desprotección de densidad electrónica respecto al protón en posición α .

5.4.3 Espectroscopia de infrarrojo y análisis elemental

En el espectro de infrarrojo podemos notar claramente la presencia del grupo carbonilo (C=O) en la zona esperada (1800-1600 cm⁻¹). Podemos notar también dos bandas

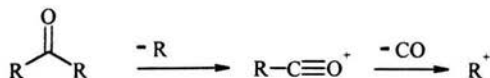
que están junto a la banda del carbonilo; estas bandas son los sobretonos que nos indica que existen dos dobles ligaduras conjugadas al un solo grupo carbonilo. Esto se comprueba con los análisis elementales que se muestran en la tabla 6.

<i>Producto</i>	<i>Elemento</i>	<i>Análisis elemental (teórico, %) RCOR</i>	<i>Análisis elemental (teórico, %) RCO-COR</i>	<i>Análisis elemental (experimental, %)</i>
1,5-bis[4-(trifluorometil)fenil]penta-1,4-dien-3-ona	C	61.62	60.30	60.98
	H	3.24	3.01	3.13
	O	4.32	8.04	4.28

Tabla 6.- Comparación de análisis elementales teóricos y experimentales.

5.4.4 Espectrometría de masas

El análisis por espectrometría de masas muestra que la 1,5-bis[4-(trifluorometil)fenil]penta-1,4-dien-3-ona tiene un patrón de fragmentación muy sencillo (**Esquema 25**), es decir, se ve el fragmento correspondiente a RCO el cual es el que nos da el pico base, se observa también, la pérdida de 28 unidades los cuales corresponden a los grupo carbonilo (C=O) y por último las perdidas de fragmentos de 13 y 19 unidades, las cuales corresponden a las perdidas de los fragmentos CH y del radical F, respectivamente.



Esquema 25.- Esquema del patrón de fragmentación de la 1,5-bis[4-(trifluorometil)fenil]penta-1,4-dien-3-ona

VI. CONCLUSIONES

-
1. Al hacer reaccionar los cloruros de acilo con el sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$ se llevó a cabo una reacción de apertura del THF para dar los correspondientes ésteres de 4-yodobutilo.
 2. En el caso del cloruro de benzoílo con el sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$ se obtuvo la 1,2-difeniletanodiona.
 3. Cuando se cambió el THF por el THP, los cloruros de acilo reaccionaron para dar las correspondientes 1,2-dicetonas.
 4. Para el cloruro de 3-trifluorometilcinamoílo con el sistema $\text{SmI}_2/\text{THP}/\text{HMPA}$ se observó una decarbonilación para dar la 1,5-bis[4-(trifluorometil)fenil]penta-1,4-dien-3-ona.
 5. Se caracterizaron todos los productos obtenidos por RMN (^1H , ^{13}C), IR y EM.
 6. Se logró establecer una tendencia en cuanto al uso de los disolventes utilizados.
 7. En el caso de los cloruros de acilo α - β insaturados no se observaron modificaciones al enlace doble, es decir, reducciones o adiciones de algún tipo.
 8. Se han propuesto mecanismos de reacción para la formación de los ésteres, sin embargo, se encuentra abierta la posibilidad de realizar estudios posteriores para establecer con seguridad su mecanismo de reacción.

VII. BIBLIOGRAFÍA

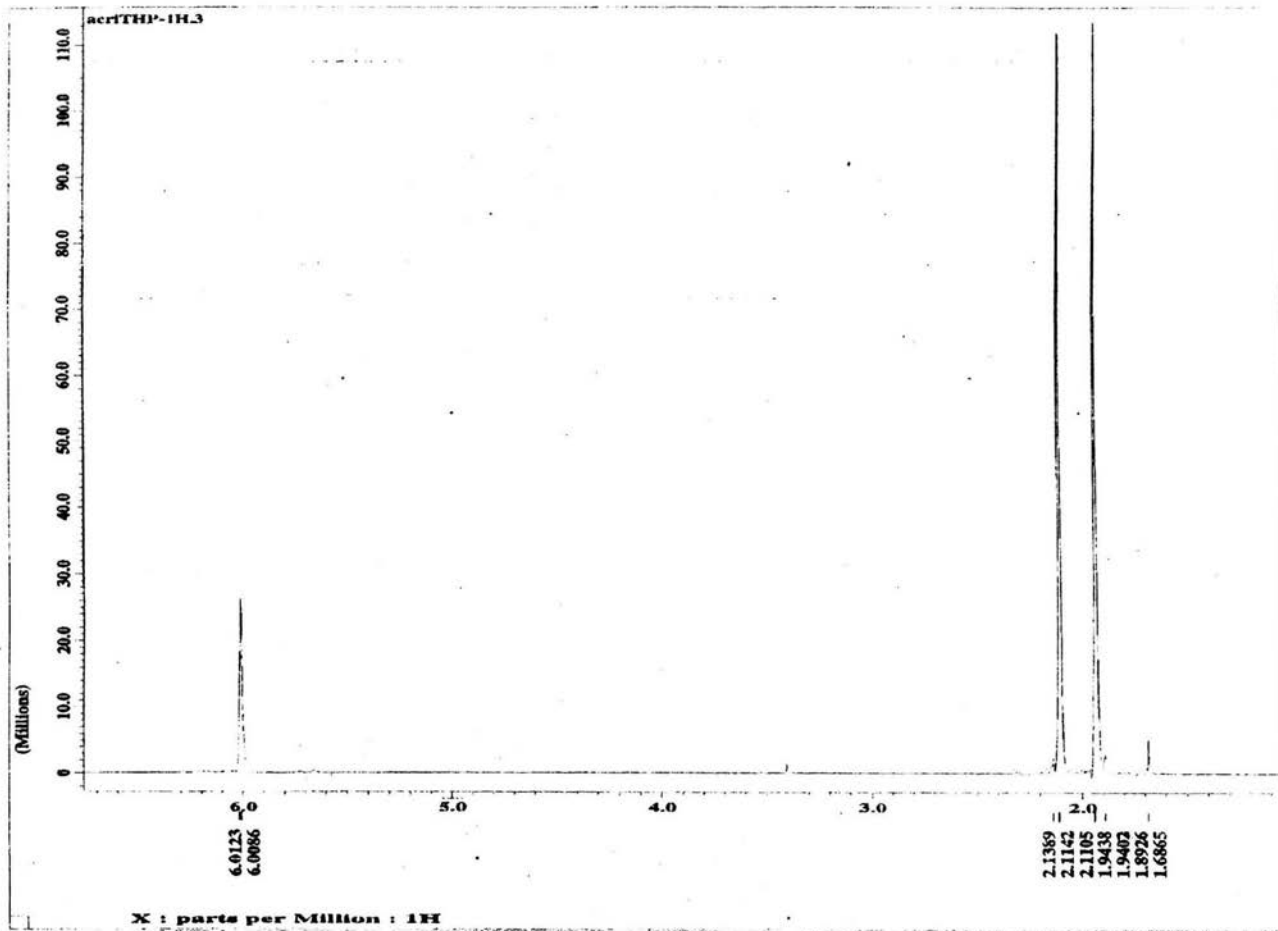
-
1. Girard, P.; Namy J.; Kagan, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2693
 2. Kagan, H.; Namy J.; Girard, P. *Tetrahedron* **1981**, *37*, suppl. 1, 175
 3. Namy J.; Collin, J.; Kagan, H. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2045
 4. Kagan, H.; Namy J. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 24
 5. Karger, M.; Mazor, Y. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 532
 6. Ganem, G.; Small, V. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3728
 7. Johnson, F. *Friedel-Crafts and Related Reactions*, vol. IV, G. Olah, Interscience, New York, **1965**
 8. Burwell, R. *Chem. Rev.* **1954**, *54*, 615
 9. Oku, A.; Harada, T.; Kita, K. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 681
 10. Bao, W.; Ying, T.; Zhang, Y. *Org. Prep. Proced. Int.* **1997**, *29*, 1335
 11. Yu, V.; Zhang, Y.; Lin, R. *Synth. Commun.* **1993**, *23*, 1973
 12. Qian, C.; Qiu, A.; Huang, Y.; Chen, W. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *412*, 53
 13. Gol'dfarb, V.; Smorgonskii, L. *J. Gen. Chem. (USSR)*, **8**, 1516; *Chem. Abstr.* **1939**, *33*, 4593
 14. Núñez, A. *Síntesis y reactividad de sustratos carbonílicos alfa, beta-no saturados*. Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, **2003**
 15. Weeks, M. K. *Discovery of the elements*. Journal of Chemical Education, E.U.A., **1956**
 16. Bowser, J. *Inorganic Chemistry*. Brook/Cole Publishing company, E.U.A., **1993**
 17. Evans, W. *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *24*, 131
 18. Imamoto, T. *Lanthanides in Organic Synthesis*. Academic Press, Inglaterra, **1994**
 19. Fernández, M.R. y Fidalgo, J.A., *Química General*, Everest, **1995**
 20. Casabó, J. *Estructura Atómica y Enlace Químico*. Reverté, México, **1999**
 21. Casares, A., *Manual de Química General*, Bailly-Bailliere, Madrid, **1867**
 22. González Valledor, V., *Programa de un curso elemental de física y nociones de química*, Calleja y Viana, Madrid, **1848**
 23. Klockman, F. y Ramdohr, P., *Tratado de Mineralogía*, Gustavo Gili, **1961**
 24. Kagan, H. *New J. Chem.* **1990**, *14*, 453

-
25. Molander, G. *Comprehensive Organic Synthesis 1*, cap. 1.9. Pergamon, Inglaterra, **1991**
26. Kagan, H.; *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *3*, 140
27. Imamoto, T.; Ono, M. *Chem. Lett.* **1987**, 502
28. Akane, N.; Anagua, Y.; Nishiyama, Y.; Ishii, Y. *Chem. Lett.* **1992**, 2431
29. Deacon, G.; Forsyth, C. *Chem. Lett.* **1989**, 837
30. Molander, G. *Organic Reactions*. Vol. 46, cap. 3, John Wiley & Sons, Inglaterra. **1994**
31. Kende, A.; Mendoza, J. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1699
32. Banik, B. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2431
33. Burk, M.; Feaster, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6266
34. Inanaga, H.; Ishikawa, M.; Yamaguchi, M. *Chem. Lett.* **1987**, 1485
35. Ogawa, A.; Nanke, T.; Takami, N.; Sumino, Y. *Chem. Lett.* **1994**, 379
36. Steel, P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2001**, 2727
37. Cabrera, A.; Alper, H. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *35*, 5007
38. Cabrera, A.; Le Lagadec, R.; Sharma, P.; Arias J.; Toscano R.; Velasco L.; Gaviño R.; Alvarez C.; Salmón M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans*, **1998**, *1*, 3609
39. Collin, J.; Namy, J.-L.; Dallemier, F.; Kagan, H. B. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 9
40. Sasaki, M.; Collin, J.; Kagan, H. B. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6105
41. Perrin, D.; Armarego, W., *Purification of Laboratory Chemicals*, 3^a edición, Pergamon Press, Inglaterra, **1988**
42. Shriver, D.; Dredzon, M. *The Manipulation of Air Sensitive Compounds*, 2^a edición. John Wiley & Sons. E.U.A., **1986**
43. Namy, J.; Colomb, M.; Kagan, H. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *11*, 1723
44. McMurry, J. *Química Orgánica*. Grupo Editorial Iberoamérica, México, **1994**
45. Friebolin, H. *Basic One- and Two- Dimensional NMR Spectroscopy*, 3^a edición. Wiley – CVH, Alemania, **1998**
46. Lunazzi, L.; Ingold, K.; Scalano J.; *J. Phys. Chem.*, **1983**, *87*, 529
47. Chatgillaloglu C.; Crich D.; Komatsu, M.; Ryu, I.; *Chemical Reviews*, **1999**, *99*, 1992

48. Morrison, R.; Boyd, R. *Química Orgánica*, Adisson Wesley Iberoamericana, E.U.A., 1990

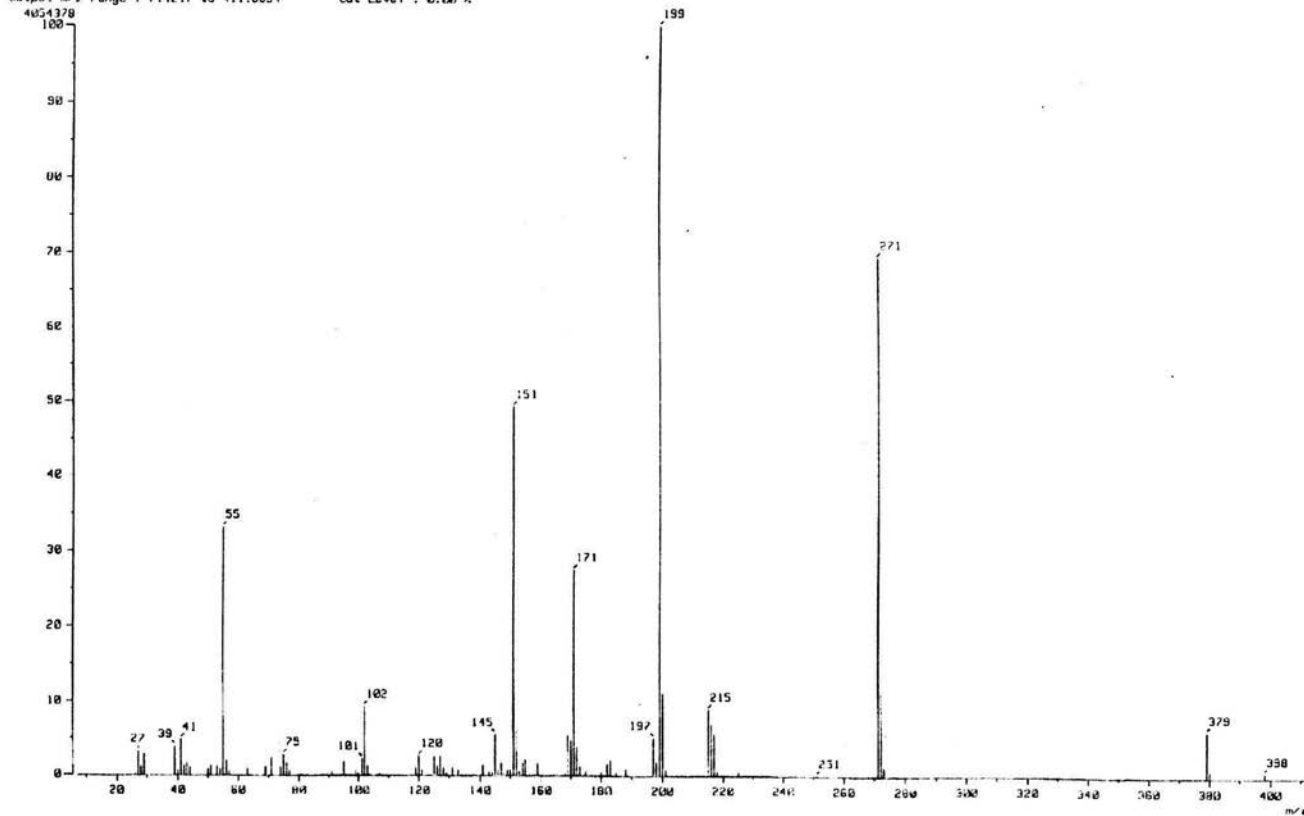
49. Soupe, J.; Namy, J. ; Kagan, H. *Tetrahedron Lett.* 1984, 25, 77

VIII. APÉNDICE



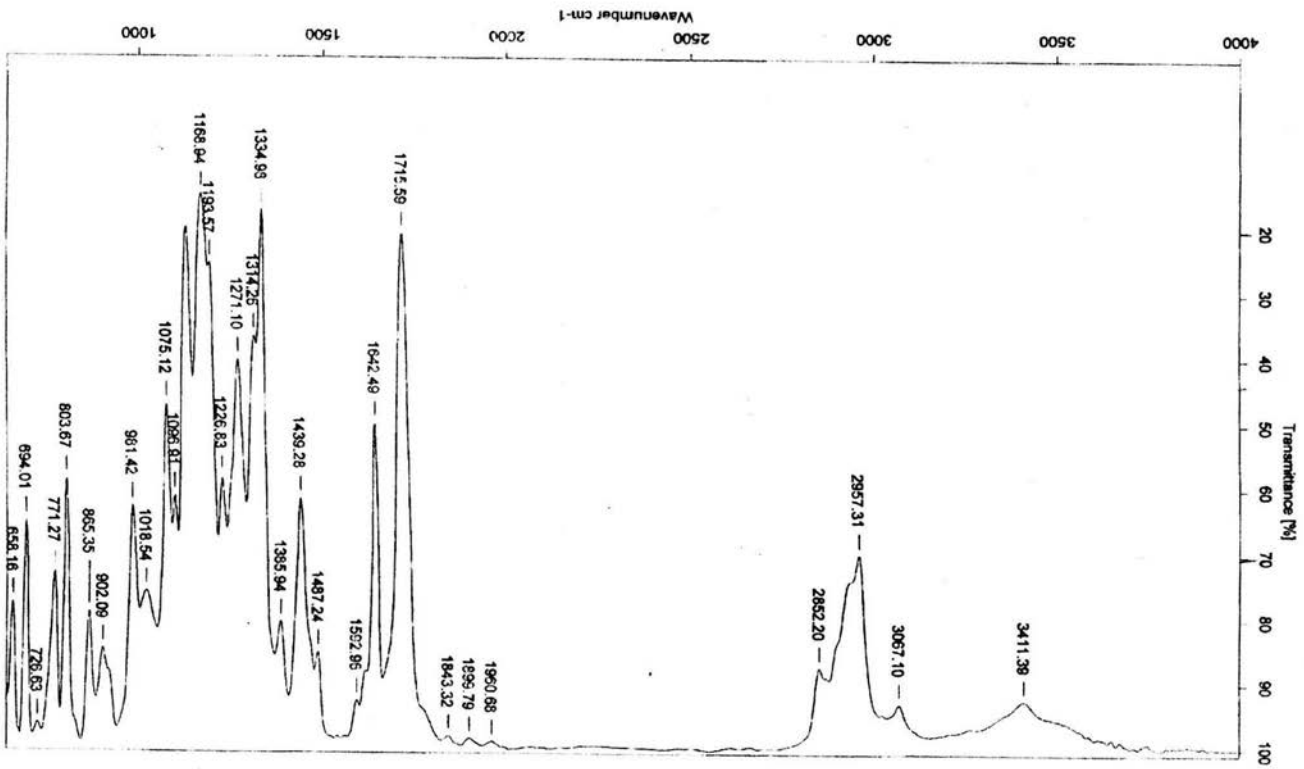
2,7-dimetilotta-2,6-diene-4,5-diona

[Mass Spectrum]
Data : D:\Lagoec-Ronan-001 Date : 01 Apr 104 11:57
Sample: 010404-04 CUC1NaTHF jeol 505HR
Note : Javier-Perez Ion Mode : EI+
Inlet : Direct
Spectrum Type : Normal Ion (MF-Linear)
RT : 0.30 min Scan# : (5,13)
SP : m/z 100,8X10 Int. : 306.66 Temp : 02.5 deg.C
Output m/z range : 7.1217 to 411.8634 Cut Level : 0.00 %

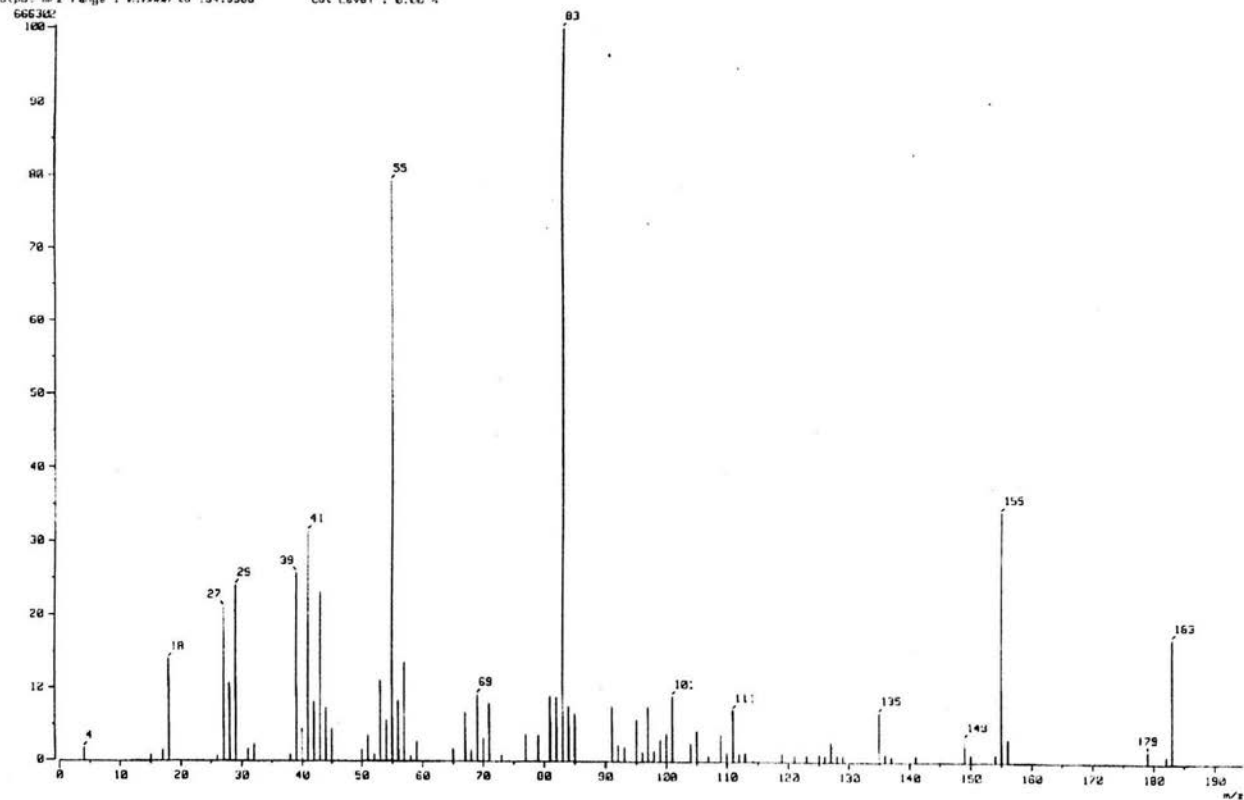


p-trifluorometilcinamoato de 4-yodo-butilo

p-trifluoromethylcinamato de *t*-yodo-butilo

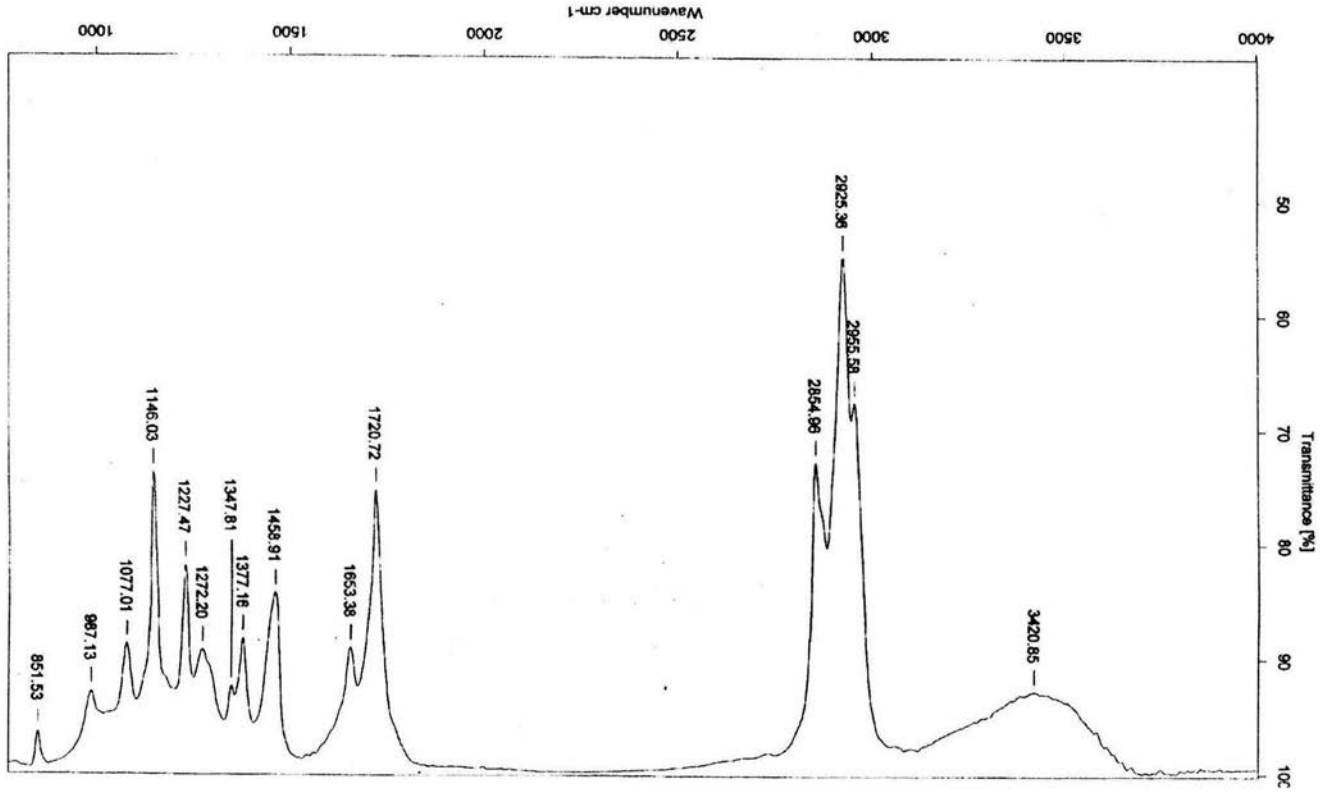


Mass Spectrum
Data : D:\elagaden\Runen-204 Date : 13-Jun-10 17:37
Sample: 190404-05 :acril _sol 58HR
Note : Javier-Perez
Inlet : Direct Ion Mode : EI+
Spectrum Type : Normal Ion (HF-Linear)
RT : 0.14 min Scan# : (3,5)
BP : m/z 83.0000 Int. : 63.36 Temp : 36.5 deg.C
Output m/z range : 4.0000 to 194.5000 Cut Level : 0.00 %

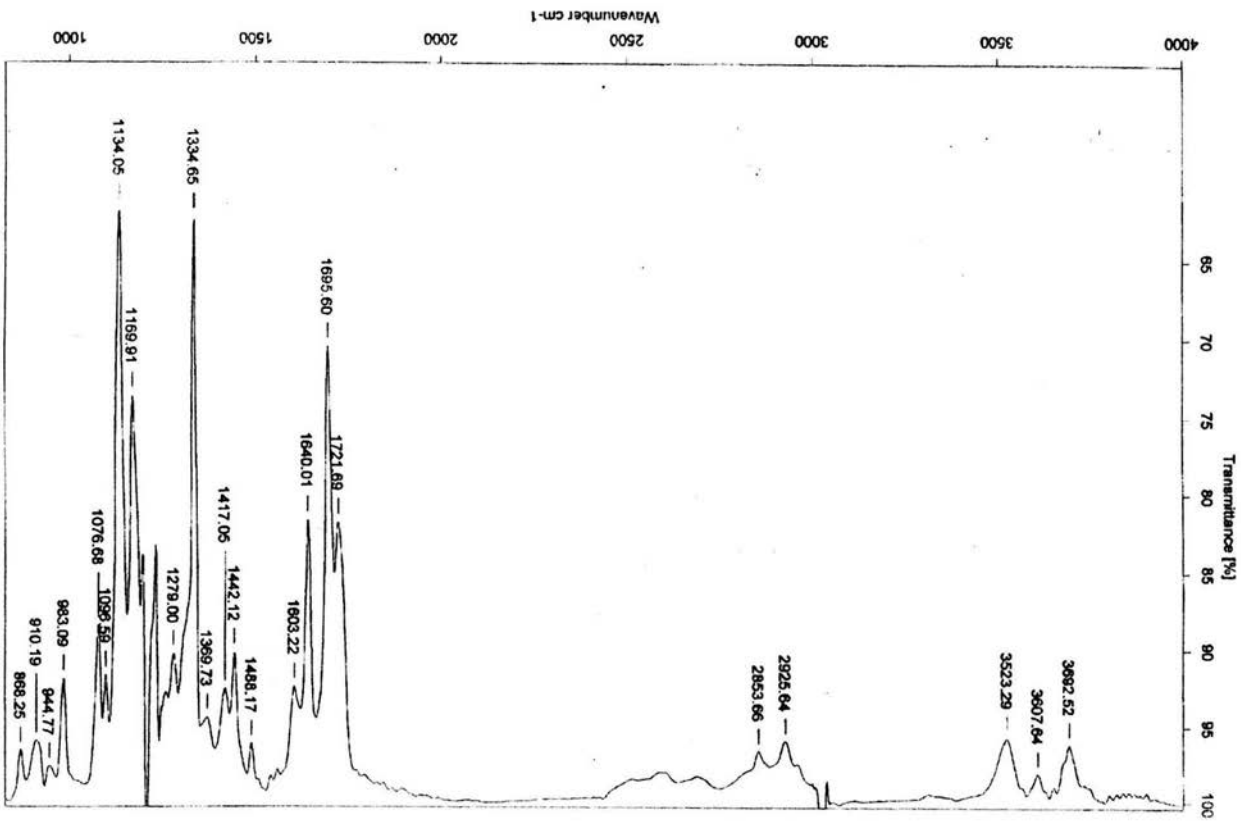


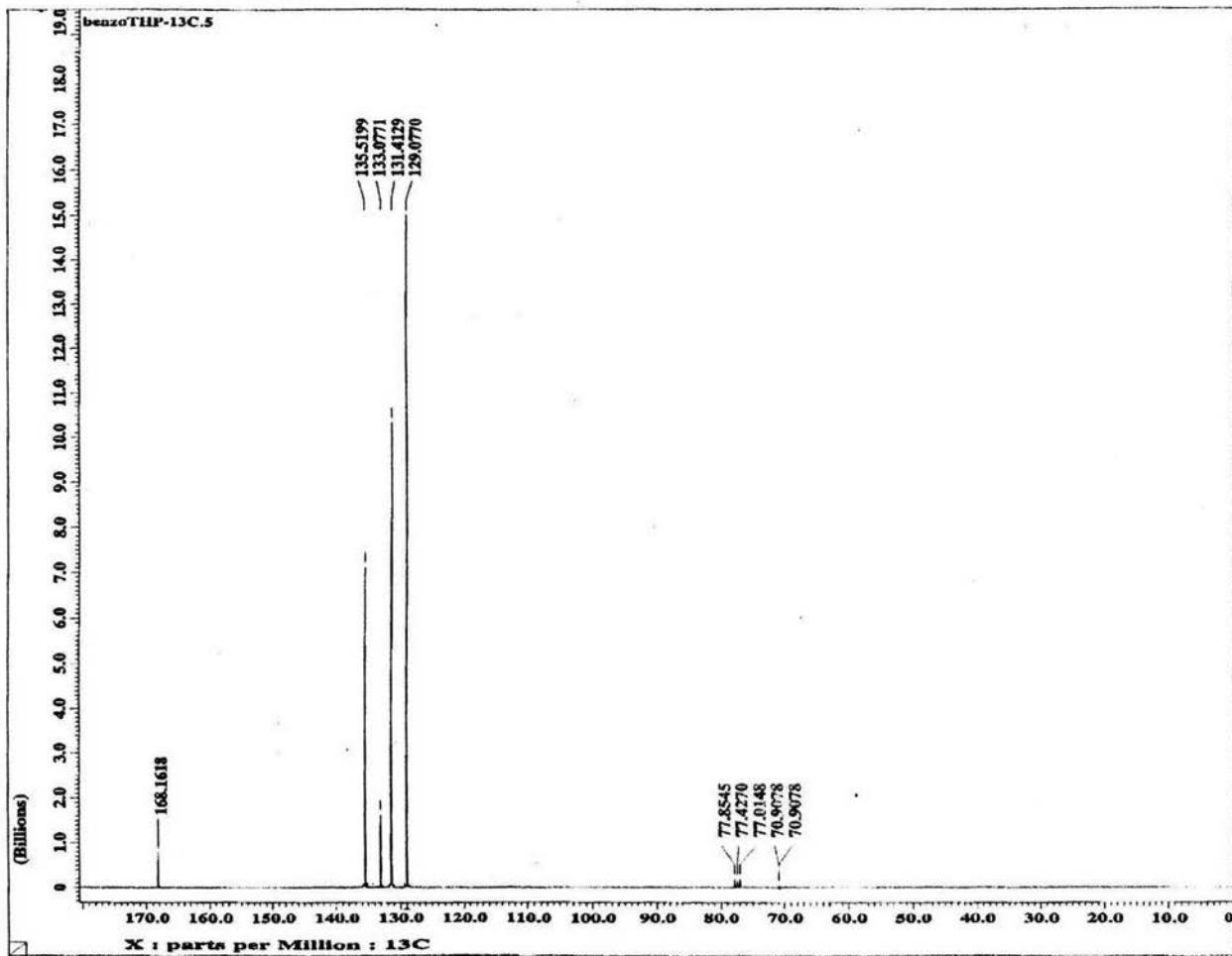
3,3-dimetilacrilato de 4-yodobutilo

3,3-dimetilacrilato de 4-yodobutilo



1,5-bis[4-(trifluoromethyl)phenyl]penta-1,4-dien-3-ona





1,2-difeniletanodiona