

19



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

"ESTUDIO DE LAS REACCIONES ENTRE EL SISTEMA
 $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$ Y SUSTRATOS CARBONILICOS α,β
NO SATURADOS"

298035

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
I N G E N I E R A Q U I M I C A
P R E S E N T A :
L A U R A R U B I O P E R E Z

ASESOR: DR. RONAN MARIE LE LAGADEC



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.

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES



V. A. M.
ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán

R. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
PRESENTE

ATN: O. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos:

La tesis: "Estudio de las reacciones entre el sistema $SmI_2/ThF/HMPA$ y sustratos carbonílicos α, β no saturados"

Se presenta la pasante: Laura Rubio Pérez
número de cuenta: 9110638-0 para obtener el título de:
Ingeniera Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 13 de Diciembre de 2000

PRESIDENTE Dr. Manuel Aceves Hernández

VICEPRESIDENTE Dr. René Miranda Ruvalcaba

SECRETARIO Dr. Ronan Marie Le Lagadec

PRIMERO SUPLENTE M. en C. Yolanda Marina Vargas

SEGUNDO SUPLENTE M. en C. Gabriel Arriaga Razo

El presente trabajo se desarrolló en los laboratorios de Química Inorgánica-2 y Electroquímica del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del **Dr. Ronan Marie Le Lagadec** y de la **Dra. Martha Aguilar Martínez** con apoyo económico de CONACyT y DGAPA.

A Dios, a la Virgen María de Guadalupe y a todos los santos de mi devoción por estar siempre conmigo en los momentos felices y amargos de mi vida. Gracias por darme la fuerza para seguir adelante.

A mis padres Justina y José M. quienes con grandes sacrificios me han dejado la herencia más valiosa de mi vida: la educación. Los quiero mucho.

A mis hermanos: Leticia, Lilina, Leonardo, Elizabeth y Cynthia Y. por ser uno de mis grandes apoyos en las buenas y en las malas.

A mis amigos de la FES-C: María Guadalupe M., Sagrario, María Guadalupe A., Claudia, Miguel, Manuel, Adrián y a la generación 21 de Ing. Química por compartir: amistad, desvelos, alegrías, fracasos y ojalá todavía sigamos soportándonos.

A mis amigos del Instituto: Rosa María, Gina, Adela, Lucy, Octavio, Jesús, César, Sara, Dante, Valente, Dr. Pankaj, Manju, Shubi, Dr. José Luis Arias, Dr. Tirso Ríos, Raúl, Oscar, Mónica y Elizabeth por brindarme su amistad y apoyo incondicional.

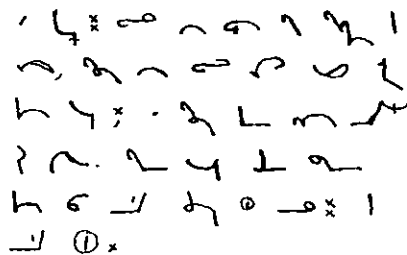
Al Dr. Ronan por la dirección, confianza, consejos y sobre todo por la paciencia que me tuvo para soportar mis travesuras durante la realización de este trabajo.

Al personal técnico del Instituto de Química: Luis Velasco, Javier Pérez Flores, Isabel Chávez Uribe y Rocío Patiño que sin su ayuda no hubiese sido posible la realización de este trabajo.

Gracias a la Dra. Martha Aguilar por las facilidades prestadas, por su asesoría en la parte electroquímica de esta tesis y por su amistad.

Al Dr. Armando Cabrera Ortíz por su apoyo incondicional y confianza depositada en mí.

A la memoria de Guillermo.



A handwritten signature in black ink, consisting of several lines of stylized cursive letters and symbols. The signature is written on a white background.

Laura

INDICE

Contenido	Página
LISTA DE ACRONIMOS	
I. INTRODUCCION	1
II. OBJETIVOS	2
III. ANTECEDENTES	
3.1 Características Generales de los Lantánidos	
3.1.1 Propiedades	3
3.1.2 Estados de Oxidación	4
3.1.3 Radio Iónico	4
3.1.4 Propiedades Acido-Base	6
3.2 Elemento Samario	7
3.3 Síntesis del SmI ₂	8
3.4 Reacciones Promovidas por el SmI ₂ en la Síntesis Orgánica	
3.4.1 Reducción de Halogenuros de Alquilo	9
3.4.2 Reacciones de Desoxigenación	10
3.4.3 Reducción de Enlaces N-O, N-N y O-O	11
3.4.4 Reducción de Acidos Carboxílicos y otros Derivados	13
3.4.5 Reacciones de Acoplamiento Reductivo	
3.4.5.1 Acoplamiento Pinacólico	14
3.4.5.2 Acoplamiento de Grupos Carbonílicos	15

IV. SECCION EXPERIMENTAL y RESULTADOS

4.1 Purificación de Disolventes	17
4.2 Técnicas de Schlenk	20
4.3 Material Empleado	
4.3.1 Reactivos	22
4.3.2 Instrumentación	23
4.4 Reacciones entre el Sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$ y Aldehídos α,β no saturados	25
4.5 Reacciones entre el Sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$ y Cetonas α,β no saturados	26
4.6 Voltamperometría Cíclica	36

V. DISCUSION DE RESULTADOS

5.1 Reactividad del Sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$ con Derivados del 2-propenal	38
5.2 Reactividad del Sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$ con Derivados 1,4 pentadien-3-ona	
5.2.1 Propiedades Físicas	40
5.2.2 Espectrometría de Masas	43
5.2.3 Espectrofotometría de Infrarrojo	45
5.2.4 Resonancia Magnética Nuclear	46
5.2.5 Estereoquímica	50
5.2.6 Análisis por Difracción de Rayos X	51
5.2.7 Mecanismo de Reacción Propuesto	55
5.2.8 El THF como Fuente de Protones	58
5.2.9 Efecto del HMPA sobre el SmI_2	58
5.3 Voltamperometría Cíclica	61

VI. CONCLUSIONES	72
VII. BIBLIOGRAFIA	74
VIII. APENDICE	77

LISTA DE ACRONIMOS

A	Amperes
Å	Angstrom
% ar	Porcentaje de abundancia relativa
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
CD ₃ COCD ₃	Acetona deuterado
COSY	Correlation Spectroscopy
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
ECEC	Electrochemical-Chemical-Electrochemical-Chemical
EMIE	Espectrometría de Masas por Impacto Electrónico
E _p a	Potencial parte anódica
E _p c	Potencial parte catódica
E _{1/2}	Potencial de media onda
ESC	Electrodo Saturado de Calomel
HETCOR	Heteronuclear Chemical Shift Correlation
HMPA	Hexametilfosforamida
Hz	Hertz
i _p	Corriente de potencial
IR	Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento en Hertz
J/m s °C	Joule/metro-segundo-grado centigrado
Ln	Lantánidos
m/z	Relación de masa/carga
mM	milimolar (concentración)
M ⁺	Ion Molecular

MHz	Megahertz
mV/s	milivolts/segundo
nm	nanómetros
Ph	Fenilo
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
TA	Temperatura Ambiente
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
uma	unidades de masa atómica
V	Volts
VC	Voltamperometría Cíclica
[α]	Rotación Óptica
μ A	Microampere
δ (ppm)	Desplazamiento químico en partes por millón

I. INTRODUCCION

Los agentes reductores constituyen una clase fundamental de reactivos para la síntesis orgánica, especialmente en los que no solamente transforman diversos grupos funcionales, sino que tienen un alto grado de selectividad.¹⁻³ A partir de los años 80, investigaciones realizadas por Kagan y colaboradores introdujeron al ioduro de samario (II), SmI_2 , como un excelente agente reductor de un electrón que puede ser sintetizado en concentraciones moderadas (0.1M) en tetrahidrofurano por diversos métodos a partir del samario metálico, elemento que pertenece a la serie de los lantánidos.^{4,5}

La demanda de nuevos catalizadores altamente selectivos es importante en la síntesis orgánica, por ello, el SmI_2 ha sido utilizado para la reducción de una gran variedad de grupos funcionales como: haluros orgánicos, compuestos carbonilos α -heterosustituídos, cetonas ciclopropílicas, epóxidos, alquinos, sulfóxidos, sulfonas, compuestos nitro, acetatos alílicos, isoxazoles, ésteres, ácidos carboxílicos, entre otros.

Por otra parte, se ha demostrado que la reactividad y selectividad del SmI_2 pueden ser modificadas por la presencia de coaditivos como la hexametilfosforamida (HMPA) y/o por la modificación de las condiciones de reacción.⁶⁻⁹ Estas transformaciones pueden darse por mecanismos de reacción de tipo radical ó radical-aniónico, involucrando uno o dos equivalentes de SmI_2 para la obtención de los productos de reacción.¹⁰ Por tanto, una de las líneas de investigación del presente trabajo es el estudiar el sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$ frente a derivados carbonílicos α,β no saturados.

II. OBJETIVOS

Debido a las características de reducción que posee el SmI_2 frente a diversos grupos funcionales, en el presente trabajo se estudiará su reactividad con compuestos carbonílicos α , β no saturados, cuyas estructuras muestran un sistema de conjugación extensa con los dobles enlaces y los sustituyentes originando diversos sitios de ataque. Por ello, se han planteado los siguientes objetivos:

1. Estudiar la reactividad del sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$ con derivados del 2-propenal.
2. Estudiar la reactividad del sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$ con derivados de la 1,4-pentadien-3-ona y de la 1,3,6,8-nonatetraen-5-ona.
3. Caracterizar los productos obtenidos mediante las técnicas de EM, IR, RMN y Difracción de rayos X.

III. ANTECEDENTES

3.1 Características Generales de los Lantánidos

3.1.1 Propiedades

Los lantánidos constituyen un grupo de 15 elementos desde el lantano hasta el lutecio (números atómicos: 57-71) como se muestra en la tabla 1, en donde también son conocidos como elementos del bloque *f* o elementos de transición interna debido a que poseen electrones en la capa *4f* (con excepción del lantano, $5d^1$) por lo que exhiben propiedades físicas y químicas únicas, en el cual difieren de los elementos del grupo principal y de los elementos del bloque *d*. El cerio es el elemento más abundante dentro de la serie lantánida seguido por el lantano, neodimio y samario.¹¹

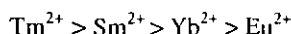
Tabla 1. Elementos de Transición Interna

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

Los lantánidos tienen una gran diversidad de aplicaciones, ya que se emplean en las industrias del vidrio, cerámica y electrónica. En aleaciones con cobalto (LnCo_5) se producen imanes permanentes con alta resistencia a la desmagnetización de cualquier material. El samario se usa como absorbente de neutrones en reactores nucleares y en el dopado de cristales de fluoruro de calcio (CaF_2).¹² En la síntesis orgánica, a partir de los trabajos de Kagan, Luche, Namy y Girard numerosas reacciones y nuevas metodologías se han explorado para reducir y transformar diversos grupos funcionales aprovechando las propiedades de los elementos lantánidos.

3.1.2 Estados de Oxidación

El estado de oxidación +3 es el más estable para la mayoría de los lantánidos. El estado de oxidación +2 está asociado a iones como: $\text{Eu}^{2+} = 4f^7$, $\text{Sm}^{2+} = 4f^6$, $\text{Tm}^{2+} = 4f^{13}$ e $\text{Yb}^{2+} = 4f^{14}$, cuyas capas están semillenas, parcialmente semillenas, casi llenas y llenas respectivamente.¹³⁻¹⁵ Los potenciales de óxido-reducción de estas especies en medio acuoso son: $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+} = -0.55\text{V}$, $\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}^{3+} = -1.55\text{V}$, $\text{Tm}^{2+}/\text{Tm}^{3+} = -1.9\text{V}$ e $\text{Yb}^{2+}/\text{Yb}^{3+} = -1.15\text{V}$, por tanto el orden de reactividad 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 otro lado, el estado de oxidación +4 (como el Ce^{4+}) es el más estable en solución acuosa por lo que se utiliza como un agente fuertemente oxidante para sustratos orgánicos. Las propiedades de oxidoreducción dependen de factores electrónicos, así como de la estabilidad inherente de la capa $4f$. Así mismo también son afectadas por el medio (disolvente, acidéz y basicidad) y los ligantes unidos al elemento central.

3.1.3 Radio Iónico

Los radios iónicos de estos elementos son más grandes que los elementos de transición del bloque d , pero decrecen gradualmente a medida que se incrementa el número atómico (tabla 2); esto se conoce también como “*contracción lantánida*” que es consecuencia de una protección ineficiente del núcleo hacia los electrones de la capa $4f$ resultando un incremento en la carga nuclear efectiva y al mismo tiempo un decremento en el radio iónico.¹⁶⁻¹⁷ Este último también es afectado por el estado de oxidación, es decir, el Ln^{2+} tiene un radio iónico aproximadamente del 10% más grande que el Ln^{3+} y que a su vez este ión es más grande que el Ln^{3+} .

Tabla 2. Configuración electrónica y radios iónicos de los elementos lantánidos

Numero Atómico	Elemento	Símbolo	Configuración Electrónica				Radio Iónico, Ln^{3+} (Å)
			Atomo	M^{2+}	M^{3+}	M^{4+}	
57	Lantano	La	$5d^1 6s^2$	$5d^1$	[Xe]	----	1.172
58	Cerio	Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^2$	$4f^1$	[Xe]	1.150
59	Praseodimio	Pr	$4f^3 6s^2$	$4f^3$	$4f^2$	$4f^1$	1.130
60	Neodimio	Nd	$4f^4 6s^2$	$4f^4$	$4f^3$	$4f^2$	1.123
61	Promecio	Pm	$4f^5 6s^2$	$4f^5$	$4f^4$	----	1.110
62	Samario	Sm	$4f^6 6s^2$	$4f^6$	$4f^5$	----	1.098
63	Europio	Eu	$4f^7 6s^2$	$4f^7$	$4f^6$	----	1.087
64	Gadolinio	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7 5d^1$	$4f^7$	----	1.078
65	Terbio	Tb	$4f^9 6s^2$	$4f^9$	$4f^8$	$4f^7$	1.063
66	Disproσιο	Dy	$4f^{10} 6s^2$	$4f^{10}$	$4f^9$	$4f^8$	1.052
67	Holmio	Ho	$4f^{11} 6s^2$	$4f^{11}$	$4f^{10}$	----	1.041
68	Erbio	Er	$4f^{12} 6s^2$	$4f^{12}$	$4f^{11}$	----	1.033
69	Tulio	Tm	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{13}$	$4f^{12}$	----	1.020
70	Iterbio	Yb	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{14}$	$4f^{13}$	----	1.008
71	Lutecio	Lu	$4f^{15} 5d^1 6s^2$	----	$4f^{14}$	----	1.001

3.1.4 Propiedades Acido-Base

Los elementos lantánidos con estado de oxidación +3 son considerados como ácidos de Lewis. Otra de sus propiedades es que tienen una fuerte afinidad hacia el oxígeno formando enlaces de tipo Ln-O. Este tipo de interacciones es lo que da origen a la regio- y estereoselectividad de las reacciones. Así mismo, los lantánidos poseen números de coordinación altos (figura 1).^{18,19}

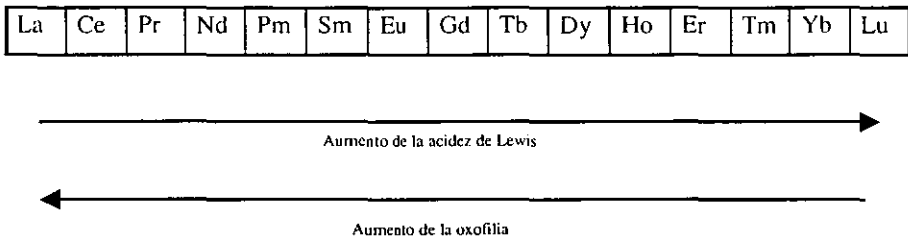


Figura 1. Principales características fisicoquímicas de los iones Ln³⁺

3.2 Elemento Samario

El samario fue descubierto en 1879 por Paul Emile Lecoq de Boisbaudran. Su nombre deriva del mineral “*samaraskita*”. Se encuentra en la naturaleza en forma de fosfato o silicato y en los minerales: monacita, bastnaesita, cerita y samarskita.^{20,21} Su abundancia en la corteza terrestre es de 7.9 ppm. Al igual que el resto de las tierras raras, este metal se puede aislar mediante técnicas de cromatografía de intercambio iónico, extracción-solvente y deposición electroquímica. El samario es un elemento metálico de color blanco-plateado brillante y duro que conduce bien el calor y la electricidad; es relativamente estable al aire pero se oxida en contacto con la humedad (Sm_2O_3) y además reacciona lentamente con el agua para producir hidróxido de samario [$\text{Sm}(\text{OH})_3$]. Entre sus propiedades se encuentran:

a) Propiedades Atómicas

Símbolo	Sm
Número Atómico	62
Masa Atómica	150.36 uma
Radio Atómico	0.180 nm
Valencias	2,3
Electronegatividad	1.17
1a. Energía de Ionización	543.3 KJ/mol
2a. Energía de Ionización	1068.0 KJ/mol
3a. Energía de Ionización	260.0 KJ/mol

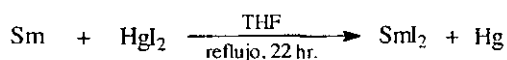
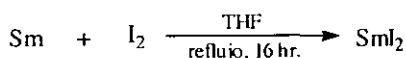
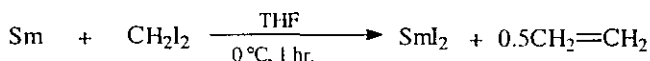
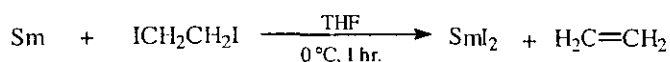
b) Propiedades Físicas y Térmicas

Densidad a 20 °C	7.536 g/cm ³
Punto de Ebullición	1791 °C
Punto de Fusión	1077 °C
Conductividad Térmica	13.30 J/m s °C
Calor de Fusión	10.9 KJ/mol

3.3 Síntesis del SmI₂

Debido a que el samario, así como otros elementos lantánidos son reconocidos como excelentes agentes reductores y para darle una amplia aplicación en la síntesis orgánica, Kagan y colaboradores²² en sus investigaciones describen la síntesis del SmI₂ y del YbI₂ de una forma sencilla a partir de sus elementos metálicos, así como el estudio de su reactividad frente a grupos funcionales orgánicos.

El SmI₂ es sintetizado en THF aproximadamente en disolución 0.1M por oxidación del samario metálico con dihalogenuros orgánicos en atmósfera inerte²³⁻²⁶ como se muestra en el esquema 1.



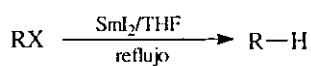
Esquema 1

Por cuestiones económicas y de manejo la primera reacción (usando ICH₂CH₂I) es la que más se utiliza para sintetizar al SmI₂ cuya disolución en THF es de color azul marino y se utiliza bajo atmósfera inerte. El potencial de reducción en medio acuoso como se mencionó anteriormente es Sm²⁺/Sm³⁺ = -1.55 V, con lo cual, da la capacidad para promover la reducción de los sustratos orgánicos dependiendo del tipo de disolvente y de la presencia de coaditivos.

3.4 Reacciones Promovidas por el SmI_2 en la Síntesis Orgánica

3.4.1 Reducción de Halogenuros de Alquilo

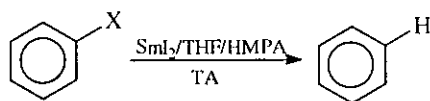
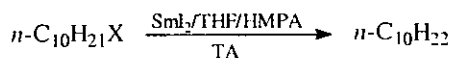
Los halogenuros alifáticos primarios, halogenuros bencílicos y alílicos son reducidos por el SmI_2 en THF seco a los correspondientes alcanos con buenos rendimientos en atmósfera inerte (esquema 2).^{27,28}



X: Cl, Br, I

Esquema 2

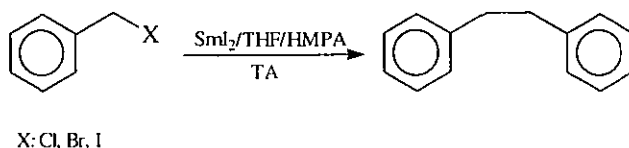
Se ha observado que la adición de HMPA como coligante incrementa el poder reductor del SmI_2 . Los ioduros, bromuros y cloruros aromáticos, alifáticos y vinílicos son rápidamente reducidos a los correspondientes hidrocarburos en poco tiempo y con mayores rendimientos que con el sistema SmI_2/THF (esquema 3).²⁹



X: Cl, Br, I

Esquema 3

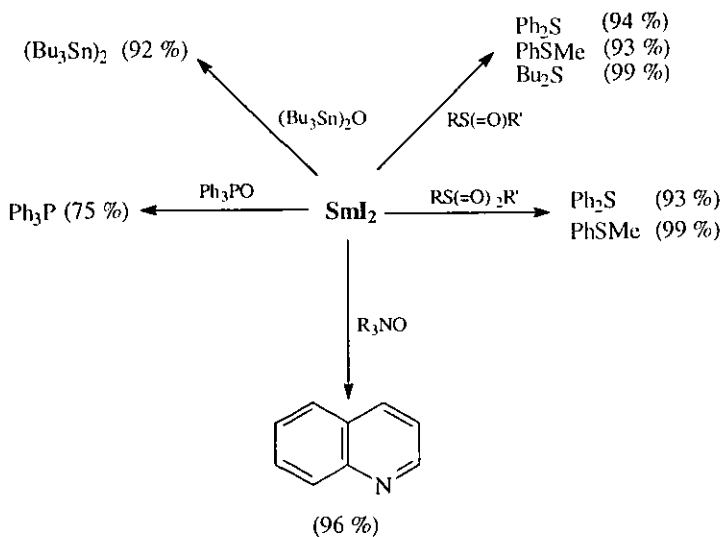
En tanto, el sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$ es efectivo para obtener productos de acoplamiento si se utilizan como sustratos halogenuros bencílicos y alílicos como se muestra en el esquema 4.



Esquema 4

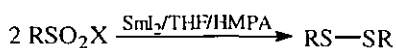
3.4.2 Reacciones de Desoxigenación

Los óxidos de organoheteroátomo como pueden ser los sulfóxidos, sulfonas, óxidos de fosfinas, óxidos de arsina, óxidos de estaño y N-óxidos son reducidos por el sistema SmI_2/THF a temperatura ambiente obteniéndose productos en buenos rendimientos (esquema 5).³⁰



Esquema 5

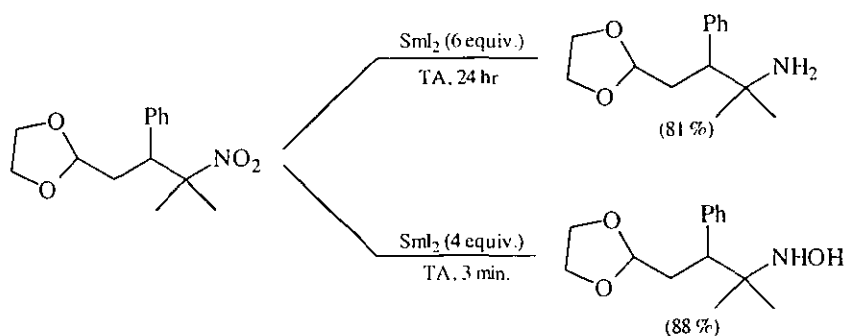
Recientemente, Guo Hongyun y colaboradores³¹ en sus investigaciones lograron reducir grupos funcionales como los halogenuros de arilsulfonilo y alquilsulfonilo a los correspondientes disulfuros utilizando el sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$. La síntesis de estos disulfuros es muy importante porque sirven como intermediarios sintéticos en diversas transformaciones químicas (esquema 6).³²



Esquema 6

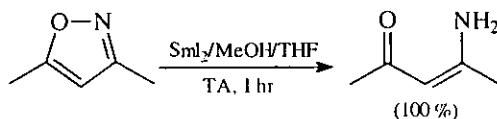
3.4.3 Reducción de Enlaces N-O, N-N y O-O

Los compuestos nitro pueden, en una primera etapa, ser transformados a hidroxilaminas y posteriormente a aminas dependiendo de las condiciones de reacción que se esté manejando.^{33,34} Con 4 equivalentes de SmI_2 en THF/MeOH , se producen derivados de hidroxilaminas en pocos minutos mientras que con 6 equivalentes de SmI_2 se obtienen derivados de aminas primarias de acuerdo con el esquema 7.



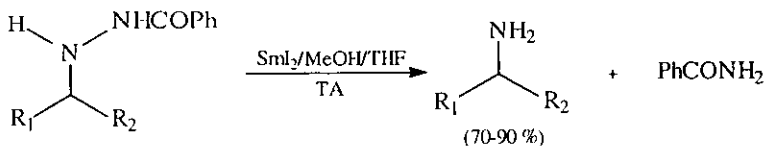
Esquema 7

El enlace N-O relativamente débil se rompe, por lo que en los grupos isoxazoles y oximas son reducidas por el sistema $\text{SmI}_2/\text{MeOH}/\text{THF}$ a las correspondientes aminas en excelentes rendimientos.^{35,36} Estos productos generados sirven como intermediarios para la síntesis orgánica ó como sustratos para acoplamiento con otros grupos funcionales (esquema 8).



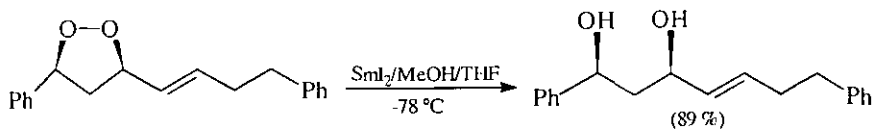
Esquema 8

Los enlaces N-N de las *N*-benzoihidrazinas se rompen casi instantáneamente a temperatura ambiente con el SmI_2 y en presencia de una fuente de protones para la preparación de aminas primarias³⁷ como se observa en el esquema 9.



Esquema 9

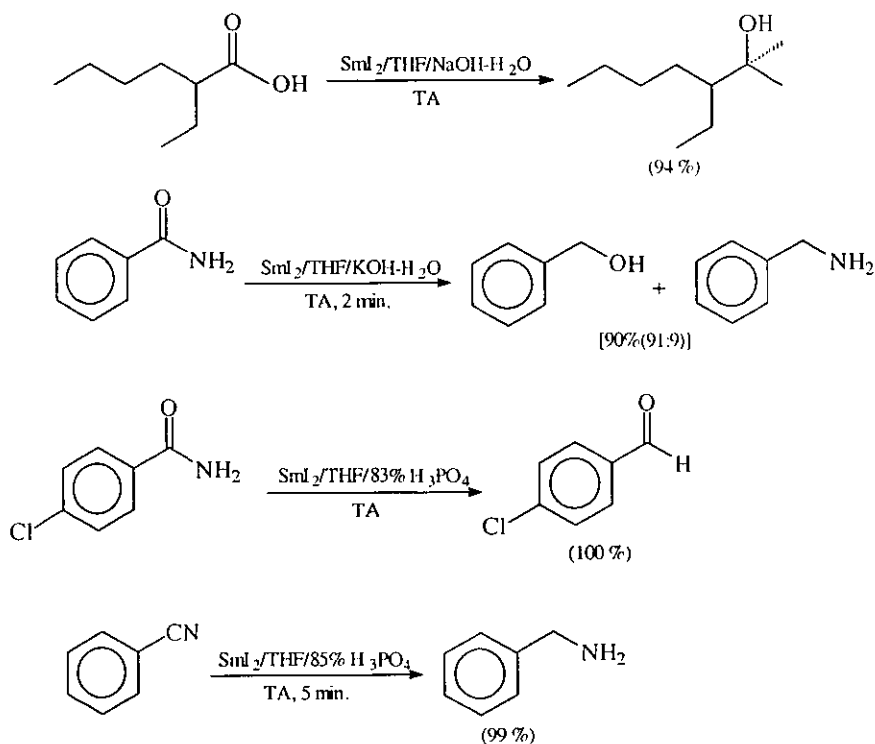
Los enlaces O-O de compuestos peroxicíclicos son un claro ejemplo de enlaces heteroátomo-heteroátomo en donde el SmI_2 rompe el enlace y con la presencia de una fuente de protones (MeOH, EtOH, etc.) da los correspondientes dioles. Este tipo de reacciones pueden ser utilizados para la síntesis estéreo-selectiva de derivados 1,3-diol a partir de sustratos 1,2-dioxolanos.³⁸



Esquema 10

3.4.4 Reducción de Ácidos Carboxílicos y otros Derivados

El SmI_2 generalmente es inerte frente a grupos funcionales como los ácidos carboxílicos, ésteres, amidas y nitrilos, por lo que estos sustratos son reducidos en medio fuertemente ácido o básico. Especialmente, los ácidos carboxílicos y los ésteres son reducidos por el SmI_2 si se utilizan coaditivos básicos como: NaOH , KOH , LiNH_2 ó LiOMe en medio acuoso para sintetizar alcoholes primarios.^{39,40} Bajo estas mismas condiciones, las amidas son transformadas a alcoholes primarios mientras que en medio ácido (H_3PO_4) se obtienen aldehídos en buenos rendimientos. Los nitrilos son reducidos a aminas primarias ya sea en medio básico o en medio ácido.⁴¹ Algunos ejemplos se muestran en el esquema 11.

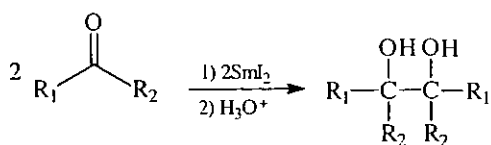


Esquema 11

3.4.5 Reacciones de Acoplamiento Reductivo

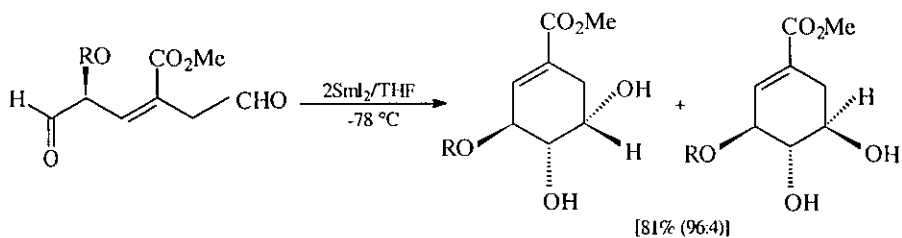
3.4.5.1 Acoplamiento Pinacólico

Los compuestos carbonílicos en presencia de SmI_2 y de una fuente de protones sufren la dimerización reductiva para dar pinacoles a temperatura ambiente y en pocos minutos (esquema 12).⁴²



Esquema 12

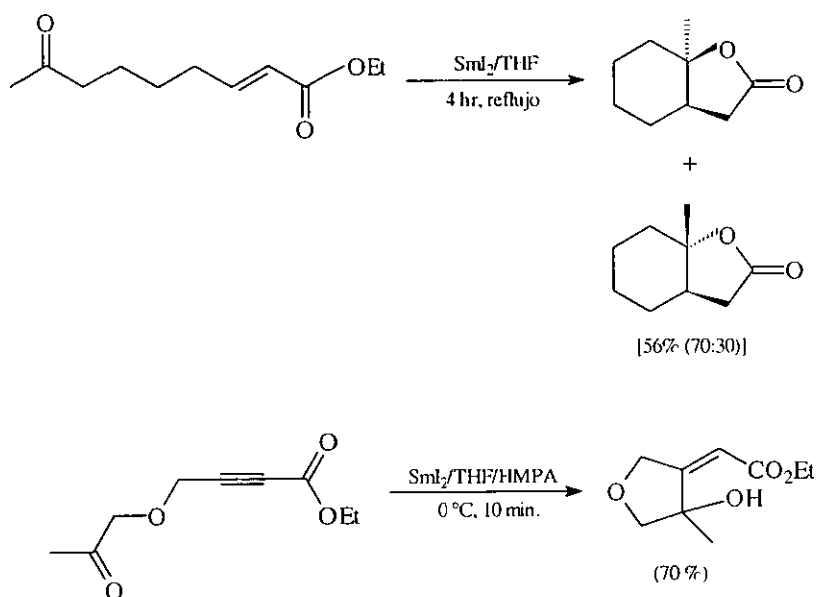
El acoplamiento intramolecular promovido por el SmI_2 es una forma versátil para la síntesis de glicoles cíclicos.⁴³ En muchos casos los dioles en la posición *cis* son formados con alta selectividad y en buenos rendimientos (esquema 13).



Esquema 13

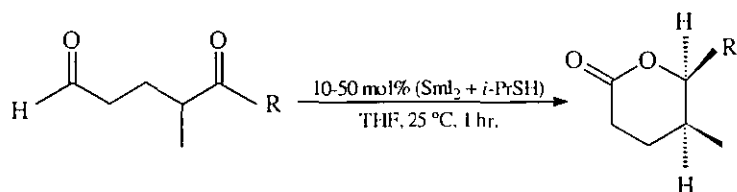
3.4.5.2 Acoplamiento de Grupos Carbonílicos

Existen reacciones de acoplamiento de aldehídos o cetonas con ésteres α,β no saturados para obtener derivados de las γ -lactonas. Fukuzawa⁴⁴ demostró que este método puede utilizarse para la obtención de lactonas bicíclicas a partir de reacciones intramoleculares de los ésteres α,β no saturados (esquema 14).



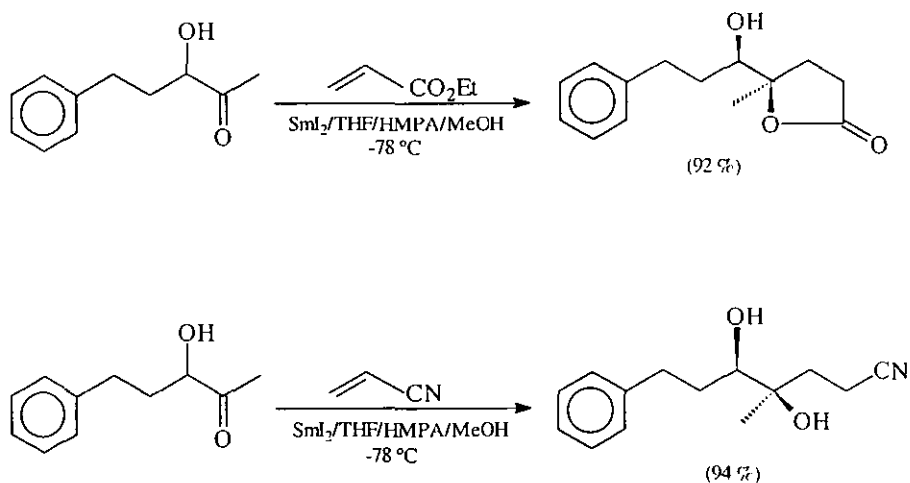
Esquema 14

Recientemente Fang y colaboradores⁴⁵ encontraron un método catalizado por el sistema SmI_2 /2-propanotiol altamente selectivo para la preparación de δ -lactonas a partir de derivados del 5-oxopentanal como se muestra en el esquema 15.



Esquema 15

Por otro lado, los derivados α -hidroxicetonas sufren reacciones de acoplamiento intermolecular con derivados de ésteres α,β no saturados y de acrilonitrilos α,β no saturados para sintetizar como productos γ -lactonas y dioles respectivamente.^{46,47} Algunos ejemplos se muestran en el esquema 16.



Esquema 16

IV. SECCION EXPERIMENTAL

Y

RESULTADOS

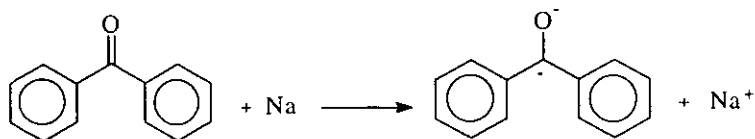
4.1 Purificación de Disolventes

Frecuentemente es necesaria la purificación de un disolvente antes de usarse en una reacción para evitar la contaminación o reacciones laterales causadas por impurezas. Usualmente las trazas de agua son la impureza más significativa en un disolvente por lo que la purificación se engloba preferentemente a la eliminación de agua presente en disolventes como: THF, éter, tolueno, *n*-pentano, *n*-hexano, entre otros.⁴⁸

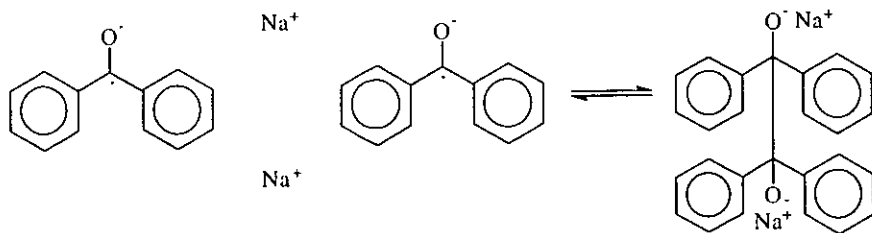
Una de las técnicas consiste en poner el disolvente en un matraz de bola, al cual, se le adiciona sodio metálico en forma de alambre fino para que su superficie activa sea mayor, además se le adiciona benzofenona como indicador. Una vez terminado el proceso, el matraz se pone en una canastilla calefactora que se conecta a un reostato. Al matraz se le acopla un colector equipado con una llave para cerrar el paso del disolvente y otra para extraer el disolvente del colector y a éste se le acopla un refrigerante. Para eliminar el oxígeno que se encuentra disuelto en el disolvente se somete a reflujo en atmósfera de nitrógeno y una coloración azul intenso es indicativo de la pureza del disolvente (figura 2).

En esta técnica, la primera reacción que ocurre es entre el sodio metálico y el agua contenida en el disolvente debido a sus potenciales de oxidación-reducción dando como producto el hidróxido de sodio. Una vez que el agua se consume, comienza la

reacción entre el sodio metálico y la benzofenona, la cual es rápidamente reducida al anión radical $\text{Ph}_2\text{C-O}^\cdot$ según la siguiente reacción:



Este anión radical que se genera presenta un sistema de conjugación extensa, el cual, es responsable de la coloración azul que se produce en el medio. Además esta especie es sumamente reactiva y se combina consigo misma para dar el dianión disódico como se muestra a continuación:



Dímero paramagnético
(Coloración azul)

Dímero diamagnético

Disolventes como el acetonitrilo, diclorometano y el cloroformo se purifican utilizando pentóxido de fósforo (P_2O_5) como agente desecante, sometiéndose también a reflujo en atmósfera de nitrógeno. El mecanismo de reacción todavía no se conoce bien, pero se sabe que la reacción entre el agua y el pentóxido de fósforo da por resultado la formación del ácido fosfórico (H_3PO_4).

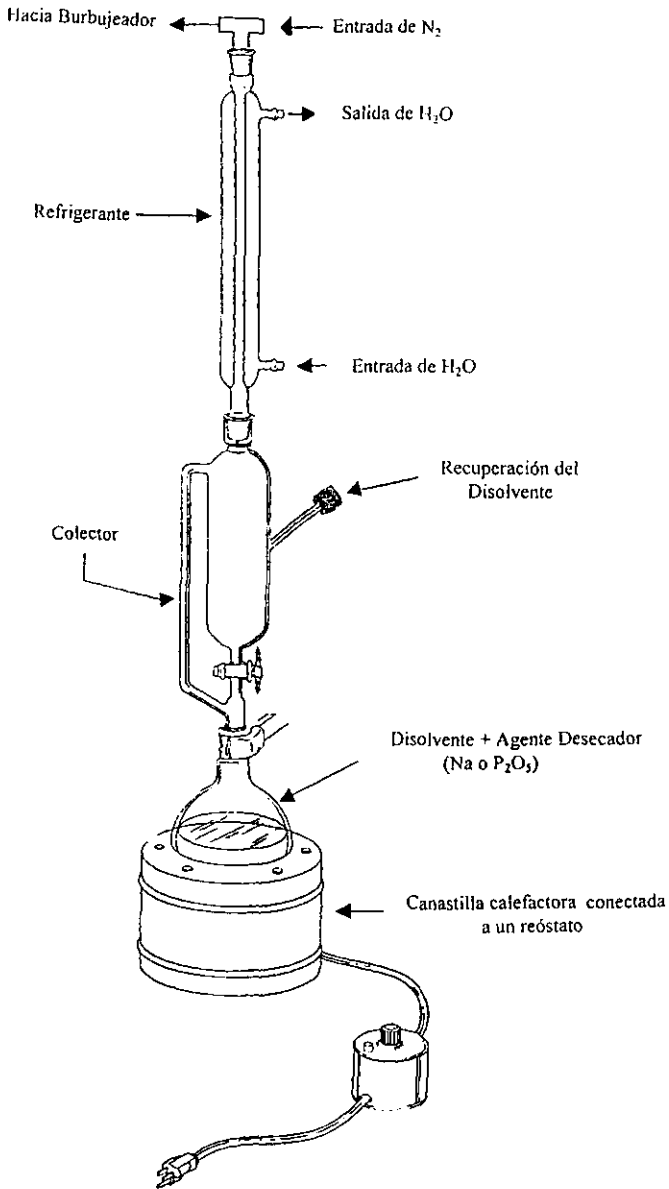


Figura 2. Sistema de Purificación de Disolventes

4.2 Técnicas de Schlenk

Todas las reacciones se hicieron en atmósfera inerte.⁴⁹ Por ello, fue necesario hacer uso de una línea mixta de Vacío-N₂ que está conectada a una bomba de vacío y un tanque de nitrógeno (figura 3). La línea consta de un tubo con 4 llaves de tres pasos, la cual, permite controlar el vacío o el flujo de nitrógeno según se requiera. Este tubo está conectado a 3 columnas que son:

- Una trampa que se recubre completamente de una mezcla de hielo seco/etanol que servirá para concentrar soluciones y/o secar productos de reacción al utilizar el vacío. Además de evitar que los vapores de las sustancias que se están utilizando no dañe a la bomba de vacío.
- Un tubo de vidrio conectado a un recipiente con mercurio que sirve como indicador de presión.
- Una columna donde se recibe el nitrógeno y cuyo flujo es regulado por una válvula. A la salida de esta válvula se encuentra una columna empacada con tamiz molecular (4 Å) para absorber las trazas de humedad presente en el gas. A su vez la columna se encuentra conectada a un recipiente con mercurio y un burbujeo es indicativo de un llenado en la línea de nitrógeno.

Por otra parte, para el manejo de sustancias sensibles al aire se utilizan unos tubos de Schlenk que son tubos de vidrio con boca esmerilada y una salida lateral con llave. Por medio de esta salida se une a una manguera látex misma que se conecta a la línea de vacío-N₂. El tubo de Schlenk se cierra con un septum y por medio de la manipulación de las llaves de la línea se asegura la completa eliminación de aire del sistema. Esto se logra repitiendo la operación dos o tres veces.

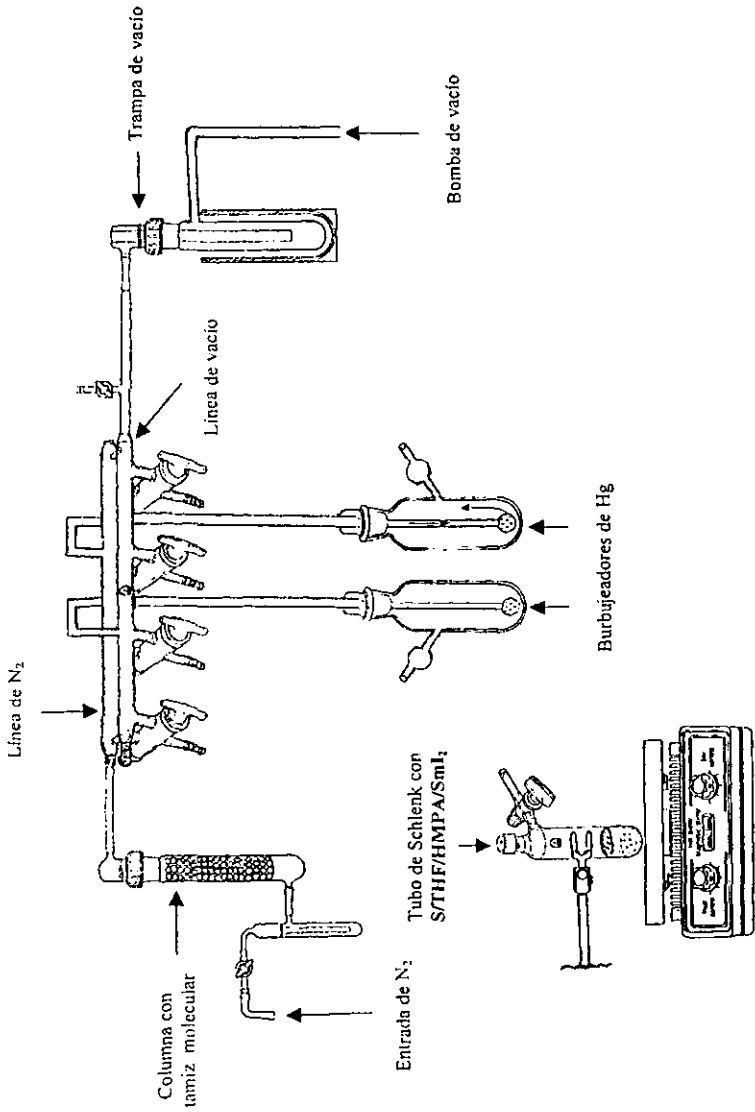


Figura 3. Sistema de Vacío y Técnica Schlenk

4.3 Material Empleado

4.3.1 Reactivos

Los aldehídos: *trans*-cinamaldehído, *trans*-2-metoxicinamaldehído, *trans*-2-hexenal, *trans*-2-heptenal, *trans*-2-metilpentenal, *trans*-2-metilbutenal, acroleína, metacroleína, crotonaldehído, así como la hexametilfosforamida (HMPA) y la disolución 0.1 M de SmI_2 fueron obtenidos comercialmente en Aldrich Chemical Co. y se utilizaron como se recibieron. Las manipulaciones se realizaron en atmósfera inerte y utilizando las técnicas de Schlenk que se describió anteriormente.

Por otro lado, las dienonas fueron sintetizadas de acuerdo a la literatura^{50,51} a partir de una reacción de condensación aldólica en medio básico.

Los siguientes disolventes grado HPLC: THF, *n*-pentano, *n*-hexano, acetonitrilo y diclorometano fueron destilados utilizando las técnicas que se describieron en el punto 4.1.

Para los estudios de voltamperometría cíclica se utilizó el tetrafluoroborato de tetraetilamonio (Et_4NBF_4) como electrolito soporte con un 99% de pureza. La alúmina utilizada para el pulido de los electrodos con un tamaño de partícula de 0.05 micras de diámetro fue obtenida comercialmente. La tela de pulido es de la marca BAS modelo MF-1040.

4.3.2 Instrumentación

Las constantes físicas y espectroscópicas de los productos sintetizados se determinaron con los siguientes instrumentos:

Los puntos de fusión se obtuvieron mediante la técnica capilar en un Mel-Temp II conectado a un termómetro Fluke 51 II con termopar y no están corregidos. Los espectros de masas se realizaron en un espectrómetro JEOL JMS-AX505 HA a 70 eV por el método de impacto electrónico (IE) para pesos moleculares menores de 500. Para pesos moleculares mayores de 500 se utilizó un espectrómetro JEOL de alta resolución modelo JMS-SX102A mediante el método de FAB (fast atom bombardment) en forma de ion positivo.

Los espectros de absorción en infrarrojo (IR) se realizaron en un espectrofotómetro marca Nicolet FTIR modelo MAGNA 750 en disolución de CHCl_3 y las posiciones de las bandas están dadas en cm^{-1} . Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) se determinaron en un espectrómetro JEOL GX 300 (300 MHz para ^1H y 75 MHz para ^{13}C) y en un espectrómetro Varian Unity Plus 500 (500 MHz para ^1H y 125.7 MHz para ^{13}C) empleando CDCl_3 o CD_3COCD_3 como disolventes y TMS como referencia interna. Los desplazamientos químicos están expresados en ppm. Las técnicas bidimensionales homonucleares que se emplearon para determinar las estructuras de los productos son las siguientes:

- COSY: Experimento que nos da información sobre los acoplamientos ^1H - ^1H mediante la correlación de espectros ^1H - ^1H .
- NOESY: Aquí se indican las interacciones ^1H - ^1H no enlazantes que están cercanos en el espacio, representando una técnica poderosa en la resolución de configuraciones y conformaciones para moléculas con geometrías fijas.

De los experimentos bidimensionales heteronucleares podemos citar:

- DEPT: Experimento en el cual, se puede conocer el número de protones unidos a cada átomo de carbono en un espectro de ^{13}C , permitiendo distinguir señales de metilos, metilenos, metinos y carbonos cuaternarios.
- HETCOR: Experimento que correlaciona señales de un espectro de ^1H con señales de un espectro de ^{13}C , mostrando los protones unidos a cada átomo de carbono.

Otra técnica empleada para la determinación de la geometría de los productos sintetizados es la difracción de rayos X mediante un aparato SIEMENS P4/PC a una temperatura de 20 °C con un monocromador de grafito altamente orientado a la gráfica cristalina.

Los estudios de voltamperometría cíclica se realizaron en un analizador electroquímico Bioanalytical Systems (BAS) modelo 100 B/W conectada a una computadora GATEWAY 2000 modelo 4DX-33. Se utilizó una celda encaquetada con un arreglo de 3 electrodos (trabajo, auxiliar y referencia) y un burbujeador de nitrógeno. Se empleó un electrodo de trabajo de carbón vítreo con un área de 2.25 mm² marca BAS modelo MF-2012. El electrodo auxiliar es un alambre de platino de 7 cm de altura. Como electrodo de referencia se usó un electrodo saturado de calomel (ESC), cuyo contacto con la disolución muestra se hizo a través de un tubo "lugin" lleno con el medio electrolítico. Adicionalmente, se utilizó un horno de vacío Squaroid Lab-Line para el secado del electrolito y un recirculador de agua modelo Fisher Scientific para mantener la celda a una temperatura constante de 25 °C.

4.4 Reacciones entre el Sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$ y Aldehídos α,β no saturados

En un tubo de Schlenk provisto de agitación magnética se adiciona mediante una jeringa hipodérmica 10 ml (1 mmol) de una disolución de SmI_2 0.1M en THF a una disolución formada por 0.5 mmol de aldehído y 0.4 ml (2.30 mmol) de HMPA en 10 ml de THF seco. La mezcla de reacción se mantiene bajo atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente durante 5 minutos. En esta etapa al observarse una decoloración casi inmediata del SmI_2 es indicativo de una reacción instantánea. La mezcla de reacción es diluida con 20 ml de agua destilada y extraída 3 veces con 20 ml de éter, añadiendo una disolución saturada de NaCl para evitar la formación de una emulsión. La fase etérea es secada con MgSO_4 , filtrada y concentrada.

A pesar de intentar diferentes condiciones de operación y diferentes métodos de separación, la mezcla de reacción con los mencionados sustratos fue siempre compleja, impidiendo la caracterización de algún producto en concentraciones aceptables.

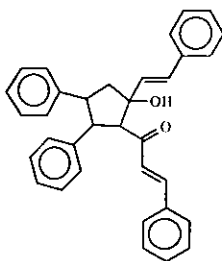
4.5 Reacciones entre el Sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$ y Cetonas α,β no saturadas

Los ciclopentanoles polisustituídos se sintetizaron por dimerización de las 1,4-pentadien-3-onas promovida por el sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$. El procedimiento general de las reacciones llevadas a cabo en el presente trabajo:

En un tubo de Schlenk provisto de agitación magnética se adiciona mediante una jeringa hipodérmica 10 ml (1 mmol) de una disolución de SmI_2 0.1M en THF a una disolución formada por 0.5 mmol de sustrato y 0.4 ml (2.30 mmol) de HMPA en 10 ml de THF seco. La mezcla de reacción se mantiene en atmósfera de nitrógeno a

temperatura ambiente durante 5 minutos. En esta etapa al observarse una decoloración casi inmediata del SmI_2 es indicativo de una reacción muy rápida. La mezcla de reacción es diluida con 20 ml de agua destilada y extraída 3 veces con 20 ml de éter, añadiendo unas gotas de HCl concentrado para evitar la formación de una emulsión. La fase etérea es secada con MgSO_4 , posteriormente es filtrada y concentrada. El producto resultante se purifica por cromatografía en columna empacada con sílice 40-70 M eluyendo con mezclas de *n*-hexano/ CH_2Cl_2 en diferentes proporciones. Finalmente, el producto obtenido es recrystalizado por difusión en un sistema $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -pentano o CHCl_3/n -pentano. Los cristales obtenidos se lavan con *n*-pentano y se secan a vacío.

Síntesis de 1-[2-fenileténil]-2-[1-oxo-3-fenil-2-propenil]-3-4-difenil-ciclopentanol



(1)

A partir de 117 mg (0.5mmol) de 1,5-difenil-1,4-pentadien-3-ona se obtuvieron 49 mg (42 %) de producto que son unos cristales de color blanco y en forma de aguja después de haberse recrystalizado por difusión con el sistema $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -pentano.

p. f.: 200.4 °C – 202.6 °C

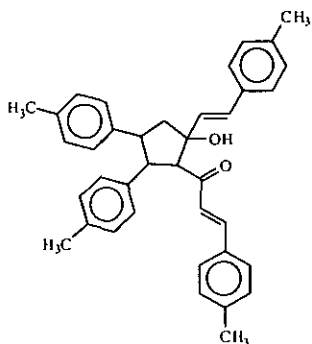
EM [IE, 70 eV, m/z (% ar)]: 470(7%)[M^+], 452(8%)[$\text{M}-\text{H}_2\text{O}^+$], 339(5%)[$\text{M}-\text{C}_9\text{H}_7\text{O}^+$], 235(100%)[$\text{M}-\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}^+$], 131(62%)[$\text{M}-\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{O}^+$].

IR [ν máx., CHCl_3 , cm^{-1}]: 3411.9 (OH), 1666.4(C=O), 1629.8(C=C), 1600.8(C=C).

RMN ^1H [CDCl_3 , 300.5311 MHz, δ (ppm)]: 7.40-7.10(m, 21H, fenilos + $\text{H}_{\text{vinílico}}$), 6.82(d, 1H, $^3\text{J} = 15.41$ Hz, $\text{H}_{\text{vinílico}}$), 6.42(d, 1H, $^3\text{J} = 15.41$ Hz, $\text{H}_{\text{vinílico}}$), 6.23(d, 1H, $^3\text{J} = 15.95$ Hz, $\text{H}_{\text{vinílico}}$), 5.08(s, 1H, OH), 3.87(dd, 1H, $^3\text{J} = 10.45$ Hz, $^3\text{J} = 12.11$ Hz, H_3), 3.66(d, 1H, $^3\text{J} = 12.11$ Hz, H_2), 3.59(ddd, 1H, $^3\text{J} = 5.50$ Hz, $^3\text{J} = 10.45$ Hz, $^3\text{J} = 11.57$ Hz, H_4), 2.72(dd, 1H, $^3\text{J} = 11.57$ Hz, $^3\text{J} = 14.30$ Hz, H_b -5), 2.26(dd, 1H, $^3\text{J} = 5.50$ Hz, $^3\text{J} = 14.30$ Hz, H_a -5).

RMN ^{13}C [CDCl_3 , 75.5757 MHz, δ (ppm)]: 203.11(C=O), 144.12, 144.04, 140.64, 136.76, 134.11, 133.79($\text{C}_{\text{vinílico}}$), 130.84, 128.85, 128.75($\text{C}_{\text{vinílico}}$), 128.59, 128.42, 127.92, 127.87, 127.55, 127.13, 126.72, 126.64($\text{C}_{\text{vinílico}}$), 126.37, 82.95(C-1), 65.30(C-2), 59.12(C-3), 51.69(C-4), 48.43(C-5).

Síntesis de 1-[2-(*p*-tolil)-etenil]-2-[1-oxo-3-(*p*-tolil)-2-propenil]-3,4-bis(*p*-tolil) ciclopentanol.



(2)

Usando el método general, a partir de 131 mg (0.5 mmol) de 1,5-Bis(*p*-tolil)-1,4-pentadien-3-ona se obtuvieron 66 mg (60.3 %) de cristales de color blanco en forma de agujas después de haber sido recristalizado con el sistema CH₂Cl₂/*n*-pentano.

p. f.: 163.2 °C – 166.4 °C

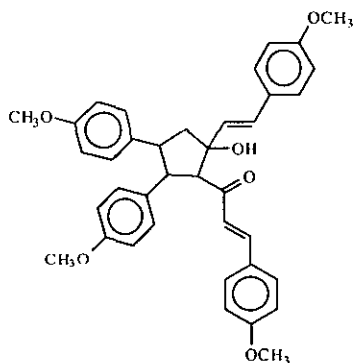
EM [FAB⁺, *m/z* (% ar)]: 526(6%)[M]⁺, 508(43%)[M-H₂O]⁺, 381(5%)[M-C₁₀H₉O]⁺, 263(68%)[M-C₁₉H₁₉O]⁺, 145(100%)[M-C₂₈H₂₉O]⁺.

IR [ν máx., CHCl₃, cm⁻¹]: 3432(OH), 1666.2(C=O), 1629.5(C=C), 1594.8(C=C).

RMN ¹H [CDCl₃, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 7.30-7.00(m, 17H, fenilos + H_{vinílico}), 6.77(d, 1H, ³J = 15.95 Hz, H_{vinílico}), 6.35(d, 1H, ³J = 15.95 Hz, H_{vinílico}), 6.17(d, 1H, ³J = 15.98 Hz, H_{vinílico}), 5.12(s, 1H, OH), 3.81(dd, 1H, ³J = 9.88 Hz, ³J = 12.11 Hz, H-3), 3.60(d, 1H, ³J = 12.11 Hz, H-2), 3.53(ddd, 1H, ³J = 6.0 Hz, ³J = 9.88 Hz, ³J = 11.0 Hz, H-4), 2.68(dd, 1H, ³J = 11.0 Hz, ³J = 14.30 Hz, H_b-5), 2.32(s, 3H, CH₃), 2.31(s, 3H, CH₃), 2.27(s, 3H, CH₃), 2.26(*dd, 1H, oculto, H_a-5), 2,24(s, 3H, CH₃).

RMN ^{13}C [CDCl_3 , 75.5757 MHz, δ (ppm)]: 203.32(C=O), 143.89, 141.36, 141.24, 137.72, 137.27, 136.50, 135.71, 134.06, 133.05($\text{C}_{\text{vinílico}}$), 131.52, 129.57, 129.36, 129.26, 129.08, 128.59, 128.41($\text{C}_{\text{vinílico}}$), 127.77, 126.52, 126.00($\text{C}_{\text{vinílico}}$), 82.82(C-1), 65.38(C-2), 58.69(C-3), 51.09(C-4), 48.59(C-5), 21.56(CH_3), 21.23(CH_3), 21.04(2CH_3).

Síntesis de 1-[2-(*p*-metoxifenil)-etenil]-2-[1-oxo-3-(*p*-metoxifenil)-2-propenil]-3,4-bis(*p*-metoxifenil)-ciclopentanol



(3)

Utilizando el método general, a partir de 147 mg (0.5 mmol) de 1,5-Bis(*p*-metoxifenil)-1,4-pentadien-3-ona, se obtuvieron 73 mg (49.6 %) de producto que son cristales de color blanco en forma agujas después de haberse recrystalizado con el sistema $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -pentano.

p. f.: 175.6 °C – 176.8 °C

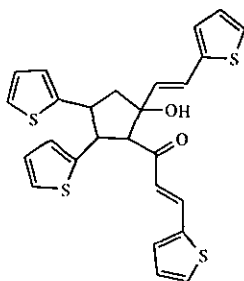
EM [FAB, m/z (% ar)]: 590(5%)[M^+], 572(18%)[$\text{M}-\text{H}_2\text{O}^+$], 429(5%)[$\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2^+$], 295(45%)[$\text{M}-\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_3^+$], 161(95%)[$\text{M}-\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{O}_4^+$].

IR [ν máx., CHCl_3 , cm^{-1}]: 3405.7(OH), 1662.3(C=O), 1592.6(C=C), 1511.9(C=C).

RMN ^1H [CDCl_3 , 300.5311 MHz, δ (ppm)]: 7.32-6.71(m, 18H, fenilos + 2H_{vinitico}), 6.26(d, 1H, $^3\text{J} = 15.95$ Hz, H_{vinitico}), 6.14(d, 1H, $^3\text{J} = 15.95$ Hz, H_{vinitico}), 5.14(s, 1H, OH), 3.80(s, 3H, CH_3), 3.78(s, 3H, CH_3), 3.75(s, 3H, CH_3), 3.71(*dd, 1H, oculto, H-3), 3.70(s, 3H, CH_3), 3.56(d, 1H, $^3\text{J} = 12.11$ Hz, 2-H), 3.47(ddd, 1H, $^3\text{J} = 6.0$ Hz, $^3\text{J} = 9.91$ Hz, $^3\text{J} = 11.54$ Hz, H-4), 2.66(dd, 1H, $^3\text{J} = 11.54$ Hz, $^3\text{J} = 14.30$ Hz, H_{b-5}), 2.22(dd, 1H, $^3\text{J} = 6.0$ Hz, $^3\text{J} = 14.30$ Hz, H_{a-5}).

RMN ^{13}C [CDCl_3 , 75.5757 MHz, δ (ppm)]: 203.29(C=O), 161.91, 159.13, 158.51, 158.07, 143.74, 136.49, 132.84, 131.93(C_{vinitico}), 130.42, 129.67, 128.87, 128.83, 127.94, 127.76, 126.89, 124.71(C_{vinitico}), 82.78 (C-1), 65.27(C-2), 58.58(C-3), 55.45(CH_3O), 55.24(2 CH_3O), 50.95(C-4), 48.57(C-5).

Síntesis de 1-[2-(2-tienil)-etenil]-2-[1-oxo-3-(2-tienil)-2-propenil]-3,4-bis(2-tienil)-ciclopentanol



(4)

A partir de 123 mg (0.5 mmol) de 1,5-Bis(2-tienil)-1,4-pentadien-3-ona se obtuvieron 69 mg (56 %) de cristales blancos en forma de agujas después de haber sido recristalizado con el sistema acetona/*n*-pentano.

p. f.: 146.0 °C – 148.0 °C

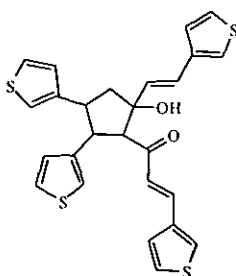
EM [IE, 70 eV, m/z (% ar)]: 494(5%)[M]⁺, 476(10%)[M-H₂O]⁺, 357(5%)[M-C₇H₅OS]⁺, 247(49%)[M-C₁₃H₁₁OS₂]⁺, 137(100%)[M-C₁₉H₁₇OS₃]⁺.

IR [ν máx., CHCl₃, cm⁻¹]: 3413.4 (OH), 1660.6(C=O), 1613.4(C=C), 1583.5(C=C).

RMN ¹H [CD₃COCD₃, 500 MHz, δ (ppm)]: 7.65(d, 1H, ³J = 16.0 Hz, H_{vinílico}), 7.54-7.18(m, 13H, 2-tienil + H_{vinílico}), 6.55(d, 1H, ³J = 16.0 Hz, H_{vinílico}), 6.52 (d, 1H, ³J = 16.0 Hz, H_{vinílico}), 4.60(s, 1H, OH), 4.30(dd, 1H, ³J = 11.0 Hz, ³J = 12.0 Hz, H-3), 3.91(d, 1H, ³J = 12.0 Hz, H-2), 3.83(ddd, 1H, ³J = 7.5 Hz, ³J = 10.0 Hz, ³J = 11.0 Hz, H-4), 2.85(dd, 1H, ³J = 10.0 Hz, ³J = 14.0 Hz, H_b-5), 2.22(dd, 1H, ³J = 14.0 Hz, ³J = 7.5 Hz, H_a-5).

RMN ^{13}C [CD_3COCD_3 , 125.7 MHz, δ (ppm)]: 199.10(C=O), 148.27, 145.80, 142.96, 140.78, 136.11($\text{C}_{\text{vinílico}}$), 135.62 ($\text{C}_{\text{vinílico}}$), 133.16, 130.31, 129.29, 128.32, 127.55, 127.40, 126.77, 126.72($\text{C}_{\text{vinílico}}$), 125.73, 125.14, 125.10, 124.46, 124.37, 122.24, 82.10(C-1), 67.33(C-2), 52.48(C-3), 51.02(C-5), 47.85(C-4).

Síntesis de 1-[2-(3-tienil)-etenil]-2-[1-oxo-3-(3-tienil)-2-propenil]-3,4-bis(3-tienil)-ciclopentanol



(5)

Usando el método general, a partir de 123 mg (0.5 mmol) de 1,5-Bis(3-tienil)-1,4-pentadien-3-ona se obtuvieron 42 mg (43 %) de cristales blancos en forma de agujas después de haber sido recristalizado con el sistema acetona/*n*-pentano.

p. f.: 163.2 °C – 166.4 °C

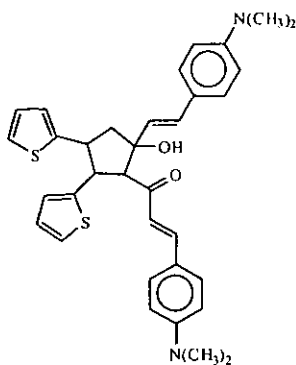
EM [IE, 70 eV, m/z (% ar)]: 494(6%)[$\text{M}]^+$, 476(21%)[$\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 357(5%)[$\text{M}-\text{C}_7\text{H}_5\text{OS}]^+$, 247(49%)[$\text{M}-\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{OS}_2]^+$, 137(100%)[$\text{M}-\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{OS}_3]^+$.

IR [ν máx., CHCl_3 , cm^{-1}]: 3423.0(OH), 1664.8(C=O), 1622.5(C=C), 1591.9(C=C).

RMN ^1H [CD_3COCD_3 , 500 MHz, δ (ppm)]: 7.48(d, 1H, $^3\text{J} = 16$ Hz, $\text{H}_{\text{vinflico}}$), 7.45-7.07(m, 12H, 3-tienil), 6.78(d, 1H, $^3\text{J} = 16$ Hz, $\text{H}_{\text{vinflico}}$), 6.56(d, 1H, $^3\text{J} = 16$ Hz, $\text{H}_{\text{vinflico}}$), 6.53(d, 1H, $^3\text{J} = 16$ Hz, $\text{H}_{\text{vinflico}}$), 4.65(s, 1H, OH), 4.08(dd, 1H, $^3\text{J} = 11.0$ Hz, $^3\text{J} = 12.0$ Hz, H-3), 3.89(d, 1H, $^3\text{J} = 12.0$ Hz, H-2), 3.67(ddd, 1H, $^3\text{J} = 7.0$ Hz, $^3\text{J} = 10.0$ Hz, $^3\text{J} = 11.0$ Hz, H-4), 2.71(dd, $^3\text{J} = 10.0$ Hz, $^3\text{J} = 14.0$ Hz, H_b -5), 2.12(dd, $^3\text{J} = 7.0$ Hz, $^3\text{J} = 14.0$ Hz, H_a -5).

RMN ^{13}C [CD_3COCD_3 , 125.7 MHz, δ (ppm)]: 201.68(C=O), 146.35, 145.32, 143.83, 140.80, 138.98, 137.24($\text{C}_{\text{vinflico}}$), 136.24($\text{C}_{\text{vinflico}}$), 130.31, 128.25, 128.06($\text{C}_{\text{vinflico}}$), 127.96, 126.94, 126.49, 126.29, 126.10, 126.13, 122.88($\text{C}_{\text{vinflico}}$), 122.79, 121.87, 121.01, 82.59(C-1), 65.74(C-2), 52.06(C-3), 49.69(C-5), 46.52(C-4).

Síntesis de 1-[2-(*N,N*-dimetil-4-aminofenil)-etenil]-2-[1-oxo-3-(*N,N*-dimetil-4-aminofenil)-2-propenil]-3,4-bis(2-tienil)-ciclopentanol



(6)

Para la obtención de este producto, se modificó el método general y la técnica utilizada consistió en que a partir de 142 mg (0.5 mmol) de 1-(*N,N*-dimetil-4-aminofenil)-5-(2-tienil)-1,4-pentadien-3-ona en 20 ml de THF y 0.4 ml (2.30 mmol)

de HMPA se añadieron 10 ml de SmI_2 , manteniendo en agitación la mezcla de reacción bajo atmósfera de nitrógeno y en baño de hielo seco durante 16 horas. Posteriormente se adicionó 20 ml de agua destilada y se hizo la extracción con 3 porciones de 20 ml de CH_2Cl_2 . La fase orgánica es secada con MgSO_4 y filtrada. Enseguida se adiciona a la solución un exceso de *n*-hexano dejando reposar hasta que precipite el producto.

Se obtuvieron 70 mg (44.6 %) de cristales muy finos de color amarillo después de recristalizarse por difusión con el sistema $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -pentano

p. f.: 117.3 °C – 119.7 °C

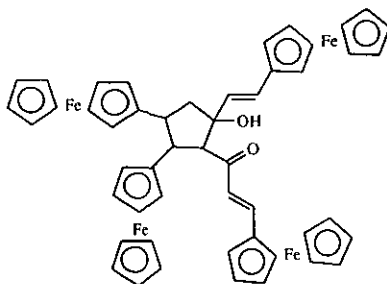
EM [FAB, m/z (% ar)]: 568(15%)[M]⁺, 550(10%)[M-H₂O]⁺, 394(5%)[M-C₁₁H₁₂ON]⁺, 284(42%)[M-C₁₇H₁₈OSN]⁺, 174(75%)[M-C₂₃H₂₄OS₂N]⁺.

IR [ν máx., CHCl_3 , cm^{-1}]: 3420.5(OH), 1602.3(C=O), 1570.6(C=C), 1524.0(C=C).

RMN ¹H [CDCl_3 , 500 MHz, δ (ppm)]: 6.83-6.57(m, 16H, fenilos + 2-tienil + 2H_{vinílicos}), 6.29(d, 1H, ³J = 15.5 Hz, H_{vinílico}), 6.16(d, 1H, ³J = 15.5 Hz, H_{vinílico}), 5.06(s, 1H, OH), 4.24(dd, 1H, ³J = 10.0 Hz, ³J = 12.0 Hz, H-3), 3.80(ddd, 1H, ³J = 6.0 Hz, ³J = 10.0 Hz, ³J = 11.0 Hz, H-4), 3.59(d, 1H, ³J = 12.0 Hz, H-2), 2.72(dd, 1H, ³J = 11.0 Hz, ³J = 14.5 Hz, H_{b-5}), 2.32 dd, 1H, ³J = 6.0 Hz, ³J = 14.5 Hz, H_{a-5}).

RMN ¹³C [CDCl_3 , 125.7 MHz, δ (ppm)]: 201.97(C=O), 152.24, 150.04, 147.75, 145.75, 145.04, 130.72, 129.14(C_{vinílico}), 128.60, 127.51, 126.94, 126.56, 125.68, 125.35, 124.10, 123.53, 123.48, 122.22, 121.96(C_{vinílico}), 121.86, 112.50, 111.67, 82.66(C-1), 65.402(C-2), 54.05(C-3), 49.01(C-5), 47.69(C-4), 40.54(2CH₃), 40.02(2CH₃).

Síntesis de 1-[ferrocenil-etenil]-2-[1-oxo-3-ferrocenil-2-propenil]-3,4-diferrocenil-ciclopentanol



(7)

A partir de 225 mg (0.5 mmol) de 1,5-diferrocenil-1,4-pentadien-3-ona se obtuvieron 146 mg (64.8 %) de un sólido de color rojo. No se pudo recristalizar por difusión debido a que en solución se descompone en unas cuantas horas por lo que su caracterización se realizó inmediatamente después de haberse sintetizado.

p. f.: 174 °C (descomposición)

EM [FAB, m/z]: 902(10%)[M]⁺, 884(5%)[M-H₂O]⁺, 663(<5%)[M-C₁₃H₁₁OFe]⁺, 451(15%)[M-C₂₅H₂₃OFe₂]⁺, 239(15%)[M-C₃₇H₃₅OFe₃]⁺, 154(100%)[Matriz].

IR [ν máx., CHCl₃, cm⁻¹]: 3259.2(OH), 1646.0(C=O), 1614.02(C=C), 1585.2(C=C).

RMN ¹H [CDCl₃, 300.5311 MHz, δ (ppm)]: 7.55(d, 1H, ³J = 15.95 Hz, H_{vinílico}), 6.43(d, 1H, ³J = 15.95 Hz, H_{vinílico}), 6.40(d, 1H, ³J = 15.95 Hz, H_{vinílico}), 5.78(d, 1H, ³J = 15.41 Hz, H_{vinílico}), 5.23(s, 1H, OH), 4.52-3.88(m, 19H, H-3 + H-2 + H-4 + H-5 + 4C₅H₄), 4.10(s, 5H, C₅H₅), 4.03(s, 5H, C₅H₅), 3.89(s, 5H, C₅H₅), 2.70(dd, 1H, ³J = 9.91 Hz, ³J = 13.76 Hz, H_{b-5}), 2.34(dd, 1H, ³J = 5.0 Hz, ³J = 13.76 Hz, H_{a-5}).

RMN ^{13}C [CDCl_3 , 75.5757 MHz, δ (ppm)]: 202.34(C=O), 136.74($\text{C}_{\text{vinílico}}$), 130.64($\text{C}_{\text{vinílico}}$), 126.35($\text{C}_{\text{vinílico}}$), 125.84($\text{C}_{\text{vinílico}}$), 82.12(C-5), 72.02, 71.85, 69.83, 69.71, 69.56, 69.22, 69.04, 68.64, 68.41, 67.59, 67.44, 67.13, 66.70, 66.55, 65.94, 65.02, 62.61(C-2), 52.52(C-3), 49.13(C-5), 45.97(C-4).

4.6 Voltamperometría Cíclica (VC)

a) Preacondicionamiento del Electrodo de Carbón Vítreo

Antes de cada medición electroanalítica, el electrodo de carbón vítreo se pulió con una pasta de alúmina y agua destilada sobre una tela acojinada. Esto se realiza con movimientos circulares cortos y presionando suavemente durante 1 minuto, después el electrodo se lavó con abundante agua destilada y se secó con papel absorbente, posteriormente se lavó con acetona para eliminar cualquier residuo de agua sobre la superficie del electrodo.

b) Preparación del Medio Electrolítico

Se preparó una disolución de tetrafluoroborato de tetraetilamonio (Et_4NBF_4) 0.1 M en acetonitrilo destilado. Una vez preparado el medio electrolítico se burbujeó con nitrógeno en la celda enchaquetada durante 1 hora.

c) Preparación de las Muestras y Mediciones

Una vez que esta listo el medio electrolítico, se procede a hacer el montaje experimental como se muestra en la figura 4. Los experimentos de voltamperometría cíclica se iniciaron haciendo barridos de potencial del medio electrolítico con el

propósito de examinar el intervalo de potenciales en los cuales el medio es utilizable, es decir, que no presente reacciones químicas ni electroquímicas que puedan interferir con el comportamiento de la muestra. El intervalo de electroactividad útil para este sistema fue de 5.0 V (1.8 a -3.2 V vs ESC). Enseguida se procede a preparar las muestras a una concentración 1 mM en el medio electrolítico para posteriormente adicionarlo en la celda enchaquetada (que debe estar libre del medio electrolítico restante) burbujeándose con nitrógeno saturado con vapores de acetonitrilo durante 3 minutos antes de cada medición. Cabe señalar que todas las muestras se determinaron a una velocidad de barrido de 100 mV/s a una temperatura controlada de 25 °C.

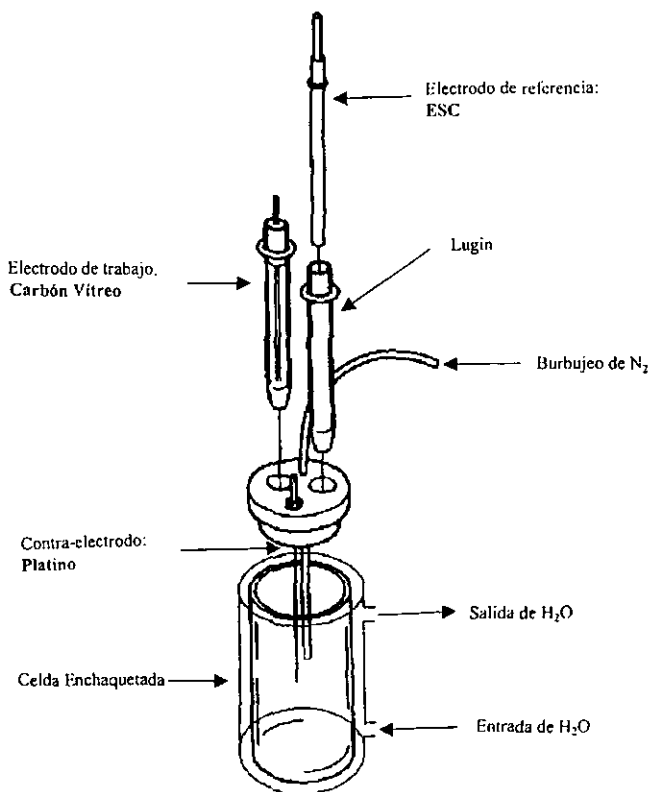


Figura 4. Montaje Experimental de VC empleado

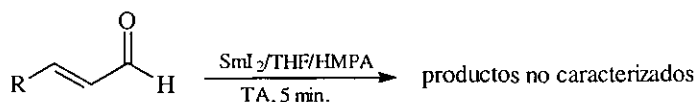
V. DISCUSION DE RESULTADOS

La aplicación del SmI_2 como un excelente agente reductor ha dado origen a una diversidad de nuevas reacciones que son realizadas a través de un mecanismo de transferencia de un solo electrón, es decir, que transcurre por un proceso vía radicales.

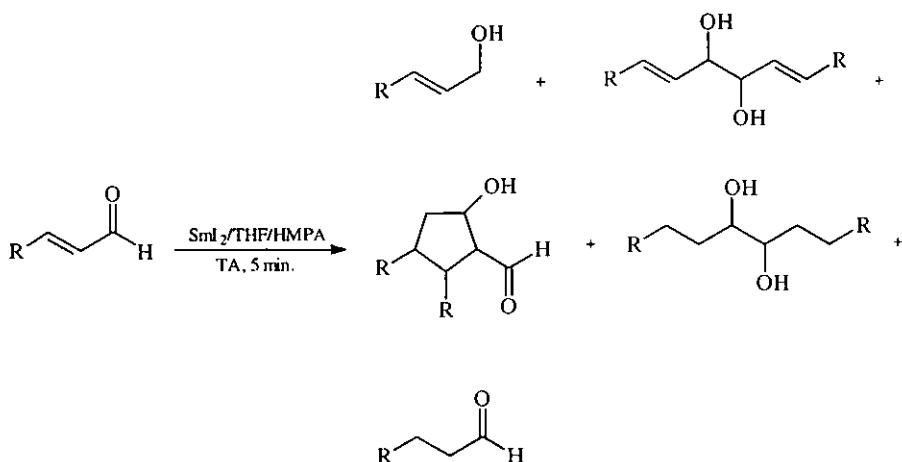
En esta parte, se presentan los resultados obtenidos de una serie de reacciones de compuestos carbonílicos α,β no saturados con cantidades estequiométricas de SmI_2 (2:1) con respecto al sustrato que dan lugar a la formación de los productos con el auxilio de un coaditivo como el HMPA para aumentar la selectividad y rendimiento de la reacción.

5.1 Reactividad del Sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$ con Derivados del 2-propenal

Reacción General:



En este caso específico no se tuvieron resultados favorables ya que al realizar las reacciones con los aldehídos α,β no saturados tanto alifáticos como aromáticos, se obtuvieron productos aceitosos que corresponden a un pequeño porcentaje no determinado del ciclopentanol polisustituído que se esperaba obtener y que solamente fue detectado por espectrometría de gases-masas. También se detectó una serie de productos cuyas estructuras posibles se muestran en el esquema 17, además de que no se pudieron caracterizar por los diversos métodos espectroscópicos.



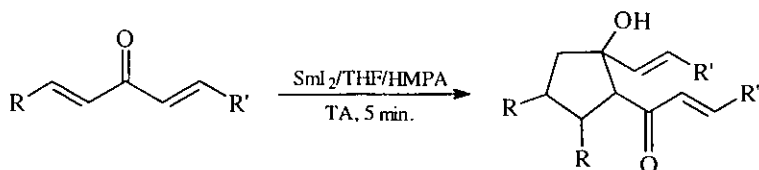
Esquema 17. Estructuras posibles de productos detectados por cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas.

Se intentó separar y purificar los productos de reacción por cromatografía en columna (empacada con sílice, florisil lavado, alúmina, sílica gel, etc.) utilizando una mezcla de *n*-hexano/acetato de etilo y *n*-hexano/ CH_2Cl_2 pero en todos los casos se descompusieron. Adicionalmente, se cambiaron las condiciones de reacción como realizar las reacciones a baja temperatura (0°C) para intentar evitar la formación de algunos productos, no se adicionó HMPA, sin embargo, no se tuvieron resultados favorables. Finalmente en todos los casos se realizaron las mismas reacciones pero sin la adición de agua destilada y sin la extracción con éter (solamente concentrando a presión reducida) y por cromatografía de gases-masas se detectaron los mismos pesos moleculares como se mencionó anteriormente.

5.2 Reactividad del Sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$ con Derivados 1,4-pentadien-3-ona

5.2.1 Propiedades Físicas

Reacción General:



- | | |
|---|---|
| (1) $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ |
| (2) $\text{R} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ | $\text{R}' = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ |
| (3) $\text{R} = p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ | $\text{R}' = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ |
| (4) $\text{R} = 2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S}$ | $\text{R}' = 2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S}$ |
| (5) $\text{R} = 3\text{-C}_4\text{H}_3\text{S}$ | $\text{R}' = 3\text{-C}_4\text{H}_3\text{S}$ |
| (6) $\text{R} = 2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S}$ | $\text{R}' = 4\text{-N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ |
| (7) $\text{R} = \text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$ | $\text{R}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$ |

Al realizar las reacciones de las cetonas α,β no saturadas con el sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$, se obtuvieron como productos ciclopentanoles polisustituídos cuyas propiedades físicas se muestran en la tabla 3. La síntesis de estos compuestos se llevó a cabo con buenos rendimientos, adicionalmente se ha observado que estos son estables en estado sólido a temperatura ambiente y que en disolución para el caso de los productos **5** y **7** empiezan a descomponerse en unas horas, por tanto su caracterización se realizó inmediatamente después de haberse sintetizado.

Cabe señalar que el sustrato 1,5-Bis(2-furil)-1,4-pentadien-3-ona sufre una reacción para formar un sólido de color amarillo, el cual resultó ser insoluble en los disolventes orgánicos más comunes, razón por la que no se pudieron llevar a cabo los análisis espectroscópicos de masas y RMN.

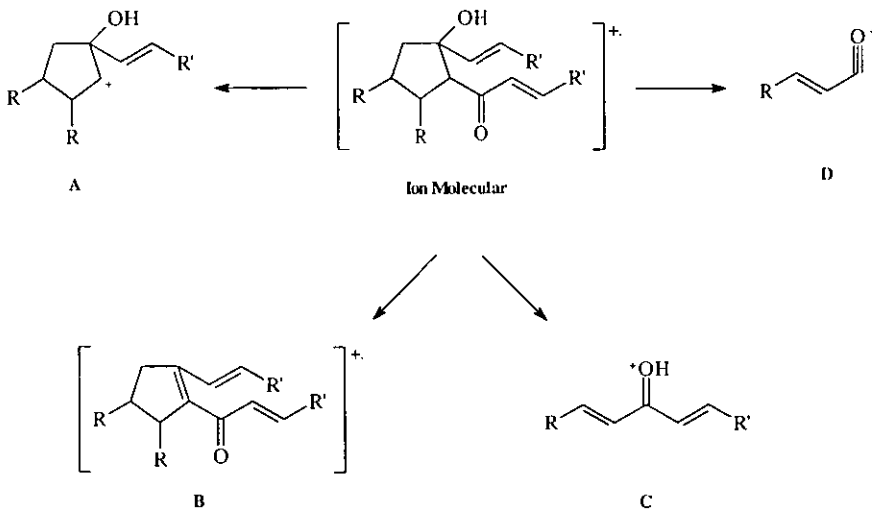
Los sustratos 1,5-Bis(N,N-4-dimetilaminofenil)-1,4-pentadien-3-ona, 1,9-difenil-1,3,6,8-nonatetraen-5-ona y 1,9-Bis(*p*-metoxifenil)-1,3,6,8-nonatetraen-5-ona no reaccionaron con el sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$. Se recuperó más del 90% del correspondiente sustrato y se hicieron los análisis espectroscópicos (EM, IR, y RMN) donde se observan señales características de dichos compuestos. Si bien es cierto que estos tienen una estructura semejante a la de los sustratos que si reaccionaron, se realizaron estudios por VC para tratar de explicar las razones por las cuales no hubo reacción.

Tabla 3. Propiedades físicas de los ciclopentanoles polisustituídos

Compuesto	Propiedades físicas
1	Forma: Cristales de color blanco en forma de aguja Peso molecular: 470 g/mol Punto de Fusión: 200.4 °C – 202.6 °C Rendimiento: 42%
2	Forma: Cristales de color blanco en forma de aguja Peso molecular: 526 g/mol Punto de Fusión: 163.2 °C – 166.4 °C Rendimiento: 60%
3	Forma: Cristales de color blanco en forma de aguja Peso molecular: 590 g/mol Punto de Fusión: 175.6 °C – 176.8 °C Rendimiento: 49.6%
4	Forma: Cristales de color blanco en forma de aguja Peso molecular: 494 g/mol Punto de Fusión: 146.0 °C – 148.0 °C Rendimiento: 56.0%
5	Forma: Cristales de color blanco en forma de aguja Peso molecular: 494 g/mol Punto de Fusión: 163.2 °C – 166.4 °C Rendimiento: 43.0%
6	Forma: Sólido de color amarillo Peso molecular: 568 g/mol Punto de Fusión: 175.6 °C – 176.8 °C Rendimiento: 44.6%
7	Forma: Sólido de color rojo oscuro Peso molecular: 902 g/mol Punto de Fusión: 174.6 °C (descomposición) Rendimiento: 48.0%

5.2.2 Espectrometría de Masas

El análisis por espectrometría de masas de los productos sintetizados muestran un patrón de fragmentación característico (esquema 18) en donde a partir del ion molecular, la pérdida del grupo $[RC_3H_2O]^+$ da origen al fragmento A. También existe la pérdida de 18 unidades perteneciente a una molécula de agua para formar el fragmento B, lo cual confirma la presencia del grupo OH en la estructura de los productos. Otra señales que se pueden detectar en los espectros de IE y FAB es el reacomodo del ion molecular para originar los fragmentos C y D. En el apéndice se muestran los espectros para los compuestos 1 y 2.



Esquema 18. Patrón general de fragmentación que presentan los productos sintetizados

En la tabla 4 se presentan los valores de estos fragmentos, así como su abundancia relativa (%). Cabe señalar que en los espectros obtenidos se observan que los iones moleculares tienen una abundancia relativa menor del 15%.

Por otro lado, el pico base (100 %) para el compuesto **1** corresponde al fragmento **C**. Para los productos **2**, **4** y **5** el pico base corresponde al fragmento **D** mientras que para los compuestos **3**, **6** y **7** los porcentajes están entre 75-95 %, esta diferencia se debe a que el 100 % corresponde a uno de los puntos de la matriz del experimento ($m/z = 154$).

Tabla 4. Principales fragmentos observados en los espectros de masas con sus respectivas abundancias relativas.

Compuesto	Fragmentos Abundantes									
	M ⁺		B		C		D		E	
	m/z	(%)	m/z	(%)	m/z	(%)	m/z	(%)	m/z	(%)
1^{a,c}	470	7	339	5	452	8	235	100	131	62
2^{b,c}	526	6	381	5	508	43	263	68	145	100
3^b	590	5	429	5	572	18	295	45	161	95
4^a	494	5	357	5	476	10	247	49	137	100
5^a	494	6	357	5	476	21	247	21	137	100
6^b	568	15	394	5	550	10	284	42	174	75
7^b	902	10	663	<5	884	5	451	15	239	15

a) IE b) FAB c) Espectros que se muestran en el apéndice

5.2.3 Espectrofotometría de Infrarrojo

Las frecuencias de absorción de IR más característicos de los productos obtenidos se resumen en la tabla 5. En el intervalo comprendido entre 3411.9 – 3432.7 cm^{-1} se detecta una banda ancha que es asignable a un grupo OH. La presencia del grupo carbonilo (C=O) se establece como una banda de absorción de intensidad media en el intervalo 1602.3 – 1666.4 cm^{-1} debido a los modos de vibración de alargamiento-acortamiento existente entre este grupo funcional conjugado a un doble enlace.

Tabla 5. Datos de IR (disolución en CHCl_3 , $\nu = \text{cm}^{-1}$) de los ciclopentanoles polisustituídos.

ν (OH)	ν (C=O)	ν (C=C)		
1*	3411.9	1666.4	1629.8	1600.8
2*	3432.7	1666.2	1629.5	1594.8
3	3405.7	1662.2	1592.6	1511.9
4	3413.4	1660.6	1613.4	1583.5
5	3423.0	1664.8	1622.5	1591.9
6	3420.5	1602.3	1570.6	1524.0
7	3259.2	1646.0	1614.0	1585.2

* Espectros que se muestran en el apéndice

Por otro lado, se dice que para los dobles enlaces conjugados existe una menor densidad electrónica resultado de la deslocalización electrónica generado por el grupo vecino (en este caso con el C=O), por lo que vibran con más lentitud que un doble enlace aislado. Esto claramente se refleja con la aparición de un par de bandas: una de intensidad media (1600.8 – 1524.0 cm^{-1}) y otra de intensidad fuerte (1629.8 – 1570.6 cm^{-1}), las cuales son asignadas a los dobles enlaces conjugados y aislados respectivamente.

5.2.4 Resonancia Magnética Nuclear

De acuerdo a la interpretación y análisis de los datos espectroscópicos, se confirma la obtención de ciclopentanoles polisustituídos corroborados por los diversos métodos de RMN (^1H , ^{13}C , COSY, HETCOR, NOESY y DEPT) ya descritos en la sección experimental. Tomando como base el ciclopentanol, se utilizó la numeración que se muestra en la figura 5 para interpretar los espectros de RMN ^1H y de ^{13}C .

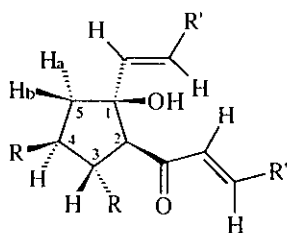


Figura 5. Nomenclatura utilizada para la asignación de ^1H y ^{13}C

En los espectros de RMN ^1H de los productos obtenidos muestran un patrón característico de señales que integran todos ellos para un protón. Debido a los acoplamientos existentes entre los protones del ciclopentano, la multiplicidad de las señales se encuentran resumidas en la tabla 6.

Tabla 6. Multiplicidad de los protones del ciclopentanol

Número de protón	tipo de señal
2	doble (d)
3	doble de doble (dd)
4	doble de doble de doble (ddd)
5a	doble de doble (dd)
5b	doble de doble (dd)
OH	simple (s)

En general, los desplazamientos químicos de los protones del anillo de 5 miembros (tabla 7) aparecen en los espectros en el siguiente orden: $H_3 > H_2 > H_4 > H_{5b} > H_{5a}$. Esto claramente se observa para los compuestos 1, 4, 5 y 6. En los productos 2 y 3 que tienen sustituyentes metilo y metoxilo en los anillos aromáticos respectivamente existe sobreposición de señales con H_5 y H_3 . En el caso de 7 no se pudieron detectar 3 protones del ciclo debido a que en esa misma zona de desplazamiento químico aparecen las señales los ciclopentadienilos de los ferrocenilos que conforman la estructura de la molécula.

Tabla 7. Datos de RMN 1H de los ciclopentanoles polisustituídos

Compuesto	H_2	H_4	H_3	H_5		δ (ppm)
				H_{5a}	H_{5b}	
1 ^{a,c}	3.66	3.87	3.59	2.26	2.72	5.08
2 ^{a,c}	3.60	3.81	3.53	*	2.68	5.12
3 ^a	3.56	*	3.47	2.22	2.66	5.14
4 ^b	3.91	4.30	3.83	2.22	2.85	4.60
5 ^b	3.89	4.08	3.67	2.12	2.71	4.65
6 ^a	3.59	4.24	3.80	2.32	2.72	5.06
7 ^a	*	*	*	2.34	2.70	5.23

a) en $CDCl_3$

b) en CD_2COCD_2

c) espectros que se muestran en el apéndice

*señales que están sobrepuestas

Para el caso de los protones de tipo vinílico (tabla 8) se tendrían que observar cuatro señales dobles que integran todos ellos para un protón, con una constante de acoplamiento entre 15.0 y 16.0 Hz. Sin embargo, esto únicamente se muestran para los compuestos 5 y 7. En el resto de los productos las señales aparecen sobrepuestas con los protones de los anillos aromáticos por lo que no fue posible detectar los desplazamientos químicos.

Tabla 8. Datos de RMN ¹H de protones vinílicos de los ciclopentanoles polisustituídos

Compuesto	H _{vinílico}	H _{vinílico}	H _{vinílico}	H _{vinílico}
1 ^a	*	6.82	6.42	6.23
2 ^a	*	6.77	6.35	6.17
3 ^a	*	*	6.26	6.14
4 ^b	7.65	*	6.55	6.52
5 ^b	7.47	6.78	6.56	6.53
6 ^a	*	*	6.29	6.16
7 ^a	7.55	6.43	6.40	5.78

a) en CDCl₃

b) en CD₂COCD₂

*señales que están sobrepuestas

Una vez asignadas las señales de RMN ¹H para todos los compuestos se procedió a asignar cada carbono del ciclopentanol recurriendo a otro tipo de experimentos como la espectroscopía de correlación heteronuclear ¹H - ¹³C (HETCOR) y DEPT. Por ello, en los espectros de RMN ¹³C aparecen cinco señales simples cuyos desplazamientos químicos se resumen en la tabla 9.

Tabla 9. Datos de RMN ¹³C de los ciclopentanoles polisustituídos

Compuesto	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
1 ^{a,c}	82.95	65.30	59.12	51.69	48.43
2 ^{a,c}	82.82	65.38	58.69	51.09	48.59
3 ^a	82.78	65.27	58.58	50.95	48.57
4 ^b	82.10	67.33	52.48	47.85	51.02
5 ^b	82.59	65.74	52.06	46.52	49.69
6 ^a	82.66	65.40	54.05	47.69	49.01
7 ^a	82.12	*	52.52	45.97	49.13

a) en CDCl₃

b) en acetona-d₆

c) Espectros que se muestran en el apéndice

*señales que están sobrepuestas

Como se puede observar, el pico desplazado a un intervalo de 82.10-82.95 ppm corresponde al átomo de carbono cuaternario (C₁). Hacia campo alto se encuentran los demás carbonos del ciclo destacando que en el carbono C₃ existe una diferencia significativa aproximada $\Delta\delta = 5.07-7.06$ ppm entre el producto **1** y los compuestos **4**, **5** y **6**. Esto se debe a la influencia de los sustituyentes presentes en ese carbono. Análogamente en los espectros de ¹³C para estos últimos compuestos, las señales de C₄ y C₅ se invierten en comparación con los compuestos **1**, **2** y **3**, esto se corroboró por las técnicas heteronucleares ya descritas. Con respecto al producto **7**, uno de los carbonos del ciclo no se pudo detectar, el resto de los carbonos se asignaron siguiendo la tendencia presentada por los otros productos debido a que en RMN ¹H no se lograron asignar los protones del ciclopentanol, ya que este proceso por correlación heteronuclear fue muy complejo.

Para el caso de los carbonos vinílicos se deberían observar cuatro señales simples, dada la complejidad de señales que aparecen sobrepuestas sobre los átomos de carbono de los sustituyentes, por correlación heteronuclear ¹H - ¹³C se logró asignar algunos de estos carbonos en donde los desplazamientos químicos se resumen en la tabla 10. Así mismo se muestra el desplazamiento químico del grupo carbonílico (C=O) que aparece en todos los espectros como una señal simple hacia campo bajo.

Tabla 10. Datos de RMN ¹³C de enlaces vinílicos y carbonilos de los ciclopentanoles polisustituídos

Compuesto	C _{vinílico}	C _{vinílico}	C _{vinílico}	C _{vinílico}	C=O
1 ^a	*	133.79	128.75	126.64	203.11
2 ^a	*	133.05	128.41	126.00	203.32
3 ^a	*	131.93	*	124.71	203.29
4 ^b	136.11	135.62	126.72	*	199.10
5 ^b	137.24	136.24	128.06	122.88	201.68
6 ^a	*	129.14	*	121.96	201.97
7 ^a	136.74	130.64	126.35	125.84	202.34

a) en CDCl₃ b) en acetona-d₆ *señales que están sobrepuestas

5.2.5 Estereoquímica

En la estructura general del ciclopentanol polisustituído se pueden observar 4 átomos de carbono como centros de asimetría, lo que daría como resultado 16 posibles estereoisómeros configuracionales. Por lo que para conocer que tipo de configuración presentan los productos, se tuvo que recurrir a otro tipo de experimentos como la técnica bidimensional homonuclear NOESY (en solución) y el análisis por difracción de rayos X (estado sólido). Con el primer método, en los compuestos **2**, **4**, **5** y **6** se vieron las interacciones ^1H - ^1H dentro del ciclo y se comprobó que estos tienen una estereoquímica definida en donde los sustituyentes están en posiciones opuestas tal como se observa en la figura 6. Analogamente para el producto **1** se lograron obtener monocristales que sirvieron para realizar la difracción de rayos X (que posteriormente se explicará) en donde también se corrobora la misma geometría establecida por estudios de NOESY. De acuerdo con esta tendencia presentada se podría suponer que los productos **3** y **7** tienen la misma geometría.

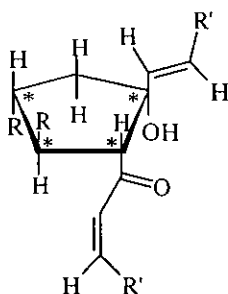


Figura 6. Estereoquímica de los compuestos **2**, **4**, **5** y **6** determinada por NOESY

Con estos estudios, se obtiene una mezcla racémica (1S, 2R, 3S, 4R) y (1R, 2S, 3R, 4S); esto se comprobó mediante la rotación óptica cuyo valor fue $[\alpha]^{25} = 0$. No se intentó separarlos por algún método.

5.2.6 Análisis por Difracción de Rayos X

En la estructura molecular del producto **1** obtenida por difracción de rayos X (figura 7) se puede observar que los sustituyentes que están en C₁, C₂, C₃ y C₄ se encuentran en posición *anti*, por lo que no existe impedimento estérico. Los datos cristalográficos se presentan en la tabla 11. En cuanto a las distancias interatómicas y ángulos de enlace se resumen en las tablas 12 y 13.

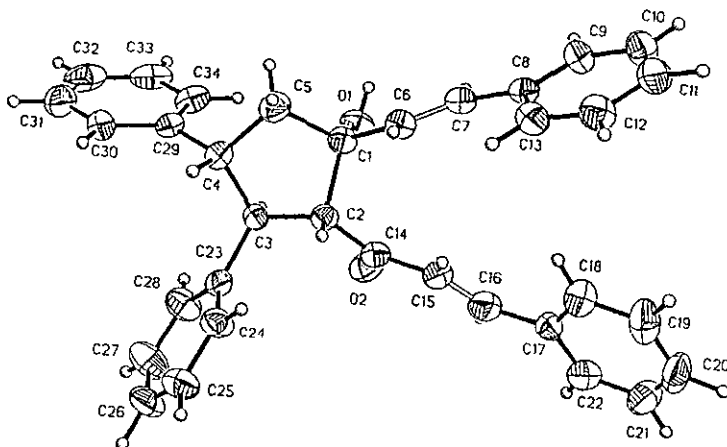


Figura 7: Diagrama ORTEP del compuesto **1**

La densidad electrónica que se presenta en un doble enlace (C=C) hace que la distancia sea más corta con respecto a un enlace simple (C-C). Esto claramente se puede observar en las distancias interatómicas de los dobles enlaces C₆-C₇ y C₁₅-C₁₆ cuyas longitudes son de 1.309 Å y 1.257 Å respectivamente, siendo este último un poco más corto debido a que está conjugado con un grupo carbonílico generando una deslocalización electrónica. En cuanto a las longitudes y ángulos de enlace de los carbonos del ciclohexanol, estos son similares con valores de ~ 1.51 Å y 103.7 ° respectivamente.

La estructura aquí resuelta es consistente con la estereoquímica determinada por RMN en experimentos bidimensionales. Esto es indicativo de que la reacción transcurre con estereocontrol.

Tabla 11. Datos cristalográficos de la estructura por difracción de rayos X del compuesto 1.

Datos	Compuesto 1
Difractómetro	Siemens P4/PC
Radiación	CuK α $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$
Temperatura	273 °K
Sistema utilizado	Siemens SHELXTL PLUS (PC version)
Fórmula empírica	C ₃₄ H ₃₀ O ₂
Peso fórmula	470.58 g/mol
Sistema cristalino	Monoclínico
Tamaño del cristal	0.80 x 0.12 x 0.02 (mm)
Color	Blanco
Forma	Aguja
Grupo espacial	C 2/c
Dimensiones de la celda unitaria	a = 37.449(5) \AA $\alpha = 90^\circ$ b = 5.571(1) \AA $\beta = 106.76^\circ$ c = 25.759(4) \AA $\gamma = 90^\circ$
Volumen	5.145.8(14) \AA^3
Z	8
Densidad	1.215 mg/m ³
Coefficiente de absorción	0.573 mm ⁻¹
Intervalo θ	1.50- 56.75
Reflecciones colectadas	6935
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados-matriz completa
R final	R ₁ = 0.0658 wR ₂ = 0.1434

Tabla 12. Longitudes de enlace del compuesto 1

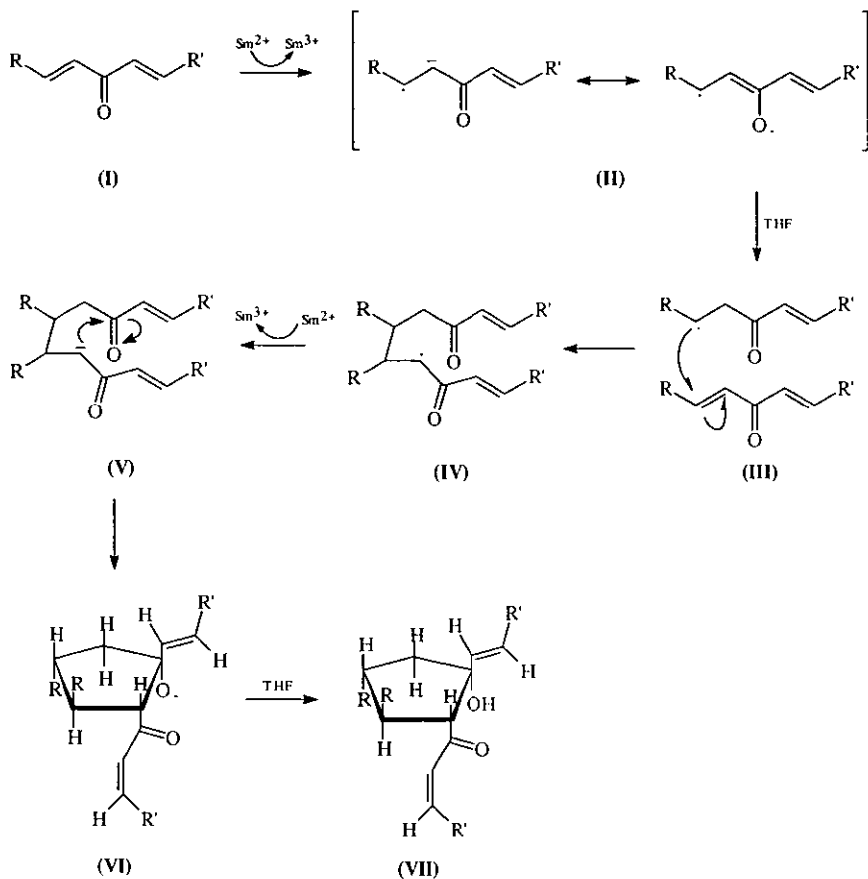
Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Longitud (Å)
O(1) – C(1)	1.430	O(1) – H(1)	0.81
O(2) – C(14)	1.220	C(1) – C(6)	1.503
C(1) – C(5)	1.536	C(1) – C(2)	1.558
C(2) – C(14)	1.494	C(2) – C(3)	1.519
C(3) – C(23)	1.522	C(3) – C(4)	1.568
C(4) – C(29)	1.525	C(4) – C(5)	1.550
C(6) – C(7)	1.309	C(7) – C(8)	1.463
C(8) – C(9)	1.377	C(8) – C(13)	1.387
C(9) – C(10)	1.353	C(10) – C(11)	1.389
C(11) – C(12)	1.375	C(12) – C(13)	1.365
C(14) – C(15)	1.511	C(15) – C(16)	1.257
C(16) – C(17)	1.479	C(17) – C(22)	1.370
C(17) – C(18)	1.409	C(18) – C(19)	1.381
C(19) – C(20)	1.364	C(20) – C(21)	1.347
C(21) – C(22)	1.350	C(23) – C(24)	1.384
C(23) – C(28)	1.387	C(24) – C(25)	1.390
C(25) – C(26)	1.369	C(26) – C(27)	1.354
C(27) – C(28)	1.381	C(29) – C(30)	1.376
C(29) – C(34)	1.385	C(30) – C(31)	1.385
C(31) – C(32)	1.352	C(32) – C(33)	1.405
C(33) – C(34)	1.368		

Tabla 13. Angulos de enlace del compuesto 1

Enlace	Angulo de Enlace (°)	Enlace	Angulo de Enlace (°)
C(1) – O(1) – H(1)	116.0	O(1) – C(1) – C(6)	112.8
O(1) – C(1) – C(5)	110.7	C(6) – C(1) – C(5)	112.1
O(1) – C(1) – C(2)	105.6	C(6) – C(1) – C(2)	112.6
C(5) – C(1) – C(2)	102.3	C(14) – C(2) – C(3)	115.4
C(14) – C(2) – C(1)	111.4	C(3) – C(2) – C(1)	103.7
C(2) – C(3) – C(23)	114.6	C(2) – C(3) – C(4)	104.5
C(23) – C(3) – C(4)	113.1	C(29) – C(4) – C(5)	115.6
C(29) – C(4) – C(3)	112.4	C(5) – C(4) – C(3)	104.6
C(1) – C(5) – C(4)	107.9	C(7) – C(6) – C(1)	127.3
C(6) – C(7) – C(8)	127.7	C(9) – C(8) – C(13)	117.5
C(9) – C(8) – C(7)	120.5	C(13) – C(8) – C(7)	122.0
C(10) – C(9) – C(8)	121.7	C(9) – C(10) – C(11)	120.8
C(12) – C(11) – C(10)	118.1	C(13) – C(12) – C(11)	120.8
C(12) – C(13) – C(8)	121.2	O(2) – C(14) – C(2)	121.1
O(2) – C(14) – C(15)	124.3	C(2) – C(14) – C(15)	114.6
C(16) – C(15) – C(14)	123.6	C(15) – C(16) – C(17)	124.6
C(22) – C(17) – C(18)	116.6	C(22) – C(17) – C(16)	117.3
C(18) – C(17) – C(16)	126.0	C(19) – C(18) – C(17)	121.2
C(20) – C(19) – C(18)	119.4	C(21) – C(20) – C(19)	119.2
C(20) – C(21) – C(22)	122.5	C(21) – C(22) – C(17)	121.1
C(24) – C(23) – C(28)	116.6	C(24) – C(23) – C(3)	123.2
C(28) – C(23) – C(3)	120.2	C(23) – C(24) – C(25)	121.6
C(26) – C(25) – C(24)	120.0	C(27) – C(26) – C(25)	119.5
C(26) – C(27) – C(28)	120.7	C(27) – C(28) – C(23)	121.6
C(30) – C(29) – C(34)	118.9	C(30) – C(29) – C(4)	120.1
C(34) – C(29) – C(4)	120.9	C(29) – C(30) – C(31)	120.3
C(32) – C(31) – C(30)	120.6	C(31) – C(32) – C(33)	120.0
C(34) – C(33) – C(32)	119.0	C(33) – C(34) – C(29)	121.2

5.2.7 Mecanismo de Reacción Propuesto

En el esquema 19 se muestran los intermediarios de reacción que se forman para dar origen a los ciclopentanoles polisustituídos a partir de la dimerización de los derivados de la 1,4-pentadien-3-ona.

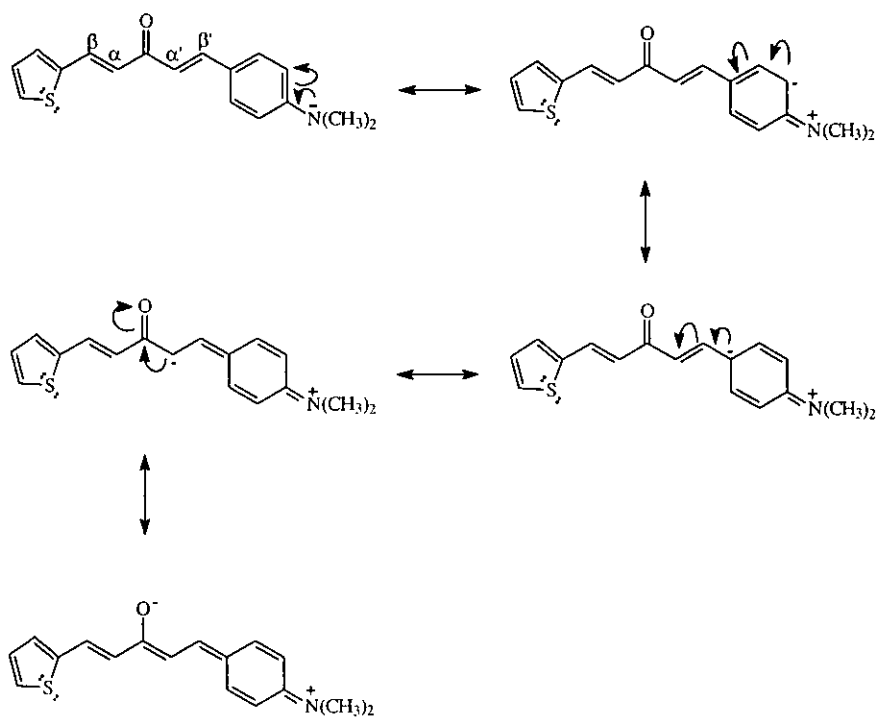


Esquema 19. Mecanismo de Reacción

En este esquema se puede observar que al añadir el SmI_2 al sustrato carbonílico (I) se origina en primer lugar la oxidación de Sm^{2+} a Sm^{3+} y consecuentemente transfiere un electrón para generar la especie anión-radical (II). El anión para estabilizarse sustrae un protón del THF. Enseguida la especie radical (III) ataca a otra molécula del derivado de la 1,4-pentadien-3-ona en el doble enlace C=C para generar la especie radical (IV) formando un enlace carbono-carbono. Un segundo electrón es transferido a esta especie radical producto de la oxidación de Sm^{2+} a Sm^{3+} para dar origen a la formación de la especie aniónica (V). Posteriormente este anión generado interacciona intramolecularmente con un grupo carbonílico deslocalizando el doble enlace C=O para formar el producto (VI). La protonación del oxígeno se da por la donación de un protón del THF, obteniéndose finalmente el ciclopentanol polisustituído (VII).

Para el caso del compuesto 6, se podría pensar en la formación de una mezcla de productos debido a que el sustrato del que se parte tiene dos sustituyentes diferentes, por lo que presenta dos posibles sitios en donde el SmI_2 pueda transferir el electrón para reducir uno de los dobles enlaces, sin embargo esto no sucede. Como se podrá observar en el esquema 20, se proponen estructuras de resonancia en donde el átomo de nitrógeno del *N,N*-dimetilamino dona densidad electrónica al introducir un par de electrones al anillo aromático generando un sistema deslocalizado de carga hacia el doble enlace α' , β' y el átomo de oxígeno del grupo carbonilo, imposibilitando al SmI_2 la transferencia de un electrón en esa posición.

Por otro lado, en el tiofeno encontramos que uno de los pares de electrones del azufre se encuentra deslocalizado por resonancia confiriéndole carácter aromático, mientras que el otro par se encuentra perpendicular a la nube electrónica del anillo heterocíclico, por lo que no interviene en la aromaticidad ni en la estabilización del doble enlace α , β permitiendo que el SmI_2 transfiera su electrón en la posición β (menos densidad electrónica con respecto a β') al grupo carbonilo.



Esquema 20. Estructuras resonantes del sustrato 1-(*N,N*-dimetil-4'-aminofenil)-5-(2'-tienil)-1,4-pentadien-3-ona.

5.2.8 El THF Como Fuente de Protones

En las reacciones que implican mecanismos de reacción vía anión-radical frecuentemente en la etapa de protonación para la formación de los productos, las especies aniónicas son capaces de sustraer un protón de disolventes donadores de protones como pueden ser los alcoholes. Investigaciones realizadas por Kagan y colaboradores⁵² en reacciones de acoplamiento de cetonas con halogenuros de alquilo con el SmI_2 en THF obtienen el correspondiente alcohol más una serie de productos oligoméricos relacionados con el THF como fuente de protones.

En el presente trabajo, no se utilizó un alcohol sino que el mismo THF sirvió como donador de protones para las especies aniónicas que se generan durante la reacción. Esto se ha corroborado cuando al realizar las reacciones y al concentrar sin extracción a presión reducida se obtiene el producto impuro. Adicionalmente, se realizó una reacción con THF deuterado y se obtiene el producto deuterado, sin embargo, dadas las condiciones de manejo solo se pudo detectar el peso molecular por espectrometría de masas y no fue posible realizar estudios de RMN.

5.2.9 Efecto del HMPA sobre el SmI_2

Como se ha visto en el capítulo 3, muchos grupos funcionales orgánicos son reducidos por el SmI_2 . La velocidad de reducción depende en gran medida de la adición de coaditivos como el HMPA que incrementa la capacidad reductora del SmI_2 , por lo tanto, las reacciones se llevan a cabo mucho más rápido con el sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$ que con el sistema SmI_2/THF . Existen diversas investigaciones entre las que se encuentran:

A. Los de Tipo de Estructural

Investigadores como Zhaomin Hou y colaboradores⁵³⁻⁵⁵ han descrito que la coordinación del HMPA al ion metal Sm^{2+} se da vía el átomo de oxígeno aniónico; esto significa que el enlace P-O⁻ del HMPA funciona como un enlace simple y que la carga positiva está deslocalizada en los 3 grupos amino (figura 8). Por lo tanto, se cree que la propiedad aniónica del HMPA hace que el Sm^{2+} sea más negativo acelerando el proceso de transferencia del electrón hacia los sustratos.

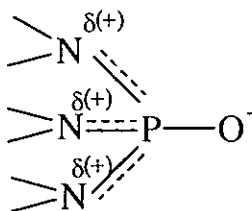


Figura 8

Por otro lado, estos mismos investigadores lograron aislar y caracterizar al complejo $\text{SmI}_2(\text{HMPA})_4$ como se muestra en la figura 9. De esta estructura se deduce lo siguiente:

1. Que el ion Sm^{2+} está enlazado a 2 aniones I^- y a 4 ligantes HMPA, formando un octaedro distorciónado. Por simetría cristalográfica, el ion Sm^{2+} y los 4 átomos de oxígeno provenientes del HMPA están en posiciones coplanares mientras que los 2 aniones I^- están en posición *trans*.

2. La coordinación de los 4 ligantes HMPA al Sm^{2+} incrementa el poder reductor del SmI_2 . Aquí es de suponer que durante las reacciones, los sustratos se aproximan al metal central y que la repulsión estérica existente entre estos y los ligantes voluminosos de HMPA fuertemente coordinados cambiará la regio- y estereoselectividad de las reacciones.

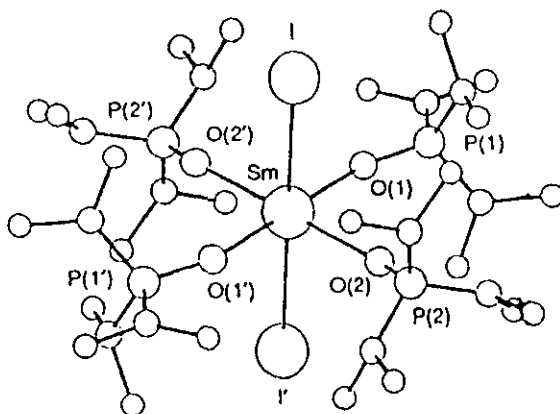


Figura 9. Estructura del complejo $[\text{SmI}_2(\text{HMPA})_4]$

B. Los de Tipo Electroquímico

Shabangui y colaboradores^{56,57} realizaron estudios electroquímicos en donde determinaron los potenciales óxido-reducción del SmI_2 en THF variando la concentración de HMPA como se observa en la tabla 14. Encontraron que al añadir de 1 a 4 equivalentes de HMPA, el potencial de óxido-reducción se va incrementando hasta que al adicionar más de 4 equivalentes el potencial no varía, por lo que concluyeron que el SmI_2 a este potencial incrementa su poder reductor influyendo así en el mecanismo de reacción.

Tabla 14. Efecto del HMPA sobre los potenciales de oxidación del SmI_2

Equivalentes de HMPA vs SmI_2	Potencial Redox (V)	ΔE (V)
0	-1.33	0
1	-1.43	0.10
2	-1.46	0.13
3	-1.95	0.62
4	-2.05	0.72
5	-2.05	0.72
6	-2.05	0.72

a) Conc. de $\text{SmI}_2 = 0.5 \text{ mM}$

b) electrodo de referencia Ag/AgNO_3

c) medio: THF

Si bien es cierto que ambos estudios de investigación llegan a las mismas conclusiones, en la actualidad no existe una explicación específica de como el HMPA interviene en la regio y estereoselectividad de las reacciones.

5.3 Voltamperometría Cíclica

Una alternativa para explicar porque algunos sustratos no reaccionaron frente al sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$ es la voltamperometría cíclica. Aún cuando el estudio electroquímico de estos compuestos no era el objetivo del presente trabajo, resultó de gran interés llevarlo a cabo ya que así fue posible determinar los potenciales en los cuales el Sm^{2+} tiene la capacidad para reducir uno de los dobles enlaces.

Por lo anterior, se estudió el comportamiento electroquímico de ocho derivados de la 1,4-pentadien-3-ona sustituidas (tabla 15), dos aldehídos α, β no saturados (tabla 16) y dos derivados de la 1,3,6,8-nonatetraen-5-ona (tabla 17).

La respuesta electroquímica observada para estos compuestos fue bastante similar en la zona catódica comprendida entre 0 y -2500 mV vs ESC, la cual corresponde a la reducción del sistema enónico. La aparición de ondas en la zona anódica de algunos compuestos estudiados (por ejemplo: la 1,5-diferrocenil-1,4-pentadien-3-ona) es indicativa de que los sustituyentes son también electroactivos.

Serie 1: Derivados de la 1,4-pentadien-3-ona

El voltamperograma del sustrato 1,5-difenil-1,4-pentadien-3-ona en una solución de Et_4NBF_4 0.1 M como electrolito disuelto en acetonitrilo y usando carbón vítreo como electrodo de trabajo se muestra en la figura 10. El barrido se inició en 0 mV hacia un potencial negativo de -2200 mV y mostró durante el primer segmento cuatro picos catódicos irreversibles en los potenciales de -1310 , -1580 , -1809 y -2154 mV. Lo anterior concuerda con el hecho observado que la presencia de un grupo fenilo ya sea en el carbonilo o en el átomo de carbono β hace posible observar dos ondas de reducción. Se ha sugerido que la segunda onda corresponde a la conversión del primer anión formado al dianión.⁵⁸ En el caso de este compuesto, debido a que es un sistema de enonas cruzado da lugar a cuatro picos de reducción. Durante el segundo segmento, en el barrido hacia potenciales positivos, se detectaron dos picos anódicos en -1214 y -116 mV vs ESC. La irreversibilidad de cada uno de los picos catódicos se comprobó al hacer diversos cortes en el intervalo de potencial estudiado ($E = -1920$ mV; $E = -1713$ mV y $E = -1480$ mV). De lo anterior se observa que el pico anódico en -1214 mV está relacionado con el pico en -1310 y el pico anódico en -116 mV está relacionado a los picos catódicos situados en -1580 y -2154 mV. En todos los casos el primer paso de reducción es un proceso correspondiente a la transferencia de un electrón a la posición β al carbonilo ya que la doble unión C-C se reduce antes que el grupo carbonilo.

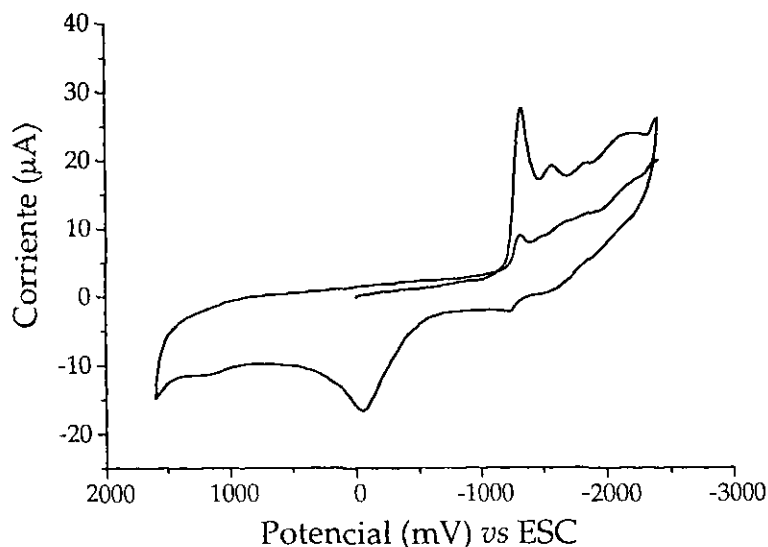


Figura 10. Voltamperograma cíclico del 1,5-difenil-1,4-pentadien-3-ona 1 mM en Et_4NBF_4 0.1 M en acetonitrilo. Electrodo de trabajo: Carbón vítreo (área 7 mm^2). Electrodo de referencia: ESC. Velocidad de barrido: 100 mV/s

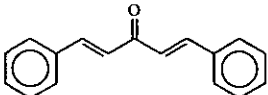
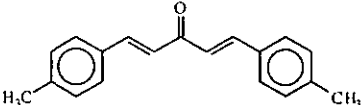
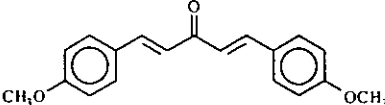
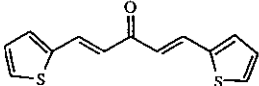
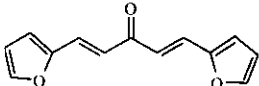
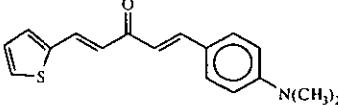
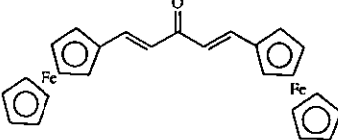
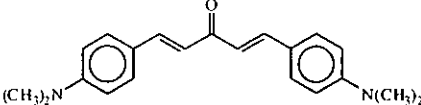
En el compuesto 1,5-Bis(*p*-tolil)-1,4-pentadien-3-ona, la introducción de dos grupos metilo en posición *para* al anillo aromático mostró por voltamperometría cíclica tres picos catódicos bien definidos localizados en -1350, -1586 y -1720 mV observándose que la introducción de los grupos metilo llevó la reducción a potenciales más negativos. Por otra parte, el compuesto 1,5-Bis(*p*-metoxifenil)-1,4-pentadien-3-ona mostró un voltamperograma cíclico parecido al compuesto 1,5-Bis(*p*-tolil)-1,4-pentadien-3-ona pero debido a que los grupos metoxi son más fuertes donadores de electrones que los grupos metilo, los potenciales de reducción se desplazaron a valores aun más negativos localizados en -1410 y -1580 mV.

Los derivados 1,5-Bis(2-tienil)-1,4-pentadien-3-ona y 1,5-Bis(furil)-1,4-pentadien-3-ona fueron los que mostraron mayor semejanza entre sí. Sin embargo, el potencial del primer pico fue menos negativo en el primero (-1278 mV) que en el segundo (-1286 mV) mostrando que, permaneciendo todo igual en las estructuras de estos compuestos, cuando se sustituye un oxígeno por un azufre, disminuye la densidad electrónica sobre la doble unión conjugada, haciendo su reducción más difícil. El derivado 1,5-Bis(furil)-1,4-pentadien-3-ona mostró además una gran inestabilidad química que hizo complicado su estudio electroquímico.

El compuesto 1,5-Bis(*N,N*-dimetil-4-aminofenil)-1,4-pentadien-3-ona mostró también electroactividad en la zona anódica debido a la oxidación de los grupos amino, lo que causa tres picos anódicos en 730, 850 y 984 mV vs ESC. Asimismo, se observó una zona catódica muy compleja con picos en -1562, -1688, -1874 y -2279 mV. El efecto electrodonador de electrones de los dos grupos amino aumentó considerablemente la densidad electrónica sobre los carbonos β al carbonilo, haciendo que el proceso de transferencia de electrones fuera más difícil y por lo tanto se observara a potenciales muy negativos.

El derivado 1-(*N,N*-4-dimetilaminofenil)-5-(2-tienil)-1,4-pentadien-3-ona presentó un voltamperograma muy parecido al caso anterior. La oxidación del grupo amina dio lugar a un pico anódico irreversible en 788 mV. La reducción del sistema enona mostró picos catódicos irreversibles en -1382, -1698, -1888 y -2200 mV. Los picos primero y cuarto están a 180 y 79 mV respectivamente hacia potenciales más anódicos que en el caso del compuesto 1,5-Bis(*N,N*-4-dimetilaminofenil)-1,4-pentadien-3-ona. Esto muestra que el sustituyente tienilo es un grupo donador de electrones menos fuerte que el grupo amino.

Tabla 15. Potenciales de reducción de los derivados 1,4-pentadien-3-ona medidos por voltamperometría cíclica en Et_4NBF_4 0.1 M en acetonitrilo.

Sustrato	Potenciales E _{SC} (mV)
	-1310 -1580 -1809 -2154
	-1350 -1586 -1720
	-1410 -1580
	-1278 -1658
	-1286 -1840
	-1382 -1698 -1888 -2200
	-1524 -1699 -2193
	-1562 -1688 -1874 -2279

El estudio voltamperométrico de la 1,5-diferrocenil-1,4-pentadien-3-ona hizo evidente el sistema rédox cuasi-reversible correspondiente al sustituyente ferroceno cuyo potencial de oxidación y reducción es $E_{pa} = 619$ mV y $E_{pc} = 488$ mV (figura 11). Aún cuando se conoce, que por ferroceno/ferrocinio es un sistema reversible en donde su $\Delta E_p = 60$ mV y su relación de corriente i_{pc}/i_{pa} es igual a uno, en el voltamperograma de la 1,5-diferrocenil-1,4-pentadien-3-ona mostró un $\Delta E_p > 60$ mV y una relación de corriente diferente de uno, por lo que se considera que bajo estas condiciones se comporta como un sistema cuasi-reversible.

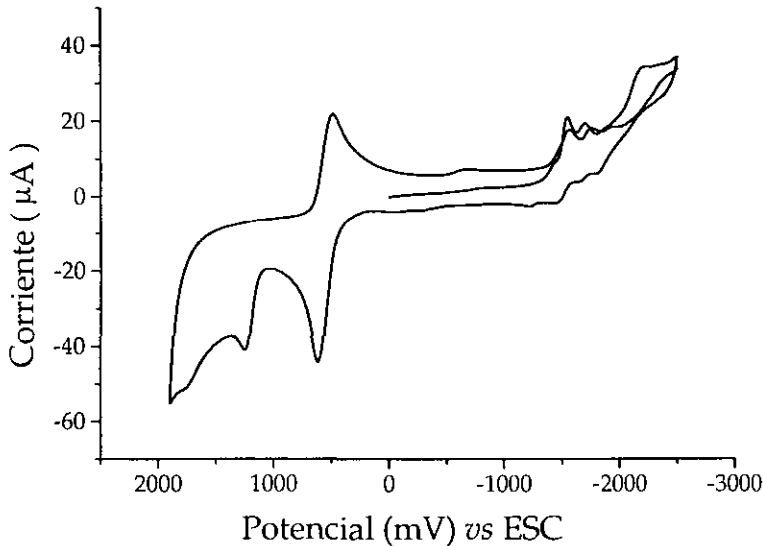


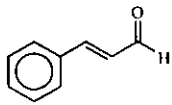
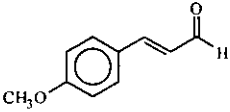
Figura 11. Voltamperograma cíclico de 1,5-diferrocenil-1,4-pentadien-3-ona 1 mM en Et_4NBF_4 0.1 M en acetonitrilo. Electrodo de trabajo: Carbón vítreo (área 7 mm²). Electrodo de referencia: ESC. Velocidad de barrido: 100 mV/s

Serie 2: Aldehídos α , β no saturados

En la tabla 16 se muestra los potenciales de dos aldehídos aromáticos α , β no saturados. El voltamperograma del *trans*-cinamaldehído (figura 12) presentó tres ondas catódicas situadas en -1279, -1670 y -2176 mV, presentando la segunda onda una corriente muy grande ($i_p = + 5.178 \times 10^{-4}$ A). Todas estas ondas son de naturaleza irreversible. Al comparar los voltamperogramas de este compuesto con el compuesto 1,5-difenil-1,4-pentadien-3-ona se observa que los picos son más negativos, excepto el primer pico siendo su corriente, considerablemente mayor en el aldehído que en la cetona. Al existir una sola doble unión conjugada al carbonilo en el aldehído, hace que la transferencia de electrones y las reacciones químicas acopladas a este proceso sean más fáciles y rápidas que en el derivado con el sistema de dobles uniones conjugadas y cruzadas.

De acuerdo a lo esperado, el compuesto *trans*-2-metoxicinamaldehído mostró un comportamiento voltamétrico muy parecido al caso anterior. La presencia del grupo metoxilo llevó la reducción a potenciales más negativos. Esta dificultad en el proceso de reducción se manifestó por una corriente más baja para cada una de las transferencias del electrón. Es notable que el proceso de reducción parece ser más difícil en los aldehídos que en las cetonas.

Tabla 16. Potenciales de reducción de los aldehídos α, β no saturados medidos por voltamperometría cíclica en Et_4NBF_4 0.1 M en acetonitrilo.

Compuesto	Potenciales (V/ESC (mV))
	-1279 -1670 -2176
	-1596 -2088

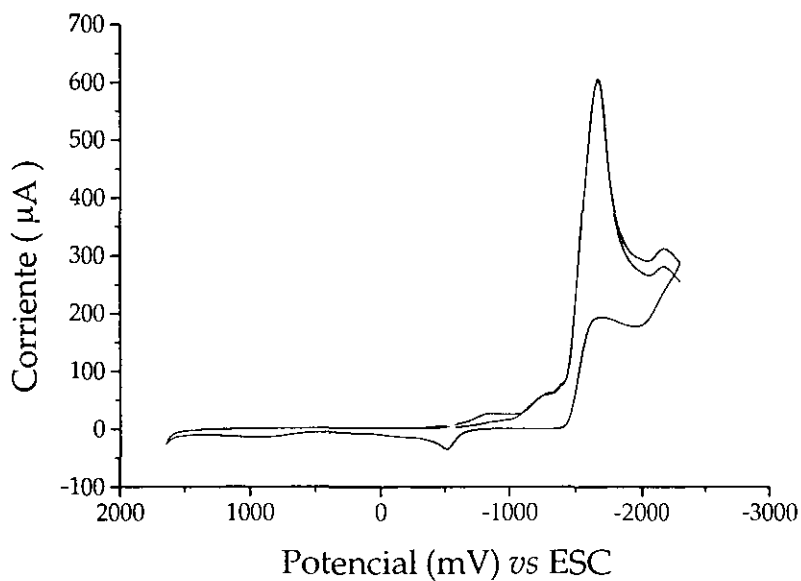
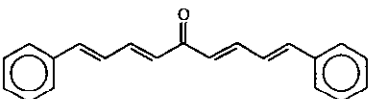
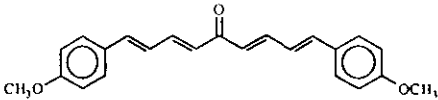


Figura 12. Voltamperograma cíclico del *trans*-cinamaldehído 1 mM en Et_4NBF_4 0.1 M en acetonitrilo. Electrodo de trabajo: Carbón vítreo (área 7 mm^2). Electrodo de referencia: ESC. Velocidad de barrido: 100 mV/s

Serie 3: Derivados de la 1,3,6,8-nonatetraen-5-ona

El voltamperograma cíclico de la 1,9-difenil-1,3,6,8-nonatetraen-5-ona comprendido entre 0 y -2000 mV en la zona catódica, mostró únicamente dos ondas de naturaleza cuasi-reversible, la primera de ellas con un $E_{p_c} = -1240$ mV, $E_{p_a} = -1152$ mV $\Delta E_p = E_{p_a} - E_{p_c} = 88$ mV, la segunda con $E_{p_c} = -1746$ mV, $E_{p_a} = -1626$ mV y $\Delta E_p = 120$ mV. El primer sistema se debe a la transferencia de un electrón a la posición δ al carbonilo. La cuasi-reversibilidad de las ondas indica que, en estos sistemas hay también reacciones químicas (C) acopladas a pasos electroquímicos (E), en un mecanismo EECC o CEEC como está informado para estos sistemas cuando se trabaja en medios apróticos.⁵⁹ En la zona anódica aparece un pico en 1541 mV, debiéndose a la oxidación del producto originado en la primera onda de reducción. Esto se comprobó en un segundo experimento de voltamperometría cíclica cuando en el primer barrido se llegó a un potencial de -1450 mV, observándose la presencia del pico en 1541 mV aun cuando no se llegó al potencial del segundo pico de reducción. El voltamograma de este compuesto es bastante más sencillo que los correspondientes 1,5-difenil-1,4-pentadien-3-ona y *trans*-cinamaldehído.

Tabla 17. Potenciales de reducción de los derivados 1,4-pentadien-3-ona medidos en voltamperometría cíclica en Et_4NBF_4 0.1 M en acetonitrilo

Compuesto	Potenciales ESC (mV)
	-1240 -1746
	-1246 -1498 -1749 -2289

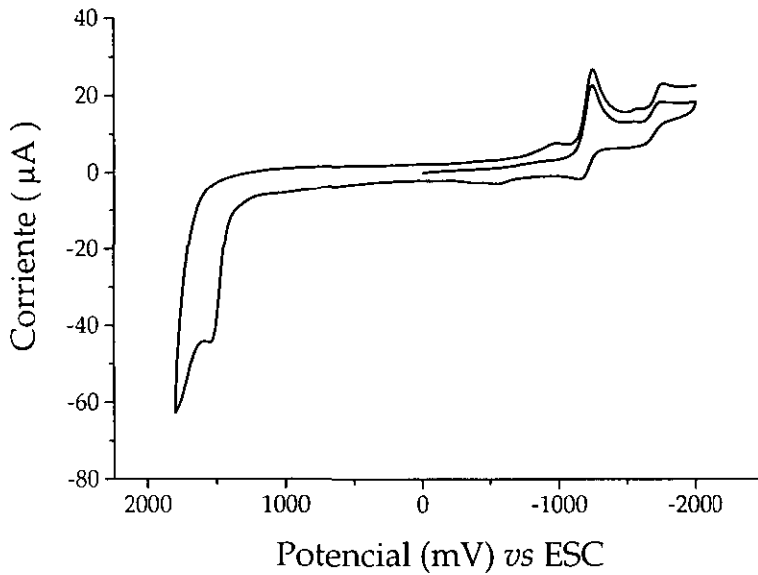


Figura 13. Voltamperograma cíclico de 1,5-difenil-1,3,6,8-nonatetraen-5-ona 1 mM en Et_4NBF_4 0.1 M en acetonitrilo. Electrodo de trabajo: Carbón vítreo (área 7 mm^2). Electrodo de referencia: ESC. Velocidad de barrido: 100 mV/s.

El voltamperograma del 1,9-Bis(*p*-metoxifenil)-1,3,6,8-nonatetraen-5-ona comparado con 1,5-Bis(*p*-metoxifenil)-1,4-pentadien-3-ona y el *trans*-2-metoxicinamaldehído es muy complejo, apareciendo cuatro ondas en la zona comprendida entre 1000 mV y 2500 mV. El pico intenso observado en -2289 mV es de naturaleza cuasi-reversible como ha sido observado en los otros compuestos.

Se pretende en un trabajo próximo hacer el estudio electroquímico del SmI_2 en acetonitrilo, agregándole equivalentes de HMPA. Sin embargo, con los resultados obtenidos se puede determinar que el SmI_2 actúa en un intervalo entre -1200 y -2200 mV, por tanto, los sustratos 1,5-bis(*N,N*-dimetil-4-aminofenil), 1,9-difenil-1,3,6,8-nonatetraen-5-ona, 1,9-bis(*p*-metoxifenil)-1,3,6,8-nonatetraen-3-ona que no reaccionaron frente al sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$ presentan potenciales de reducción más negativos con respecto a los sustratos que si reaccionaron.

VI. CONCLUSIONES

1. Los aldehídos α , β no saturados son sumamente reactivos por lo que al hacerlos reaccionar con el sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$ se obtienen una serie de productos que no se pudieron caracterizar por los diversos métodos espectroscópicos. Esta reactividad se corrobora también por los estudios electroquímicos realizados.

2. El sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$ promueve el acoplamiento C-C a partir de la reducción de un doble enlace en las cetonas α , β no saturados de cadena lineal. Las reacciones que se realizaron transcurren con estereo-control. De los 7 productos obtenidos, se pudo conocer la estereoquímica de 5 de ellos (4 por RMN por correlación bidimensional NOESY y 1 por difracción de rayos X), corroborándose la estructura del ciclopentanol polisustituído en forma de mezcla racémica: (1S, 2R, 3S, 4R) y (1R, 3S, 4R,4S). Para el caso de los compuestos 3 y 7 se puede suponer que presentan la misma estereoquímica. Todos los productos fueron caracterizados por EM, IR y RMN.

3. Se hizo un estudio electroquímico por voltamperometría cíclica de los aldehídos y cetonas α , β no saturados para determinar sus potenciales de reducción. El comportamiento electroquímico presentado en algunos casos fue compleja. Los sustratos que no reaccionaron con el SmI_2 presentan potenciales de reducción muy negativos con respecto a los sustratos que si reaccionaron. Si bien es cierto que se requieren de mayores estudios para poder concluir con más exactitud a este respecto ya que no se hizo el estudio electroquímico de SmI_2/HMPA en acetonitrilo que nos permitiera conocer con más aproximación el potencial de reducción de Sm^{2+} a Sm^{3+} por las condiciones de manejo y equipo que se requieren.

4. Dentro de las perspectivas a futuro de este trabajo están la de estudiar la reactividad de los productos obtenidos nuevamente con el sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$ ya que estos presentan dobles enlaces en su estructura donde el SmI_2 pueda transferir un electrón. Por otro lado, en el caso de los aldehídos se intentará proteger el grupo aldehídico por diversos métodos para ver si con esto se obtiene el derivado cíclico que era uno de los objetivos de esta tesis. De la parte electroquímica se analizará con más detalle el proceso de transferencia de electrones de los sustratos utilizados a potencial controlado con el fin de poder comprender este tipo de sistemas.

VII. BIBLIOGRAFIA

1. Molander, G. A. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 29
2. Molander, G. A.; Harris, C. R. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 307
3. Krief, A.; Laval, A. M. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 745
4. Girard, P.; Namy J. L.; Kagan, H. B. *J. Am. Soc.* **1980**, *102*, 2693
5. Molander, G. A. *Organic Reactions. Vol. 1*, John Wiley & Sons, New York, **1994**, 222
6. Inanaga, J.; Sakai, S.; Handa, Y.; Yamaguchi, M.; Yokoyama, Y. *Chem. Lett.* **1991**, 2117
7. Inanaga, J.; Handa, Y.; Tabuchi, T.; Otsubo, K.; Yamaguchi, M.; Hamamoto, T. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6557
8. Fujita, Y.; Fukuzumi, S.; Otera, J. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2121
9. Otsubo, K.; Inanaga, J.; Yamaguchi, M. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5763
10. (a) Cabrera, A.; Alper, H. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5007; (b) Cabrera, A.; Le Lagadec, R.; Sharma, P.; Arias, J. L.; Toscano, R. A.; Velasco, L.; Gaviño, R.; Alvarez, C.; Salmón, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans I*, **1998**, 3609
11. Casabó, J. *Estructura Atómica y Enlace Químico*. Reverté, México, 1999
12. Imamoto, T. *Lanthanides in Organic Synthesis*. Academic Press, Great Britain, **1994**
13. Kagan, H. B.; Sasaki, M.; Collin, J. *Pure and Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1725
14. Watson, P. L.; Tulip, T. H.; Williams, I. *Organometallics*, **1990**, *9*, 1999
15. Fleming, T. *Comprehensive Organic Synthesis. Vol. I*, Pergamon Press, Oxford, **1995**
16. Bailar, J. C. *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Reinhold, New York, **1973**
17. Huheey, J. E. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. Harper and Row, New York, **1983**

18. Kagan, H. B. *New J. Chem.* **1990**, *14*, 453
19. Tsuru, H.; Yamaguchi, K.; Imamoto, T. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1999**, 1703
20. Trost, B. M. *Comprehensive Organic Synthesis. Vol. 1.* Pergamon Press, Great Britain, **1991**
21. Collin, H.; Giuseppone, P. *Coordination Chemistry Reviews.* **1998**, *178-180*, 117
22. Kagan, H. B.; Namy, J. L.; Girard, P. *New J. Chem.* **1977**, *1*, 5
23. Kagan, H. B. *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, *140*, 3
24. Imamoto, T.; Ono, M. *Chem. Lett.* **1987**, 501
25. Akane, N.; Kanagua, Y.; Nishiyama, Y.; Ishii, Y. *Chem. Lett.* **1992**, 2431
26. Deacon, G. B.; Forsyth, C. M. *Chem. Lett.* **1989**, 837
27. Inanaga H.; Ishikawa, M.; Yamaguchi, M. *Chem. Lett.* **1987**, 1485
28. Hasegawa, E.; Curran, D. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1717
29. Ogawa, A.; Nanke, T.; Takami, N.; Sumino, Y.; Rhu, S.; Sonoda, N. *Chem. Lett.* **1994**, 379
30. Soderquist, J. A. *Aldrichimica Acta*, **1991**, *24*, 15
31. Hongyun, G.; Junquan, W.; Yongmin, Z. *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 85
32. Stanley, M. R. *Comprehensive Organic Funcional Group Transformations. Vol. 1.* Pergamon, Great Britain, **1995**
33. Molander, G. A. *Organic Reactions. Vol. 46.* John Wiley & Sons, Great Britain, **1994**, 230
34. Kende, A. S.; Mendoza, J. S. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1699
35. Keck, G. E.; Wager, T.; McHardy, S. F. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *55*, 1755
36. Banik, B. K.; Zegrocka, O.; Banik, I.; Hackfeld, L.; Becker, F. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6731
37. Burk, M. J.; Feaster, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6266
38. Feldman, K. S.; Simpson, R. E. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6985
39. Kamochi, Y.; Kudo, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 3049
40. Kamochi, Y.; Kudo, T. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 3511

41. Kamochi, Y.; Kudo, T. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 341
42. Kagan, H. B.; Soupepe, J.; Namy, J. L. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 765
43. Uenishi, J.; Masuda, S.; Wakabayashi, S. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5097
44. Fukuzawa, S.; Lida, M.; Nakanishi, A.; Fujinami, T.; Sakai, S. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 920
45. Hsu, J. L.; Chen, C.T.; Fang, J. M. *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 1989
46. Sono, M.; Nakashiba, Y.; Nakashima, K.; Tori, M. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3099
47. Matsuda, F.; Kawatsura, M.; Hosaka, K.; Shirama, H. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3252
48. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*. 3rd. ed., Pergamon Press, Great Britain, **1998**, 248
49. Shriver, D. F.; Dredzon, M. A. *The Manipulation of Air Sensitive Compounds*. John Wiley & Sons, New York, **1986**, 24
50. Guillen, G. Síntesis y Caracterización de Complejos de Rutenio a partir de Fosfinas γ -Cetónicas. Tesis de Licenciatura, UNAM, **2000**
51. Dhananjaya, N.; Gopu, R. *Chem. Pharm. Bull.* **1998**, *46*, 1254
52. Kagan, H. B.; Namy, J. L.; Girard, P. *Tetrahedron*, **1981**, *37* (Suppl. 1), 175
53. Hou, Z.; Kobayashi, K.; Yamazaki, H. *Chem. Lett.* **1991**, 265
54. Hou, Z.; Takamine, K.; Aoki, O.; Shiraishi, H.; Fujiwara, Y.; Taniguchi, H. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 6077
55. Hou, Z.; Wakatsuki, Y. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1205
56. Shabangi, M.; Flowers, R. A., II. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1137
57. Shotwell, J. B.; Sealy, J. M. Flowers, R. A., II. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5251
58. Bowers, K. W.; Giese, R. W.; Grimshaw, J.; House, H. D.; Kolodny, N. H.; Kronberger, K.; Roe, D. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2783
59. Baizer, M. M.; Lund, H.; *Carbonyl Compounds in Organic Electrochemistry. An Introduction and a Guide*. Marcel Dekker, Inc., New York, **1991**

VIII. APÉNDICE

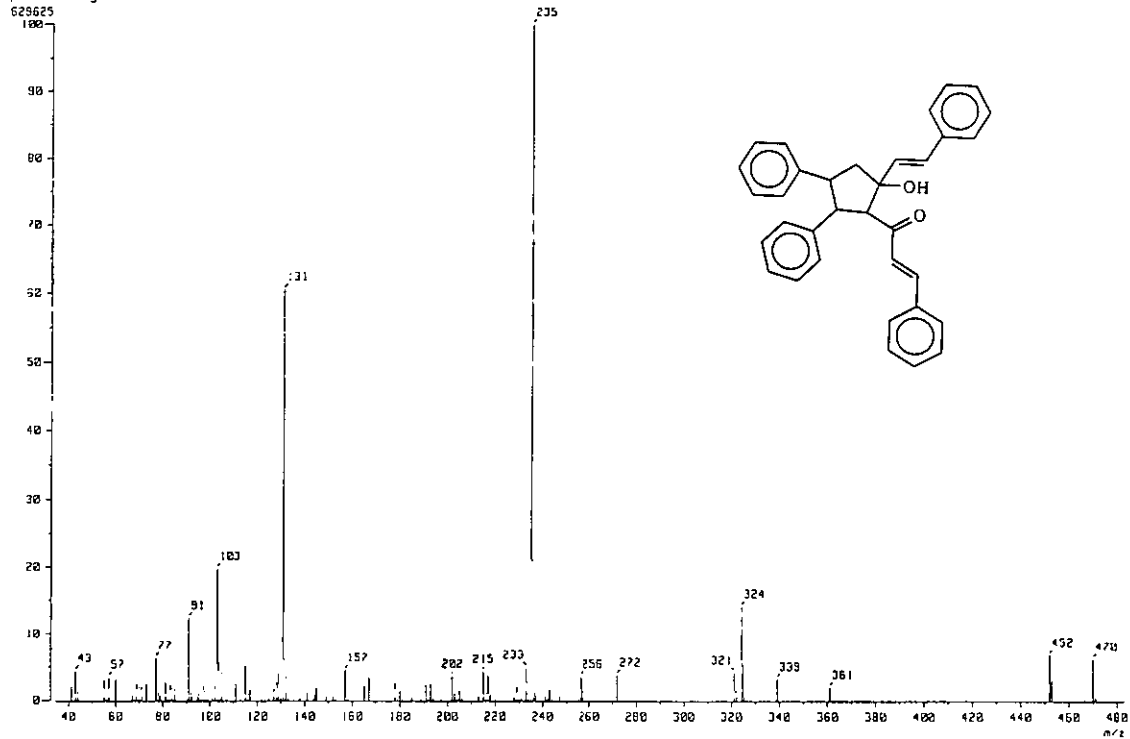
Sustrato Utilizado	Nombre
	1,5-Difenil-1,4-pentadien-3-ona
	1,5-Bis(<i>p</i> -tolil)-1,4-pentadien-3-ona
	1,5-Bis(<i>p</i> -metoxi-fenil)-1,4-pentadien-3-ona
	1,5-Bis(2-tienil)-1,4-pentadien-3-ona
	1,5-Bis(3-tienil)-1,4-pentadien-3-ona
	1-(<i>N,N</i> -dimetil-4-aminofenil)-5-(2-tienil)-1,4-pentadien-3-ona

Lista de Sustratos Utilizados para las Reacciones con el Sistema $\text{SmI}_2/\text{THF}/\text{HMPA}$

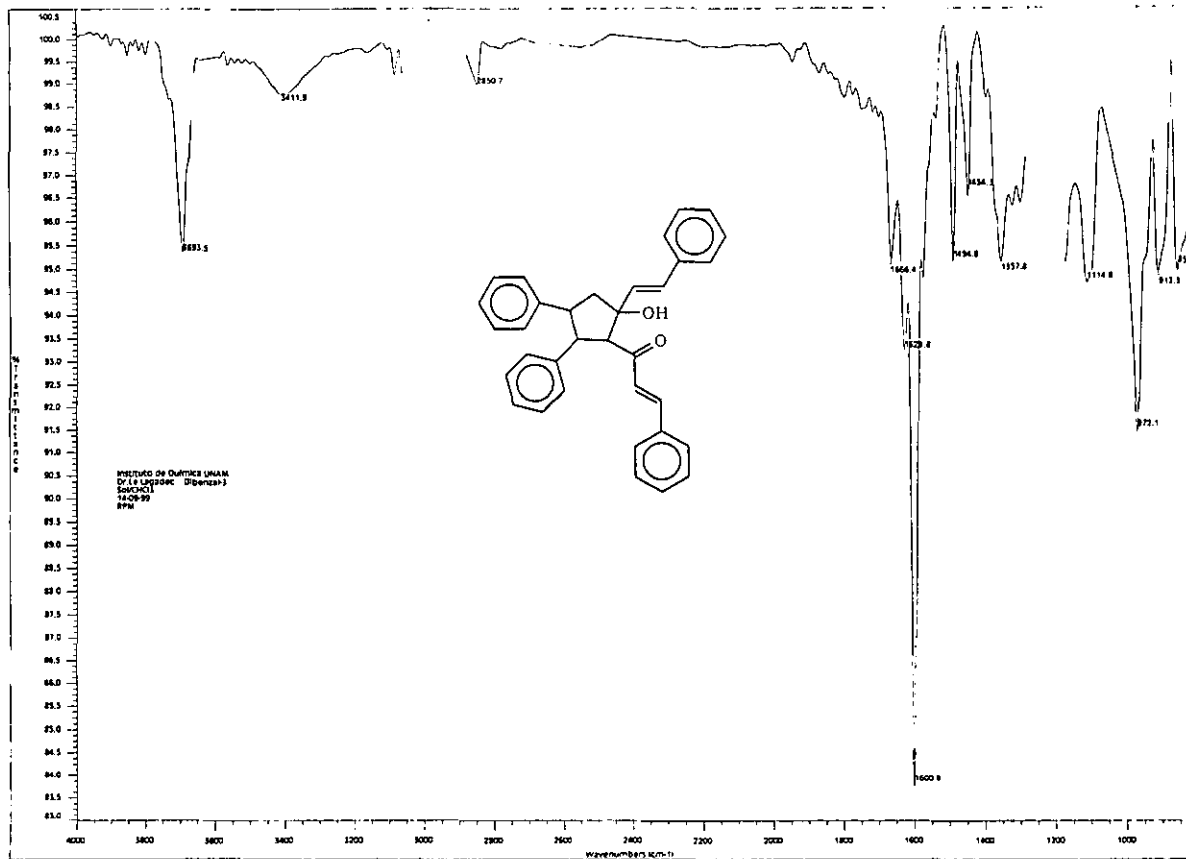
Sustrato Utilizado	Nombre
	1,5-Diferrocenil-1,4-pentadien-3-ona
	1,5-Bis(N,N-dimetil-4-aminofenil)-1,4-pentadien-3-ona
	1,5-Bis(2-furil)-1,4-pentadien-3-ona
	1,9-Difenil-1,3,6,8-nonatetraen-5-ona
	1,9-Bis(<i>p</i> -metoxifenil)-1,3,6,8-nonatetraen-5-ona

Continuación. Lista de Sustratos Utilizados para las Reacciones con el Sistema
SmI₂/THF/HMPA

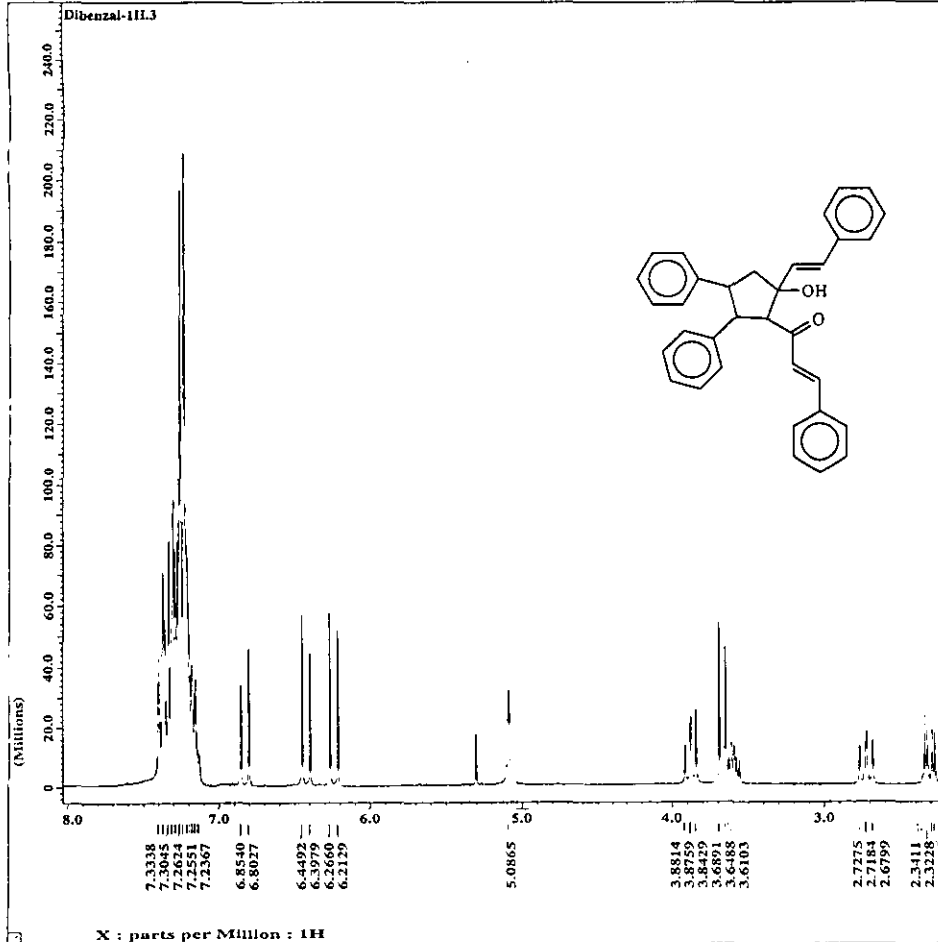
[Mass Spectrum]
Data : D:\L\Legadec-Ronan-053 Date : 27-Sep-98 18:15
Sample: dibenzal-2
Note : -
Inlet : Direct Ion Mode : EI-
Spectrum Type : Normal Ion [M⁺-Linear]
RT : 2.58 min Scan# : (68,1001)-(68,76) Temp : 222.3 deg C
BP : m/z 235,0000 Int. : 59.87
Output m/z range 34.4214 to 463.0361 Cut Level : 0.00 %



Espectro 1. Espectrometría de Masas (IE, 70 eV) del compuesto 1



Espectro 2. IR ($\nu = \text{cm}^{-1}$, disolución en CHCl_3) del compuesto 1



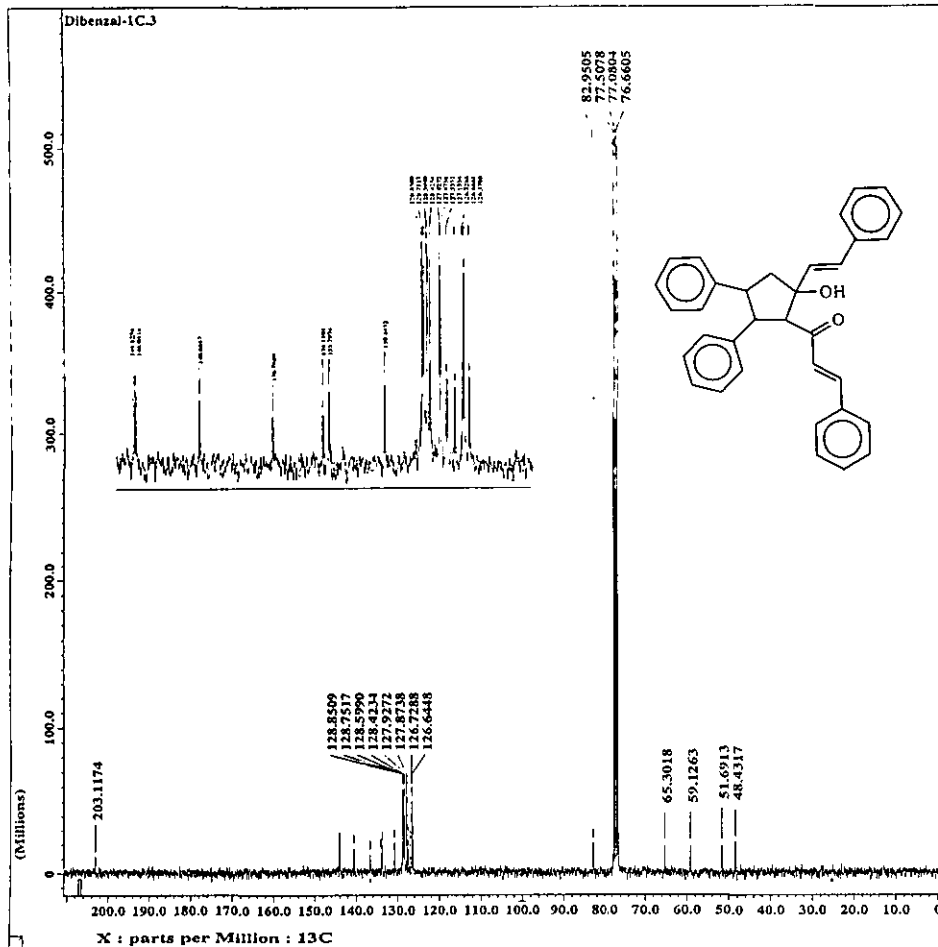
```

----- ACQUISITION PARAMETERS -----
File Name      = Dibenzal-1H.3
AuchOC
Sample ID     = Dibenzal-1H
Contant      = Single Pulse Experiment
Creation Date = 14-JUL-2008 18:00:39
Revision Date = 14-JUL-2008 18:21:51

Spec Site    = Eclipse-300
Spec Type    = DELTA_600

Data Format   = 1D COMPLEX
Dimensions  = X
Dim Title    = 1H
Dim Size     = 8192
Dim Units    = [ppm]
Acq_delay    = 0.219 [ms]
Charger_sample = 0
Experiment   = single_pulse_exp
Field_strength = 7.0584013 [T]
Irr90       = 10 [us]
Irr90_hi    = 10 [us]
Irr90_lo    = 16 [us]
Irr_pwidth  = 16 [us]
Lock_status  = IDLE
Recvr_gain  = 26
Relaxation_delay = 110 [s]
Scans       = 100
Solvent     = CHLOROFORM-D
Spin_get    = 16 [Ms]
Spin_lock_90 = 0.1 [ms]
Spin_lock_attn = 29 [dB]
Spin_set    = 15 [Ms]
Spin_status = SPIN ON
Temp_get    = 20.3 [C]
Temp_set    = 20 [C]
Temp_status = TEMP OFF
Temp_status = TEMP OFF
X90         = 10 [us]
X90_hi     = 10 [us]
X90_lo     = 16 [us]
X_acq_duration = 1.4169856 [s]
X_domain   = 1H
X_freq     = 300.53115858 [MHz]
X_offset   = 3 [ppm]
X_points   = 8192
X_prescans = 0
X_pulse    = 5 [us]
X_resolution = 0.33042339 [Hz]
X_sweep    = 4.50894628 [kHz]
  
```

Espectro 3. RMN ¹H [CDCl₃, 300 MHz, δ (ppm)] del compuesto 1



JEOL

```

----- ACQUISITION PARAMETERS -----
File Name      = Dibenzal-1C.3
Author
Sample ID     = Dibenzal-1C
Contact      = Single Pulse with Broa
Creation Date = 21-SEP-2000 13:44:01
Revision Date = 21-SEP-2000 14:05:13

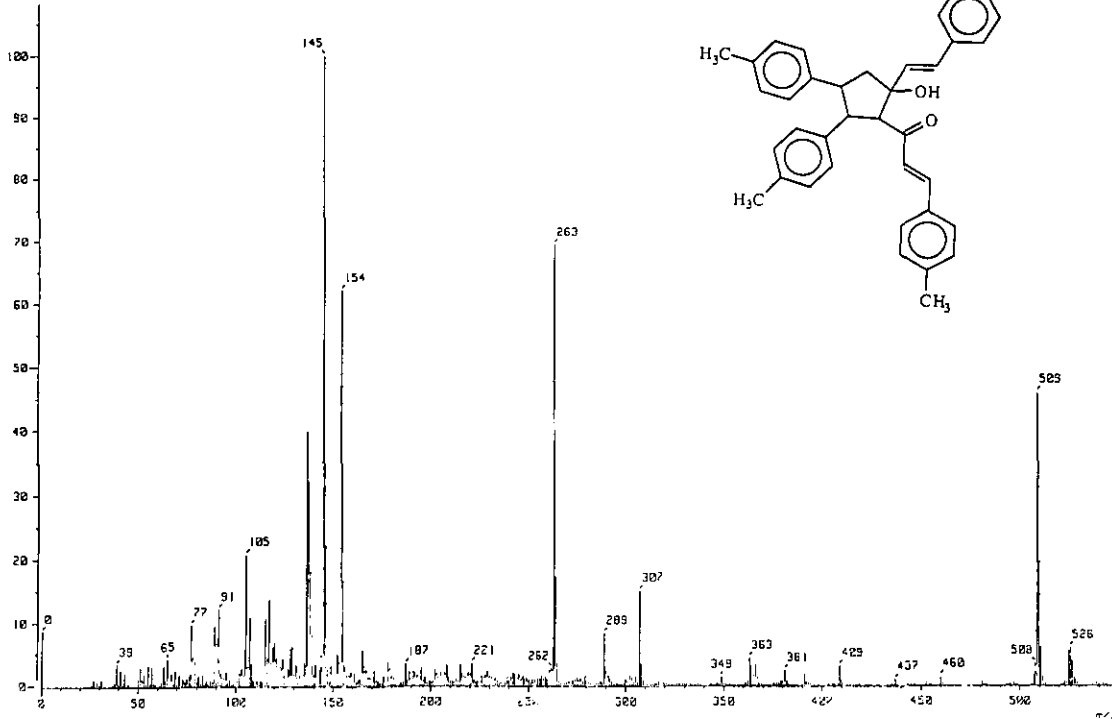
Spec Site    = Eclipse 300
Spec Type    = DELTA_pcr

Data Format   = 1D COMPLEX
Dimensions  = 13C
Dir Title    = 13C
Dir Size     = 32768
Dir Units    = [ppm]
Acq_delay    = 20.6[us]
Changer_sample = 0
Experiment   = single_pulse_dec
Field_strength = 7.0186633[T]
Irr90        = 10[us]
Irr90_hi     = 10[us]
Irr90_lo     = 26[us]
Irr_domain   = 18
Irr_pwidthb  = 26[us]
Lock_status  = 2DLR
NucF1_gain   = 20
Relaxation_delay = 2[s]
Scans        = 1043
Solvent      = CHLOROFORM-D
Spin_get     = 14[KHz]
Spin_lock_g0 = 0.1[ms]
Spin_lock_stcn = 29[ds]
Spin_scc     = 13[KHz]
Spin_state   = SPIN ON
Spin_status  = SPIN ON
Temp_get     = 22.4[dc]
Temp_set     = 20[dc]
Temp_status = TEMP OFF
X90          = 12.8[us]
X90_hi       = 10[us]
X90_lo       = 43[us]
X_acq_duration = 1.7334272[s]
X_domain     = 13C
X_freq       = 75.57579184[MHz]
X_offset     = 100[ppm]
X_points     = 32768
X_prescans  = 4
X_pulse     = 4.26666667[us]
X_resolution = 0.57490444[Hz]
X_sweep     = 18.90359169[KHz]

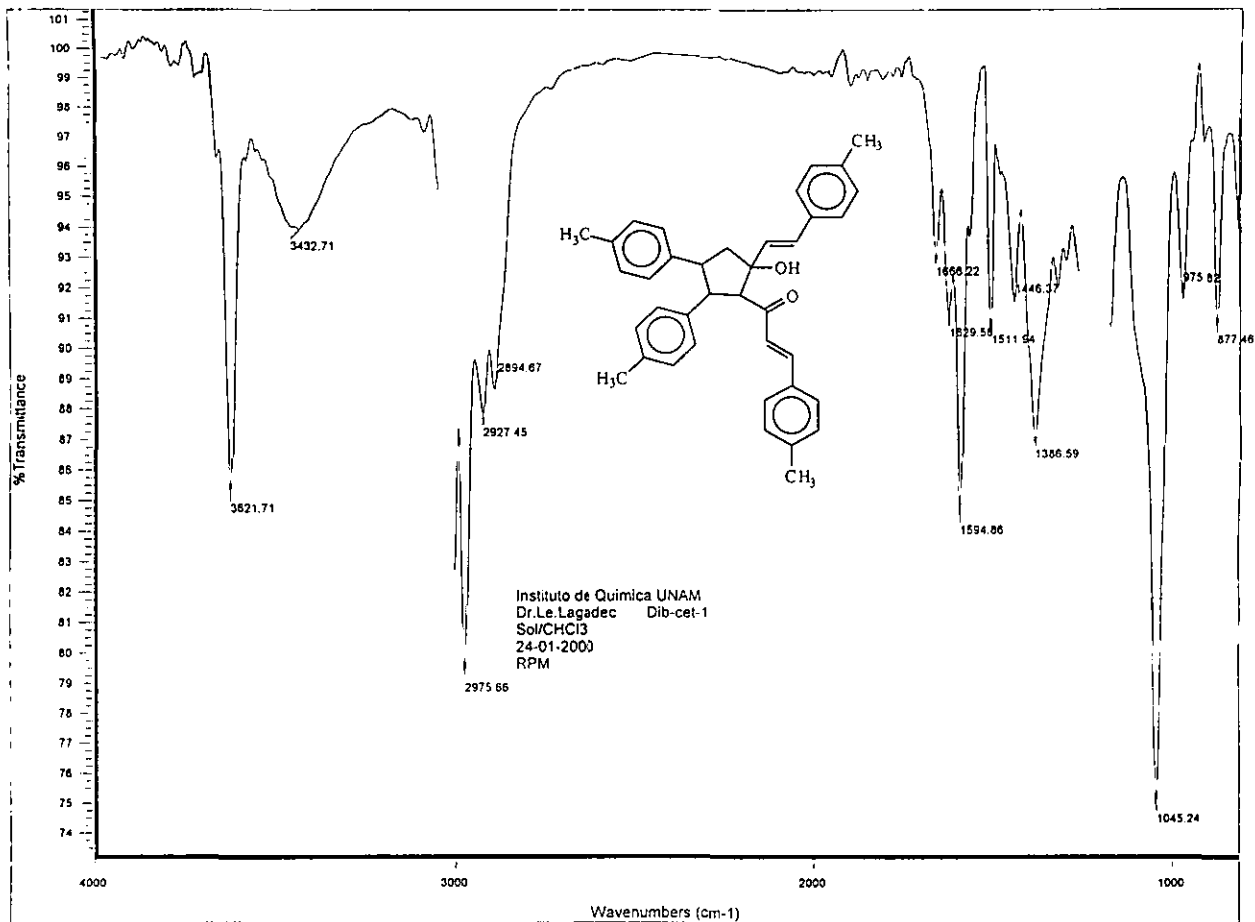
```

Espectro 4. RMN ¹³C [CDCl₃, 75 MHz, δ (ppm)] del compuesto 1

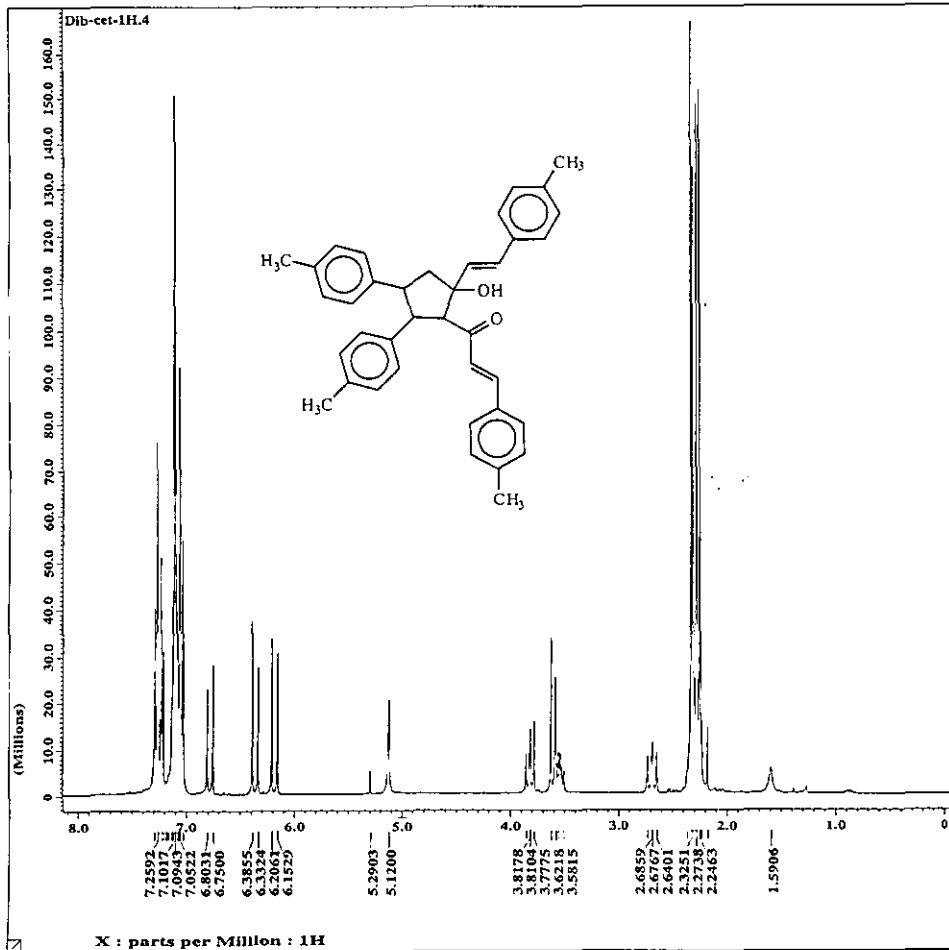
[Mass Spectrum]
 Data : Dr-Cabrera993 Date : 20-Feb-99 16:22
 Sample: DIB-Cel-1
 Note : -
 Inlet : Direct Ion Mode : FAB+
 Spectrum type : Normal Ion (MF-Linear)
 RT : 0.82 min Scan# : (2,6) Temp : 350.5 deg.C
 BP : m/z 145.0000 Int. : 339.93
 Output m/z range : 0.0000 to 540.3580 Cut Level : 0.120 %
 4545778



Espectro 5. Espectrometría de Masas (FAB) del compuesto 2



Espectro 6. IR ($\nu = \text{cm}^{-1}$, disolución en CHCl_3) del compuesto 2



JEOL

```

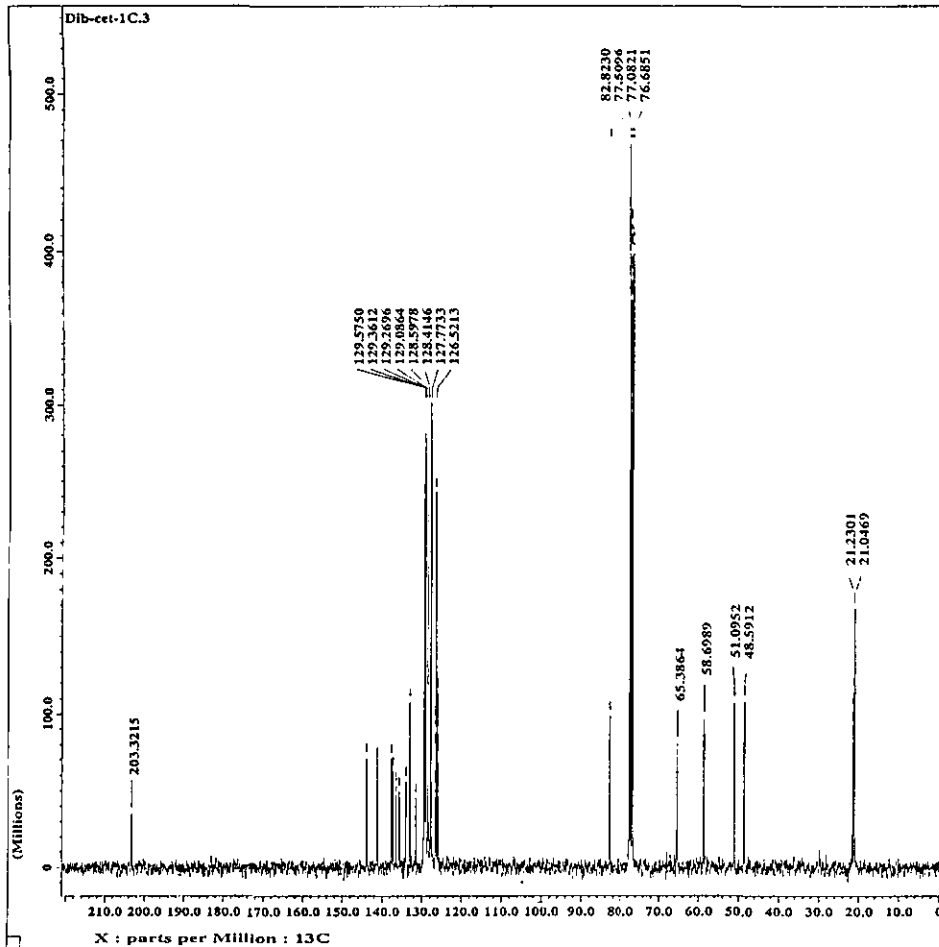
----- ACQUISITION PARAMETERS -----
File Name       = Dib-cet-1H.4
Anchor          =
Sample ID       = Dib-cet-1H
Contact        = Single Pulse Experiment
Creation Date   = 9-FEB-2000 13:39:17
Revision Date   = 9-FEB-2000 16:06:04

Spec Site      = Eclipse-300
Spec Type     = DELTA-MW

Data Format    = 1D COMPLEX
Dimensions   = X
Dim Title     = 1H
Dim Size      = 8192
Dim Units     = [ppm]
Acq_Delay     = 0.1193[ms]
Chopper_sample = 0
Experiment    = single_pulse.exp
Field_strength = 7.0586013[T]
Irr90        = 10[us]
Irr90_hi     = 10[us]
Irr90_lo     = 16[us]
Irr_pwidth   = 16[us]
Lock_status   = IDLK
Nuc1_Drain    = 21
Relaxation_delay = 1[s]
Scans        = 100
Solvent      = CHLOROFORM-D
Spin_get     = 16[Mx]
Spin_lock_90 = 0.1[ms]
Spin_lock_attn = 28[db]
Spin_set     = 16[Mx]
Spin_state   = SPIN ON
Spin_status  = SPIN ON
Temp_get     = 19.4[dc]
Temp_set     = 20[dc]
Temp_status  = TEMP OFF
X90          = 10[us]
X90_lo       = 16[us]
X_acq_duration = 1.8169856[s]
X_domain     = 1H
X_freq       = 300.53115858[MHz]
X_offset     = 5[ppm]
X_points     = 8192
X_pulses     = 0
X_pulse     = 5[us]
X_resolution = 0.33042929[Mx]
X_sweep      = 4.30856628[Mx]

```

Spectro 7. RMN ^1H [CDCl_3 , 300 MHz, δ (ppm)] del compuesto 2



JEOL

```

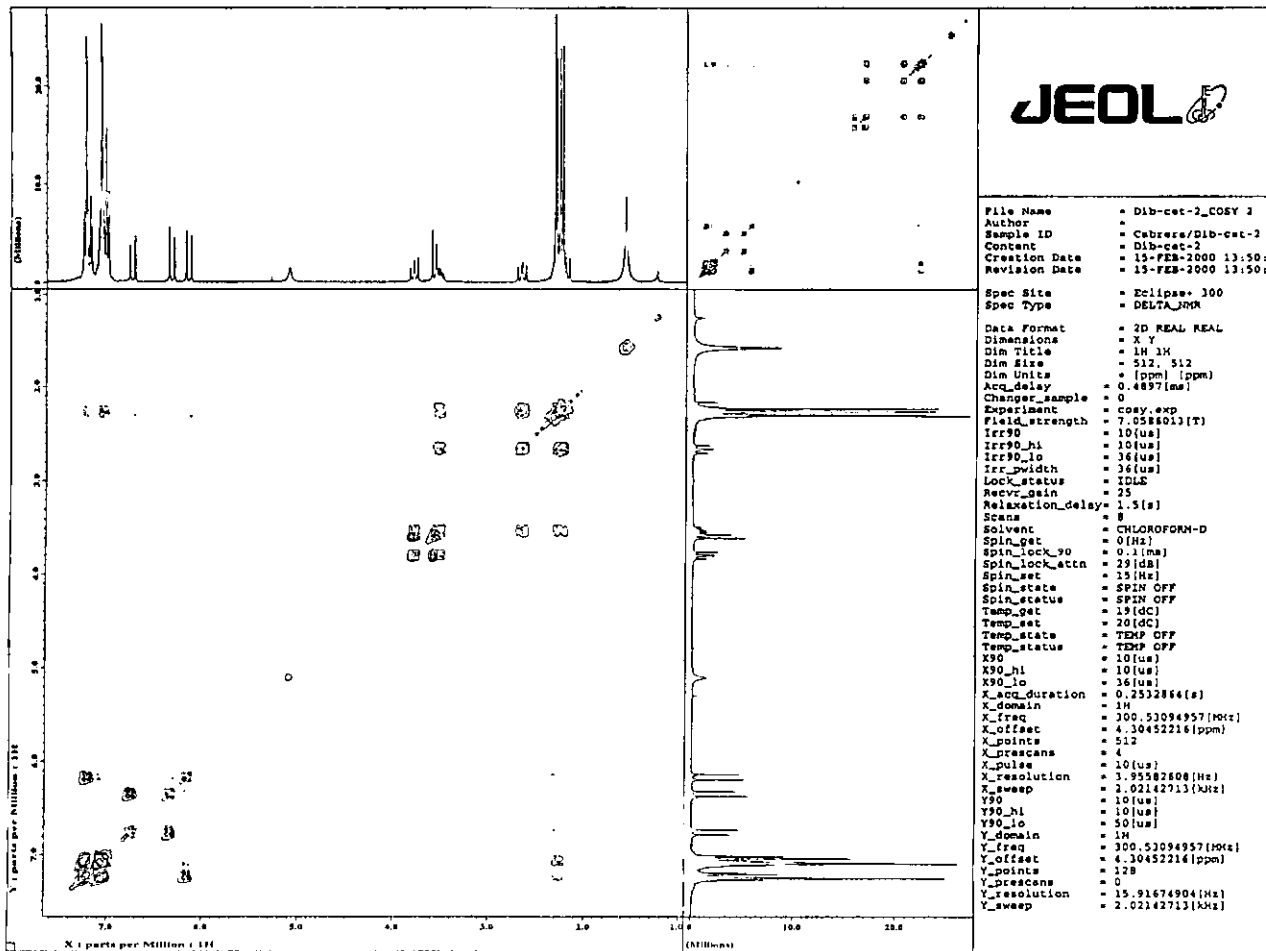
----- ACQUISITION PARAMETERS -----
File Name      = Dib-cet-1C.3
Auchter       =
Sample ID      = Dib-cet-1C
Content        = Single Pulse with Broa
Creation Date   = 22-AUG-2009 10:04:10
Revision Date  = 22-AUG-2009 10:09:03

Spec Name     = Eclipse+ 300
Spec Type     = DELTA_90M

Data Format    = 1D COMPLEX
Dimensions    = 1
Dim Title     = 13c
Dim Size      = 8192
Dim Units     = [ppm]
Acq_Delay     = 30.8[us]
Chamber_Sample = 0
Experiment    = single_pulse_dec
Field_strength = 7.0586011[T]
Irr90        = 10[us]
Irr90_hi     = 10[us]
Irr90_lo     = 36[us]
Irr_domain   = 1M
Irr_width    = 36[us]
lock_status   = IDLE
Recvr_gain    = 30
Relaxation_delay = 1[s]
Solve        = 2363
Solvent       = CDCl3FORM-D
Spin_rate     = 15[MHz]
Spin_lock_p0  = 0.1[ms]
Spin_lock_attn = 29[db]
Spin_rate     = 15[MHz]
Spin_state    = SPIN ON
Spin_status   = SPIN ON
Temp_set      = 22.5[degC]
Temp_set      = 20[degC]
Temp_status   = TEMP OFF
X90           = 12.8[us]
X90_hi        = 10[us]
X90_lo        = 43[us]
X_acq_duration = 0.433366[s]
X_domain      = 13C
X_freq        = 75.57579184[MHz]
X_offset      = 100[ppm]
X_points      = 8192
X_prescans    = 4
X_pulse       = 4.2666667[us]
X_resolution  = 2.30784904[MHz]
X_sweep       = 18.90339168[MHz]

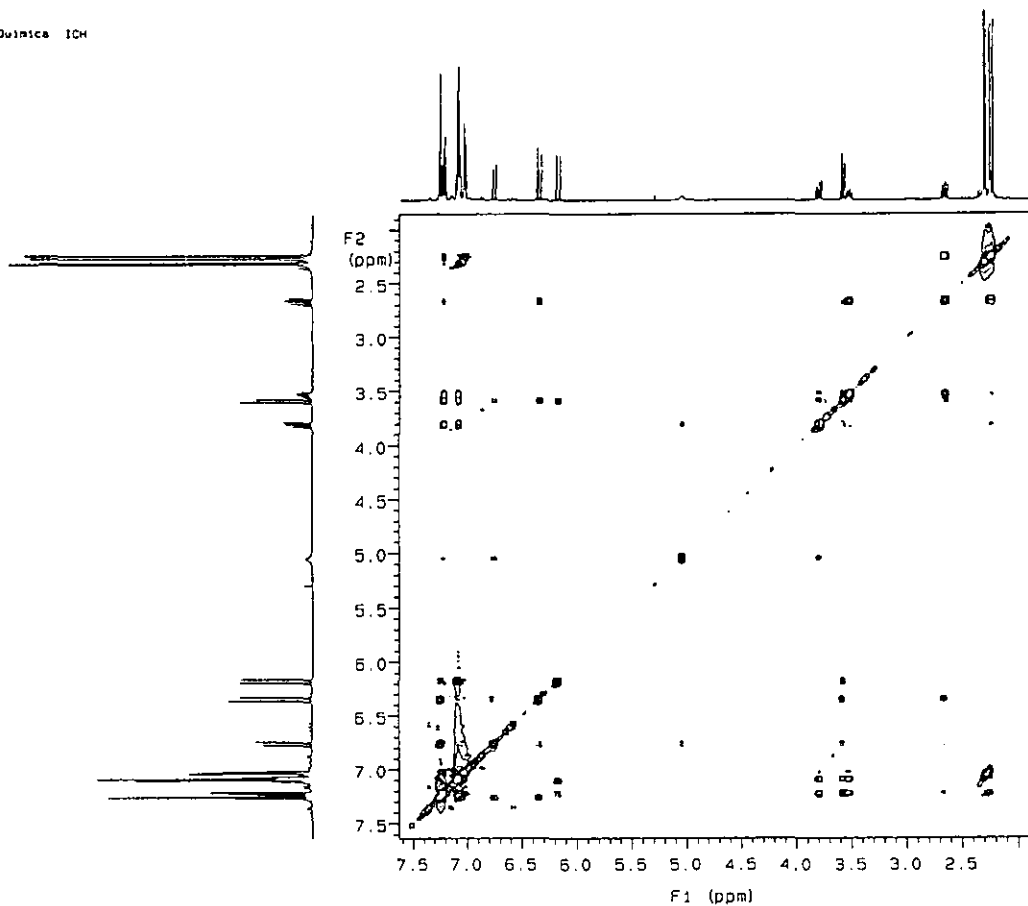
```

Espectro 8. RMN ^{13}C [CDCl_3 , 75 MHz, δ (ppm)] del compuesto 2

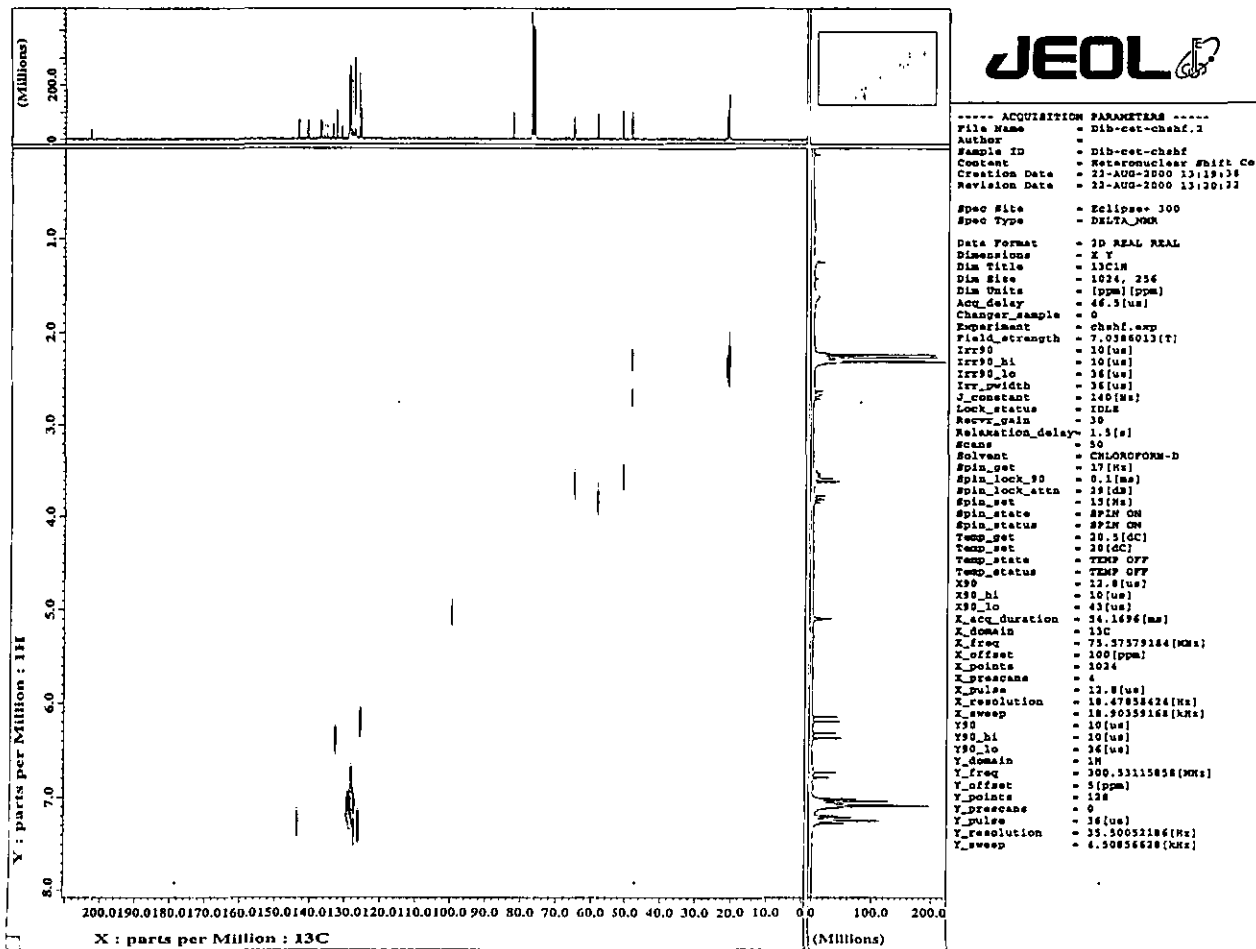


Espectro 9. RMN de Correlación Homonuclear COSY [CDCl₃, δ (ppm)] del compuesto 2

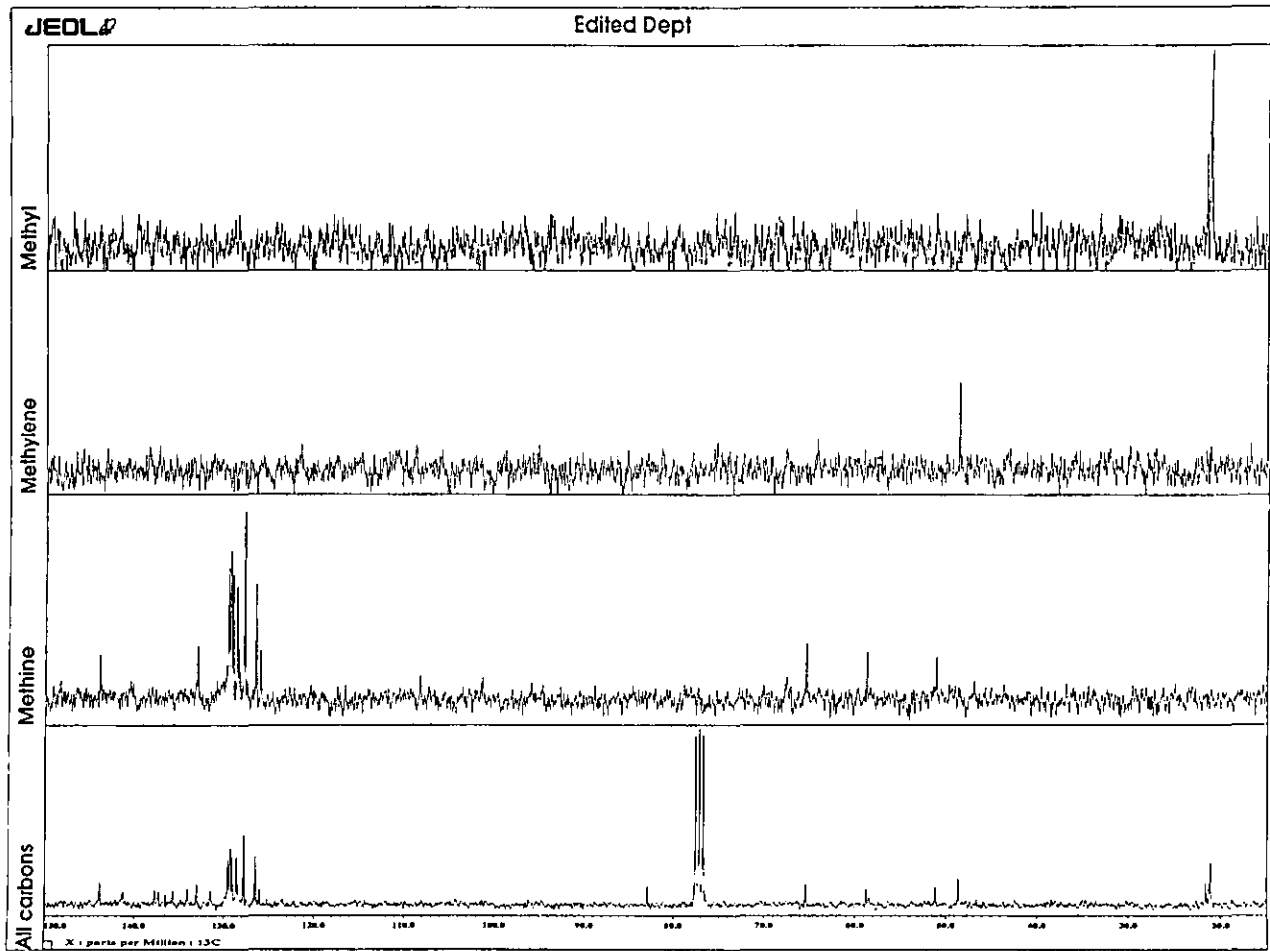
U.N.A.M. Instituto de Química ICH
Dr. A. Cabrera Oib-cat
500 Mhz
disolvente: CDCl₃
noesy



Espectro 10. RMN de Correlación Homonuclear NOESY [CDCl₃, 500 Mhz, δ (ppm)] del compuesto 2



Espectro 11. RMN de Correlación Heteronuclear HETCOR [CDCl₃, δ (ppm)] del compuesto 2



Espectro 12. RMN de Correlación Heteronuclear DEPT [CDCl₃, δ (ppm)] del compuesto 2