



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTILÁN**

**AUTOCONDENSACIÓN DE β -DICETONAS PROMOVIDA
POR ACETILACETONATO DE SAMARIO III.**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA FARMACÉUTICA BIÓLOGA**

**P R E S E N T A
S A R A O C H O A R O J A S**

Asesores

Dr. José Luis Arias Téllez.

Dr. Armando Cabrera Ortiz.

CUAUTILÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO

2005

m. 340544



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.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Ortega Rojas Sara

FECHA: 16 * Nov * 194.

FIRMA: 

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

2

PH 2012 . m



ESTADO NACIONAL
UNION DE
MEXICO

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

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS
U. N. A. M.

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de
Exámenes Profesionales

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

ATN: Q. 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:

Autocondensación de B-dicetonas promovida por acetilacetato
de samario III.

que presenta 1a pasante: Sara Ochoa Rojas
con número de cuenta: 09853841-6 para obtener el título de
Química Farmacéutica Bióloga

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 20 de Agosto de 2004

PRESIDENTE Dr. René Miranda Ruvalcaba

VOCAL Dr. José Luis Arias Téllez

SECRETARIO Dra. Flora Adriana Ganem Rondero

PRIMER SUPLENTE MC. Benjamín Velasco Bejarano

SEGUNDO SUPLENTE Q.F.B. Enrique Amador González

Bell

A Dios:

Por haberme permitido llegar
hasta donde estoy.

A mis padres:

Este trabajo esta dedicado a ustedes
por todo el apoyo, amor y comprensión
que siempre me han brindado.

A mis hermanos:

Mónica, César y Susana
a quienes amo mucho.

A mis amigos:

Coral, Arturo, Héctor, Mary, Bety,
Gerardo, Beto, Victor, Erica, Rogelio, Vero,
que siempre me dieron ánimos
para seguir adelante.

Al Dr. José Luis Arias Téllez:

Que sin conocerme y con ese sentido
altruista me permitió trabajar con él,
apoyándose en todo momento.

Al Dr. Armando Cabrera Ortiz:

Que me apoyó durante todo el tiempo
en que realicé el presente trabajo.

Laboratorio de Inorgánica 2:

A todas las personas con las que
conviví al realizar este trabajo
en el Instituto de Química

ÍNDICE

I.	Introducción	6
II.	Objetivo	10
III.	Hipótesis	12
IV.	Dicetonas	14
1.	Generalidades	15
2.	Síntesis de α -dicetonas	16
A.	Oxidación de α -hidroxicetonas	16
B.	Oxidación de cetonas con dióxido de selenio	17
C.	Oxidación con nitrito de amilo	17
3.	Síntesis de β -dicetonas	18
A.	Modificación de la condensación de Claisen	18
B.	Condensación intramolecular de Claisen	20
C.	Hidrólisis de C-acilderivados	21
4.	Síntesis de γ -dicetonas	21
A.	Condensación de acetilacetona con α -clorocetonas	21
5.	Equilibrio ceto-enol	22
6.	Aplicaciones	26
V.	β -Dicetonatos Metálicos	29
1.	Generalidades	30
2.	Clasificación de β -dicetonatos metálicos	32
A.	Dianiones	32

a. Complejos β -dicetónicos metálicos ligados a oxígeno	32
i. β -cetoenolato como ligante unidentado	33
ii. β -cetoenolatos como ligantes bidentados	34
ii.1 Quelación O, O'	34
▪ Cuando $m=2n$	35
▪ Cuando $m>2n$	35
▪ Cuando $m<2n$	36
ii.2 Tipo puente	36
b. Complejos β -dicetónicos metálicos ligados a carbono	37
i. Unión a carbono central	37
ii. Unión a carbono terminal	37
c. Complejos β -dicetónicos metálicos ligados a carbono y oxígeno ...	38
d. Complejos β -dicetónicos ligados a olefinas (coordinación η -alílica)	38
e. β -dicetonatos metálicos como ligantes neutros (forma ceto)	39
B. Dianiones	39
a. Unión a carbono central	40
b. Quelación a través de carbono central	40
c. Quelación diendiolato	40
d. Puente C, O, O'	41
e. Coordinación η -alílica	42
f. Coordinación C-O	43
g. Unión η^3 -puente O,O'	43
h. Unión η^3 -puente C-O	44

3. Coordinación de β -dicetonatos metálicos	44
4. Estructura química	46
5. Síntesis de ligantes β -dicetónicos	47
A. Formación de β -dicetonas vía eliminación de sulfuro	47
B. β -dicetonas a partir de α , β -epoxicetonas	48
C. β -dicetonas a partir de α -dialzo- β -hidroxicetonas	48
D. β -dicetonas vía boroxacinas	48
E. β -dicetonas empleando un catalizador organocuproso	49
F. β -dicetonas a partir de acilación de cetona con anhídridos	50
G. β -dicetonas a partir de la condensación de Claisen	51
H. β -dicetonas a partir de aminas y cetonas acetilénicas	51
6. Síntesis de β -dicetonatos metálicos	52
A. Síntesis a partir de metales	52
B. Síntesis a partir de haluros metálicos y organometálicos	53
a. A partir de haluros metálicos	53
b. A partir de haluros organometálicos	54
C. Síntesis a partir de otras sales metálicas	54
D. Síntesis a partir de óxidos o hidróxidos metálicos (u organometálicos)	56
E. Síntesis a partir de carbonilos metálicos	56
F. Síntesis a partir de alcóxidos metálicos (organometálicos)	57
7. Propiedades físicas	58
A. Volatilidad, estabilidad térmica y presión de vapor	58

B. Constantes de estabilidad y estudios polarográficos	58
8. Reacciones características	59
A. Reacción de sustitución electrofílica	59
B. Formación de aductos	59
9. Aplicaciones	60
A. Reactivos de desplazamiento químico en R.M.N.	61
B. Uso en espectroscopia de R.M.N. ¹³ C	61
C. Quelatos láser	61
D. Cromatografía de gases	62
E. Técnicas de extracción con disolventes	63
VI. Desarrollo experimental	64
A. Material	65
B. Reactivos	65
C. Aparatos	66
D. Técnicas experimentales	67
a. Pentanodiona	67
b. Benzoilacetona y dibenzoilmetano	68
c. 3,5-heptanodiona	68
VII. Resultados y discusión	69
A. Pentanodiona	70
B. Benzoilacetona	82
C. Dibenzoilmetano	90
D. 3,5-heptanodiona	91

VIII.	Conclusiones	99
IX.	Referencias	101
X.	Glosario de Espectros	105

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

I. INTRODUCCIÓN

Actualmente el número de reacciones químicas es enorme así como el tipo de productos que se generan, por otro lado, las condiciones experimentales para que se lleven a cabo, son muy variadas, pueden ocurrir en presencia o ausencia de disolvente, requerir temperatura o no, incluso hay aquellas que se efectúan a temperaturas inferiores a 0° C, pueden realizarse a presión atmosférica o a presiones considerables y en cuanto a concentración de reactivos pueden ser estequiométricas, semiestequeométricas o catalíticas.

Estructuralmente la finalidad de toda reacción química es sustituir, agregar o eliminar : un átomo o grupo de átomos, provocar un rearrreglo en la estructura, unir una molécula con otra o transformar un grupo ya presente. Lo anterior permite en la mayoría de los casos formar nuevos enlaces C-heteroátomo (entre los más comunes, N, O, S o halógenos) o bien formar enlaces Carbono-Carbono, estos últimos tienen la particularidad de aumentar el tamaño de la estructura carbonada y pueden conducir a la formación de estructuras cíclicas o de cadena abierta. Adicionalmente, también se pueden generar compuestos que presenten instauraciones dobles o triples entre átomos de carbono, nitrógeno u oxígeno.

En todo compuesto químico la característica relevante de su estructura, es el esqueleto o armazón carbonado, y en consecuencia las reacciones que forman enlaces carbono-carbono son de suma importancia ya que permiten modificar o modular el esqueleto carbonado hasta conseguir la estructura deseada. Dentro de este tipo de reacciones aquellas denominadas como condensación aldólica representan un medio fácil, rápido y eficiente para formar el acoplamiento entre

dos moléculas mediante la formación de un nuevo enlace carbono-carbono. Dichas reacciones se realizan sometiendo un compuesto carbonílico (aldehído, cetona, éster) frecuentemente a un medio ácido o básico bajo condiciones estequiométricas o con exceso del medio antes citado.

Por otro lado son ampliamente conocidas las propiedades y aplicaciones catalíticas de los metales de transición y en menor grado de los metales lantánidos.

En base a lo anterior en el presente trabajo se ha mostrado interés en desarrollar reacciones de condensación de carácter catalítico utilizando elementos de transición o lantánidos como ácidos de Lewis.

El manuscrito que se presenta a continuación, inicia con el planteamiento del objetivo y en el primer capítulo se describe la estructura, síntesis, propiedades ceto-enol y aplicaciones de las α , β y γ -dicetonas. Cabe mencionar que estos compuestos representan a uno de los tipos de ligantes mas empleados en los compuestos de coordinación, ya que debido a sus propiedades ceto-enol, pueden quelatar fácilmente a casi todos los metales de la tabla periódica. En el capítulo siguiente se hace mención a las diferentes formas en las que el ligante β -dicetona esta coordinado al metal, como se preparan los β -dicetonatos metálicos, el tipo de reacciones que pueden realizar y sus aplicaciones. A continuación se describe el material, técnicas y aparatos que fueron utilizadas para desarrollar esta labor experimental y de investigación. En el capítulo VII se dan los resultados obtenidos junto con la discusión de los mismos y finalmente se exponen una serie de conclusiones generadas a partir del análisis de los resultados.

La parte final corresponde a dos aspectos básicos : la bibliografía que sirvió de apoyo para la escritura de este manuscrito y en donde el lector puede abordar los temas de su interés con mayor profundidad y a un glosario de espectros que en el ambiente químico son necesarios e indispensables para caracterizar los compuestos que se producen en toda reacción química.

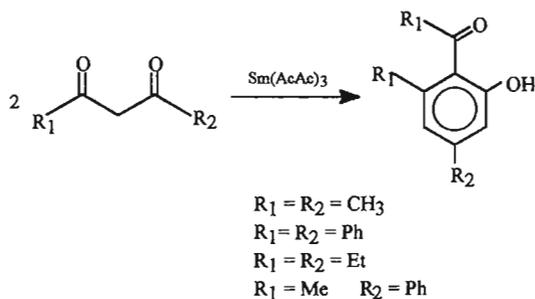
Por otro lado es importante enfatizar que toda reacción química persigue como finalidad : producir un compuesto nuevo (como reto académico); generar un compuesto que presente una aplicación práctica, ya sea de manera directa o bien que sea un intermediario importante para la síntesis de otro compuesto que sea el de la verdadera aplicación; o mejorar las condiciones experimentales para la obtención de un compuesto. Desde este punto de vista la reacción investigada que consiste en una autocondensación de β -dicetonas promovida por un acetilacetato metálico, conduce a la formación de un compuesto aromático cuya estructura es muy parecida a la del ácido acetil salicílico, por lo cual se sugiere que el compuesto producido tenga propiedades farmacológicas.

CAPÍTULO II

OBJETIVO

II. OBJETIVO

Estudiar y evaluar la autocondensación catalítica de varios sistemas β -dicetona (acetilacetona, benzoilacetona, dibenzoilmetano y 3,5-heptanodiona) promovida por acetilacetonato de samario (III) $[\text{Sm}(\text{AcAc})_3]$ como precursor catalítico y comparar la eficiencia de este catalizador con otros acetilacetonatos metálicos $[\text{M}(\text{AcAc})_n]$ donde el metal puede ser La, Co, Ni, Mn, Fe y $n = 2, 3$, caracterizar y cuantificar los productos generados así como observar el efecto de los grupos sustituyentes, la concentración y el tiempo de operación del sistema de catálisis.

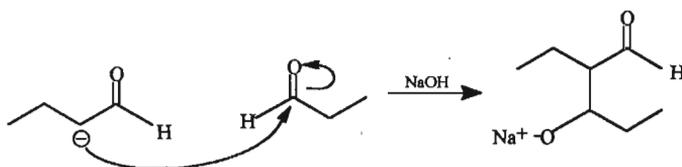


CAPÍTULO III

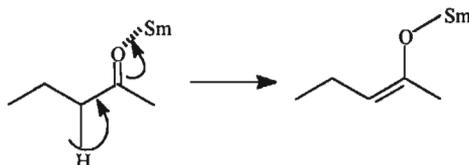
HIPÓTESIS

III. HIPÓTESIS

Una reacción de condensación es aquella en la que dos moléculas (se combinan para generar una molécula mayor con o sin pérdida de otra molécula pequeña. La condensación entre compuestos carbonílicos, aldehídos o cetonas (ya sea solos o combinados) se efectúa en medio básico utilizando frecuentemente hidróxido de sodio (NaOH) o etóxido de sodio (EtO^-Na^+) en solución acuosa o etanólica. En estas reacciones el intermediario importante es el carbanión el cual ataca una segunda molécula para dar inicio a la reacción de condensación.



Por otro lado, debido a las características fuertemente oxofílicas del átomo de samario suponemos que favorezca el equilibrio ceto-enol correspondiente:



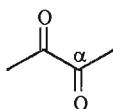
En donde la estructura enol tendrá la capacidad de interaccionar con una segunda molécula del compuesto carbonílico para conducir a la reacción de condensación.

CAPÍTULO IV DICETONAS

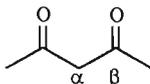
IV. DICETONAS

1. GENERALIDADES.

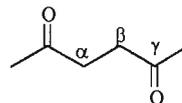
Los compuestos dicarbonílicos son aquellos que contienen en su estructura dos grupos carbonilo y dependiendo de su posición se pueden clasificar en:



α -dicarbonílico

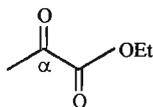


β -dicarbonílico

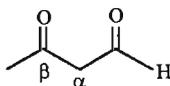


γ -dicarbonílico

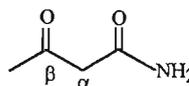
Por supuesto, existen compuestos donde los grupos carbonilo están más separados, no obstante cada vez que se alejan estos grupos a través de la cadena, los compuestos son menos comunes. Ahora bien, en función del tipo de grupo funcional que contenga el grupo carbonilo se pueden clasificar en:



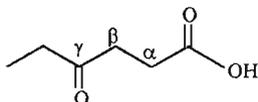
α -cetoéster



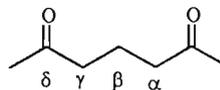
β -cetoaldehído



β -cetoamida

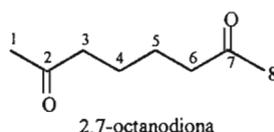
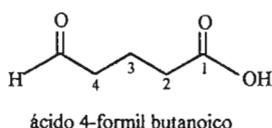
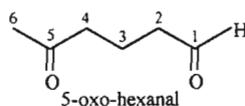
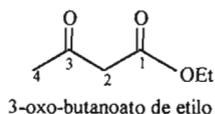


ácido γ -cetocarboxílico



δ -dicetona

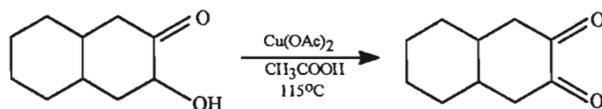
Estos compuestos se nombran considerándolos como derivados del grupo funcional más importante. Cabe indicar que el nombre sistemático del grupo carbonilo considerado como sustituyente es "oxo". La nomenclatura sistemática de algunos compuestos de éste tipo será:



2. SÍNTESIS DE α -DICETONAS

A. Oxidación de α -hidroxicetonas.

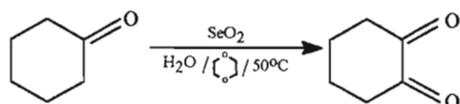
Las α -dicetonas pueden obtenerse a través de la oxidación suave de α -hidroxicetonas, las cuales son generadas mediante la condensación acilolítica.



Puesto que la α -dicetona es también susceptible a la oxidación, puede ocurrir la ruptura del enlace carbonilo-carbonilo, por tanto deben utilizarse oxidantes suaves, tal como el acetato cúprico, el cual es muy eficiente para efectuar la oxidación sin posterior ruptura del enlace mencionado.

B. Oxidación de cetonas con dióxido de selenio.

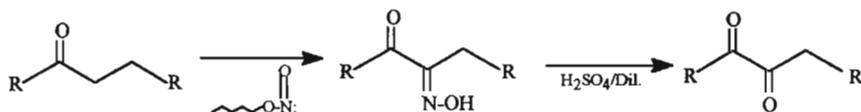
Las α -dicetonas y α -ceto-aldehídos también pueden obtenerse a partir de la oxidación directa de una cetona simple con dióxido de selenio.



El dióxido de selenio, es un polvo cristalino blanco el cual se prepara a través de la oxidación del selenio con ácido nítrico¹.

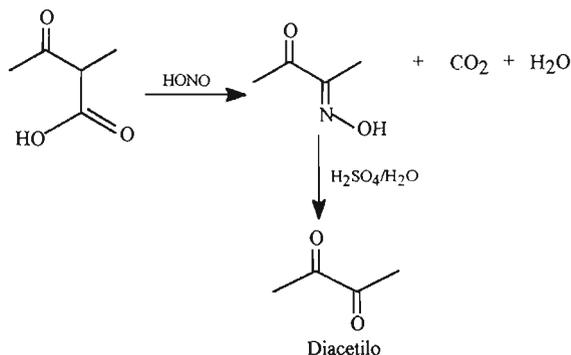
C. Oxidación con nitrito de amilo.

Las α -dicetonas también se pueden generar a partir de la combinación de una cetona en presencia de nitrito de amilo (se puede usar en su lugar nitrito de sodio) y ácido clorhídrico, el grupo metileno activo próximo al grupo carbonilo se transforma en un grupo hidroximi-no, así se origina la mono-oxima de una dicetona.



Tales combinaciones se llaman isonitroso-cetonas. La oxima se descompone por tratamiento con ácido sulfúrico diluido conduciendo a la formación de la dicetona libre e hidroxilamina. Mediante la misma secuencia de reacciones, pueden producirse ceto aldehídos. Un ejemplo interesante, es el tratamiento del éster del

ácido metil acetil acético a estas condiciones de reacción. Cabe mencionar que el sustrato es previamente hidrolizado para formar el ácido el cual se somete a las condiciones mencionadas².



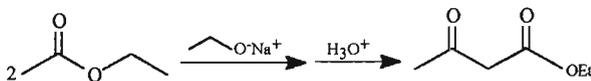
El diacetilo está contenido en pequeñas cantidades de diferentes aceites esenciales (clavel, comino, etc). Además existe en la manteca y es el responsable del aroma. Como todas las α -dicetonas es amarilla. Estos compuestos conjugados absorben en la región ultravioleta y en consecuencia son coloridos. Cuando los grupos carbonilo están más separados, tal es el caso de las β y γ -dicetonas, desaparece la conjugación de los grupos y estas moléculas son incoloras, no absorben en la región ultravioleta³.

3. SÍNTESIS DE β -DICETONAS

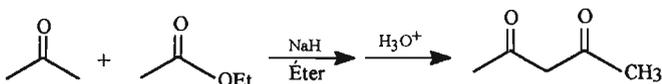
A. Modificación de la condensación de Claisen.

Los compuestos 1,3-dicarbonílicos son preparados a partir de una modificación de la condensación de Claisen. En esta variante el éster se expone a una

solución alcohólica básica (puede emplearse también amiduro de sodio o sodio metálico), seguida de un tratamiento ácido para generar un β-ceto éster como producto.

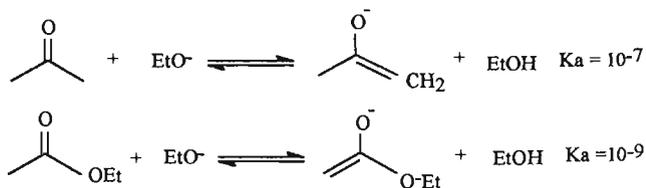


Además las β-dicetonas y β-ceto-aldehidos son producidos mediante una condensación mixta de Claisen, reacción que involucra el uso de una cetona y un éster en condiciones similares.

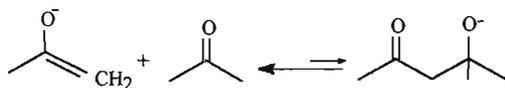


Esta modificación a la condensación de Claisen ocurre eficientemente debido a que las cetonas son considerablemente más ácidas que los ésteres.

Entonces en medio básico la cetona es desprotonada en mayor extensión que el éster.



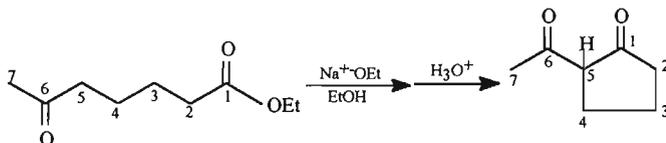
Por supuesto, una vez que el enolato de la cetona se ha formado puede reaccionar con una segunda molécula de la cetona (condensación aldólica) o con el éster (condensación mixta de Claisen). Sin embargo la reacción aldólica es termodinámicamente desfavorable con cetonas y esta reacción secundaria sólo ocurre en proporciones bajas.



Por otro lado la condensación de Claisen es favorecida mediante la conversión casi total de la cetona ácida en el enolato correspondiente, de esta manera se forma la β -dicetona en alto rendimiento.

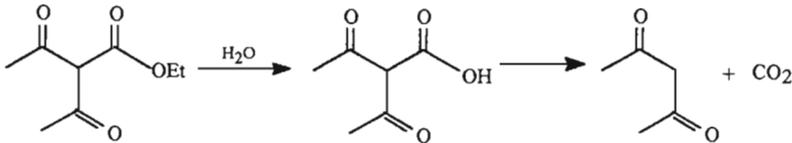
B. Condensación intramolecular de Claisen.

La condensación intramolecular de Claisen de 1,5 y 1,6-ceto ester es conduce a la formación de β -dicetonas de tipo cíclico. La reacción es un método eficiente para la formación de anillos de 5 y 6 miembros. Esta reacción es análoga a la condensación de Dieckmann¹.



C. Hidrólisis de C-acilderivados.

La hidrólisis de C-acilderivados del éster acetilacético, fácilmente disponibles, llevan a la formación de β -dicetonas.

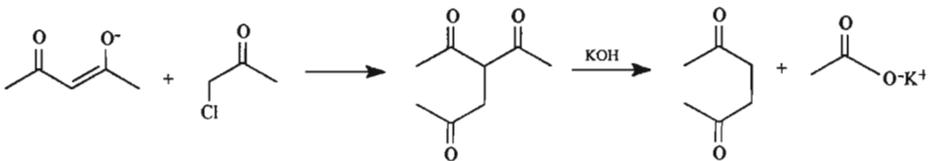


En general, las β -dicetonas son líquidas incoloras de olor no desagradable.

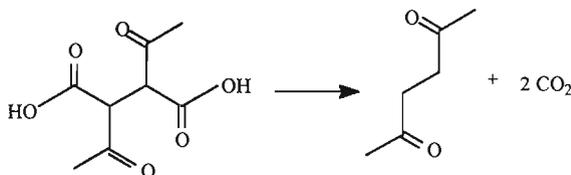
4. SÍNTESIS DE γ -DICETONAS.

A. Condensación de acetilacetona con α -clorocetonas.

Un método para preparar γ -dicetonas se basa en la reacción entre la sal sódica de la acetilacetona con las α -clorocetonas, el producto de reacción que se produce, una tricetona se somete a condiciones alcalinas, las cuales efectúan una reacción de ruptura o degradación del grupo acetilo.



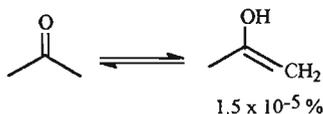
Frecuentemente, la acetilacetona se obtiene mediante el tratamiento térmico del ácido diacetilsuccínico.



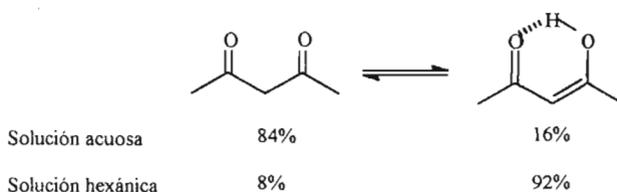
Esta γ -dicetona es la más sencilla, es incolora y posee olor aromático³.

5. EQUILIBRIO CETO-ENOL EN COMPUESTOS DICARBONÍLICOS

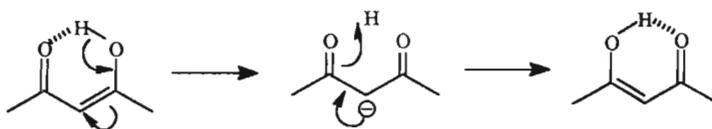
Al equilibrio, una cetona simple existe favorablemente en la forma ceto y sólo trazas (cantidades muy pequeñas) se encuentran en la forma enol (alcohol vinílico).



A comparación los compuestos 1,2- y 1,3-dicarbonílicos frecuentemente contienen mayores proporciones de la forma enol al equilibrio con la forma dicarbonílica. Por ejemplo la 2,4- pentanodiona es una mezcla de 84% de la diona y 16% de la forma enólica en solución acuosa. La velocidad de interconversión entre estas formas tautoméricas es bastante lenta a temperatura ambiente⁴. La constante de equilibrio $K = [\text{enol}]/[\text{ceto}]$ para pentanodiona pura es 3.59 a 37.3° C y disminuye con el aumento de la temperatura⁵. Sin embargo la 2,4-pentanodiona en hexano existe principalmente en la forma enólica.



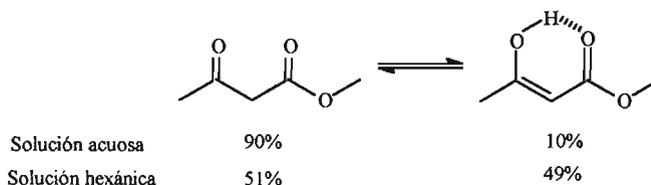
Una importante razón de esto es la habilidad de la forma enol para formar un enlace de hidrógeno intramolecular, este enlace es especialmente favorable cuando el anillo que se forma es de seis miembros. Esta molécula con un enlace de hidrógeno interno es menos polar que la molécula en la forma ceto, por tanto la forma enol es favorecida por solventes no polares. Se reportó que el contenido de enol de la pentanodiona fué 96, 95, 94 y 89% en tetracloruro de carbono, éter etílico, disulfuro de carbono y benceno respectivamente a 33° C⁶. Adicionalmente, la forma enólica es estabilizada por resonancia, tal efecto no esta disponible para los compuestos monocarbonílicos.



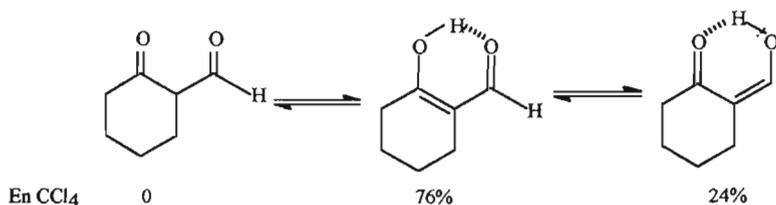
Por tanto, se observa que el porcentaje de la forma enol al equilibrio es más alta en disolventes apróticos no polares debido a que en tales solventes el enlace de hidrógeno intramolecular es más favorecido. Mientras que en solventes polares, el porcentaje del tautómero enol disminuye, determinándose 74, 67 y 62% en metanol, ácido acético y dimetilsulfóxido respectivamente comparado con el 81%

para el líquido puro a la misma temperatura. En este caso ambos grupos carbonilo pueden enlazarse por puentes de hidrógeno con las moléculas del solvente y el enlace de hidrógeno intramolecular en la forma enol no favorece ésta interacción. La sustitución de los grupos metilo terminales de la pentanodiona por un grupo electroatrayente o aromático tal como CF_3 , 2-tienil o fenil, desplaza el equilibrio a favor del tautómero enol. Por ejemplo la hexafluoroacetilacetona (en disulfuro de carbono) y dibenzoilmetano (en tetracloruro de carbono) existen prácticamente en la forma enol^{7, 8}. Similarmente grupos electroatrayentes ubicados en el átomo de carbono central, también incrementan el contenido de enol, de esta manera los compuestos: 3-cloro y 3-etoxicarbonil-2,4-pentanodiona están formados por 84 y 100% del tautómero enol respectivamente. Por otro lado, los sustituyentes electrodonadores disminuyen el contenido de la especie enol. Entonces los compuestos: 3-metil, 3-etil y 3-isopropil-2,3-pentanodiona contienen 29, 28 y 0% respectivamente de la forma enol a 25° C⁹.

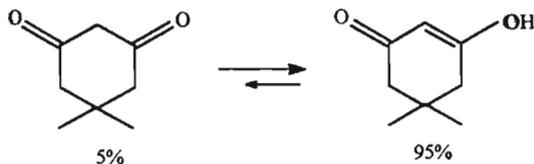
Otros compuestos 1,3-dicarbonílicos también contienen cantidades sustanciales de la forma enólica en solución. Entre ellos los β -cetoésteres están en equilibrio con cantidades significativas de la forma enólica.



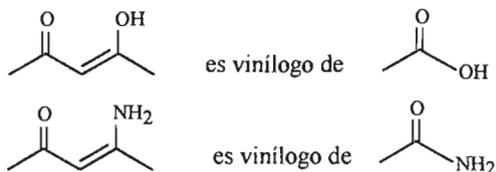
Los β -cetoaldehidos existen casi completamente en la forma enólica, ambos grupos carbonilo están enolizados en un porcentaje muy significativo. Estas dos formas enólicas son fácilmente interconvertibles debido a que pequeños cambios en las longitudes de enlace están involucrados.



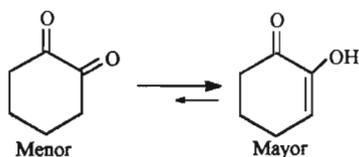
Las 1,3-dicetonas cíclicas también existen de manera predominante en la forma enólica, aún a pesar de que no favorecen la formación del enlace de hidrógeno intramolecular por razones de geometría.



En la forma enólica de la 1,3-dicetona el grupo hidroxilo está conjugado a través del doble enlace al grupo carbonilo. En cualquier estructura donde dos grupos funcionales estén unidos a un doble enlace de esta manera, la molécula tiene propiedades similares al compuesto correspondiente sin el doble enlace. Este concepto es llamado el principio de la vinilogía y tales compuestos son llamados vinílogos.

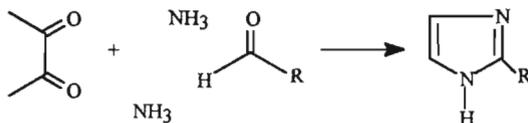


Las 1,2-dicetonas muestran mayores cantidades de la forma enol, la principal fuerza conductora para la enolización es la disminución de la repulsión electrostática que se presenta cuando los dos grupos carbonilo están en posiciones vecinas¹⁰.



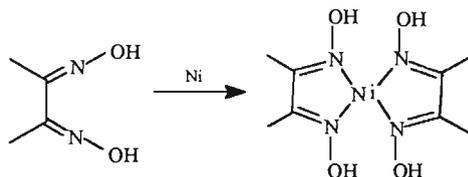
6. APLICACIONES

Las α -dicetonas se pueden combinar con amoníaco o aminas en presencia de aldehídos para producir imidazol o sus derivados.

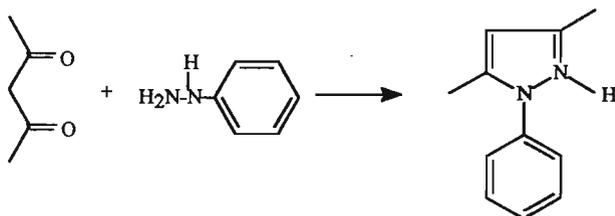


En tanto que la dióxima del diacetilo se emplea para producir complejos metálicos coloridos. Un ejemplo es la sal de Níquel, característica por su color e

insolubilidad. Su formación a menudo es utilizada como un método de determinación cualitativa del metal.



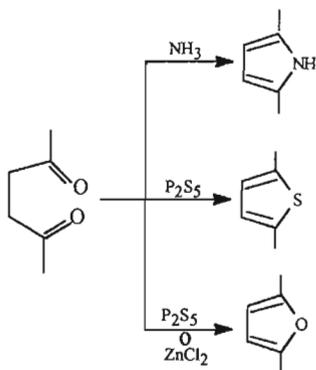
Las β -dicetonas son ampliamente utilizadas en la preparación de pirazol o bien sus derivados. Lo anterior se consigue haciendo reaccionar la β -dicetona con reactivos como fenilhidrazina, hidroxilamina, etc.



Similarmente, las β -dicetonas son los compuestos utilizados con mayor frecuencia como ligantes para la formación de complejos metálicos con casi todos los elementos metálicos. Algunos ejemplos son: el complejo de cobre, de color azul y soluble en cloroformo; la sal de fierro de color rojo intenso, los acetilacetonatos volátiles y destilables de aluminio y berilio.

La propiedad más relevante de las γ -dicetonas, es su facilidad para transformarse en compuestos heterocíclicos de cinco miembros. Lo anterior se consigue combinando el compuesto dicarbonílico con amoniaco, sulfuro de fósforo o

agentes deshidratantes (P_2O_5 , $ZnCl_2$) dando lugar a la formación de pirroles, tiofenos o furanos respectivamente³.



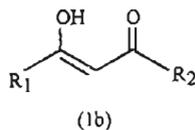
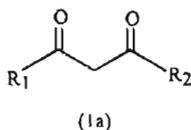
CAPÍTULO V
 β - DICETONATOS METÁLICOS

III. β -DICETONATOS METÁLICOS

1. GENERALIDADES

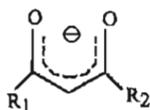
Los β -dicetonatos metálicos $M(\text{RCOCHCOR})_x$ (donde R = alquilo, arilo, etc.) están entre los compuestos de coordinación más estudiados y su química ha sido revisada para la mayoría de los metales de la tabla periódica. Las tendencias de coordinación que muestran éstos ligantes han sido bien establecidas y han dado origen a un gran número de publicaciones en la literatura química. Variaciones estructurales de los grupos R frecuentemente influyen en las propiedades de esta clase de compuestos. Además de las características estructurales y de enlace asociados con estos complejos, la habilidad de estos ligantes para atrapar una variedad de metales, proporciona al Químico inorgánico numerosos compuestos con iones metálicos electropositivos, los cuales presentan características covalentes, por ejemplo: solubilidades en disolventes orgánicos y altas volatilidades¹⁰.

Las 1,3-dicetonas en solución se encuentran como mezclas de las formas ceto (1a) y enol (1b), la cuales están relacionadas por el desplazamiento 1,3 de hidrógeno.



La interrogante de si la forma ceto o la enol predominan para éstas moléculas o si la cadena hidrogenada intramolecular de la forma enol es simétrica o no, han sido respondidas, gracias a los estudios de Rayos-X del dibenzoilmetano y de sus derivados "sustituídos en el anillo", los cuales indican que éstas dicetonas en estado sólido presentan la forma enol y tienen, excepto el dibenzoilmetano, distancias C-O equidimensionales.

El protón del metileno en la forma ceto y el protón del hidroxilo en la forma enol de las β -dicetonas son ácidos y su eliminación genera aniones 1,3-dicetónicos, los cuales son el origen de una extensa clase de compuestos de coordinación denominados dicetonatos o acetilacetatos metálicos.



Los dicetonatos aniónicos son especies fuertemente quelantes y forman complejos con casi todos los elementos de transición y elementos del grupo principal¹¹. Entonces bajo condiciones apropiadas el hidrógeno enólico de las β -dicetonas puede ser reemplazado por un catión metálico para producir un anillo de seis miembros denominado metalociclo, por lo tanto, el equilibrio ceto-enol se desplaza a favor de la forma enol¹².

Por otro lado, variaciones en el grupo R frecuentemente influyen en las propiedades de dichos compuestos. Además del enlace y la estructura de estos complejos, la habilidad de los ligantes para "atrapar" diversos metales o iones metálicos electropositivos que presentan características covalentes, afectan también la solubilidad en solventes orgánicos así como la alta volatilidad que presentan. Estas características especiales han sido explotadas ampliamente¹⁰. Durante las últimas dos décadas el interés en los derivados metálicos (y organometálicos) de las β -dicetonas ha ido creciendo y el número de nuevos ligantes empleados para éste propósito se ha incrementado considerablemente¹².

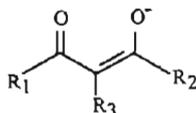
2. CLASIFICACIÓN DE β -DICETONATOS METÁLICOS.

Los β -dicetonatos metálicos pueden encontrarse en forma de monoanión o dianión. En ambos casos depende de la forma de enlace entre los átomos metálicos y la cadena del ligante acetilacetona, así para monoaniones el metal se puede encontrar: ligado a oxígeno, ligado a carbono, ligado a carbono y oxígeno y ligado a olefinas. En el caso de los dianiones, presenta siete formas de enlace: unión a carbono central, quelación a través de un carbono terminal, quelación diendiolato, puente C,O,O', coordinación η -alílica, coordinación C-O y unión η^3 -puente O,O'.

A. Monoaniones

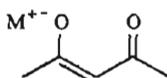
a. Complejos β -dicetónicos metálicos ligados a oxígeno.

En estos derivados el anión β -cetoenolato $R_1COC(R_3)=C(R_2)O^-$ puede funcionar como ligante de diversas maneras.



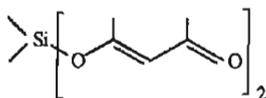
- i. β -cetoenolato como ligante unidentado.

En este caso el metal está unido al oxígeno de tipo enólico y se forman sales simples con metales altamente electropositivos; por ejemplo:



Dichos compuestos tienen propiedades parecidas a una sal.

En el siguiente complejo podemos observar al átomo de silicio representado como un tetraedro con la cadena de acetilacetona comportándose como un ligante unidentado.



Esto puede ser explicado en base a los orbitales d del silicio, los cuales parecen no interactuar con orbitales donadores. Es interesante que, con la introducción de cargas positivas en el átomo de silicio, como en el caso de: $\text{Si}(\text{AcAc})_2(\text{OAc})_2$ y $\text{Si}(\text{AcAc})_2\text{Cl}_2$, los orbitales de silicio parecen estar contraídos para interactuar con átomos donadores oxígeno-carbonilo formando especies octaédricas.

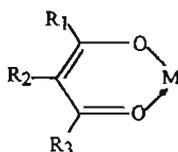
En vista de la extraordinaria estabilidad del quelato de seis miembros formado por estos ligantes con metales, es muy raro que la cadena del β -dicetonato a la que está unido el átomo metálico central sea a través de un solo grupo carbonilo.

ii. β -cetoenolatos como ligantes bidentados.

Dentro de éstos se encuentra la quelación O-O' y la tipo puente.

ii.1 Quelación O-O'

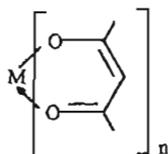
Éste es el enlace más común de las β -dicetonas. Un catión metálico reemplaza el hidrógeno enólico del ligante y se produce un anillo de 6 miembros, la deslocalización de electrones en el anillo del quelato resultante ha sido sugerida, de acuerdo a algunos fundamentos fisicoquímicos, para dotarlo de determinadas características aromáticas.



Desde que el ión enolato tiene una carga negativa, los átomos metálicos pueden reaccionar con uno o más iones enolatos para dar como resultado moléculas neutras o moléculas cargadas, dependiendo del número de coordinación (m) y la valencia (n) del átomo central. Este tipo de enlaces dan 3 derivados:

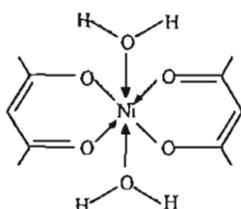
- Cuando $m = 2n$

Cuando el número de coordinación del ión metálico es dos veces la valencia, el β -dicetonato metálico formado se comporta como una molécula neutra, ejemplos comunes son: $\text{Al}(\text{AcAc})_3$, $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$, etc. en los cuales los átomos metálicos están coordinativamente saturados. En vista de la formación de una sal neutra, éstos derivados muestran comportamiento covalente y principalmente son solubles en solventes orgánicos volátiles.



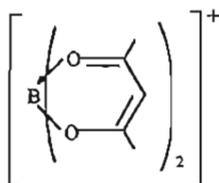
- Cuando $m > 2n$

Si el número de coordinación es mayor de dos veces la valencia primaria, la molécula formada, se comporta como un ácido de Lewis lográndose la coordinación deseada por polimerización o por formación de un aducto, ejemplos de éstos β -dicetonatos metálicos, son aquellos formados a partir de iones largos bivalentes de elementos de transición. Estos complejos se comportan como compuestos covalentes y el número de coordinación del metal cerca del oxígeno generalmente es 6.



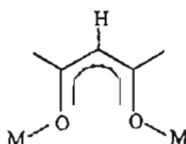
- Cuando $m < 2n$

Puede resultar un ión complejo positivo si el número de coordinación del ión metálico es menor del doble de la valencia primaria. Por ejemplo $\text{Si}(\text{AcAc})_3^+$, $\text{Sn}(\text{AcAc})_2\text{Cl}_2$, $[\text{B}(\text{AcAc})_2]^+$, etc¹².



ii.2 Tipo puente

La forma de coordinación tipo puente es poco común, pero ha sido observada en el complejo $\text{Er}_2\text{O}(\text{OH})_{12}(\text{dpm})_{10}$, el cual tiene una estructura compleja, donde ocho de los ligantes dpm (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona) son quelatos bidentados y los dos restantes están unidos como puente¹³.

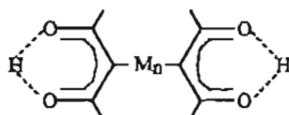


b. Complejos β -dicetónicos metálicos ligados a carbono.

Este tipo de complejos presenta dos tipos de unión.

i. Unión a carbono central.

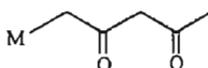
Los complejos β -dicetónicos ligados a carbono son bien conocidos. Por ejemplo, en β -dicetonatos de sulfuro, selenio, telurio, oro y mercurio los enlaces en las cadenas de estos elementos son a través del átomo de carbono y los grupos carbonilo no parecen participar en el enlace. El enlace carbono-metal en estos compuestos es estable, al contrario de su método de preparación en medio alcalino¹².



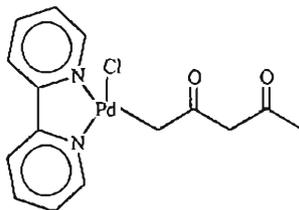
(M = S; n = 1, 2 M = Se; n = 2)

ii. Unión a carbono terminal.

En éstos complejos el átomo metálico está unido a un carbono terminal de la β -dicetona.

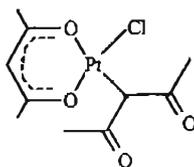


Un ejemplo es cuando $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-acetoacetato de etilo})]$ reacciona con piridina (py) o 2,2'-bipiridina (bpy), en benceno para obtener el complejo $\text{PdCl}(\text{CH}_2\text{COCOOEt})\text{bpy}$, que presenta un β -cetoéster unido a un carbono terminal, como se muestra a continuación¹³:



c. Complejos β -dicetónicos metálicos ligados a carbono y oxígeno.

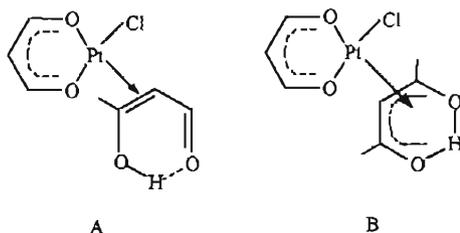
En estos β -dicetonatos el átomo metálico se enlaza a ligantes de tal manera que uno de ellos está unido a través de ambos átomos de oxígeno mientras que otro ligante se une al metal a través del carbono central del sistema diona. Estos complejos son generalmente estables, coloridos y solubles en solventes orgánicos.



d. Complejos β -dicetónicos ligados a olefinas (coordinación η -alílica).

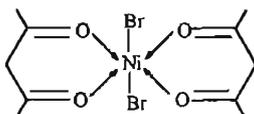
Los complejos olefina-metal son generalmente solubles en solventes orgánicos.

Al iniciar los estudios de estos compuestos se propuso una estructura parecida a la A, en la cual la forma enol de la acetilacetona, se coordina al metal de manera $\eta^2(\text{C}, \text{C}')$. Posteriormente se determinó que la estructura B era la más favorecida, en la que la forma enol está unida a un sistema π deslocalizado¹².



e. β -dicetonatos metálicos como ligantes neutros (forma ceto)

Los β -dicetonatos metálicos, en los que ambos grupos carbonilo del ligante actúan como átomos donadores son muy raros, ejemplos: $\text{NiBr}_2(\text{AcAcH})_2$ y $(\text{AcAcH})_2[\text{SnCl}_2]^{2+}$, etc. Los análisis de rayos X revelan una estructura octaédrica en la cual la acetilacetona (forma ceto) está ligada al metal a través de átomos de oxígeno.

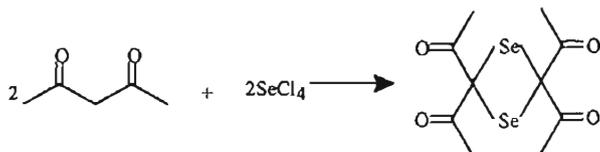


B. Dianiones

Los dianiones en complejos β -dicetónicos, son menos comunes que los monoaniones. Existen 7 formas diferentes de coordinación para dianiones:

a. Unión a carbono central

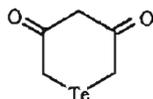
El ejemplo característico de dicha forma de coordinación es la reacción de SeCl_4 con acetilacetona para obtener 3,3-Di- μ -selenobis (2,4-pentanodiona).



El dianión se forma en el carbono central.

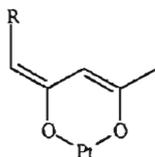
b. Quelación a través de un carbono terminal.

Cuando se hace reaccionar TeCl_4 con acetilacetona y se reduce con NaHSO_3 acuoso, se obtiene 2,4-pentonodionato²⁻ de telurio (II), en donde el Te está unido a los carbonos 1 y 5 terminales. Por tanto el dianión se forma en posiciones 1,5.

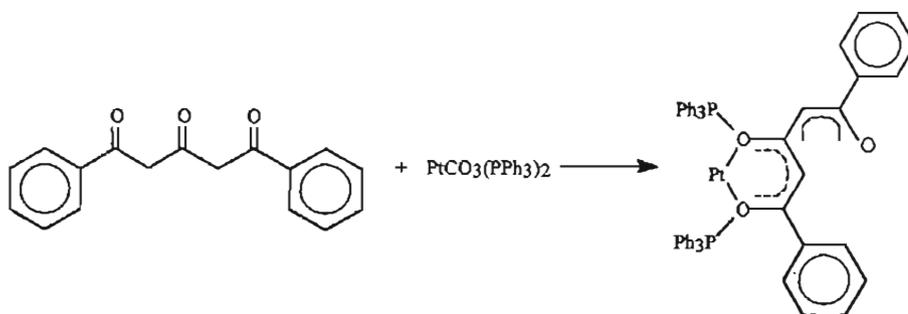


c. Quelación diendiolato.

En esta coordinación un ligante β -dicarbonílico está quelado como un dianión diendiolato, es decir los dos átomos de oxígeno se encuentran en forma de enolato.



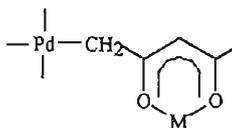
Un ejemplo es el producto $\text{Pt}[\text{OC}(\text{CHCOPh})\text{CHC}(\text{Ph})\text{-O}](\text{PPh}_3)_2$, resultado de la reacción de 1,5-difenil-1,3,5-pentanotrión y $\text{PtCO}_3(\text{PPh}_3)_2$ en etanol.



El quelato de seis miembros es básicamente plano, las longitudes de los enlaces C-C y C-O indican una deslocalización electrónica. El sustituyente $\text{CHC}(\text{Ph})\text{O}$, también es plano y las distancias de los enlaces C-C y C-O muestran un sistema altamente conjugado.

d. Puente C,O,O'.

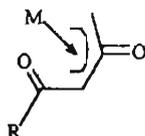
En este tipo de complejos el ligante AcAc^{2-} está enlazado a un átomo metálico a través de un átomo de carbono terminal, el cual a su vez está quelatado a otro metal por medio de dos átomos de oxígeno, como se muestra en el siguiente esquema:



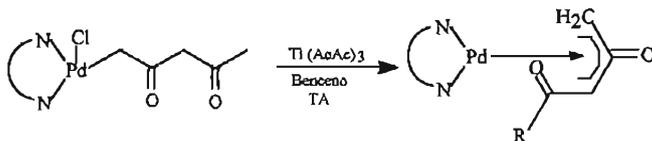
En este caso un anión está centrado en el átomo de carbono terminal y el otro anión se encuentra localizado en el átomo de oxígeno del enolato.

e. Coordinación η -alilica.

Cuando un ión acetato acepta un protón de un carbono terminal perteneciente a un ligante β -dicetonico, resulta un complejo trihapto de la β -dicetona²⁻ iónica.



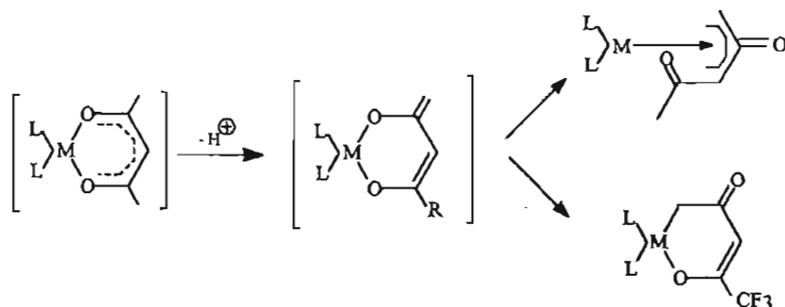
Un ejemplo es la reacción de $\text{PdCl}(\text{CH}_2\text{COCOOEt})\text{bpy}$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -bipiridina) con $\text{Ti}(\text{AcAc})_3$ en benceno a temperatura ambiente, dando como resultado $\text{Pd}(\eta^3\text{-AcAc}^{2-})(\text{bpy})$.



En este modo de coordinación el metal se une al anión del carbono terminal y se coordina al doble enlace C-C del enolato.

f. Coordinación C-O.

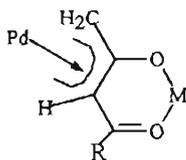
La desprotonación del ligante quelato en $[M(\beta\text{-dicetona})L_2]^+$ conduce a la formación de un quelato diendiolato, el cual no es estable para los casos de Pt(II) y Pd(II) y son transformados en otros modos de coordinación más estables. El ión tfac^{2-} (trifluorometil acetilacetona) prefiere la coordinación C, O tanto para Pt(II) como para Pd(II) mientras que el anión acetilacetona favorece la coordinación trihapto.



$\text{Pd}(\text{tfac})_2$ reacciona fácilmente con bpy en benceno a temperatura ambiente para producir $[\text{Pd}(\text{tfac})(\text{bpy})](\text{tfac})$. Cuando este complejo se aísla y disuelve en diclorometano caliente el complejo tipo O, O' cambia rápidamente a $\text{Pd}(\text{tfac}^{2-}\text{C,O})(\text{bpy})$.

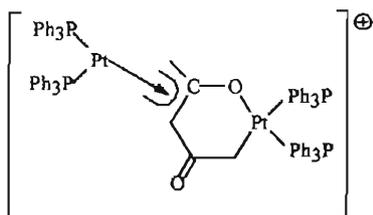
g. Unión η^3 -puente O, O'

Los ligantes dianiónicos de complejos trihapto presentan átomos de oxígeno sin coordinar, lo cual sugiere la posible interacción de los mismos con otro átomo metálico.



h. Unión η^3 -puente C, O

Okeya et. al. sintetizaron un complejo dinuclear de Pt(II) conteniendo un trianión de acetilacetona como un ligante η^3 con puentes C, O.



En donde el trianión acetilacetona se coordina tipo hapto 3 a un átomo de Pd(II) y se quelata a través de los átomos de C y O al segundo átomo de Pd(II)¹³.

3. COORDINACIÓN DE β -DICETONATOS METÁLICOS.

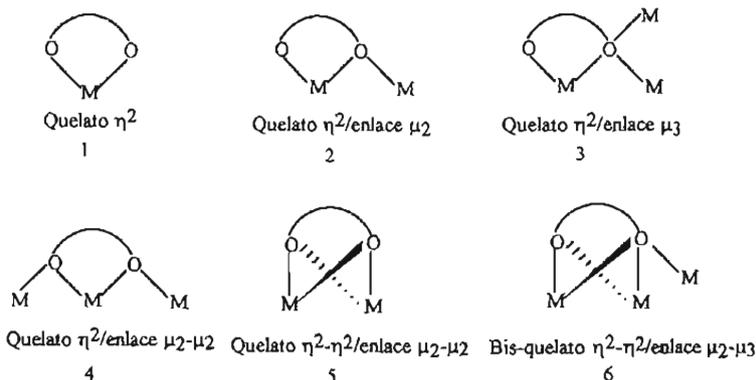
Existen diversas formas de coordinación para ligantes β -dicetónicos en complejos metálicos. El grado de unión está determinado por el metal, el efecto estérico del ligante y si está presente o no alguna base de Lewis.

Muchos investigadores han determinado que las interacciones interatómicas en dichos complejos son de naturaleza electrostática.

La acidez de Lewis y por tanto la deficiencia de electrones en el centro metálico del complejo β -dicetónico conlleva al metal a formar oligómeros al unirse al ligante β -dicetónico. La habilidad de dichos ligantes de unirse al centro del metal proviene del hecho de que L utiliza únicamente un par electrónico por átomo de oxígeno para un enlace primario, lo que indica que existe un par electrónico disponible para una interacción secundaria. El grado de oligomerización depende de factores como:

- El tamaño del metal: Cuanto mayor sea el radio electrónico del metal, mayor es la densidad en los sitios de coordinación alrededor del mismo, éstas uniones se ven favorecidas para β -dicetonatos unidos a carbonos terminales.
- Los metales que presentan deficiencia de electrones, favorecen la oligomerización, por lo tanto, los metales electropositivos forman agregados más grandes.
- De igual manera, debe considerarse el efecto estérico del ligante β -dicetónico.
- Los β -dicetonatos, al tener la habilidad de quelarse con el centro del metal, nos indica que también tienen la capacidad de unirse a otro metal, con la finalidad de completar sus esferas de coordinación. Se ha descubierto que existen seis formas de coordinación de dichos compuestos. Las formas de enlace 4, 5 y 6 son más raras que las primeras tres y solamente se

observan en agregados metálicos y sus esferas de coordinación son grandes¹⁰.



4. ESTRUCTURA QUÍMICA

La caracterización completa de β -dicetonatos metálicos se basa principalmente en datos de cristalografía y rayos X.

La información estructural más amplia pertenece a dicetonatos $2n$ enlazados a través de oxígeno. En este los ligantes dicetónicos son usualmente planos con distancias casi equivalentes C-C, C-O y M-O, consistentes con el enlace deslocalizado. Comúnmente dentro de las desviaciones encontradas tenemos: pliegues a lo largo del eje O-O, por lo que el metal está ligeramente desplazado del plano C_3O_2 ; esto puede tender a guardar fuerzas. Las variaciones en las longitudes intramoleculares del enlace metal-oxígeno pueden ser debidas a las distorsiones tipo Jahn-Teller o a un efecto trans estructural.

Los lantánidos en sus complejos con β -dicetonas, tienden a adoptar geometrías de coordinación mayores e interesantes. Estos compuestos frecuentemente

cristalizan como hidratos de los cuales es difícil eliminar el agua sin que se descompongan¹¹.

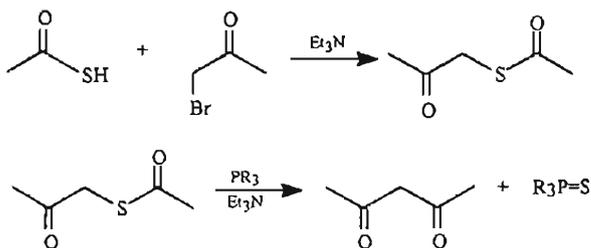
El reactivo empleado para este trabajo experimental presenta una forma octaédrica en donde el quelato es un β -dicetonato metálico simétrico (RCOCHCOR), es decir, posee una simetría ideal D_3 con sustituyentes del mismo tipo y cuya localización es la misma dentro del anillo.

5. SÍNTESIS DE LIGANTES β -DICETÓNICOS

Los β -dicetonatos son capaces de presentar tautomerismo ceto-enol, los tautómeros existen en equilibrio el uno con el otro en solución. La posición de este equilibrio ceto-enol difiere para cada uno de acuerdo a las características electrónicas de los sustituyentes. Algunos de los métodos más utilizados para la síntesis de ligantes β -dicetónicos, se describirán a continuación.

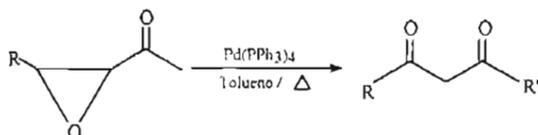
A. Formación de β -dicetonas vía eliminación de sulfuro.

Los tioésteres que contienen un grupo β -ceto en la posición alquilo, pueden ser convertidos en β -dicetonas por tratamiento con una fosfina terciaria bajo condiciones básicas¹⁴. Los tioésteres pueden ser preparados por reacción entre un ácido tióico y una α -halocetona¹⁰.

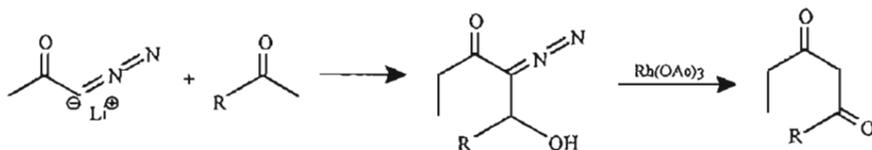


B. β -dicetonas a partir de α, β -epoxicetonas.

Los ligantes β -dicetónicos pueden ser preparados por calentamiento de α, β -epoxicetonas a 80-140° C en tolueno con pequeñas cantidades de paladio tetrakis (trifenilfosfina) y difenilfosfino-etano¹⁵. Esta reacción es un rearrreglo de un anillo simple a un sitio sencillo de insaturación .

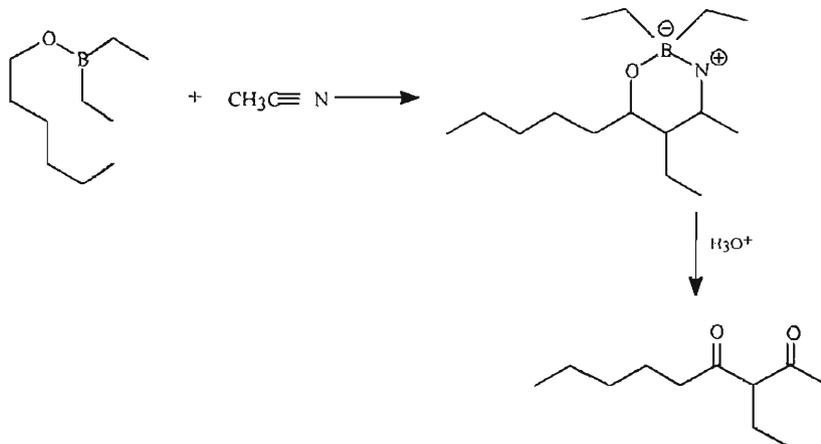
C. β -dicetonas a partir de α -dialzo- β -hidroxicetonas.

Las α -dialzo- β -hidroxicetonas son obtenidas por condensación de aldehídos con 1-dialzo-1-litioacetona y pueden ser transformadas en el ligante β -dicetónico correspondiente con un catalizador de acetato de rodio (II)¹⁶.

D. β -dicetonas vía boroxacinas.

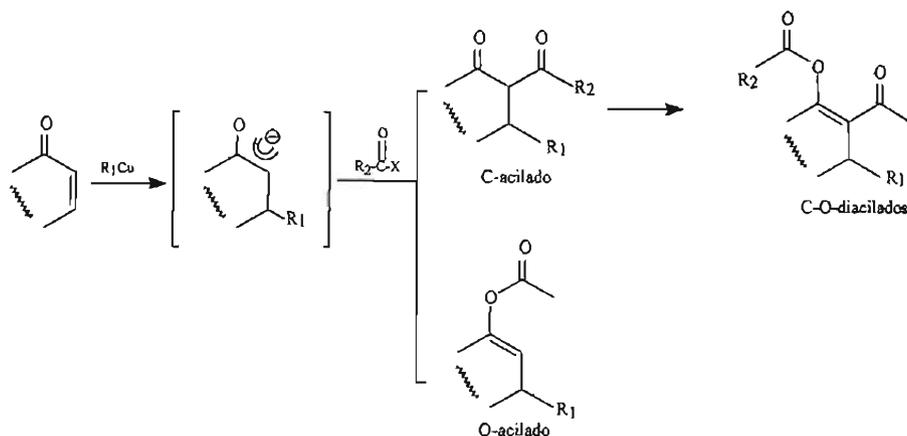
Los boranos enólicos presentan cicloadición con nitrilos bajo condiciones suaves para producir boroxacinas, las cuales pueden sufrir hidrólisis para formar el ligante β -dicetónico correspondiente¹⁷. Esta reacción es utilizada para

una gran variedad de grupos R y permite la síntesis de β -dicetonas sustituidas o no sustituidas.



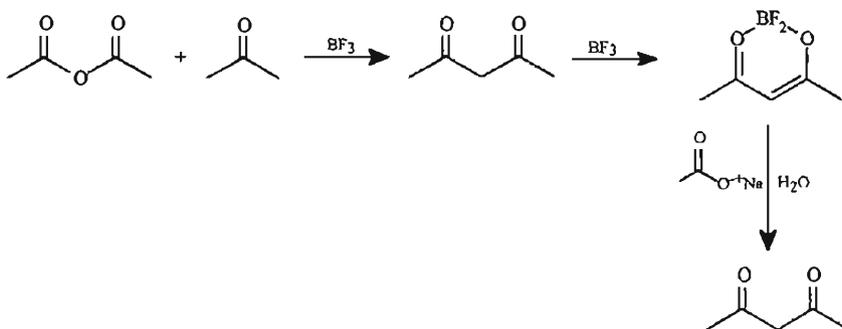
E. β -dicetonas empleando un catalizador organocuproso.

La C-acilación selectiva puede llevarse a cabo a partir de enolatos organocuprosos generados con ácidos clorados; los cuales a su vez emplean éter etílico como solvente¹⁸. Los productos C y O-diacilados son obtenidos frecuentemente, sin embargo estos rápidamente sufren hidrólisis dando como producto final la β -dicetona.



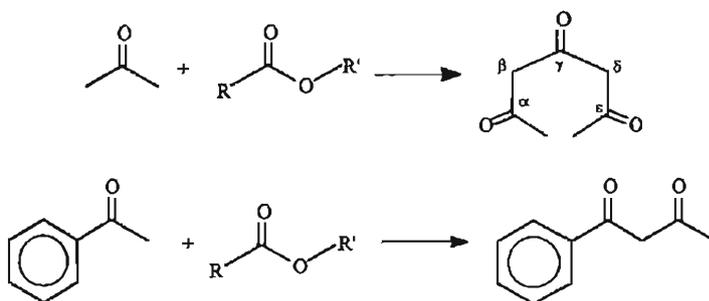
F. β -dicetonas a partir de acilación de cetona con anhídridos.

Las cetonas pueden ser aciladas por anhídridos con un catalizador ácido como el BF_3 , para dar una β -dicetona¹⁹. El producto generado es un complejo que contiene BF_2^- , el cual puede ser descompuesto por acetato de sodio acuoso para obtener la β -dicetona. En el caso de dicetonas asimétricas la acilación se presenta en la posición α más sustituida.



G. β -dicetonas a partir de la condensación de Claisen.

Una ruta predominante para la formación de β -dicetonas es la acilación de cetonas con ésteres. La baja reactividad del grupo carbonilo del éster implica que los hidróxidos o hidruros metálicos pueden ser utilizados como reactivos de condensación. Sin embargo existen limitantes en la condensación de cetonas con ésteres. Las cetonas poseen un grupo α -metileno que puede ser acilado en dicha posición con ésteres oxálicos o fórmicos y algunas veces con acetato de etilo, fenilo o benzoato de metilo y con otros ésteres^{19, 20}. En el caso de acetona, la cual presenta un grupo α -metilo en ambos lados, hay una tendencia de acilación en ambas posiciones dando como producto una α, γ, ϵ -tricetona.

H. β -dicetonas a partir de aminas y cetonas acetilénicas.

En éste método de síntesis, se hacen reaccionar cetonas acetilénicas con aminas, obteniendo como producto amino-vinil-cetonas las cuales se someten a una hidrólisis para dar β -dicetonas. El rendimiento es alto y el método se

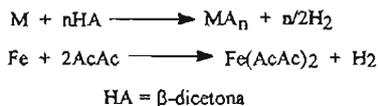
emplea para esas dicetonas difíciles de sintetizar por vía condensación de Claisen, ésta es una ruta alternativa.

Todos los métodos mencionados pueden emplearse en la preparación de β -dicetonas, sin embargo la condensación de Claisen es generalmente la más utilizada por su eficiencia. Se requiere sólo de un paso y provee un alto rendimiento (60-80%), además las materias primas que se requieren son fáciles de obtener. En comparación con otros métodos que requieren varios pasos, materias primas más caras y su rendimiento es menor, la condensación de Claisen permite obtener el producto deseado con un bajo costo (ambos en dinero y tiempo)¹⁰.

6. SÍNTESIS DE β -DICETONATOS METÁLICOS

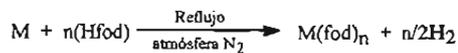
A. Síntesis a partir de metales.

Éste método es aplicable sólo a elementos electropositivos entre ellos metales alcalinos, metales de transición o lantánidos. Los β -dicetonatos reaccionan con éstos metales, con eliminación de hidrógeno y formación del complejo β -dicetónico metálico deseado:



Éstas reacciones generalmente se llevan a cabo en un medio no-acuoso y en casos en los que los metales sean lábiles al oxígeno, el empleo de bajas temperaturas, facilita la reacción.

Los complejos son preparados por reflujo del metal con el ligante bajo atmósfera de nitrógeno en presencia de una pequeña cantidad de agua o ácido nítrico como catalizadores:

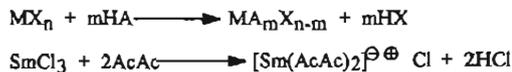


fod = hexafluorodimetiloctanodiona

B. Síntesis a partir de haluros metálicos y organometálicos.

a. A partir de haluros metálicos.

La reacción entre un haluro metálico y una β -dicetona da como resultado la formación de una mezcla de haluro o el complejo β -dicetónico puro, dependiendo de la naturaleza del ligante y el haluro metálico empleado.



Éstas reacciones se realizan bajo condiciones anhidras en presencia de un disolvente como benceno o tolueno, a partir del cual el halogenuro producido puede ser eliminado por reflujo.

De manera alternativa el halogenuro puede ser neutralizado por sodio, litio, amonio, trietanolamina, etc., dando como resultado una sal del haluro, la cual es insoluble (excepto el haluro de litio), en disolventes orgánicos. Este método

es aplicable para derivados β -dicetónicos con un gran número de elementos como: berilio, boro, galio, indio, talio, silicio, germanio, zirconio, fósforo, arsénico, antimonio, etc.

b. A partir de haluros organometálicos.

Los derivados β -dicetónicos organometálicos de una gran cantidad de elementos, se obtienen a partir de sus haluros. La reacción de haluros organometálicos con un β -dicetonato se realiza en presencia o ausencia de una base aceptora (como: trietanolamina, amoníaco, piridina, metóxido de sodio, etc.) para obtener un β -dicetonato puro, o un complejo halógeno- β -dicetónico, lo cual depende de la naturaleza del haluro y las condiciones de reacción. Un ejemplo es la reacción entre alquiltriclorosilano y acetilacetona para formar bis- $[\beta$ -dicetonato]monoclorosina:



C. Síntesis a partir de otras sales metálicas.

Las reacciones de sales metálicas con una β -dicetona dan derivados metálicos β -dicetónicos y ácido. Esta reacción tiende al equilibrio, a menos que el derivado β -dicetónico sea altamente insoluble en el medio de reacción.



Debido al grado de dificultad de la reacción, es indispensable controlar el pH de la solución por medio de un buffer. Por ésta razón el uso de sales de ácidos débiles, como el acético, son poco recomendadas para la preparación de β -

dicetonatos. Sin embargo para mantener el pH deseado puede adicionarse una base suave como: amoníaco, de ésta manera el β -dicetonato no se contamina con un hidróxido metálico o su sal básica. El empleo de una solución buffer tiene una desventaja: produce contaminación del producto por presencia de iones extraños.

A pesar de la alta solubilidad de las sales metálicas en agua, las reacciones de sales metálicas con β -dicetonatos se realizan bajo condiciones no acuosas, la reacción puede ser limitada por la baja solubilidad de las β -dicetonas en agua. Esta dificultad puede superarse empleando solventes medianamente acuosos (mezclas de agua-metanol, etanol-dioxano) o por adición de soluciones alcohólicas a la β -dicetona a una solución acuosa de la sal metálica.

El efecto de la limitada solubilidad de las β -dicetonas puede, algunas veces, ser superado disolviendo el ligante en un solvente orgánico inmisible en agua y posteriormente agitándola con una solución acuosa de una sal del metal adecuado. Idealmente el procedimiento necesita la insolubilidad del derivado metálico en agua o la extracción completa del producto del compuesto inmisible.

Las sales metálicas que son empleadas generalmente para la síntesis de β -dicetonas son: acetatos, nitratos, sulfatos y carbonatos. Un ejemplo de ésta reacción es la síntesis del trisacetilacetato de aluminio:

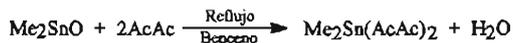


D. Síntesis a partir de óxidos o hidróxidos metálicos (u organometálicos)

Los óxidos e hidróxidos metálicos (organometálicos) pueden reaccionar con las β -dicetonas en medio anhidro o acuoso.

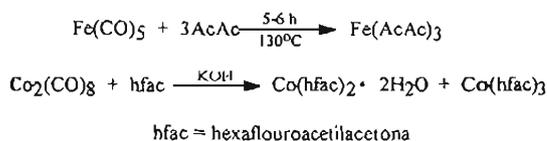
La reacción entre una β -dicetona y una solución acuosa de un hidróxido u óxido metálico generalmente es lenta, la ventaja de ésta reacción es que durante ella, la formación de productos contaminantes es mínima. La reacción es simple y se lleva a cabo a temperatura normal, lo cual permite la preparación de β -dicetonatos metálicos con estados de oxidación que son inestables bajo otras condiciones. Por lo que su preparación implica un medio no-acuoso y reflujar los reactivos en un solvente inerte como benceno o tolueno, una vez que el complejo se ha formado.

Éste método tiene la ventaja que no introduce iones ajenos a la reacción cuando el complejo formado es soluble, en el solvente es más fácil la separación de éste a partir del óxido o hidróxido que no reaccionó. Un ejemplo es la formación de bisacetilacetonato de dimetilestaño.



E. Síntesis a partir de carbonilos metálicos.

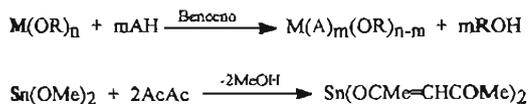
La preparación por éste método varía, dependiendo del tipo de β -dicetonato que se desea preparar. A continuación se presentan reacciones para la preparación de diversos dicetonatos y las condiciones necesarias para las mismas:



F. Síntesis a partir de alcóxidos metálicos (organometálicos).

Los alcóxidos metálicos han sido empleados para la preparación de nuevos derivados. Los alcóxidos reaccionan con el grupo hidroxilo de los ligantes, con una liberación de alcoholes, los cuales pueden ser destilados como azeótropos con solventes como: benceno. Se debe ser precavido al separar la mezcla del medio de reacción, en tanto que el alcóxido metálico es hidrolizado y el producto deseado no es obtenido.

En la síntesis de β -dicetonatos a partir de alcóxidos, la reacción del alcóxido (etóxido o isopropóxido) con una β -dicetona se lleva a cabo en presencia de benceno anhidro, la reacción puede ser completada por fraccionamiento continuo del alcohol producido durante la reacción en forma de azeótropo: alcohol-benceno. Una ventaja de éste método es que la mezcla de derivados puede ser obtenida, utilizando cantidades estequiométricas del ligante¹².



7. PROPIEDADES FÍSICAS.

A. Volatilidad, estabilidad térmica y presión de vapor.

- Generalmente las sales derivadas de β -dicetonatos, en los que tanto la carga como el número de coordinación del ión metálico central son satisfactorios, muestran la mayor estabilidad térmica y volatilidad.
- La volatilidad y la estabilidad térmica de la mayoría de los complejos se incrementan por sustitución de un hidrógeno por un flúor en el β -dicetonato.
- La protección efectiva del ión metálico realza su volatilidad lo que ocasiona la disminución del efecto de solvatación y la interacción entre moléculas.
- La sustitución de un grupo metilo por un grupo aromático como: furilo, fenilo o tienilo en la cadena de una acetilacetona, disminuye la volatilidad del quelato metálico.
- La sustitución de un hidrógeno localizado en la tercera posición de la cadena del β -dicetonato por cualquier otro elemento, disminuye la volatilidad y la estabilidad térmica del quelato metálico.

B. Constantes de estabilidad y estudios polarográficos.

- Las constantes de disociación ácidas de diversas β -dicetonas, así como las constantes de formación de los derivados metálicos, han sido medidos potenciométricamente. Tanto los agentes quelantes como los quelatos son insolubles en agua, lo cual dificulta la obtención de datos termodinámicos confiables y de las cantidades molares (constantes de concentración).

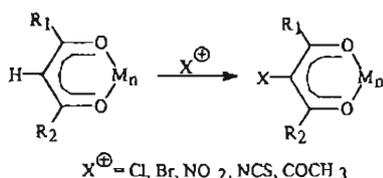
- Las constantes de formación de quelatos metálicos se incrementan en el siguiente orden: $\text{La}^{3+} < \text{Nd}^{3+} < \text{Sm}^{3+} < \text{Y}^{3+} < \text{Sc}^{3+} < \text{In}^{3+} < \text{Th}^{4+} < \text{Ga}^{3+} < \text{Fe}^{3+}$.
- La presencia de un grupo de electrones disminuye la estabilidad del quelato β -dicetonico mientras que la hidrólisis aumenta su fuerza como ácido de Lewis obteniéndose complejos más estables.

8. REACCIONES CARACTERÍSTICAS (PROPIEDADES QUÍMICAS).

Existe un gran número de reacciones químicas que pueden realizarse con los β -dicetonatos. A continuación se resumen algunos ejemplos de las mismas.

A. Reacción de sustitución electrofílica.

Una gran variedad de ligantes pueden reaccionar en el tercer átomo de carbono de un quelato de seis miembros, sustituyendo el protón por un electrófilo, por ejemplo:



B. Formación de aductos

Diversos tipos de bases de Lewis pueden coordinarse a un β -dicetonato metálico, ésta interacción ha favorecido la reacción de ruptura de enlaces para disminuir el grado de oligomerización que presentan algunos metales de

coordinación más altos. Por ejemplo los elementos de los grupos 1, 2 y los lantánidos. La acidez de Lewis y en consecuencia la deficiencia de electrones de muchos centros metálicos en sus complejos β -dicetonatos, permite a los metales formar oligómeros a través de la propiedad de puente o de los ligantes β -dicetonatos.

Las reacciones de este tipo se efectúan para la mayoría de los quelatos metálicos reportados en casi todos los metales de la tabla periódica. Esta estrategia ha demostrado ser muy útil en la modificación de quelatos, que pueden ser empleados como precursores moleculares. Dicha estrategia sólo funciona cuando la carga del metal es $2 \times (\text{carga}) < \text{número de coordinación}$ óptimo. Cuando no se cumple lo anterior, entonces la acidez de Lewis del metal suministra la energía para la formación del aducto¹⁰.

9. APLICACIONES

En vista de las características interesantes de éstos compuestos, se han incrementado las aplicaciones de los mismos en diversas áreas, como: cromatografía de gases, extracción con solventes, reactivos de desplazamiento en R.M.N., tecnología láser y la industria de polímeros.

Básicamente el uso de quelatos metálicos depende de su reactividad química en conjunto con su volatilidad, solvatación y estabilidad térmica. Estas propiedades han sido empleadas para la extracción de diversos iones y en cromatografía de gases para la separación de distintos metales. La aplicación de ciertos quelatos lantánidos, llamados reactivos de desplazamiento para espectros de R.M.N., se ha convertido en una herramienta analítica muy útil para los Químicos orgánicos.

La actividad láser reportada de algunos quelatos de tierras raras ha permitido un avance en la comprensión de las propiedades fluorescentes de éstos compuestos así como su química de coordinación, comportamiento de disociación, efectos de disolvente, etc.

A. Reactivos de desplazamiento químico en R.M.N.

Los quelatos lantánidos de β -dicetonas, son los mejores reactivos de desplazamiento, ellos producen cambios, mediante el mecanismo de pseudo-contacto. En la práctica, los reactivos de desplazamiento (LSR= Lanthanide Shift Reagent) son adicionados gradualmente al compuesto en estudio (sustrato) y después de cada adición el espectro de R.M.N. es registrado. Estas adiciones ocasionan cambios en las señales del espectro de R.M.N. del compuesto a caracterizar y a la magnitud en los cambios se le denomina desplazamiento químico inducido por lantánido (LIS= Lanthanide Induced Shift).

La acidez de Lewis del átomo hace que el reactivo de desplazamiento sea versátil.

B. Uso en espectroscopia de R.M.N. ^{13}C .

El empleo de β -dicetonatos en mediciones de espectros de R.M.N. ^{13}C reduce efectivamente los tiempos longitudinales de relajación, esto a su vez disminuye los efectos de saturación obteniéndose la colección de datos más rápido.

C. Quelatos láser.

La química de β -dicetonatos metálicos de tierras raras ha tomado una importancia considerable por su uso práctico como material láser. Estos

quelatos tienen Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} o Dy^{3+} como ión metálico central y el ligante es una β -dicetona. Sin embargo estos materiales presentan ciertas limitaciones desde el punto de vista láser, investigaciones en esta área han comprendido las propiedades fluorescentes y la química de coordinación de éstos quelatos.

La fluorescencia de estos complejos indica que la radiación es absorbida por la parte orgánica del complejo y es emitida como una línea en el espectro perteneciente al ión de las tierras raras. La eficiencia en la transferencia de energía depende del tipo de ligante unido al ión de la tierra rara.

D. Cromatografía de gases.

Desde el desarrollo de la cromatografía de gases como una técnica eficiente de separación e identificación de diferentes especies, los compuestos metálicos volátiles han tomado un significado especial. Para una aplicación cuantitativa del derivado metálico se debe colocar una cantidad pequeña equivalente a una presión de vapor en la región de 0.1-1 mm en orden de la migración de la fase gaseosa a través de la columna para que suceda en un intervalo razonable. Esto significa que los compuestos deben ser inusualmente volátiles y térmicamente estables en la columna cromatográfica. A pesar de las numerosas clases de compuestos inorgánicos, muchos derivados de β -dicetonas son adecuados.

Las β -dicetonas fluoradas son muy empleadas en análisis cuantitativos. El detector de electrones es muy sensible a quelatos metálicos fluorados. Ha sido mencionado que la volatilidad y la estabilidad de muchos complejos se incrementa por sustitución de un hidrógeno por un flúor en los ligantes β -

dicetona. La alta volatilidad reduce el tiempo de retención y los derivados deben ser eluidos sin descomponerse.

El principio es muy simple, las muestras a analizar son generalmente convertidas a complejos metálicos volátiles (por extracción de solvente o por reacciones homogéneas o heterogéneas) los cuales son separados y analizados simultáneamente por cromatografía de gases.

La técnica ha sido utilizada para el estudio de estereoquímica, cambio de ligantes, isomerización, interacción de complejos con donadores, separación de isómeros geométricos y ópticos, etc.

E. Técnicas de extracción con disolventes.

Ha habido un interés en el uso de β -dicetonas como reactivos quelantes en química analítica, química quelante y radioquímica. Los β -dicetonatos fluorados son muy utilizados en la extracción de metales con disolventes, por que los grupos fluorometilo aumentan la acidez de la forma enol¹².

CAPÍTULO VI
DESARROLLO EXPERIMENTAL

VI. DESARROLLO EXPERIMENTAL

A. Material.

- 1 Tubo de Schlenk.
- 1 Parrilla eléctrica.
- 1 Refrigerante.
- 1 Espátula.
- 1 Columna de silicagel malla 70-230.
- 1 Embudo de separación de 125ml.
- 1 Matraz Erlenmeyer de 250ml.
- 1 Pipeta Pasteur.
- Placas cromatográficas de aluminio Alugram Sil G/UV 254 (20x10cm).

B. Reactivos.

- Acetato de samario (III) (Strem Chemical).
- Acetilacetonato de samario (III) (Strem Chemical).
- Acetilacetonato de lantano (III) (Aldrich).
- Acetilacetonato de cobalto (III) (Aldrich).
- Acetilacetonato de cobalto (II) (Aldrich).
- Acetilacetonato de níquel (II) (Aldrich).
- Acetilacetonato de hierro (III) (Aldrich).
- Acetilacetonato de manganeso (III) (Aldrich).

- Benzoilacetona (Aldrich).
- 2,4-pentanodiona (Sigma).
- Dibenzoilmetano (Aldrich).
- 3,5-heptanodiona (Aldrich).
- Hidróxido de sodio (Aldrich).
- Etanol.
- Diclorometano.
- Cloroformo.
- Agua destilada.
- Acetona.

C. Aparatos

Las dicetonas y acetilacetatos, fueron empleados directamente de su presentación comercial (Aldrich, Stream Chemical Company o Sigma).

Los productos fueron caracterizados en un equipo de espectrometría de masas mediante la técnica de impacto electrónico acoplado a un cromatógrafo de gases (GCMS) marca Hewlett Packard modelo 5890 GC equipado con una columna de 30m x 0.53mm x 2.65mm, empleando nitrógeno como gas acarreador a una velocidad de flujo de 2ml/min.

Los porcentajes de conversión fueron determinados en un cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard modelo 5895 B, GC, utilizando una columna de 25m x 0.3mm de diámetro con 5% de fenilsilicón, empleando el siguiente programa 35° C (3min) a 220° C(8 min) con una velocidad de calentamiento de 10° C/min.

Los espectros de RMN ^1H y ^{13}C fueron obtenidos en un equipo JEOL GX300 MHz para ^1H y 75 MHz para ^{13}C utilizando cloroformo deuterado CDCl_3 como disolvente y tetrametilsilano $[(\text{CH}_3)_4\text{Si}]$ como referencia.

Las estructuras de Rayos X fueron determinadas en un difractómetro Siemens modelo P4/PC con radiación monocromática de Mo a temperatura ambiente, utilizando la técnica de difracción de Rayos X de monocristal.

D. Técnicas experimentales.

a. 2,4-Pentanodiona.

Se colocan 12ml (116.85 mM) de 2,4-pentanodiona y 600mg (1.34 mM) de acetilacetato de samario $[\text{Sm}(\text{AcAc})_3]$ en un tubo de Schlenk y se refluja durante 24h. Después de este periodo, la disolución se enfrió a temperatura ambiente, obteniendo un producto sólido, identificado como el complejo de samario. El filtrado fue concentrado y posteriormente fue tratado con una mezcla de etanol/agua (1:2), precipitando un sólido amarillo brillante identificado como 4.6-dimetil-2-hidroxiacetofenona (A).

Dicho procedimiento experimental fue repetido con acetilacetato de lantano $[\text{La}(\text{AcAc})_3]$, acetilacetato de cobalto $[\text{Co}(\text{AcAc})_3]$, acetilacetato de cobalto $[\text{Co}(\text{AcAc})_2]$, acetilacetato de níquel $[\text{Ni}(\text{AcAc})_2]$, acetilacetato de hierro $[\text{Fe}(\text{AcAc})_3]$ y acetilacetato de manganeso $[\text{Mn}(\text{AcAc})_3]$.

b. Benzilacetona y dibenzoilmetano.

En un tubo de Schlenk se colocaron 3g (18.5 mM) de la dicetona correspondiente, la cual se calentó hasta fundirla, enseguida se agregó 100mg (0.22 mM) de $\text{Sm}(\text{AcAc})_3$ y la mezcla se sometió a reflujo con agitación constante a una temperatura de 210° C por 12 h. Muestras de la mezcla de reacción fueron tomadas con una pipeta Pasteur cada dos horas, fracción que fue diluida en acetona e inyectada en el cromatógrafo de gases.

El procedimiento experimental anterior fue llevado a cabo con las siguientes especies metálicas: acetilacetato de lantano [$\text{La}(\text{AcAc})_3$], acetilacetato de cobalto [$\text{Co}(\text{AcAc})_3$], acetilacetato de cobalto [$\text{Co}(\text{AcAc})_2$].

c. 3,5-heptanodiona.

En un tubo de Schlenk se colocaron 6ml (44.34 mM) de la 3,5-heptanodiona, enseguida se adicionaron 300 mg (0.67 mM) de $\text{Sm}(\text{AcAc})_3$. La mezcla se sometió a reflujo con agitación constante durante 8 días a una temperatura de 210° C. Muestras de la mezcla de reacción fueron tomadas con una pipeta pasteur a diferentes intervalos de tiempo y fueron inyectadas en el cromatógrafo de gases.

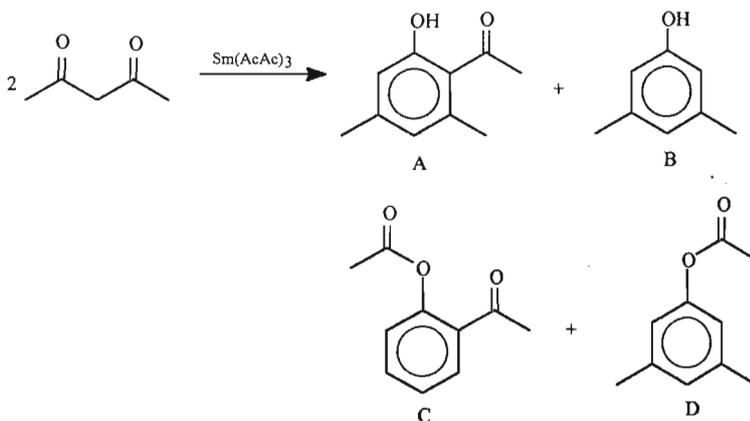
Similar técnica se realizó utilizando $\text{Ln}(\text{AcAc})_3$ y $\text{Co}(\text{AcAc})_3$ como especie catalítica, en el primer caso la reacción se analizó en el cromatógrafo por un lapso de 5 días y en el segundo por un periodo de 8 días.

CAPÍTULO VII
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Reacción entre 2,4-pentanodiona y $\text{Sm}(\text{AcAc})_3$

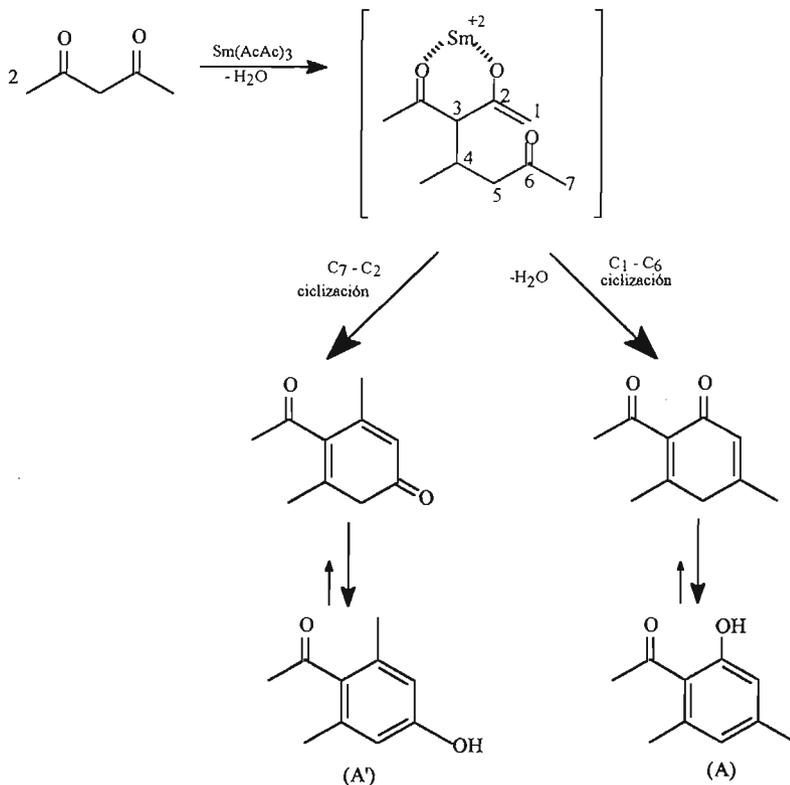
Los productos determinados a partir de la reacción entre 2,4-pentanodiona y acetilacetionato de samario, fueron los siguientes:



En donde se observó la formación de la 4,6-dimetil-2-hidroxiacetofenona (A) como producto principal contaminada por otros tres compuestos aromáticos en bajas proporciones. Estos productos deben formarse a partir de reacciones de condensación y en los casos de los productos 2-(metil-carboniloxi)-4,6-dimetilacetofenona (C) y 1-(metil-carboniloxi)-3,5-dimetilbenceno (D), seguida de una reacción de acetilación.

El producto principal (A) puede ser formado por un inicial proceso aldólico (condensación–deshidratación) seguido por cierre intermolecular del anillo eliminando una segunda molécula de agua. Finalmente este anillo es

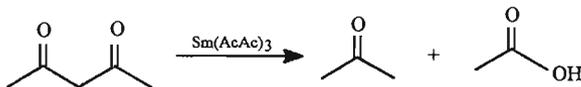
aromatizado por un equilibrio tautomérico, ceto-enol como se muestra a continuación²⁰:



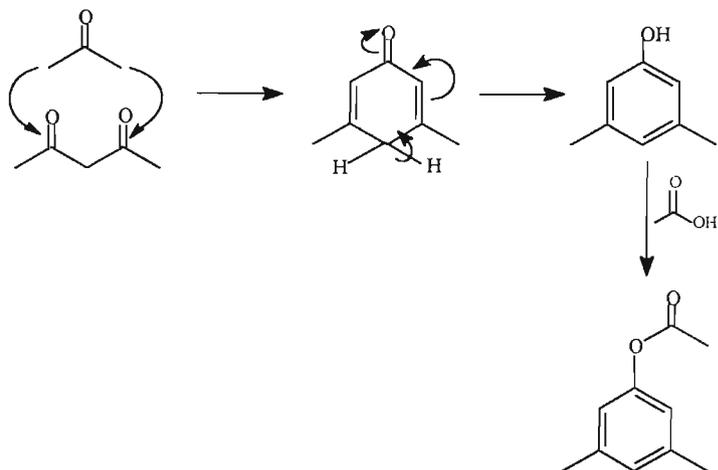
El cierre del anillo puede ocurrir en dos diferentes posiciones conduciendo a dos posibles isómeros, A y 2,6-dimetil-4-hidroxiacetofenona (A') sin embargo la reacción es regioespecífica y sólo produce A. El cierre del anillo entre C1 y C6 puede estar favorecido debido a la estabilización del ión Sm^{+3} a través de la coordinación con el acetilacetonato C3 alquilado (en un arreglo de 6 miembros) el cual no es posible en el otro caso si el cierre del anillo ocurre en C7- C2.

Adicionalmente, un efecto estérico significativo puede estar involucrado en esta vía desfavorable.

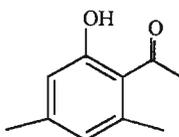
Por otro lado, la formación de los subproductos 3,5-dimetilfenol (B), 2-metilcarboniloxi-4,6-dimetilacetofenona (C) y 1-metilcarboniloxi-3,5-dimetilbenceno (D), en pequeñas proporciones indican que la 2,4-pentanodiona no sólo se autocondensa sino que también bajo las mismas condiciones de reacción sufre una ruptura como se indica a continuación:



Produciendo acetona y ácido acético, ambos compuestos participan en la formación de los compuestos observados, la acetona se condensa con la 2,4-pentanodiona para generar el compuesto B, en tanto que el ácido acético realiza la acetilación sobre el grupo fenólico producido, lo anterior sucede tanto en el compuesto A como en el B.



El producto principal A fue completamente caracterizado por las diferentes técnicas espectroscópicas.

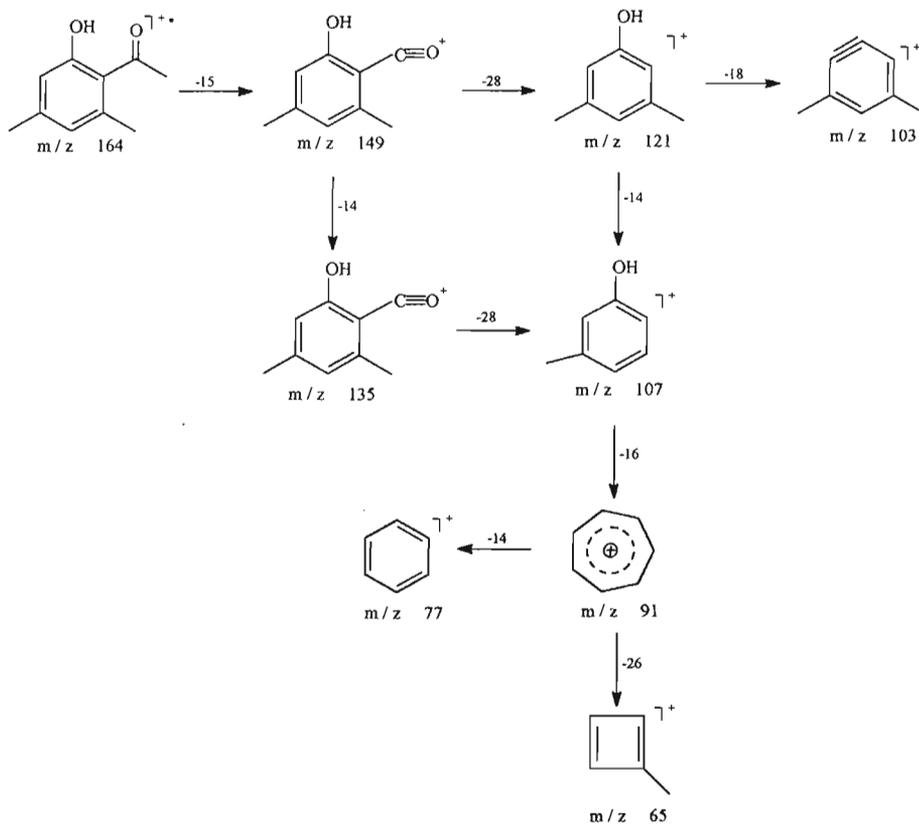


En el espectro de RMN ^1H (espectro 1) se detectan tres señales a campo alto, ubicadas en 2.27, 2.56 y 2.63 ppm, que corresponden a los tres grupos metilo del compuesto, se observan dos señales pequeñas localizadas en 6.54 y 6.65 ppm las cuales se asignan a los dos protones aromáticos y una señal a campo bajo desplazada a 12.65 ppm la cual pertenece al protón fenólico, protón unido a un átomo de oxígeno.

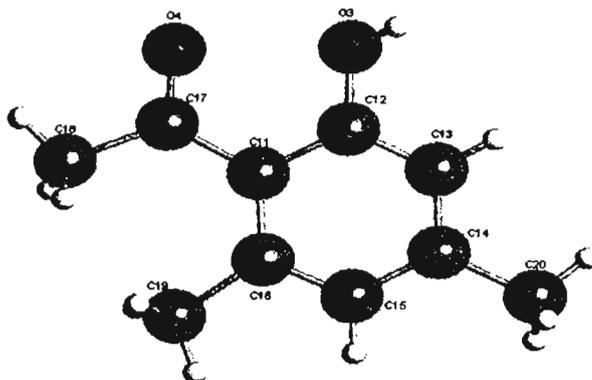
Las otras dos señales que se observan localizadas en: 7.25 y 0.0 ppm, corresponden respectivamente al disolvente CDCl_3 y al tetrametilsilano $[(\text{CH}_3)_4\text{Si}]$ utilizado como referencia.

Tales desplazamientos químicos fueron corroborados con los desplazamientos reportados en la literatura ^{21, 22}. En el espectro de RMN ^{13}C (espectro 2) se determinan tres señales metílicas a campo alto localizadas en 21.61, 24.61 y 33.20 ppm, en tanto que las señales que aparecen a 116.67, 119.04, 124.44, 139.40, 146.06 y 163.51 ppm corresponden a los carbonos del anillo bencénico. De estas señales las más intensas ubicadas en: 116.67 y 124.44 son debidas a los carbonos no sustituidos. Finalmente la señal desplazada a campo bajo localizada en 205.39 ppm se asigna al carbono del grupo carbonilo. Dichas señales también fueron corroboradas con datos de la literatura^{23, 24}.

De acuerdo con los datos del espectro de masas²⁵, (espectro 3) el patrón de fragmentación propuesto para el compuesto es el siguiente:

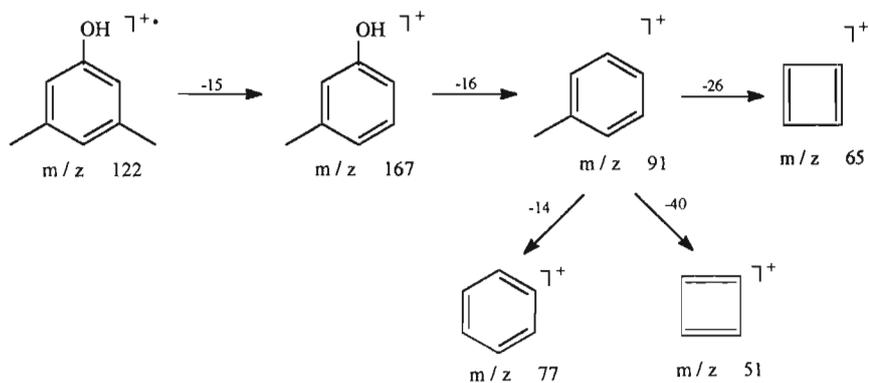


Adicionalmente, el producto principal fue caracterizado mediante la técnica monocristal de Rayos X. La estructura se muestra a continuación:

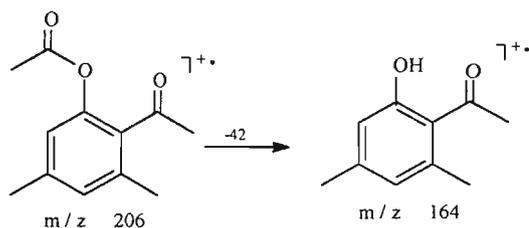


Los subproductos detectados en la reacción únicamente fueron caracterizados a través de sus espectros de masa correspondientes.

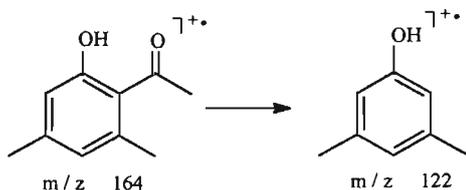
El patrón de fragmentación que se sugiere para el compuesto B (espectro 4) es el siguiente:



El mecanismo de fragmentación para el compuesto C (espectro 5) implica la pérdida inicial del grupo acetilo y posteriormente el patrón de fragmentación es similar al del compuesto A.



La vía de fragmentación para el compuesto D (espectro 6) también involucra la pérdida inicial del grupo acetilo para continuar de manera semejante a la fragmentación sugerida para el compuesto B.



Además de los productos orgánicos determinados, fue aislado y caracterizado de la mezcla de reacción un complejo de Samario cuya fórmula es $[\text{Sm}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2] (\text{H}_2\text{O})_2$ ²⁶ con un rendimiento del 85% basado en el complejo original de $\text{Sm}(\text{AcAc})_3$, el cual presenta temperatura de fusión superior a 270° C.

La figura 2 muestra un diagrama ORTEP del complejo de Sm. Los datos cristalográficos de Rayos X fueron obtenidos en un Difractómetro Siemens P4/PC usando radiación $K\alpha$ de Mo a temperatura ambiente. Los datos cristalográficos están dados en la tabla 1. Las distancias y ángulos de enlace seleccionados se encuentran en la tabla 2. La estructura fue resuelta por métodos directos (SIR-92)²⁷ y refinados por matriz completa de mínimos cuadrados²⁸.

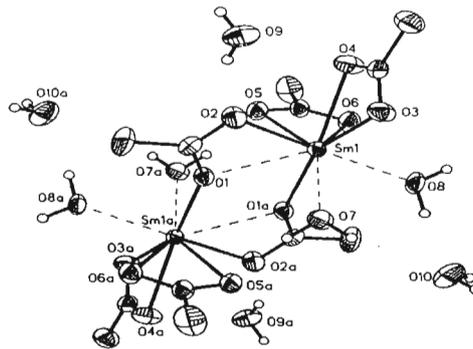
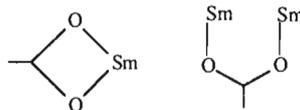


Fig. 2

En la estructura la presencia de los iones acetato en la esfera de coordinación del samario indican que ocurre el intercambio de ligantes acetilacetato por acetato.

En donde puede observarse claramente que los ligantes acetatos pueden unirse a uno o dos metales de samario como se muestra enseguida²⁹:



Es decir, se comporta como ligante tipo quelato en el primero y como ligante tipo puente en el segundo, ya que el ligante se une a dos átomos metálicos:

Tabla 1

Datos cristalinos y condiciones de medición para el complejo $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$.

Tamaño de cristal (mm)	0.20X0.10X0.08
Fórmula	$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_{10}\text{Sm}$
Peso molecular	399.55
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	P1
a (Å)	8.985 (5)
b (Å)	9.365 (5)
c (Å)	10.563
α (°)	91.630 (5)
β (°)	113.960 (5)
γ (°)	118.330 (5)
V (Å ³)	687.4 (6)
Z	2
D_c (g cm ⁻³)	1.930
$\lambda(\text{Mo-K}\alpha)$ (Å)	0.71069
μ (Mo-K α) (mm ⁻¹)	4.307
Temperatura (°K)	293 (2)
F (000)	390
Tipo de Scan	ω -2 θ
Reflecciones colectadas	2558
Reflecciones independientes	2390 ($R_{\text{int}}=0.0364$)
Corrección de absorción	semi-empírico
Solución	SIR92
Método de refinamiento	matriz completa de mínimos cuadrados
Goodness-of-fit	1.005
R	0.0365
R_w	0.0706
Sistema usado	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

Tabla 2

Longitudes de enlace (Å) y ángulos de torsión (°) para el complejo $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$.

Sm(1)-O(8)	2.398(4)	Sm(1)-C(1)	2.948(6)
Sm(1)-O(7)	2.417(4)	O(1)-C(1)	1.270(7)
Sm(1)-O(1)#1	2.430(4)	O(1)-Sm(1)#1	2.443(4)
Sm(1)-O(4)	2.462(4)	O(2)-C(1)	1.261(8)
Sm(1)-O(5)	2.477(4)	O(3)-C(3)	1.250(8)
Sm(1)-O(2)	2.495(5)	O(4)-C(3)	1.277(8)
Sm(1)-O(6)	2.497(5)	O(5)-C(5)	1.275(8)
Sm(1)-O(3)	2.501(5)	O(6)-C(5)	1.261(8)
Sm(1)-O(1)	2.586(8)	C(1)-C(2)	1.484(9)
Sm(1)-C(3)	2.864(6)	C(3)-C(4)	1.506(9)
Sm(1)-C(5)	2.869(6)	C(5)-C(6)	1.501(10)
O(8)-Sm(1)-O(7)	75.17(17)	O(8)-Sm(1)-O(1)#1	83.82(17)
O(7)-Sm(1)-O(1)#1	77.81(15)	O(8)-Sm(1)-O(4)	98.75(18)
O(7)-Sm(1)-O(4)	131.57(16)	O(1)#1-Sm(1)-O(4)	150.34(16)
O(8)-Sm(1)-O(5)	125.34(17)	O(7)-Sm(1)-O(5)	144.24(15)
O(1)#1-Sm(1)-O(5)	76.26(15)	O(4)-Sm(1)-O(5)	78.36(16)
O(8)-Sm(1)-O(2)	148.42(19)	O(7)-Sm(1)-O(2)	84.12(18)
O(1)#1-Sm(1)-O(2)	115.12(14)	O(4)-Sm(1)-O(2)	77.37(18)
O(5)-Sm(1)-O(2)	85.04(17)	O(8)-Sm(1)-O(6)	74.24(17)
O(7)-Sm(1)-O(6)	143.08(17)	O(1)#1-Sm(1)-O(6)	78.82(16)
O(4)-Sm(1)-O(6)	73.59(17)	O(5)-Sm(1)-O(6)	52.31(15)
O(2)-Sm(1)-O(6)	131.96(17)	O(8)-Sm(1)-O(3)	77.84(19)
O(7)-Sm(1)-O(3)	79.98(15)	O(1)#1-Sm(1)-O(3)	154.15(15)
O(4)-Sm(1)-O(3)	52.21(15)	O(5)-Sm(1)-O(3)	129.39(15)
O(2)-Sm(1)-O(3)	75.23(17)	O(6)-Sm(1)-O(3)	112.82(17)
O(8)-Sm(1)-O(1)	139.25(15)	O(7)-Sm(1)-O(1)	73.55(15)
O(1)#1-Sm(1)-O(1)	64.58(15)	O(4)-Sm(1)-O(1)	121.56(16)
O(5)-Sm(1)-O(1)	73.27(14)	O(2)-Sm(1)-O(1)	50.54(14)
O(6)-Sm(1)-O(1)	120.16(15)	O(3)-Sm(1)-O(1)	120.83(15)
O(8)-Sm(1)-C(3)	88.54(18)	O(7)-Sm(1)-C(3)	105.45(17)
O(1)#1-Sm(1)-C(3)	170.66(15)	O(4)-Sm(1)-C(3)	26.40(17)
O(5)-Sm(1)-C(3)	104.11(16)	O(2)-Sm(1)-C(3)	74.12(16)
O(6)-Sm(1)-C(3)	93.95(18)	O(3)-Sm(1)-C(3)	25.82(17)
O(1)-Sm(1)-C(3)	124.64(15)	O(8)-Sm(1)-C(5)	99.60(18)
O(7)-Sm(1)-C(5)	153.30(17)	O(1)#1-Sm(1)-C(5)	75.59(16)
O(4)-Sm(1)-C(5)	74.85(17)	O(5)-Sm(1)-C(5)	26.30(17)
O(2)-Sm(1)-C(5)	109.27(18)	O(6)-Sm(1)-C(5)	26.02(17)
O(3)-Sm(1)-C(5)	125.15(16)	O(1)-Sm(1)-C(5)	96.77(16)
C(3)-Sm(1)-C(5)	100.51(18)	O(8)-Sm(1)-C(1)	153.28(16)
O(7)-Sm(1)-C(1)	78.11(17)	O(1)#1-Sm(1)-C(1)	90.06(14)
O(4)-Sm(1)-C(1)	99.34(18)	O(5)-Sm(1)-C(1)	77.73(15)
O(2)-Sm(1)-C(1)	25.07(16)	O(6)-Sm(1)-C(1)	130.03(16)
O(3)-Sm(1)-C(1)	98.16(17)	O(1)-Sm(1)-C(1)	25.47(15)
C(3)-Sm(1)-C(1)	99.17(17)	C(5)-Sm(1)-C(1)	104.02(17)
C(1)-O(1)-Sm(1)#1	151.2(4)	C(1)-O(1)-Sm(1)	93.4(4)
O(4)-C(3)-Sm(1)	59.0(3)	C(4)-C(3)-Sm(1)	177.3(5)
O(6)-C(5)-O(5)	119.7(6)	O(6)-C(5)-C(6)	121.8(6)
O(5)-C(5)-C(6)	118.6(6)	O(6)-C(5)-Sm(1)	60.3(3)
O(5)-C(5)-Sm(1)	59.4(3)	C(6)-C(5)-Sm(1)	177.7(5)

El siguiente gráfico (1) muestra el porcentaje de conversión de la 2,4-pentanodiona en función del tiempo, utilizando como promotor catalítico acetilacetonato de samario $[\text{Sm}(\text{AcAc})_3]$, en donde se observa al compuesto A como el producto principal y solo pequeñas cantidades de subproductos fueron detectadas en el medio de la reacción. (Curvas ■).

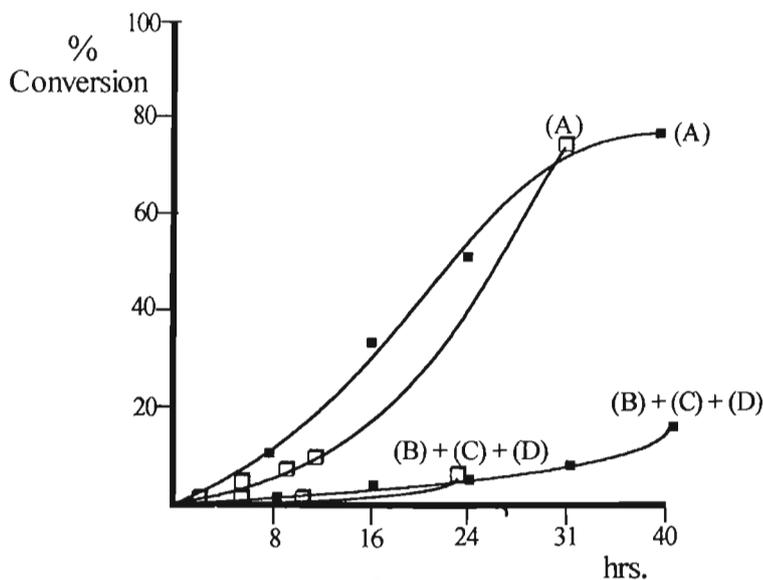


Gráfico 1

Además cuando el complejo de samario (I) fue usado como promotor en la misma reacción ($[\text{Sm}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$) como catalizador, curvas □) se encontró un periodo de inducción, el cual puede ser debido a la descomposición de la unidad dimérica en la especie monomérica conteniendo ligantes acetilacetonato para catalizar la transformación. Cabe mencionar que cuando se efectuó la reacción en ausencia de especies de Sm^{+3} no se obtuvieron los productos de

autocondensación. Lo anterior sugiere que el sustrato necesita la presencia del Sm^{+3} como ácido de Lewis para promover la reacción.

Otros acetilacetatos metálicos fueron probados en la reacción, bajo las mismas condiciones experimentales, sin exhibir actividad, estos resultados se muestran en la Tabla 3, solo los acetilacetatos de samario y lantano ofrecieron buenos resultados.

Tabla 3.

Formación de 4,6-dimetil-2-hidroxiacetofenona mediante autocondensación catalítica de 2,4-pentanodiona promovida por $\text{M}(\text{AcAc})_x$

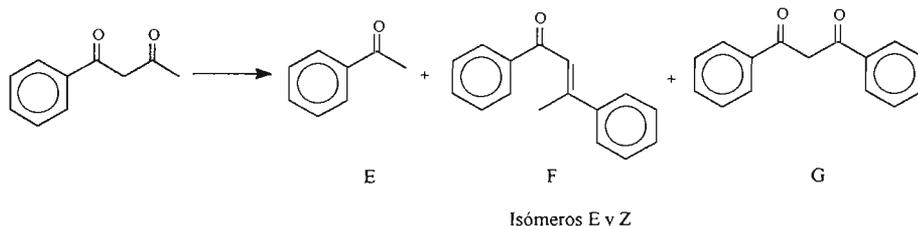
Exp.	Catalizador	Conversión Total (%)	Prod. Principal (%) (A)
1	$\text{Co}(\text{AcAc})_2$	0.73	0.39
2	$\text{Ni}(\text{AcAc})_2$	1.96	1.96
3	$\text{Co}(\text{AcAc})_3$	1.39	1.39
4	$\text{Fe}(\text{AcAc})_3$	2.37	2.06
5	$\text{Mn}(\text{AcAc})_3$	8.78	8.19
6	$\text{La}(\text{AcAc})_3$	52.76	48.52
7	$\text{Sm}(\text{AcAc})_3$	58.50	53.81
8	$\text{Sm}(\text{AcAc})_3^a$	91.22	75.65

2,4-pentanodiona 116.85 mMol y catalizador 1.34 mMol, 24 hrs. a reflujo

^a t = 40 hrs.

B. Reacción entre benzoilacetona y $\text{Sm}(\text{AcAc})_3$

Con la finalidad de producir compuestos aromáticos estructuralmente análogos al producto principal (A), se emplearon otras dicetonas como sustratos. Cuando el sustrato utilizado bajo las mismas condiciones de reacción fue la benzoilacetona, los productos determinados fueron los siguientes:

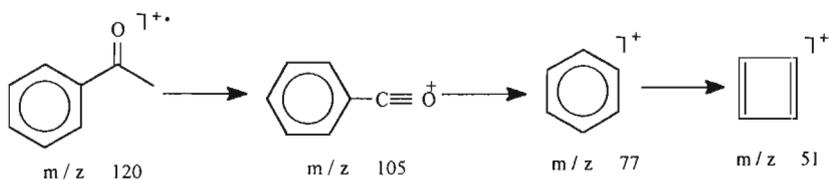


En donde el producto principal es la acetofenona (E), la cual fue caracterizada por RMN¹H (espectro 7) en donde se observa una señal en 2.5 ppm debida al grupo metilo, así como señales múltiples ubicadas entre 7.4 y 7.6 ppm que corresponden a los protones *meta* y *para* del anillo, en tanto que la señal localizada en 7.9 ppm se asigna a protones *orto* del anillo, desplazados a campo bajo debido al efecto electroatrayente del grupo acetilo.

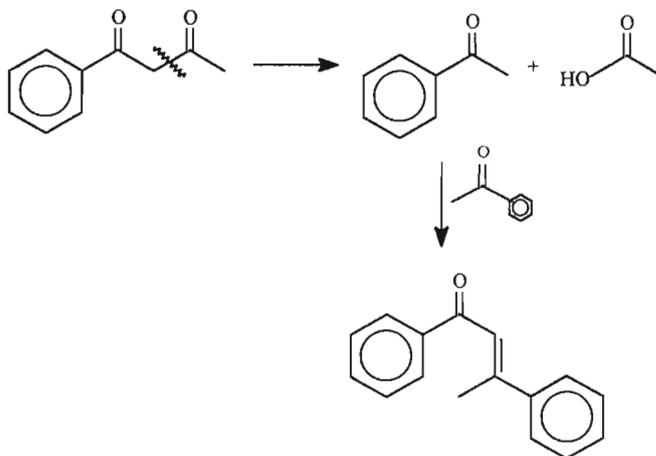
En el espectro de RMN¹³C parcialmente desacoplado de hidrógeno (espectro 8) se observa una señal cuádruple centrada en 26.65 ppm que corresponde al grupo metilo del acetilo, así como una señal simple en 198.29 ppm que se asigna al carbono carbonílico. En la región aromática se observa una señal simple ubicada en 137 ppm que corresponde al carbono aromático *ipso* (carbono sustituido) en tanto que las otras tres señales dobles localizadas en 132.89, 128.78 y 128.25 ppm, corresponden a los carbonos *orto*, *meta* y *para* del anillo.

Los datos de desplazamiento de las señales fueron comprobados con aquellos reportados en la literatura.

La vía de fragmentación para la acetofenona (espectro 9) implica la pérdida del grupo metilo para dar el ión acilo, seguido por la eliminación del grupo carbonilo para llevar al ión aromático con *m/z* 77.

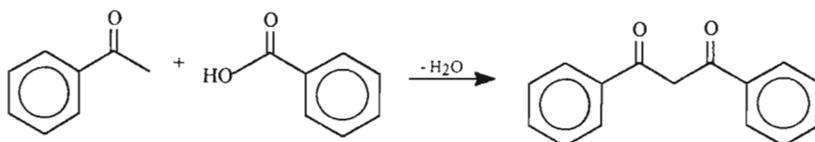


Lo anterior indica que la benzoiacetona no sufre una autocondensación como ocurrió con la acetilacetona, sino que la benzoiacetona en presencia de $\text{Sm}(\text{AcAc})_3$ en las mismas condiciones debe sufrir una ruptura como se muestra a continuación:

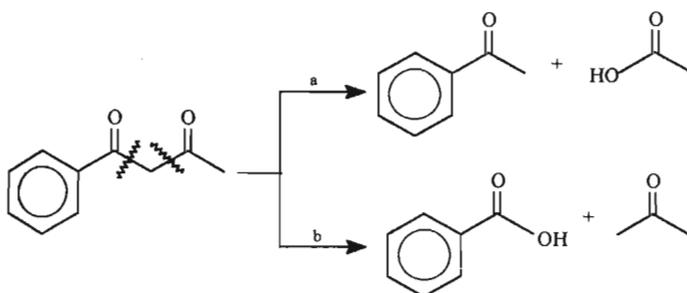


Produciendo, en primera instancia ácido acético y acetofenona, la cual bajo estas condiciones experimentales sufre una condensación para producir una mezcla de los isómeros E y Z-1,3-difenil-2-buten-1-ona (F).

También se detectan pequeñas cantidades de dibenzoilmetano (G), compuesto que debe producirse a partir de la interacción entre acetofenona y ácido benzoico.

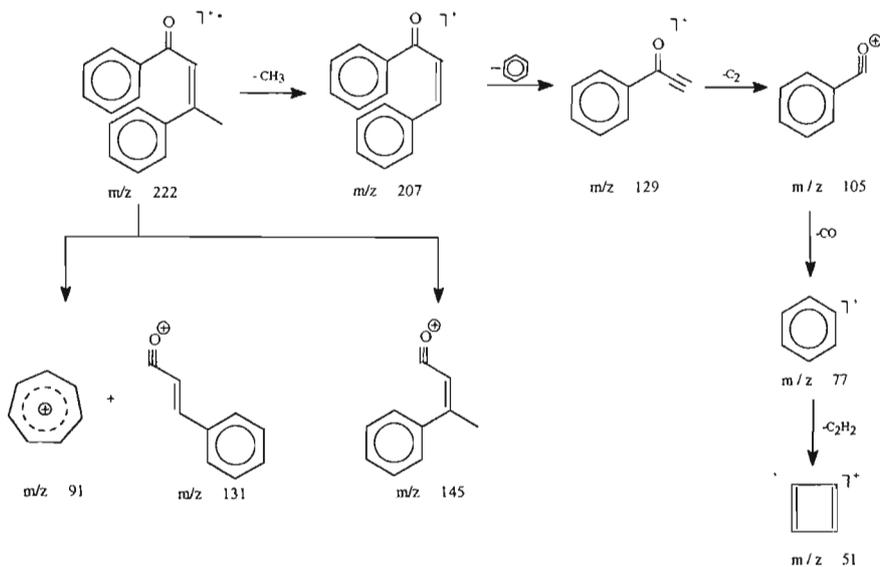


La formación de dibenzoilmetano sugiere que la benzoilacetona tenga dos rutas posibles de fragmentación, siendo la más favorecida la que conduce a la formación de la acetofenona.



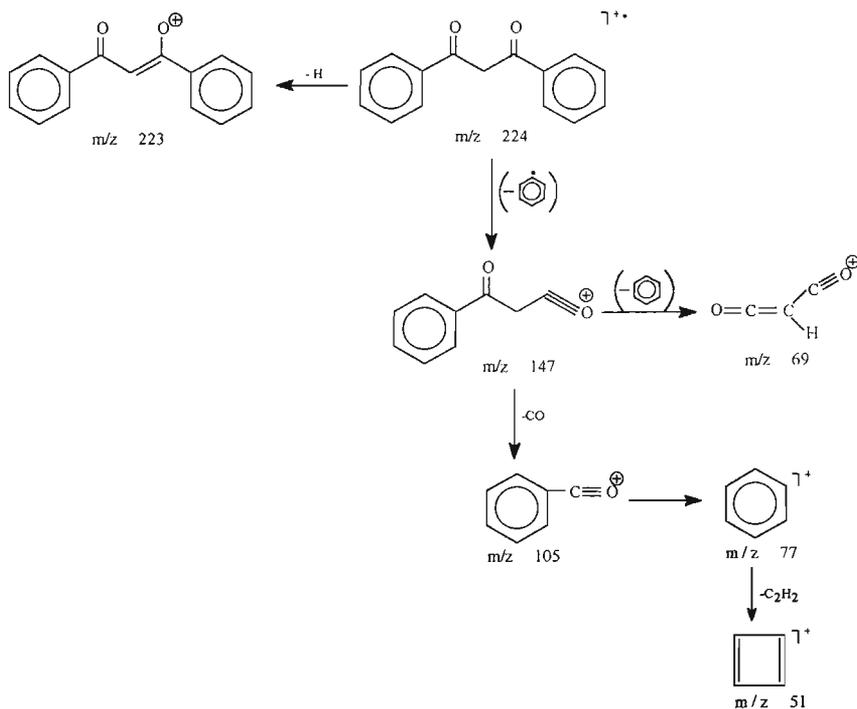
Cabe mencionar que los cuatro compuestos fueron caracterizados por espectrometría de masas. En tanto que la acetofenona obtenida como producto principal fue adicionalmente caracterizada por RMN ^1H (espectro 7) y RMN ^{13}C (espectro 8).

Los productos F y G solo fueron determinados por espectrometría de masas. El espectro No. 9 corresponde a uno de los isómeros del compuesto F, cuyo patrón de fragmentación es el siguiente:



En la vía de fragmentación que parece más importante, se observa a partir del ión molecular la pérdida de un grupo metilo (15 unidades) para dar el fragmento con m/z 207 que a su vez pierde un anillo fenilo (78 unidades) conduciendo al ión acilio con m/z 105 el cual enseguida elimina consecutivamente una molécula de monóxido de carbono (CO), seguido de una porción eteno (C_2H_2), originando los fragmentos con m/z 77 y 51 respectivamente.

El espectro No.10 pertenece al dibenzoilmetano cuya secuencia de fragmentación se indica a continuación:



La fragmentación sugiere la pérdida de un átomo de hidrógeno para dar un sistema carbonílico α,β -insaturado con m/z 123. La otra ruta de fragmentación implica la pérdida de un anillo aromático para dar la especie con m/z 147 la cual puede perder una unidad C_2H_2O para formar el ión acilo, m/z 105, o bien puede eliminar un segundo anillo aromático para formar la especie con m/z 69, por su parte el ión acilo continúa su fragmentación hasta formar el catión con m/z 51, como sucedió en el compuesto anterior.

Bajo éstas condiciones de reacción fueron examinados otros acetilacetatos metálicos, los cuales se muestran en la tabla siguiente:

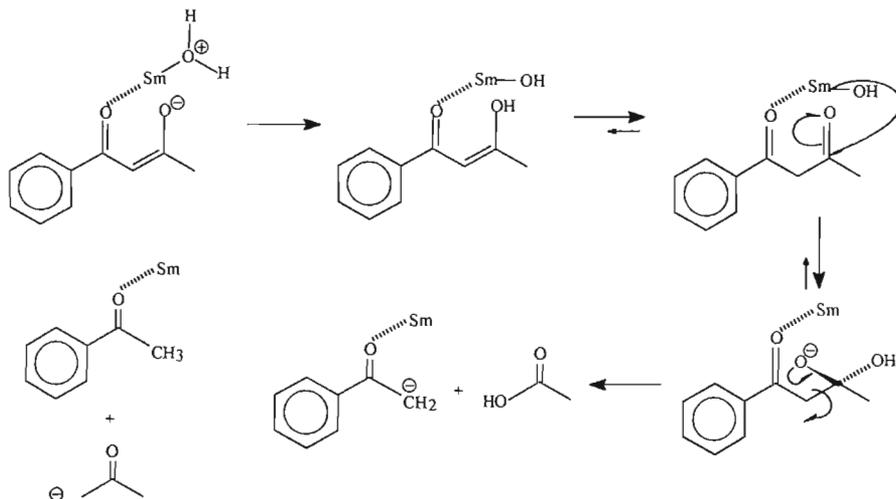
Tabla 4
Ruptura de benzoilacetona promovida por $M(\text{AcAc})_x$

Reacción	$M(\text{AcAc})_x$	E	Productos			Conversión Total
			F	G		
1	$\text{Sm}(\text{AcAc})_3$	86.88	5.33	5.78	97.99	
2	$\text{Sm}(\text{OAc})_3$	82.84	3.29	6.27	92.40	
3	$\text{La}(\text{AcAc})_3$	83.87	7.53	8.59	99.99	
4	$\text{Co}(\text{AcAc})_3$	70.06	16.11	3.10	89.27	
5	$\text{Co}(\text{AcAc})_2$	51.68	9.37	0.81	61.86	
6	NaOH^*	74.6	13.65			
7	$\text{NaOH}/ \text{Sm}(\text{AcAc})_3^*$	87.8				
8	NaOH^{**}	100				

NaOH^* y $\text{NaOH}/\text{Sm}(\text{AcAc})_3$ utilizados en cantidades catalíticas en la misma proporción que las reacciones anteriores 1-5
 NaOH^{**} utilizado en cantidades semiestequiométricas.

En la tabla 4 se observa que los iones de elementos lantánidos como: samario (Sm^{3+}) y lantano (La^{3+}) son los más activos aún cuando el átomo de Sm contiene como ligante al ión acetato. Las selectividades determinadas hacia la formación de la acetofenona (reacción de ruptura) son 86.88 (reacción 1), 82.84 (reacción 2) y 83.87 (reacción 3). En el caso de cobalto la actividad catalítica disminuye sobre todo con Co^{2+} . En todos estos casos el producto principal fue la acetofenona.

Desde un punto de vista mecanístico, se podría sugerir que la ruptura de la benzoilacetona ocurre de la siguiente manera:



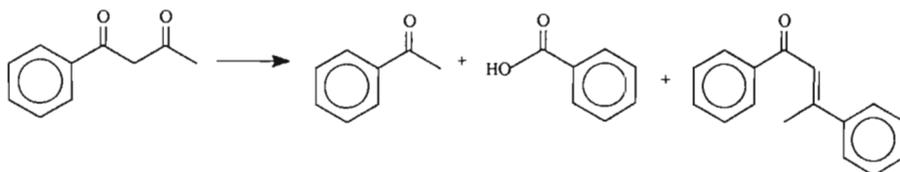
En donde el Sm actúa como un agente que transfiere H_2O al grupo carbonilo e inicia el proceso de ruptura para dar acetofenona y la sal del ácido carboxílico.

Resultados similares en la reacción de ruptura, fueron observados con cantidades catalíticas de hidróxido de sodio (NaOH) y la combinación de NaOH/Sm(AcAc)₃, sin embargo, en el primer caso el rendimiento fue menor, el cual mejoró cuando se le adicionó la especie de samario. Con cantidades semiestequiométricas de NaOH (cantidades muy superiores a las catalíticas) la conversión de la benzoincetona en acetofenona fue total. Cabe indicar que el sustrato: benzoincetona fue sometido, en ausencia de la especie catalítica, a la temperatura de operación durante 3 horas y no se detectó cambio alguno.

C. Reacción entre dibenzoilmetano y $\text{Sm}(\text{AcAc})_3$

El tercer sustrato dicarbonílico utilizado en este estudio fué la dibenzoilacetona.

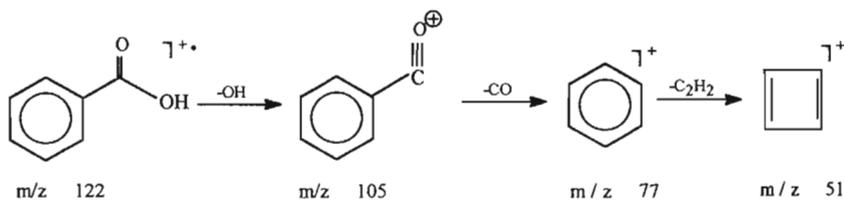
Los productos determinados se muestran a continuación:



La acetofenona y el ácido benzoico son los productos principales y sugieren que la reacción favorecida es la ruptura promovida por el metal. El otro producto en la reacción, se encuentra en bajas concentraciones y se produce a través de la condensación de Claisen de la acetofenona.

La acetofenona y su producto de autocondensación, ya han sido caracterizados en el sustrato anterior, espectros: 7, 8, 9 y 10.

En el caso del ácido benzoico, éste fue caracterizado por espectrometría de masas espectro No. 11 y se sugiere el siguiente esquema de fragmentación:



En donde la molécula elimina 17 unidades seguida de la pérdida de 28 para dar los fragmentos con m/z 105 y 77 respectivamente. Este último fragmento pierde 26 unidades para dar origen al fragmento con m/z 51.

Los acetilacetatos metálicos ensayados en esta reacción se muestran en la tabla siguiente:

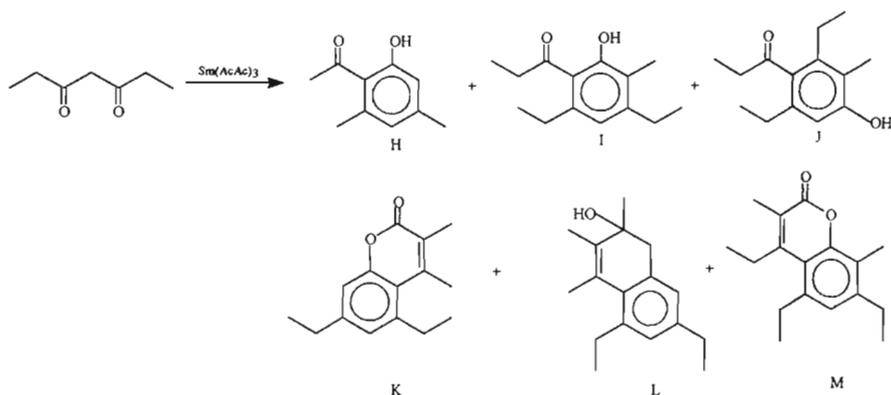
Tabla 5
Ruptura de dibenzoilmetano promovida por $M(\text{AcAc})_x$

$M(\text{AcAc})_x$	Sustrato (%)	Acetofenona (%)	Ac.Benzoico (%)	Producto de condensación	Conversión Total
$\text{Sm}(\text{AcAc})_3$	24.70	11.42	60.53	3.34	75.29
$\text{La}(\text{AcAc})_3$	8.10	33.28	46.97	11.63	91.88
$\text{Co}(\text{AcAc})_3$	13.58	6.08	54.75	25.57	86.4

En la tabla 5 se observa que los 3 acetilacetatos metálicos, son activos hacia la reacción de ruptura, siendo el más eficiente el de lantano. Adicionalmente, los derivados de La y Co promueven la reacción de autocondensación de la acetofenona, mientras que en el sistema de Sm este producto se encuentra en bajas proporciones.

D. Reacción entre 3,5-heptanodiona y $\text{Sm}(\text{AcAc})_3$

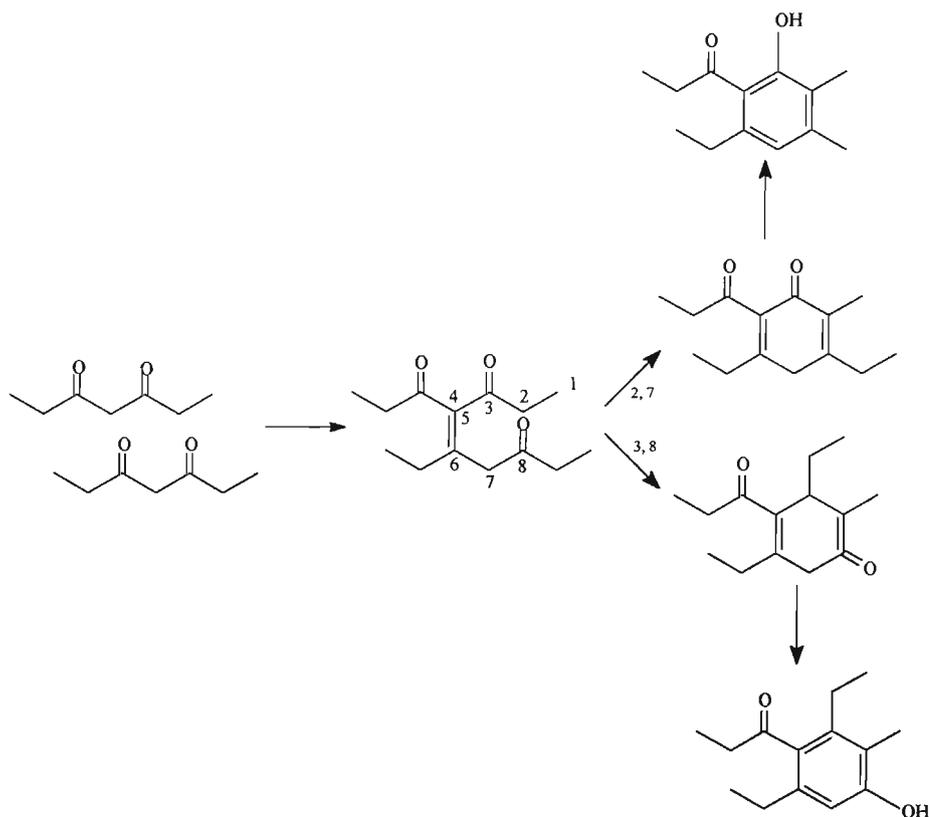
Al emplear 3,5-heptanodiona como sustrato en la reacción los productos determinados mediante la técnica de espectrometría de masas fueron los siguientes:



Siendo los productos importantes 2-hidroxi-3,4-dimetil-6-etilpropiofenona (I), 2,6-dietil-3-metil-4-hidroxi-propiofenona (J) y 3,8-dimetil-4,5,7-trietilcumarina (M), mientras que 2-hidroxi-4,6-dimetilacetofenona (H), 3,4-dimetil-5,7-dietilcumarina (K) y 2-hidroxi-2,3,4-trimetil-5,7-(diethyl-benzo) [4,5-b] pirano (L) se encuentran en rendimientos inferiores al 5%.

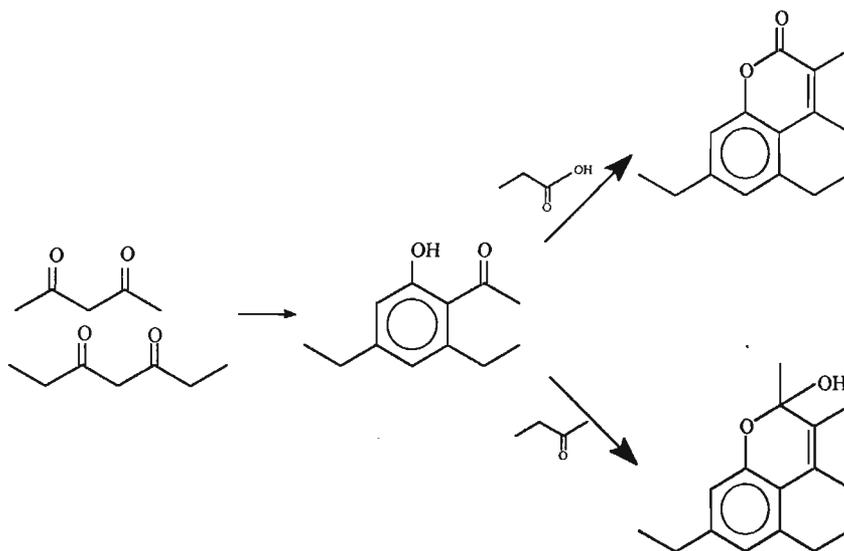
El compuesto H se forma a partir de la descoordinación del ligante acetilacetona seguida de su autocondensación como se vio previamente, puesto que el compuesto H es exactamente el compuesto A.

Los productos I y J se formaron a partir de la autocondensación de la heptanodiona asistida por el complejo de samario de la siguiente manera:

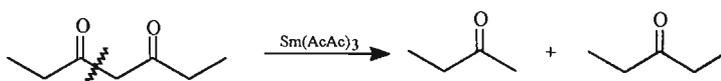


El producto que proviene de la ciclización 2, 7 es el favorecido con respecto al producto de la ciclización 3, 8 por razones análogas a las ya citadas en la formación del producto H que es igual a A. Sin embargo cabe mencionar que la ruta de ciclización 2,7 ya no es tan regioselectiva como en el caso de la 2,4-pentandiona. En la reacción de la 3,5-heptandiona empieza a surgir un efecto estérico notable el cual permite que la otra vía de ciclización 3, 8 comience a competir y conduzca a cantidades apreciables del producto J.

La presencia de los productos L y M sugieren que el producto que contienen en posición orto al grupo hidroxilo y al grupo ceto, se condensan y ciclican con unidades de 2-butanona y ácido propiónico, como se muestra a continuación:

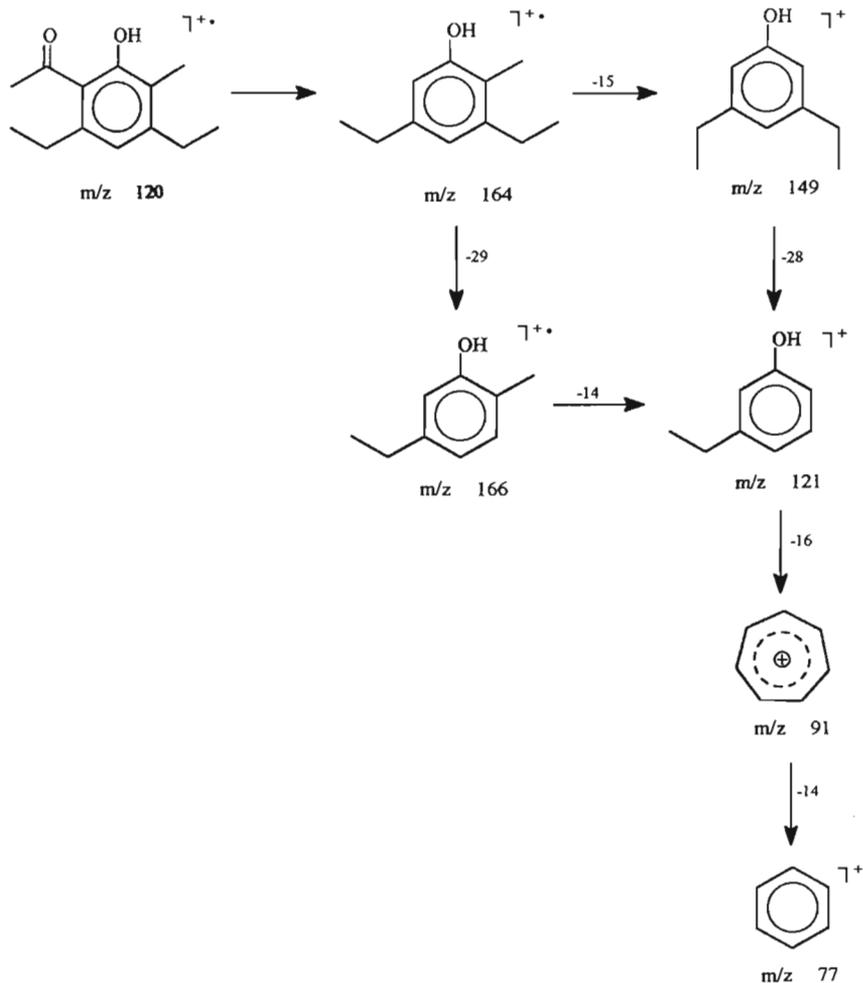


La primera reacción implica una autocondensación de la heptanodiona utilizada como sustrato para formar con la pentanodiona proveniente de la descoordinación del ligante el producto aromático el cual reacciona con 2-butanona o con ácido propiónico para dar los productos bicíclicos de carácter heterocíclico. La presencia de estos dos últimos compuestos supone la degradación de la heptanodiona asistida por $\text{Sm}(\text{AcAc})_3$ como se muestra en la siguiente reacción:

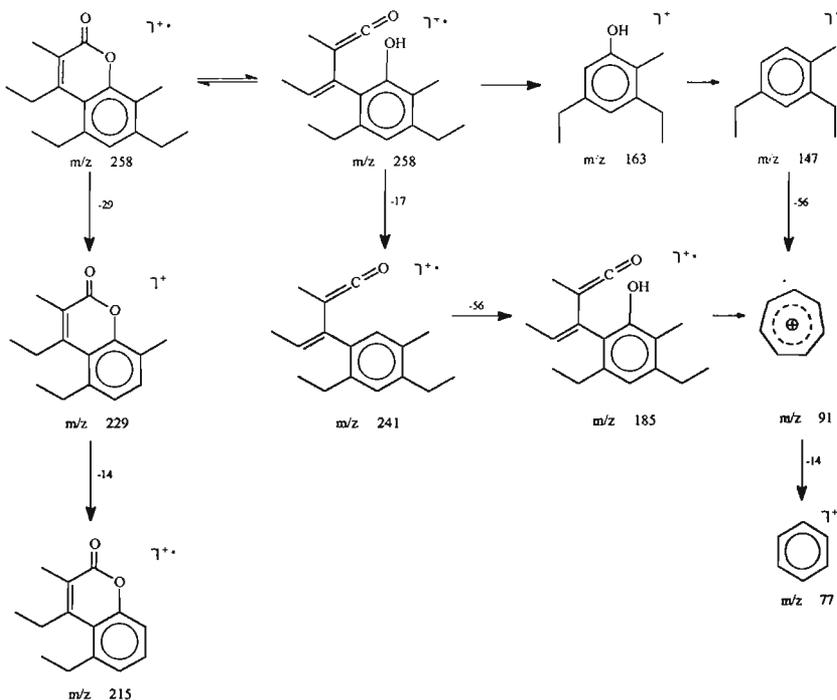


proporcionando en el medio de reacción el ácido propiónico y la 3-butanona que participan en la formación de los productos L y M.

El patrón de fragmentación que se propone para el compuesto I, como uno de los productos principales, es el siguiente:



En tanto que el patrón de fragmentación que se sugiere para el compuesto heterocíclico (M), el otro compuesto obtenido en mayor rendimiento, se presenta a continuación:



Cabe indicar que la reacción es sumamente lenta, requiere alrededor de 200 Hrs para efectuar una conversión total, probablemente la razón sea la mayor flexibilidad conformacional de la heptanodiona que provoca un aumento en el efecto de tipo estérico.

La tabla 6 muestra el porcentaje de conversión de los productos importantes en función del tiempo:

Tabla 6

Autocondensación de 3,5-heptanodiona con $\text{Sm}(\text{AcAc})_3$.

Compuesto	Tiempo (Hrs)								
	3	8	33	48	72	103	148	177	201
Sustrato	93.17	87.47	60.36	50.12	37.68	25.56	11.17	3.81	----
I	5.05	7.80	16.76	18.56	21.21	21.07	22.34	24.54	28.22
J	0.83	1.41	3.87	5.28	8.91	13.32	21.18	22.84	25.03
M	-----	-----	-----	1.12	3.00	7.58	22.69	31.04	34.12

En esta tabla se puede observar que el incremento en el producto I a partir de 148 Hrs, no es notorio, (casi permanece constante) lo anterior puede ser debido a que este compuesto comienza a transformarse en el producto M a través de la reacción con ácido propiónico que debe provenir de la ruptura de la heptanodiona bajo las mismas condiciones de reacción.

Los mismos productos fueron obtenidos cuando se utilizó como complejo catalítico acetilacetato de lantano. Se determinó en base a los resultados mostrados en la tabla 7, que el acetilacetato de lantano es menos activo que el catalizador de samario, ya que con el primer catalizador a 138 hrs se observa un remanente de sustrato de 34.82% en tanto que con el catalizador de samario se detectó una concentración remanente de sustrato de 25.56% y 11.17% a 103 y 148 hrs. respectivamente.

Tabla 7Autocondensación de 3,5-heptanodiona con $\text{Ln}(\text{AcAc})_3$.

Compuesto	Tiempo (Hrs)					
	18	32	42	77	114	138
Sustrato	86.44	75.14	71.54	51.92	37.99	34.82
I	6.97	8.42	11.12	15.31	19.95	25.69
J	5.07	11.55	12.30	19.27	19.66	15.23
M	0.35	0.36	0.38	3.33	8.82	14.70

Finalmente, con el complejo acetilacetato de cobalto se obtienen los mismos productos. Sin embargo al comparar los resultados de las tablas 7 y 8 podemos observar que el acetilacetato de lantano es más activo, ya que a las 138 hrs. hay una concentración remanente de 34.82% mientras que con acetilacetato de cobalto a las 120 y 142 hrs. existe una concentración remanente de 93.83% y 88.12% respectivamente. Con este catalizador sólo se alcanzó una conversión del 13.27% a 205Hrs. de reacción.

Tabla 8Autocondensación de 3,5-heptanodiona con $\text{Co}(\text{AcAc})_3$.

Compuesto	Tiempo (Hrs)							
	21	45	70	86	96	120	142	205
Sustrato	98.79	97.92	96.75	96.34	94.58	93.83	88.12	84.01
I	0.69	0.96	1.56	1.80	3.08	3.53	7.40	9.74
J	0.12	0.34	0.44	0.52	0.43	0.47	0.91	1.29
M	-----	0.23	0.45	0.53	0.75	0.82	1.53	2.24

CAPÍTULO VIII
CONCLUSIONES

VIII. CONCLUSIONES

1. Los acetilacetonatos de metales lantánidos (Sm, Ln) son más activos que los acetilacetonatos basados en metales de transición (Co, Ni, Fe, Mn).
2. Los complejos de iones de metales lantánidos promueven dos tipos de reacciones que están en función de la estructura de la β -dicetona : si esta es alifática (2,4-pentanodiona, 3,5-heptanodiona) se favorece la autocondensación para generar compuestos aromáticos ; si la estructura es aromática se promueve una reacción de fragmentación en el enlace metilén-carbonil para dar acetofenona y ácido acético ó ácido benzoico en los sustratos probados.
3. Se comprueba que los elementos lantánidos tienen un mayor comportamiento de ácido de Lewis que los elementos de transición, propiedad que se sugiere permite realizar ambas reacciones eficientemente.
4. Se obtiene un nuevo complejo de Sm, $[\text{Sm}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ cuya estructura fue determinada por difracción de rayos X.
5. A partir de 2,4-pentanodiona se obtiene la 2-hidroxi-4,6-dimetil-acetofenona como producto principal.
6. A partir de 3,5-heptanodiona se obtuvo una mezcla de diferentes compuestos aromáticos los cuales resultaron difíciles de separar. Lo anterior sugiere limitaciones en el método el cual depende del número y tipo de carbono sustituyente en el sustrato.
7. Se encuentra que los acetilacetonatos de Samario y lantano (III) promueven la formación de carbaniones.

CAPÍTULO IX REFERENCIAS

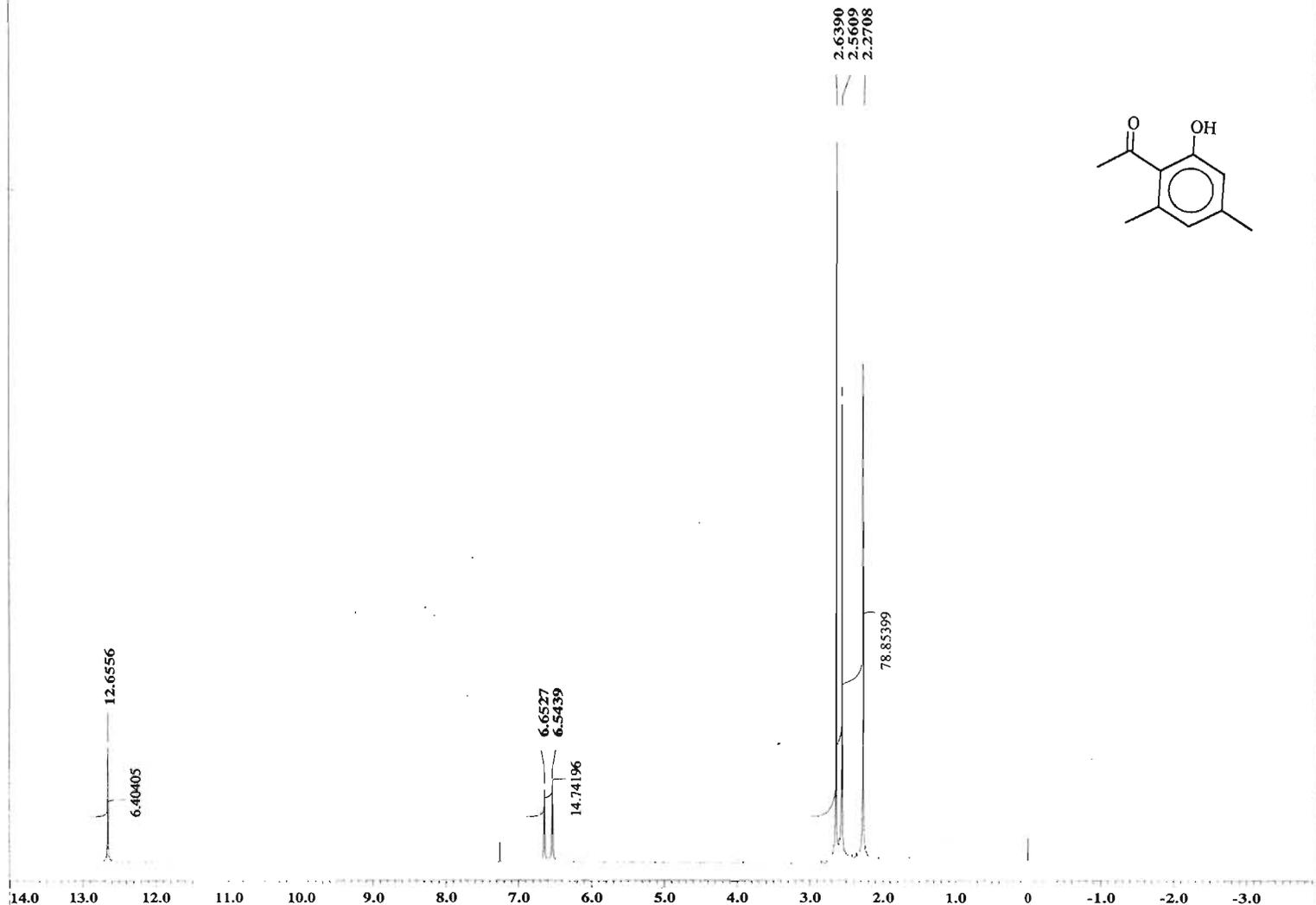
IX. REFERENCIAS

1. STREITWEISER, A., HEATHCOCK, H. C., KOSOWER, E., Introduction to Organic Chemistry, McMillan, (1992), pp: 884-887.
2. HOLLEMAN, RITCHER, F., TORRES, G.C., Tratados de Química Orgánica, Manuel Marín, Barcelona, (1982), pp: 302-306.
3. KARRER, Tratado de Química Orgánica, Manuel Marín, Barcelona, (1982), pp: 294-296.
4. OLSHEA, T. M., Inorg. Chim. Acta, 73, (1983), 201.
5. THOMPSON, W. D. AND ALLRED, L. A., Phys. Chem., 75, (1971), 433.
6. ROGERS, R. M., J. Chem. Soc., 43, (1965), 1516.
7. ALLEN, G., DWEH, A. R., J. Chem. Soc., 13, (1966), 161.
8. LINTUEDT, R. L., HOLTZCLAW, F. H. Jr., J. Am. Chem. Soc., 88, (1966), 2713.
9. HARRIES, J. H., PARRY, G., BURGESS, J., Inorg. Chim. Acta, 31, (1978), 233.
10. OTWAY, J. D., REES, S. W. Jr., Coord. Chem. Rev., 210, (2000), 279-328.
11. SIEDLE, R. A., Comp. Coord. Chem. (The Synthesis, reactions, properties & Applications of Coordination Components), Vol. II, Pergamon Press, (1987), pp: 362-402.
12. METHRORA, R. C., BOHRA, R., GAUR, D. P., Metal β -diketonates and Allied Derivates, Academic Press, London, (1978), pp: 381.
13. KAWAGUCH, S., Coord. Chem. Rev., 70, (1986), 51-84.

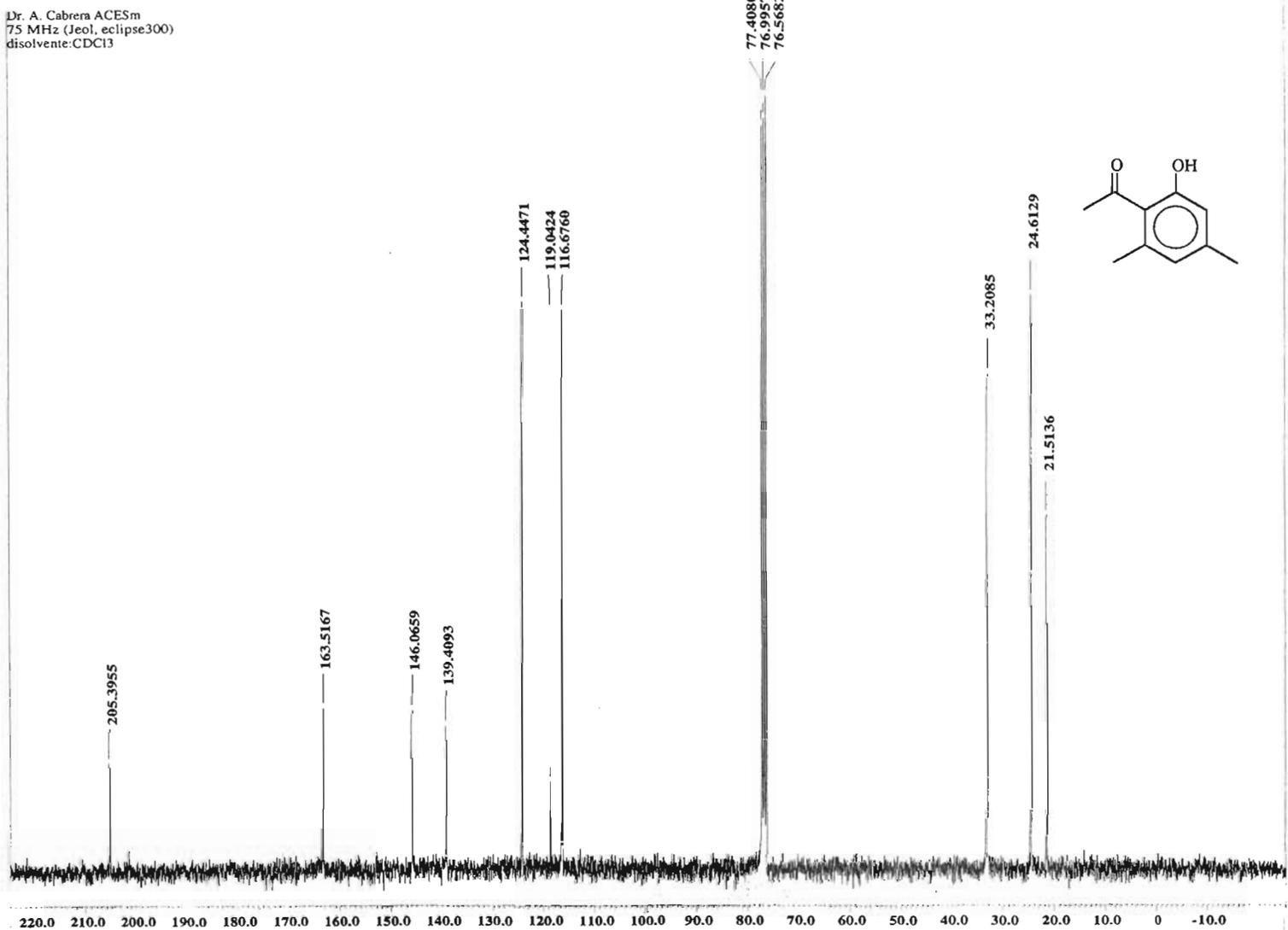
14. ROTH, M., DUBS, P., et. al., *Helv. Chim. Acta*, 54, (1971), 710.
15. SUKUZU, M., WATANABE, A., NOYORI, R., *J. Am. Chem. Soc.*, (102). (1980), 2095.
16. PELLICARI, R., FARANGUELLI, R., SIASNI, E., *J. Chem. Soc. Perkin I*, (1980), 1924.
17. HOOZ, J., OUDENES, J., *Synth. Commun.*, 12, (1982), 189.
18. TAYLOR, R. J., *Synth. Rev.*, (1985), 364.
19. ADAMS, R., HAUSER, R. C., SWAMER, W., "Organic Reactions", Vol. VIII, Wiley, Nueva York, (1954), pp: 59-134.
20. BECKER, H., BERGER, G., et. al., "Organicum: Practical Handbook, of Organic Chemistry, Adison Wesley, Boston, (1973), pp: 490.
21. MARCH, J. AND SMITH, M. B., "Advanced Organic Chemistry" Reactions, Mechanism and Structure, 5a. ed., Wiley, U.S.A., (2001), pp: 1218-1223..
22. SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., AND ARRIL, T. C., "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 5a. ed., Wiley, U.S.A., (1991), pp : 3-43, 165-198,227-250..
23. HESSE, M., MEYER, H., AND ZEEK, B., "Métodos Espectroscópicos en Química Orgánica", Síntesis, España, (1995), pp : 71-215, 219-277.
24. NATHAN, P. J., "Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno-1 y de Carbono-13", 2ª. Ed., Secretaria General de la Organización de los Estados Unidos Americanos Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, Washington, (1982), pp: 17-26, 33-60, 123 149.

25. PRETSCH, E., CLERC, T., "Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos", Alambra, España, (1980), pp: paginas 104-176, 230-260..
26. McLAFFERTY, F. W., AND TURECER, F., "Interpretation of Mass Spectra", 4a. ed., University Science Books Sausalito California, (1992), pp: 225-280.
27. ARIAS, J. L., CABRERA, A., SHARMA, P., Inorg. Chim. Acta, 310, (2000), 261.
28. ALTOMARE, A., GASCARANCE, G., GRACOVAZZO, A., Appl Crystallogr., 27, (1994), 435.
29. SHELDRIK, G. M., SHELXTC-PC, User Manual Siemens analytical X-Ray Instruments, U.S.A., (1990).
30. COTTON, A. F., Y WILKINSON, G., "Química Inorgánica Avanzada", 4ª. Ed., Limusa, México, (1986), pp: 141-247..

CAPÍTULO X
GLOSARIO DE ESPECTROS

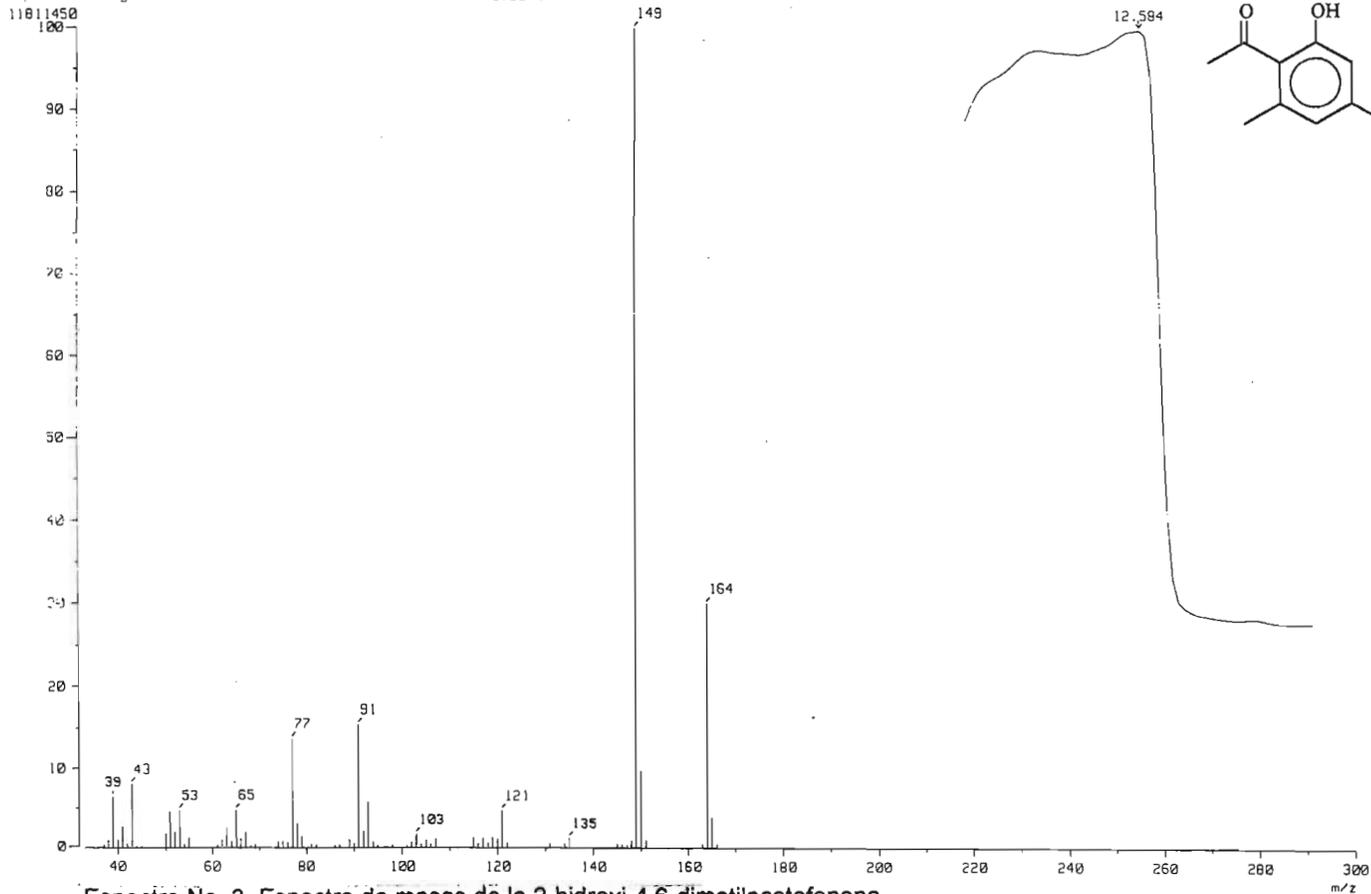


Espectro No. 1. Espectro de RMN ¹H de la 2-hidroxi-4,6-dimetilacetofenona.



Espectro No. 2. Espectro de RMN ^{13}C de la 2-hidroxi-4,6-dimetilacetofenona.

[Mass Spectrum]
Data : Dr-Cabrera-Armando-138 Date : 24-Aug-98 21:50
Sample: SmP
Note :
Inlet : GC Ion Mode : EI+
Spectrum Type : Normal Ion (MF-Linear)
RT : 12.59 min Scan# : 1095-1041-1110 Temp : 0.0 deg.C
BP : m/z 149.0000 Int. : 1126.43
Output m/z range : 33.0000 to 300.0000 Cut Level : 0.00 %



Espectro No. 3. Espectro de masas de la 2-hidroxi-4,6-dimetilacetofenona.

[Mass Spectrum]

Data : Dr-Cabrera-Armando-138

Date : 24-Aug-98 21:50

Sample: SmP

Note :

Inlet : GC Ion Mode : E1+

Spectrum Type : Normal Ion (MS-Linear)

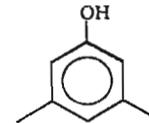
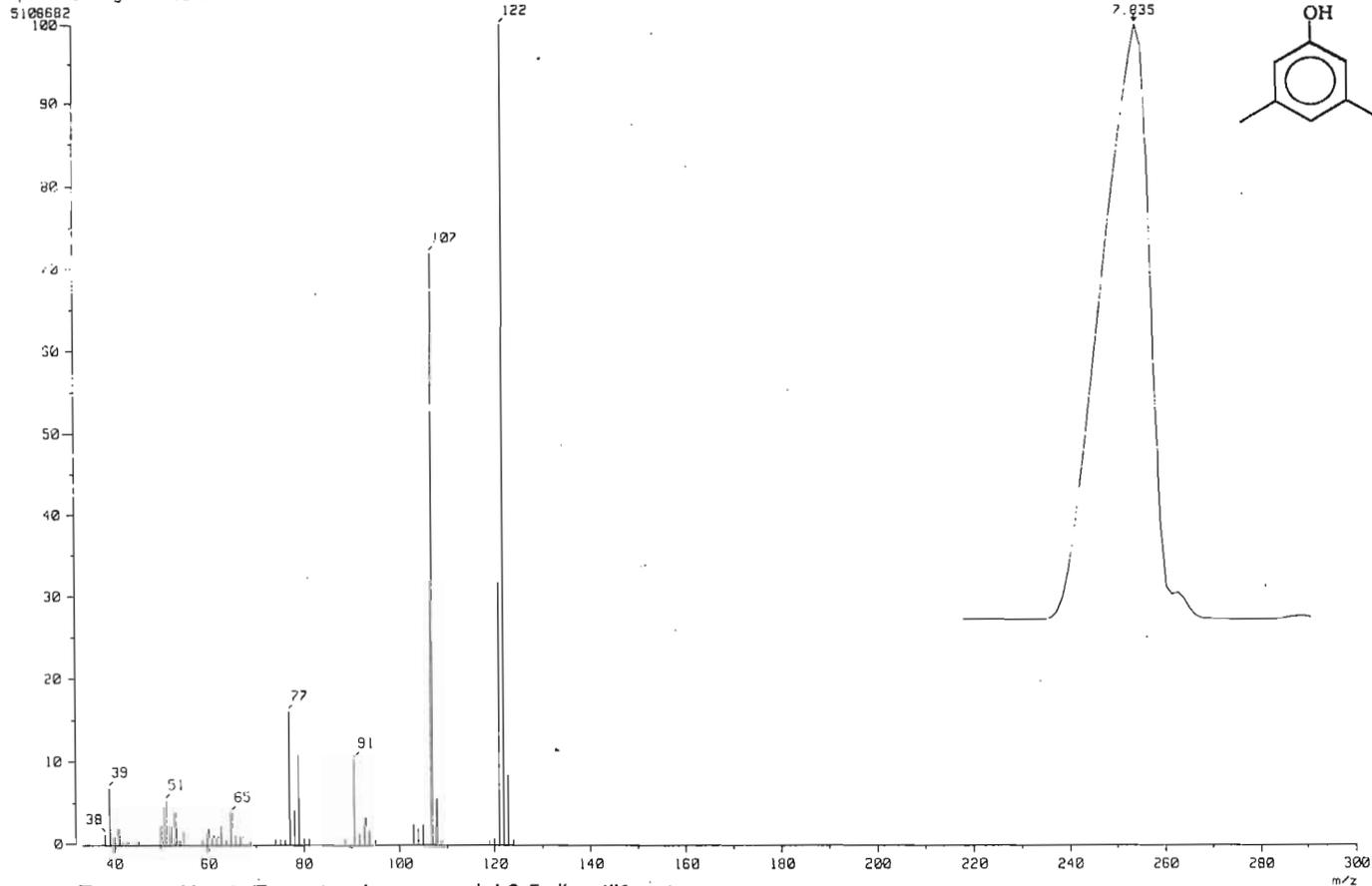
RT : 7.83 min Scan# : 682-666-688

Temp : 0.0 deg.C

BP : m/z 122.0000 Int. : 487.20

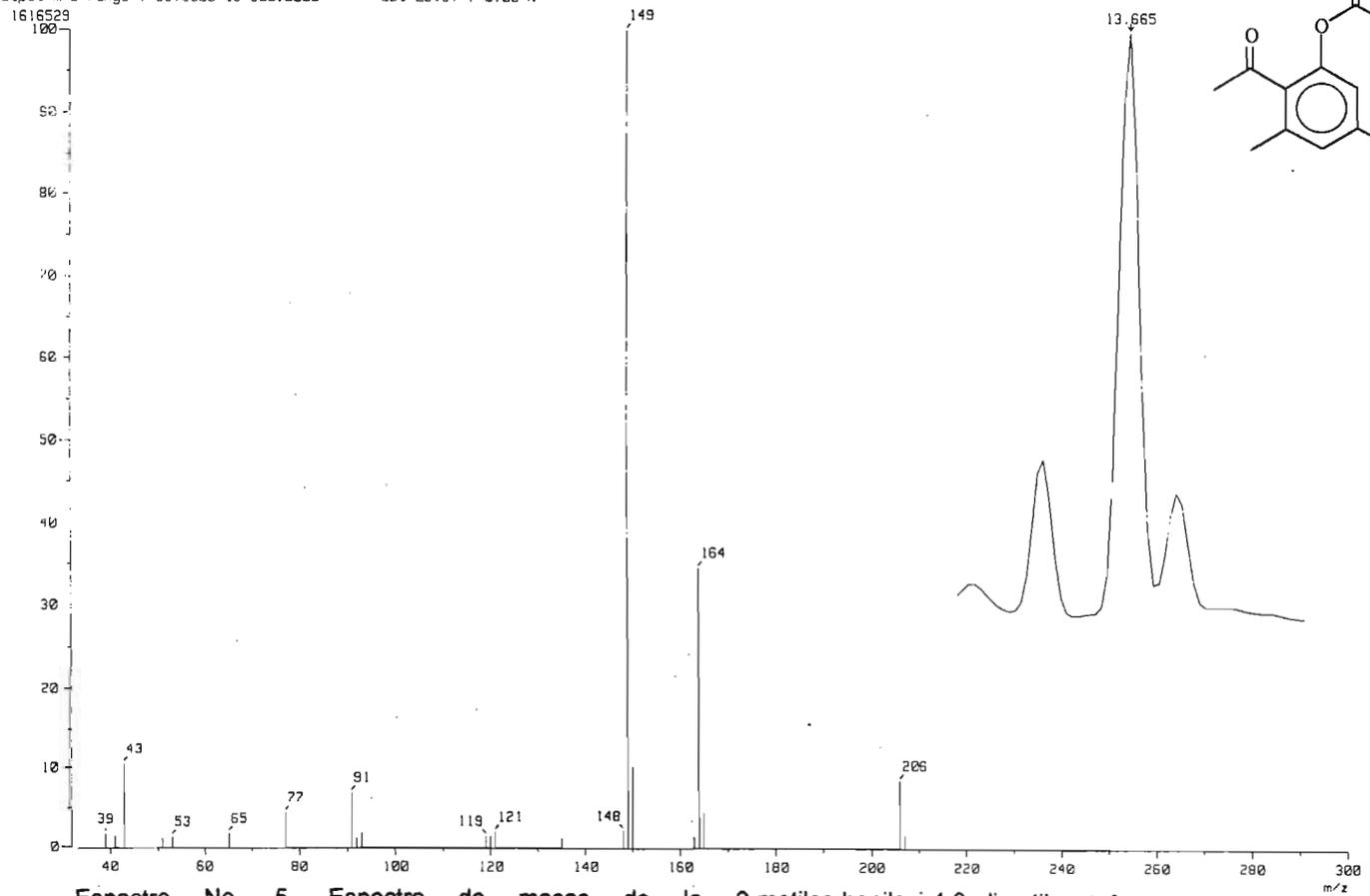
Output m/z range : 33.0000 to 300.0000

Cut Level : 0.00 %



Espectro No. 4. Espectro de masas del 3,5-dimetilfenol.

[Mass Spectrum]
Data : Dr-Cabrera-Armando-138 Date : 24-Aug-98 21:50
Sample: SrP
Note :
Inlet : GC Ion Mode : EI+
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
RT : 13.67 min Scan# : 1189-1193-1194 Temp : 0.0 deg.C
BP : m/z 149.0000 Int. : 154.16
Output m/z range : 33.0000 to 300.0000 Cut Level : 0.00 %



Espectro No. 5. Espectro de masas de la 2-metilcarboniloxi-4,6-dimetilacetofenona.

[Mass Spectrum]

Data : Dr-Cabrera-Armando-138

Date : 24-Aug-98 21:50

Sample: SmP

Note :

Inlet : GC

Ion Mode : EI+

Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]

RT : 9.33 min

Scan# : 812-807-817

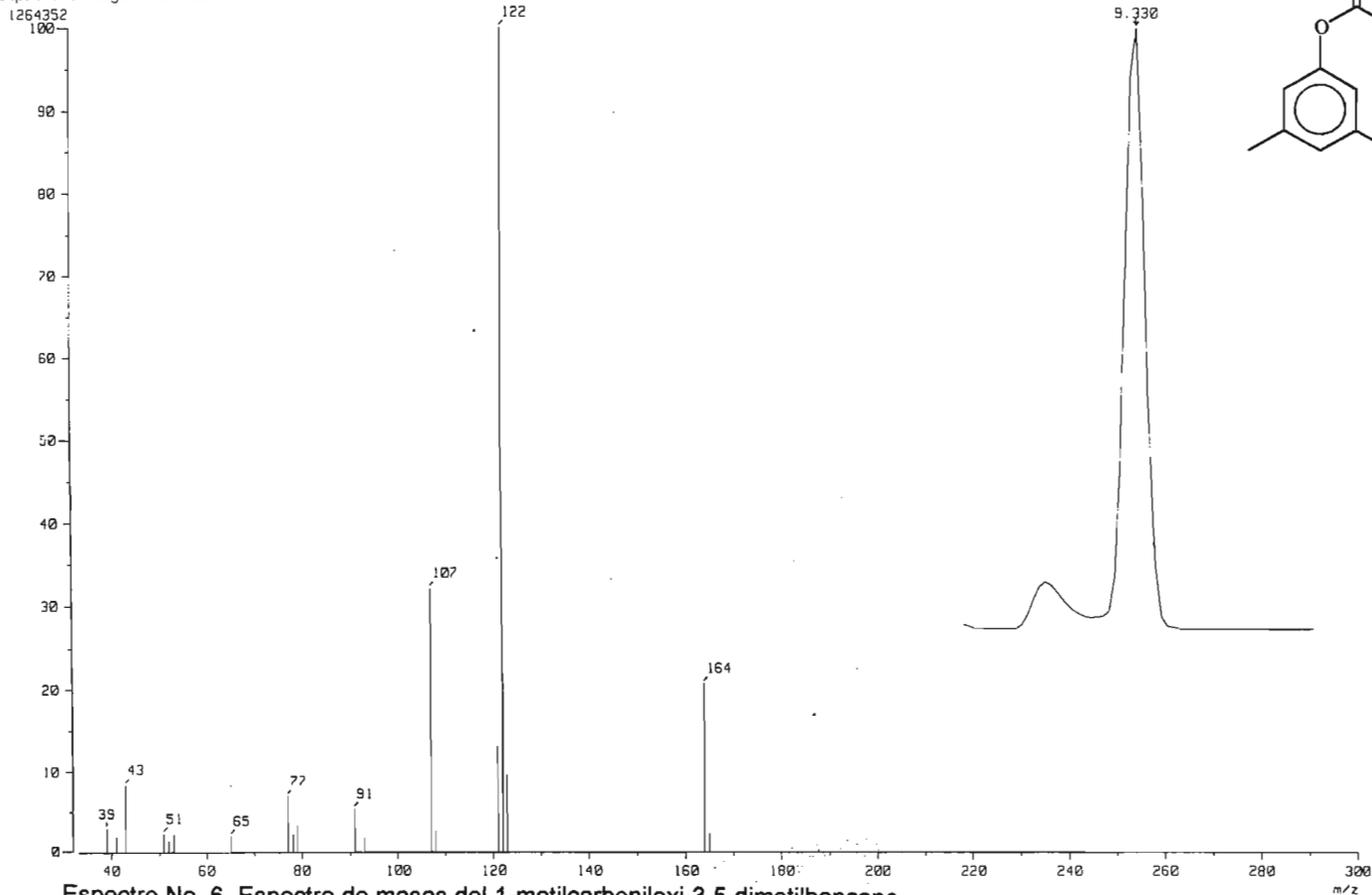
Temp : 0.0 deg.C

BP : m/z 122.0000

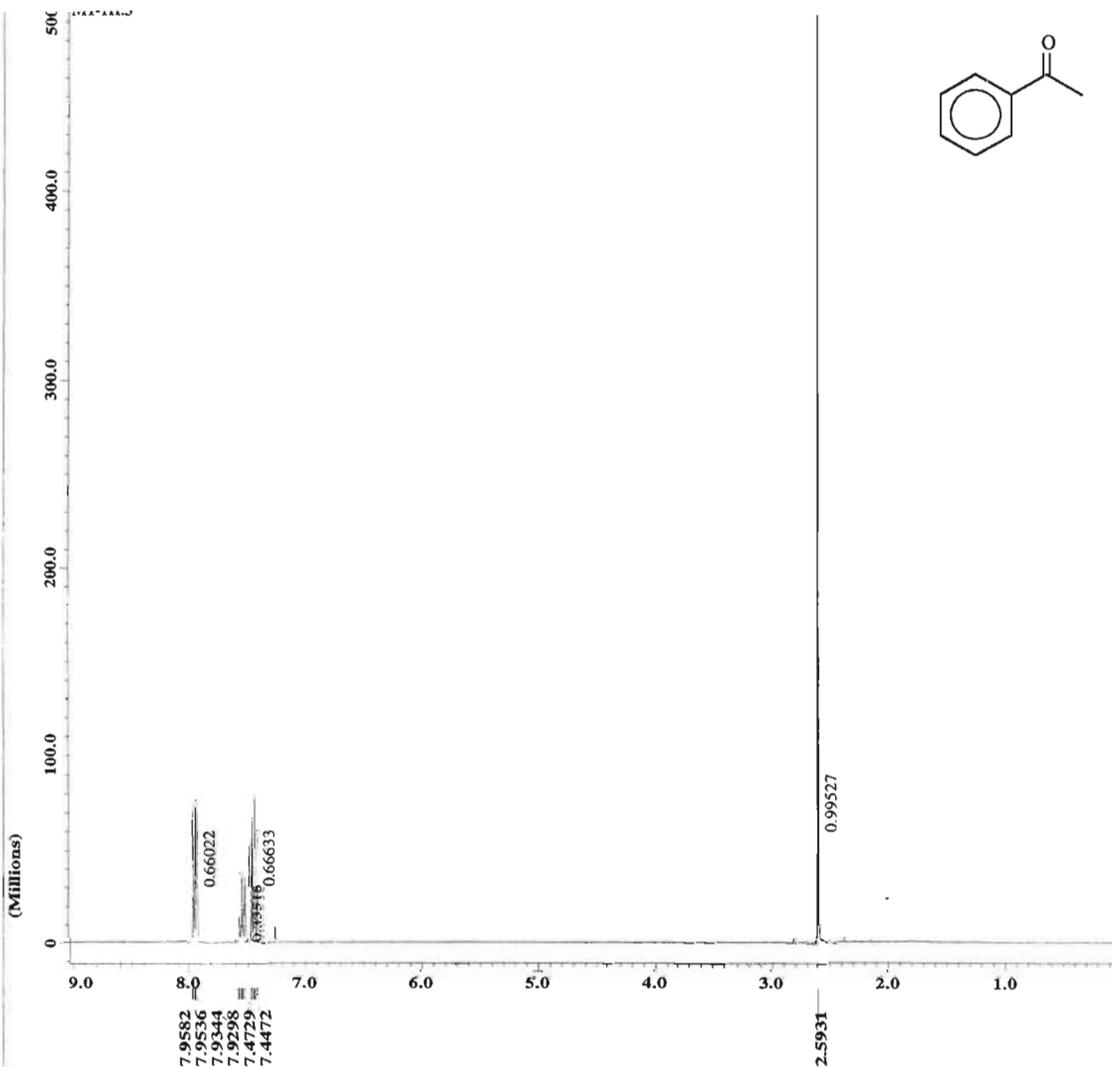
Int. : 120.58

Output m/z range : 33.0000 to 300.0000

Cut Level : 0.00 %



Espectro No. 6. Espectro de masas del 1-metilcarboniloxi-3,5-dimetilbenceno.



JEOL

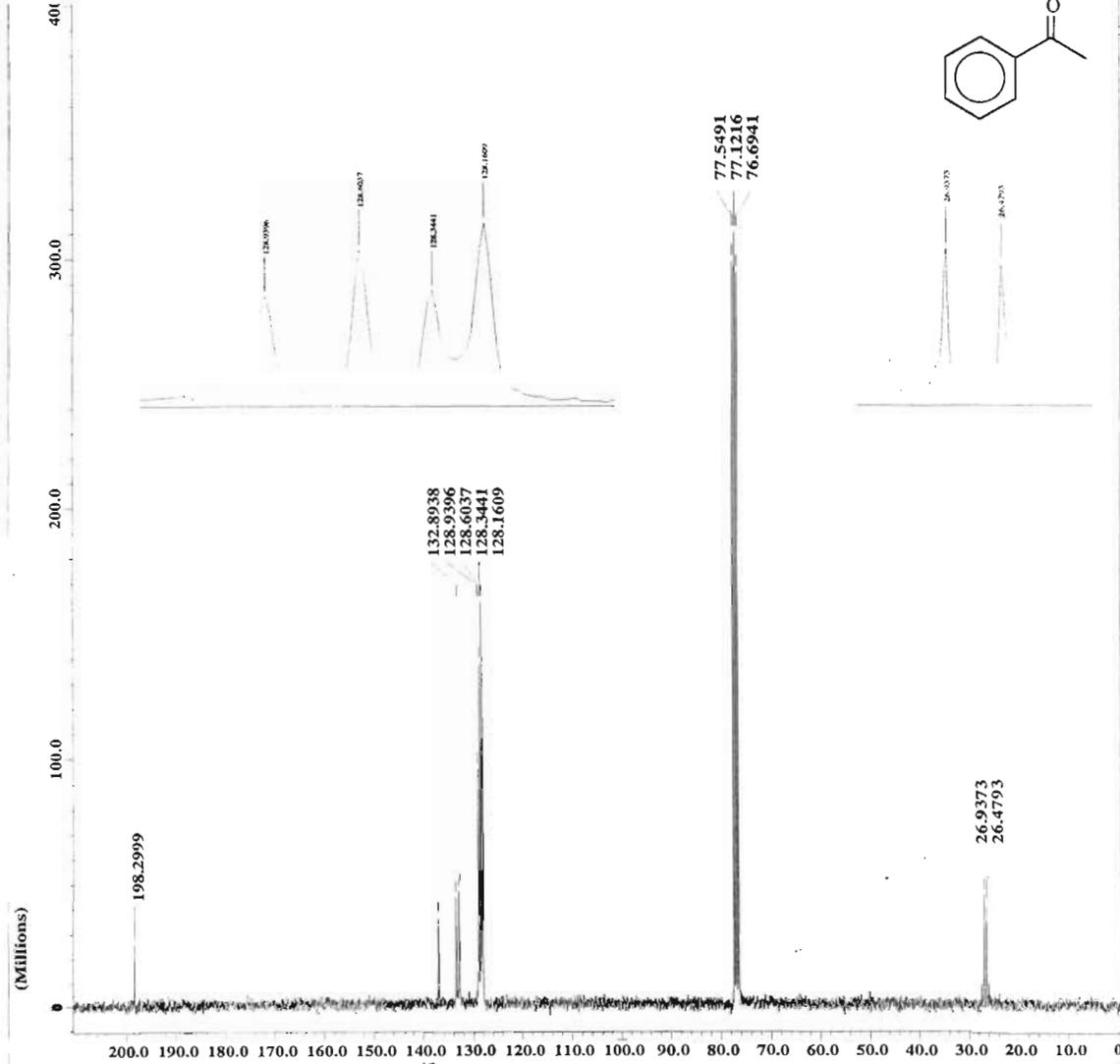
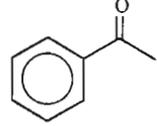
```

----- ACQUISITION PARAMETERS -----
File Name      = M1-1R.3
Author         =
Sample ID      = Dr-Arias
Content        = Single Pulse Experimen
Creation Date   = 15-OCT-2002 14:32:22
Revision Date  = 15-OCT-2002 14:40:00

Spec Site      = Eclipse+ 300
Spec Type      = DELTA_NMR

Data Format     = 1D COMPLEX
Dimensions     = X
Dim Title      = 1H
Dim Size       = 16384
Dim Units      = [ppm]
Scans          = 32
Mod_return     = 1
X_points       = 16384
X_prescans     = 0
X_domain       = 1H
X_offset       = 5[ppm]
X_frac         = 300.53115859[MHz]
X_sweep        = 4.50856628[KHz]
X_resolution   = 0.27519784[Hz]
X_acq_duration = 3.6339712[s]
Digital_filter = FALSE
Filter_factor  = 1
Delay_of_start = 1[s]
Actual_start_time = 15-OCT-2002 14:29
Acq_delay      = 0.2193[ms]
R90            = 10[us]
Irr90          = 10[us]
Tr190         = 10[us]
Qua90         = 10[us]
X90_hi        = 10[us]
Irr90_hi      = 10[us]
Tr190_hi      = 10[us]
Qua90_hi      = 10[us]
X90_lo        = 36[us]
Irr90_lo      = 36[us]
Tr190_lo      = 10[us]
Qua90_lo      = 10[us]
Spin_lock_90  = 0.1[ms]
Spin_lock_attn = 29[dB]
Deut_grad_shim_90 = 1[us]
Deut_grad_shim_attn = 10[dB]
Adc_card      = 16/1MHz/20
Field_strength = 7.0586013[T]
Filter_mode    = BUTTERWORTH
Filter_width   = 2.25397242[kHz]
Recvr_gain    = 30
Irr_code      = 146
Obs_pwidth    = 1[us]
Obs_noise     = WAUGH
Irr_pwidth    = 36[us]
Irr_noise     = WALTZ
Tri_pwidth    = 1[us]
Tri_noise     = WALTZ
Qua_pwidth    = 1[us]
Qua_noise     = WAUGH
Solvent       = CHLOROFORM-D
Lock_strength  = 622
Lock_level    = 200
Lock_gain     = 28
Lock_osc_offset = 25.6519[kHz]
Lock_phase    = 15.4[deg]
Lock_osc_state = 2H OSC ON
Lock_state    = LOCK ON
Autolock_level = 180
  
```

Espectro No. 7. Espectro de RMN ¹H de la acetofenona.



----- ACQUISITION PARAMETERS -----

File Name = M1-1C.2
Author =
Sample ID = Dr-Arias
Content = Single Pulse with Broa
Creation Date = 15-OCT-2002 15:19:53
Revision Date = 15-OCT-2002 15:27:55

Spec Site = Eclipse+ 300
Spec Type = DELTA_NMR

Data Format = 1D COMPLEX
Dimensions = X
Dim Title = 13C
Dim Size = 16384
Dim Units = [ppm]
Scans = 1500
Mod_return = 1
X_points = 16384
X_prescans = 4
X_domain = 13C
X_offset = 100[ppm]
X_freq = 75.57579184[MHz]
X_sweep = 18.90359168[kHz]
X_resolution = 1.1538541[Hz]
Irr_domain = 1M
Irr_offset = 5.0[ppm]
Irr_freq = 300.53115858[MHz]
X_acq_duration = 0.8667136[s]
Digital_filter = FALSE
Filter_factor = 1
Delay_of_start = 1[s]
Actual_start_time = 15-OCT-2002 14:32
Acq_delay = 50.8[us]
X90 = 12.8[us]
Irr90 = 10[us]
Tri90 = 10[us]
Qua90 = 10[us]
X90_hi = 10[us]
Irr90_hi = 10[us]
Tri90_hi = 10[us]
Qua90_hi = 10[us]
X90_lo = 43[us]
Irr90_lo = 36[us]
Tri90_lo = 10[us]
Qua90_lo = 10[us]
Spin_lock_90 = 0.1[ms]
Spin_lock_attn = 29[dB]
Deut_grad_shim_90 = 1[us]
Deut_grad_shim_attn = 10[dB]
Adc_card = 16/1MHz/20
Field_strength = 7.0586013[T]
Filter_mode = BUTTERWORTH
Filter_width = 9.44602928[kHz]
Recvr_gain = 30
Irr_code = 146
Obs_pwidth = 1[us]
Obs_noise = WAUGH
Irr_pwidth = 36[us]
Irr_noise = WALTZ
Tri_pwidth = 1[us]
Tri_noise = WALTZ
Qua_pwidth = 1[us]
Qua_noise = WAUGH
Solvent = CHLOROPORM-D
Lock_strength = 53
Lock_level = 200
Lock_gain = 28
Lock_osc_offset = 25.6519[kHz]
Lock_phase = 15.4[deg]

Espectro No. 8. Espectro de RMN ¹³C de la acetofenona.

[Mass Spectrum]

Data : Dr-Cabrera-Armando-024

Date : 02-Feb-102 07:33

Sample: Sm6

Note :

Inlet : GC

Ion Mode : EI+

Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]

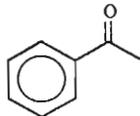
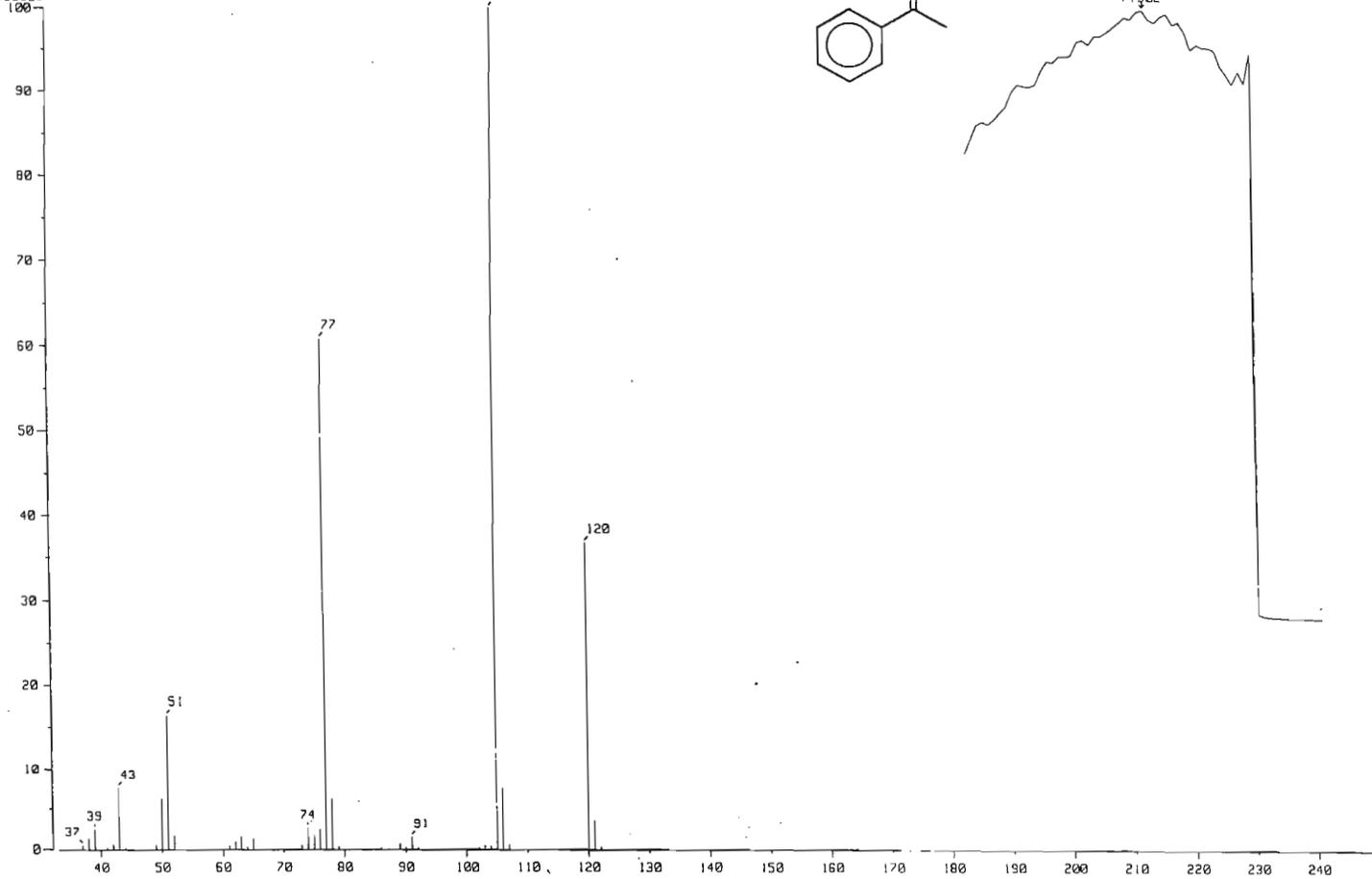
RT : 7.50 min Scan# : 654-585-679

Temp : 0.0 deg.C

BP : m/z 105.0000 Int. : 1056.14

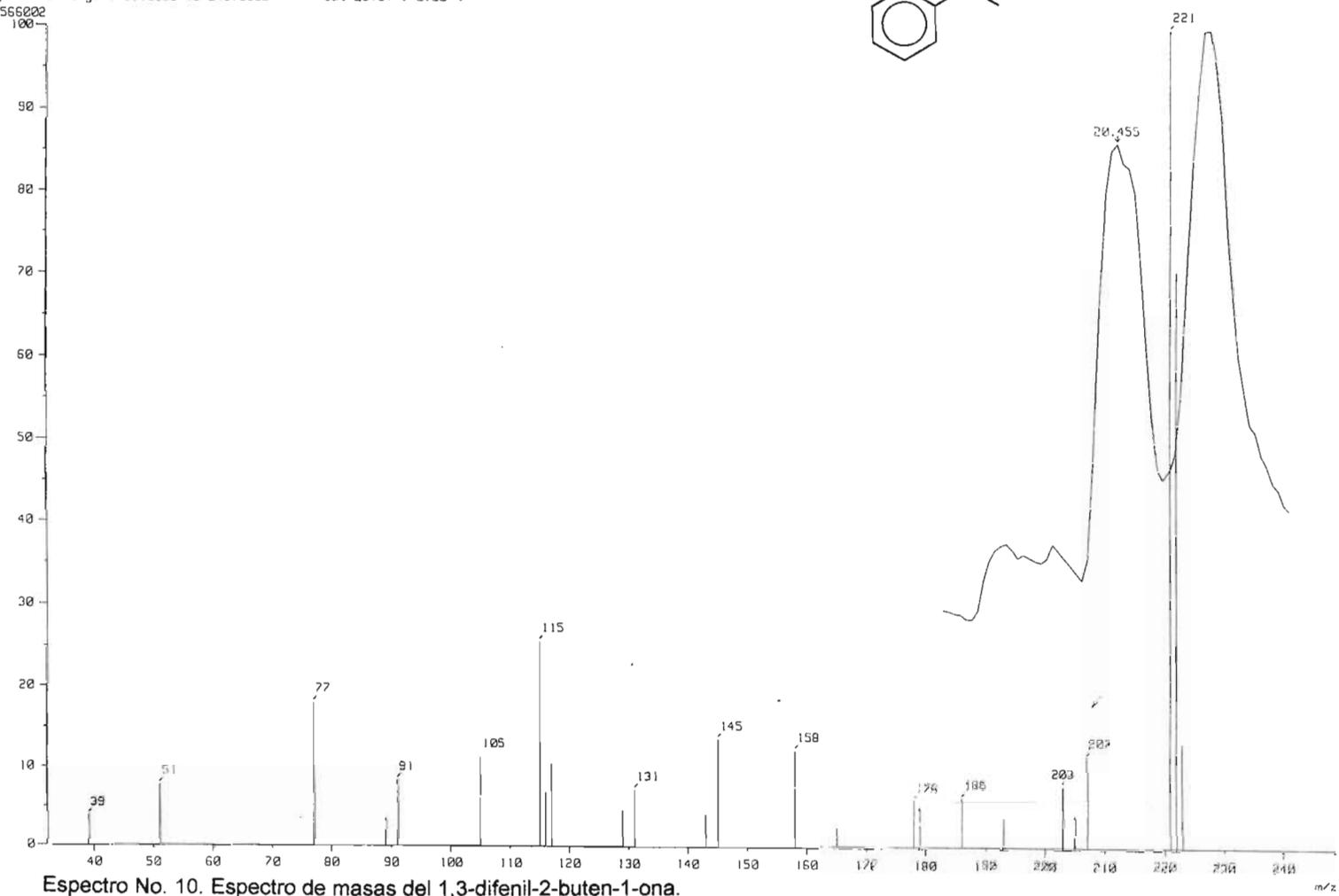
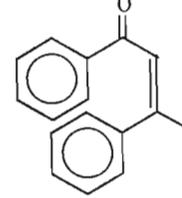
Output m/z range : 33.0000 to 249.0000 Cut Level : 0.00 %

11493825



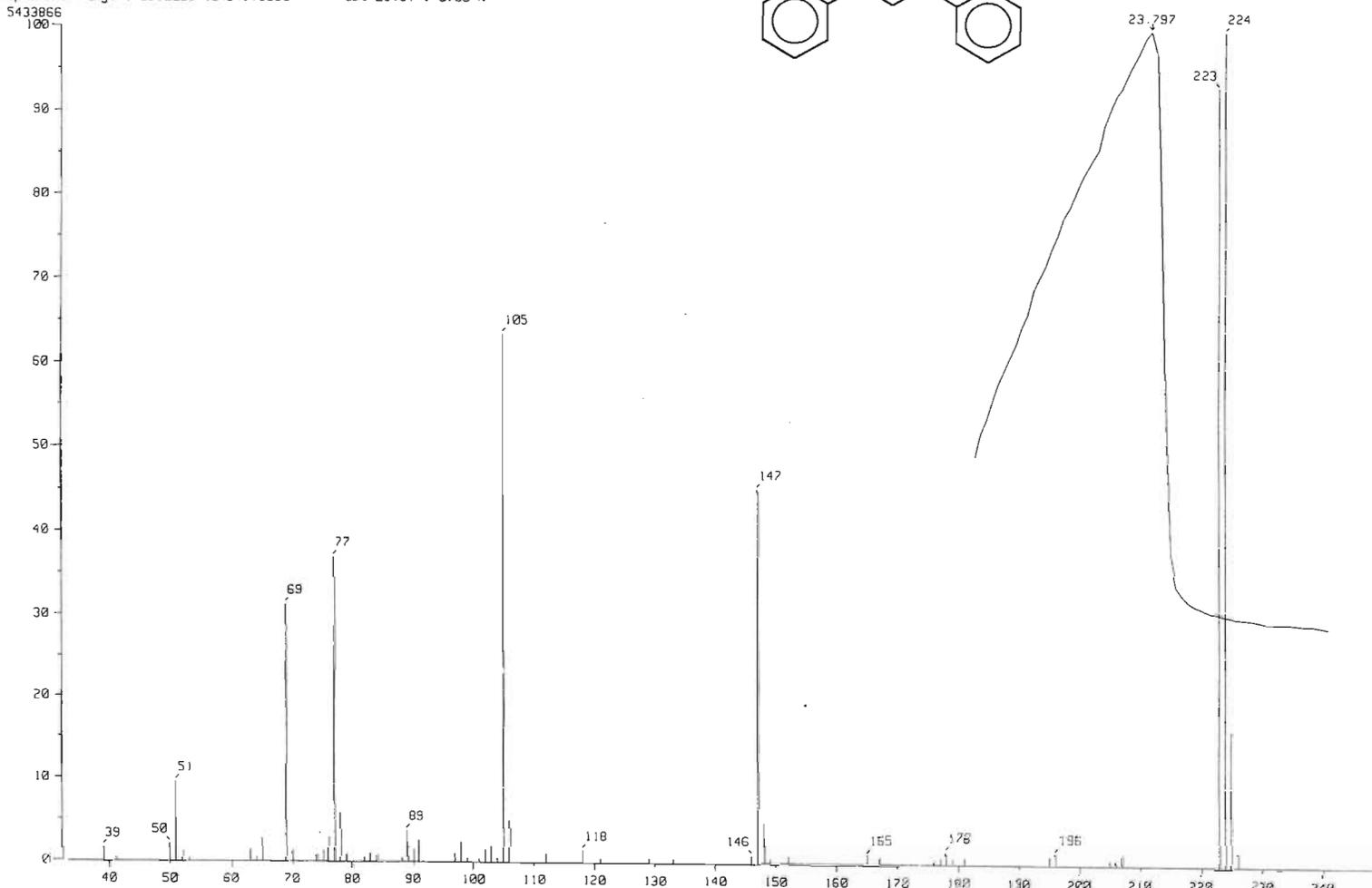
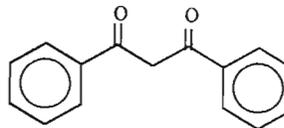
Espectro No. 9. Espectro de masas de la acetofenona.

Sample: Sm5
Note :
Inlet : GC Ion Mode : E1+
Spectrum Type : Normal Ion (MF-Linear)
RT : 20.46 min Scan# : 1782-1776-1790 Temp : 0.0 deg.C
BP : m/z 221.0000 Int. : 53.98
Output m/z range : 33.0000 to 249.0000 Cut Level : 0.00 %
560202



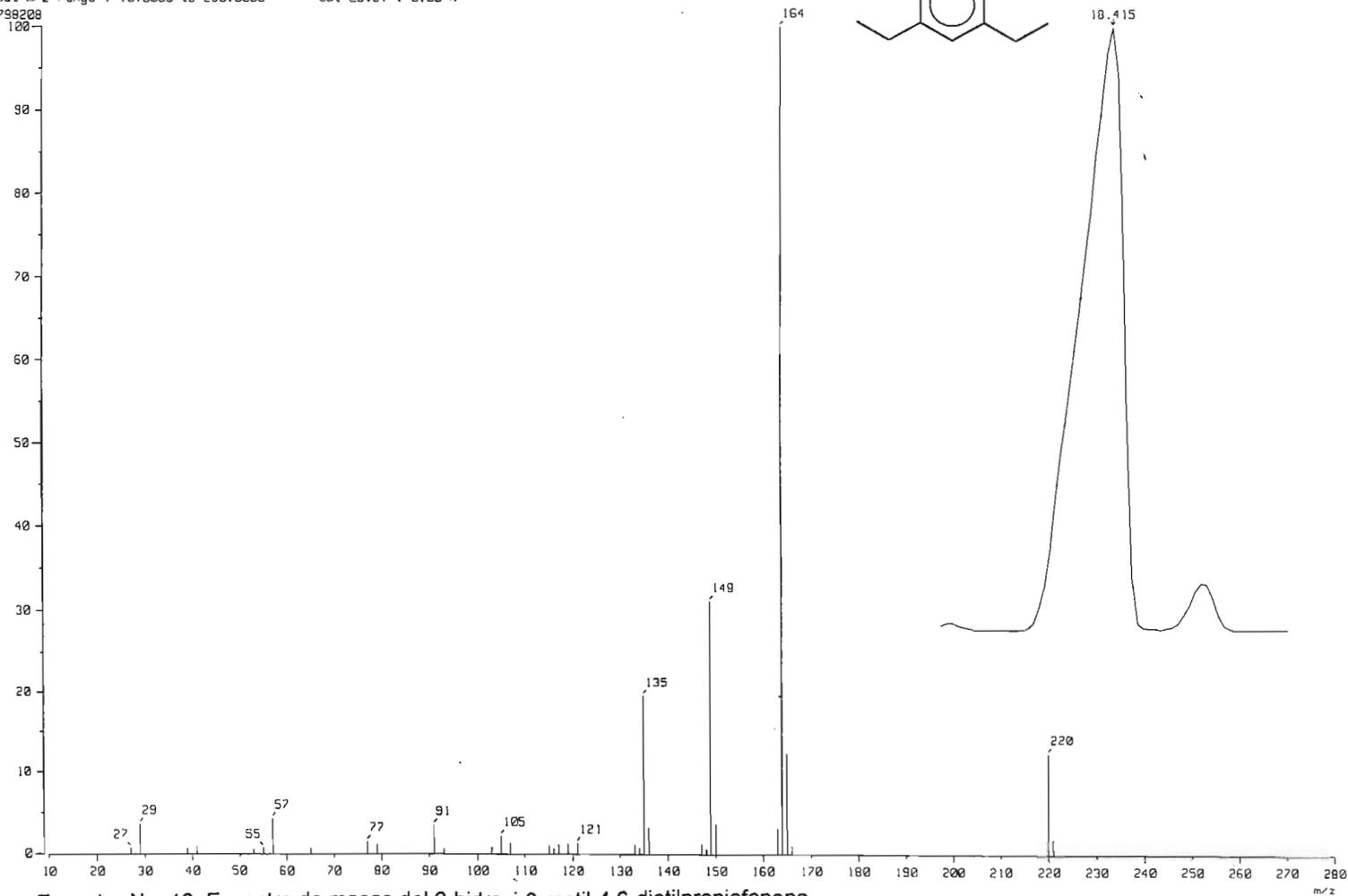
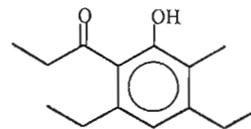
Espectro No. 10. Espectro de masas del 1,3-difenil-2-buten-1-ona.

Sample: Sm6 Date: 02-Feb-102 07:33
Inlet: GC Ion Mode: EI+
Spectrum Type: Normal Ion [MF-Linear]
RT: 23.80 min Scan#: 2073-2032-2087 Temp: 0.0 deg.C
BP: m/z 224.0000 Int.: 518.21
Output m/z range: 33.0000 to 249.0000 Cut Level: 0.00 %



Espectro No. 11. Espectro de masas del dibenzoilmetano.

File: 251103-08 BRC
Date: 25 NOV-10 16:34
Operator: : Javier-Perez
Method: GC Ion Mode: EI+
Scan Type: Normal Ion (MF-Linear)
Retention Time: 18.41 min Scan#: 1506-1490-1514 Temp: 0.0 deg.C
m/z: 164.0000 Int.: 362.23
Scan Range: 10.0000 to 280.0000 Cut Level: 0.00 %
999208



Espectro No. 12. Espectro de masas del 2-hidroxi-3-metil-4,6-dietilpropiofenona.