UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Estudios Tendientes a la Síntesis de Compuestos de Coordinación de Acil Salofén Cobalto (III) con Trifenilfosfina

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

RODOLFO ÁLVAREZ MANZO

MÉXICO, D. F. 1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE	PROF. GUSTAVO A. GARCÍA DE LA MORA
VOCAL	PROFRA. ERNESTINA CERVERA FLORES
SECRETARIO	PROF. BALDOMERO ESQUIVEL RODRÍGUEZ
PRIMER SUPLENTE	PROF. JOSÉ MANUEL MÉNDEZ STIVALET
SEGUNDO SUPLENTE	PROFRA. ANA MARÍA SOSA REYES

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

INSTITUTO DE QUÍMICA, U. N. A. M.

Asesor del Tema	Sustentante
M. en C. Baldomero Esquivel Rodríguez	Rodolfo Álvarez Manzo

Agradecimientos

Quisiera expresar mi agradecimiento a mi mamá, Soledad Manzo Audelo, sin cuya incondicional ayuda jamás habría podido llegar hasta donde estoy y de quien puedo asegurar que no se cómo le hace para aguantar tanto, tantas y a tantos (sobre todo a nosotros). Deseo mencionar a mis hermanos Claudia y Roberto (por orden de antigüedad) por todo lo que hicieron y por apoyarme siempre cuando algo se me atoraba. A mis abuelos paternos, Jesus Álvarez Zacarías y Petra Rodríguez Espino, que me vieron siempre como algo fuera de este mundo, al igual que mi tía Socorro Álvarez Rodríguez: los tres me enseñaron a que nunca hay que dejarse de nadie. A mis abuelos maternos Luis Manzo Andrade y María Audelo Martínez, porque influyeron decisivamente con su actitud en que siempre hay que salir a comerse todo el pastel, sabiendo de antemano que nada es gratis en esta vida.

Sin haber conocido a Ana Adela Sánchez Mendoza, excelente persona quien ha aguantado (pienso yo) mucho más de lo que hubiese pensado soportar de cualquier alumno irreverente, nunca hubiera tenido la oportunidad de toparme con este trabajo ni hubiera tratado nunca a Baldomero Esquivel Rodríguez, quien fué quien me enseñó a trabajar y a tener vergüenza por no alcanzar siempre la máxima calificación. Puede ufanarse con satisfacción plena (espero yo) de que gran parte del trabajo que he desarrollado en los últimos años ha tenido siempre como intención mostrar la calidad que uno como alumno suyo puede alcanzar, vigilado siempre muy de cerca por él. Ambos forman hoy en día parte de mi mundo, afortunadamente.

Después de oír mencionar su nombre "n" veces en la licenciatura, tuve la fortuna de tratar de cerca a quien ha sido un bastión importante tanto en mi formación académica como en las palabras de aliento que obligan a uno a sacar la casta. Gracias a José Manuel Méndez Stivalet

LOS COMPAÑEROS DE PRIMER SEMESTRE, LOS DE METALURGIA Y LOS QUE CONOCÍ CUANDO PASÉ A SER QUÍMICO; LUEGO, MIS AMIGOS DEL LABORATORIO 2-8 (SECCIÓN «GAVETA DE LAS CANICAS»); DESPUÉS LOS PROFESORES DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA CON QUIENES HICE AMISTAD Y POR ÚLTIMO, LOS COMPAÑEROS DE LA MAESTRÍA: TODOS ELLOS HAN COMPARTIDO TAMBIÉN UN PEDACITO DE SU VIDA CONMIGO. GRACIAS A TODOS. SIN EMBARGO, DEBO MENCIONAR A DOS MUY ESPECIALMENTE POR SU ACTITUD HONESTA PARA CONMIGO Y QUE IGUALMENTE AGUANTARON CAÑA: EL I. Q. FABIÁN GONZÁLEZ CARBALLO Y EL Q. FRANCISCO GUERRERO GALICIA.

POR ÚLTIMO, GRACIAS INFINITAS A QUIEN HA PADECIDO MÁS LA ELABORACIÓN DE ESTE TRABAJO; QUIEN SE PRIVÓ DE DIVERSIONES, PASEOS Y MOMENTOS A MI LADO, PERO QUE SOBRE TODAS LAS COSAS ME AGUANTÓ TAL CUAL SOY. PORQUE ELLA ES LA PERSONA QUE CONOCE MÁS DE MI Y LO SABE ABSOLUTAMENTE TODO, PORQUE HA PADECIDO EN CARNE PROPIA LOS EFECTOS DE TODOS MIS DEFECTOS Y HA COMPARTIDO TAMBIEN MIS REVESES MÁS AMARGOS, Y AUN ASÍ ME AMA. ESTE TAMBIÉN ES UN LOGRO TUYO Y TE DEBES SENTIR ORGULLOSA DE LO QUE AQUÍ SE ALCANZÓ, PORQUE TU TAMBIÉN DEJASTE EN ESTE LUGAR PARTE DE TU VIDA, MARGARITA ORTEGA~ROMERO, ¡TE AMO MUCHO!

RODOLFO Á.

Créditos

Las siguientes personas me auxiliaron a lo largo de este trabajo:

Q. Rocío Patiño Maya	Infrarrojo
Q. Imelda Velázquez Montes	Infrarrojo
M. en C. Arturo Zapién Martínez	Infrarrojo
Q. René Villena Iribe	Infrarrojo
Q. F. B. Hugo Salvador Ramírez Pérez	Infrarrojo
M. en C. María Isabel Chávez Uribe	Resonancia Magnética Nuclear
Q. Beatríz Quiróz García	Resonancia Magnética Nuclear
M. en C. Atilano Gutiérrez Carrillo	Resonancia Magnética Nuclear
M. en C. Rubén Luis Gaviño Ramírez	Resonancia Magnética Nuclear
I. Q. Luis Velasco Ibarra	Espectrometría de Masas
M. en C. Francisco Javier Pérez Flores	Espectrometría de Masas
Q. F. B. Simón Hernández Ortega	Rayos X
Bib. Catalina Vélez Díaz	Biblioteca
Bib. Guadalupe Anaya Zarco	Biblioteca
Bib. Abelardo Cuéllar Monsiváis	Biblioteca
Sr. Reynaldo García Delgado	Almacén
Sr. Dimas Téllez Gutiérrez	Almacén
Sr. Alejandro Díaz Camacho	Taller de Soplado de Vidrio

Agradezco la ayuda también dispensada por los Dres. Armando Cabrera Ortíz y Cecilio Álvarez Toledano quienes proporcionaron amablemente reactivos y material de cristalería, así como a los Dres. Eduardo Díaz Torres y Christian Silvestru por cederme parte de su tiempo con sus valiosos comentarios. También el apoyo recibido de la Facultad de Química de la U. N. A. M. por conducto del Jefe del Departamento de Química Orgánica, M. en C. José Manuel Méndez Stivalet.

Contenido

1 Introducción **9**

2 Antecedentes y objetivos **17**
2.1 Antecedentes
2.2 Objetivos

3 Resultados Experimentales y Discusión de los Mismos . **30**
3.1 Descripción del Procedimiento General
3.2 Procedimiento Seguido para la Síntesis del Cloruro de ácido Empleado
3.3 Resultados Obtenidos al Seguir el Procedimiento General
3.4 Discusión de los resultados

4 Conclusiones **51**

5 Parte Experimental **54**
5.1 Obtención del δ-Hidroxivaleraldehído
5.2 Obtención del Bromuro de Carbetoximetilen Trifenilfosfonio
5.3 Obtención del Carbetoximetilen Trifenilfosforano
5.4 Obtención del 7-Hidroxi-2-Heptenoato de Etilo
5.5 Obtención del 6-Carboxi-2-Hexenoato de Etilo
5.6 Obtención del 7-Metoxi-2-Hexenoato de etilo
5.7 Obtención del 6-Clorocarbonil-2-Hexenoato de Etilo
5.8 Obtención del Salofén Cobalto (II)
5.9 Descripción del "Procedimiento General"
5.10 Oxidación de Trifenilfosfina con Acetofenona

6 Espectroscopía **62**

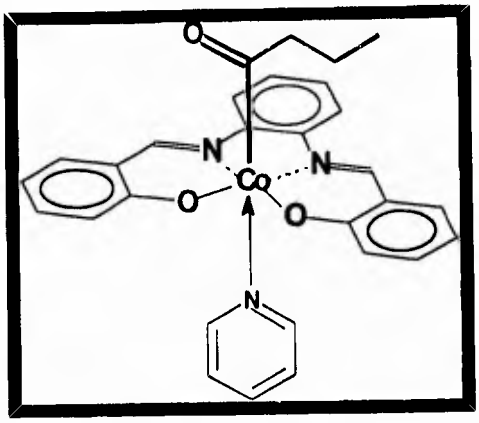
7 Apéndice..... **90**

RESUMEN

En un intento por desarrollar rutas alternativas para sintetizar compuestos cuyas moléculas posean estructuras anulares, de interés en la síntesis de algunos productos naturales, se siguió una metodología para obtener compuestos hexacoordinados de cobalto (III) donde los ligantes sean un sustituyente acilo, salofén (ligante tetradentado) y trifenilfosfina (*el sexto ligante*). Esta ruta sintética ha sido establecida previamente con piridina en lugar de la trifenilfosfina como sexto ligante. Compuestos de coordinación de este tipo son precursores de radicales acilo, los cuales pueden llevar a cabo ciclaciones intramoleculares si poseen una cadena carbonada donde esté presente una doble ligadura en una posición adecuada rindiendo compuestos cíclicos. Los rendimientos de estos compuestos anulares desde las materias primas empleando piridina son muy bajos y se decidió probar una nueva base de Lewis esperando que los mismos aumenten. Siguiendo este mismo método de síntesis, el compuesto hexacoordinado de acil trifenilfosfín salofén cobalto (III) no se aísla, pero se obtuvo óxido de trifenilfosfina. Se ignora cómo se forma éste pero aparentemente se produce por la oxidación de trifenilfosfina por parte del acil salofén cobalto (III). Se aísla también el compuesto hexacoordinado de acil oxotrifenilfosfín salofén cobalto (III) y el compuesto pentacoordinado de acil salofén cobalto (III).

ABSTRACT.

An attempt has been done to develop alternative paths to sintetize compounds which molecules have cyclic structures. This is of interest for the synthesis of some natural products. A methodology was followed to synthesize cobalt (III) hexacoordinate compounds, which ligands are an acyl substituent, a salophen and a triphenylphosphine (as *the sixth ligand*). This synthetic route has been previously established with pyridine, instead of the triphenylphosphine, as the sixth ligand. Coordination compounds of this type are precursors of acyl radicals. They may carry out intramolecular cyclizations. This is possible if a carbon chain has a double bond present on a suitable position to produce cyclic compounds. The yields of these cyclic products using pyridine are very low. Therefore, a new Lewis base was tried to hope to inerease the yields. With this synthetic method, the acyl triphenylphosphine salophen cobalt (III) hexacoordinate compound is not isolated, but triphenylphosphine oxide is obtained. The formation mechanism of this compound is unknown, but apparently it is produced by the oxidation of triphenylphosphine by the acyl salophen cobalt (III) compound. Furthermore, the acyl oxotriphenilphosphine salophen cobalt (III) hexacoordinate compound, and the acyl salophen cobalt (III) pentacoordinate compound are isolated.



1 INTRODUCCIÓN

Muchas de las moléculas de los productos naturales extraídos de diferentes plantas poseen sistemas anulares. En ocasiones, para tener acceso a ellos se sintetizan en el laboratorio; empero, hay veces que esto último es muy complicado, y así el desarrollo de nuevas rutas sintéticas para alcanzar este objetivo siempre serán bienvenidas.

Existen varios métodos descritos en la literatura para formar anillos: uno de ellos consiste en la formación de un radical acilo que posee una cadena carbonada con una doble ligadura; el radical acilo reacciona con ésta última para formar una estructura anular. Los radicales acilo pueden generarse a partir de compuestos en donde el carbono carbonílico de un grupo acilo se encuentra unido a un metal. Las uniones del carbono con un metal por lo general (aunque no siempre) son débiles, y en ocasiones muy fácilmente pueden escindirse homolíticamente. Un ejemplo donde se halla presente una unión cobalto - carbono (aunque en este caso no sea carbonílico) lo es la molécula de la coenzima B_{12}, la cual se representa en la figura 1.1.

La molécula de la vitamina B_{12} o *cianocobalamina* interviene en procesos en el organismo en donde se involucran radicales libres, no directamente sino en su forma activa, la coenzima B_{12} o *desoxiadenosilcobalamina*. La ruptura homolítica del enlace cobalto-carbono de ésta última procede con facilidad debido a su baja energía (de 20 a 30 kcal/mol)[1]. La coenzima B_{12} es la orquestadora de diversas reacciones

[1] H. Bhandal; V. F. Patel; G. Pattenden; J. J. Russell. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* 2691 (1990).

bioquímicas en donde se producen transposiciones. Su mecanismo de acción se resume como sigue: primero, hay una homólisis del enlace

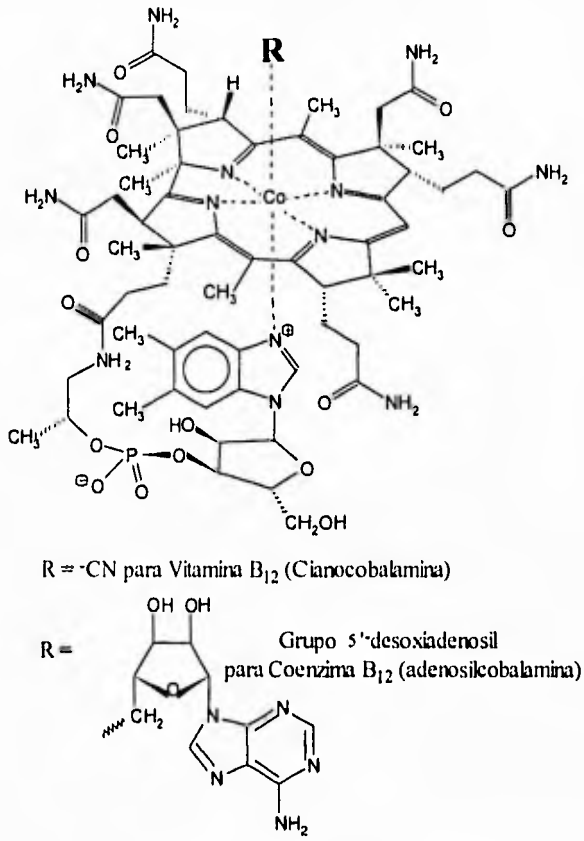
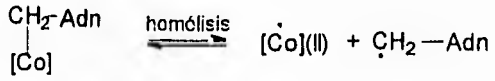
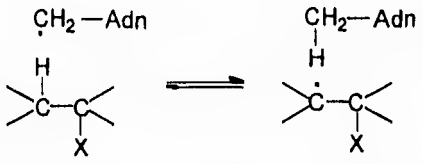


Figura 1.1.- Estructura de la cianocobalamina y de la desoxiadenosincobalamina

cobalto-carbono; el átomo de cobalto, que en la coenzima B_{12} posee un estado de oxidación de 3^+ se ve reducido a Co^{2+}

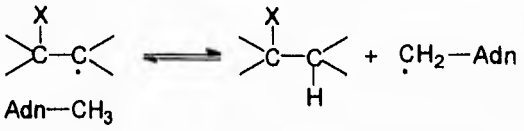


a continuación el radical metilénico que se ha formado toma un hidrógeno del sustrato orgánico

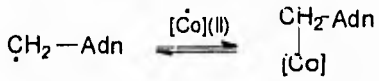


luego tiene lugar la transposición del sustituyente X

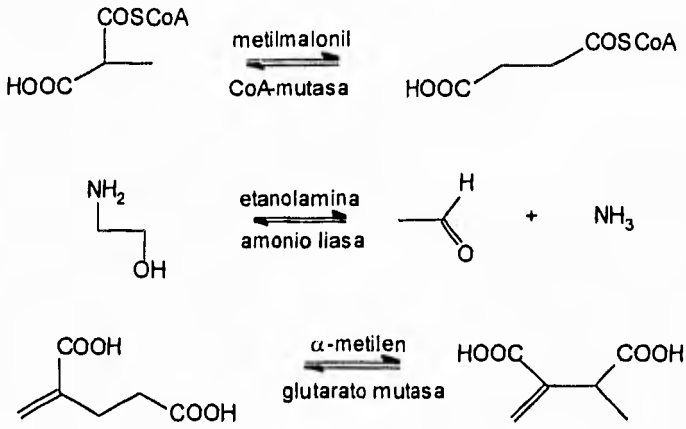
el nuevo radical libre que se ha formado retoma el hidrógeno que antes había perdido



y por último el radical metilénico se une nuevamente al átomo de cobalto para regenerar la coenzima B_{12}.



Se han llevado a cabo numerosos estudios los cuales corroboran este mecanismo[2]: teóricos, con marcaje isotópico, estereoquímicos, de espectroscopía de resonancia de espín electrónico, etc. Algunas reacciones en las que interviene esta coenzima son



Algunos estudios se han desarrollado aprovechando este patrón de comportamiento: se han sintetizado algunos compuestos cuyas moléculas se asemejan a la de la coenzima B_{12}, en donde el sistema de anillos de la corrina que posee esta molécula ha sido sustituído por ligantes tetradentados como los que se ilustran en la figura 1.2.

---

[2] G. PATTENDEN, *Chem. Soc. Rev.* 17, 361 (1988).

Una vez sintetizado este compuesto de coordinación tetradentado, lo que sigue es introducir a la esfera de coordinación los dos ligantes axiales que faltan: uno orgánico con unión directa de un carbono al átomo de cobalto y otro, mimetizando al bencimidazol de la coenzima B_{12}, una base

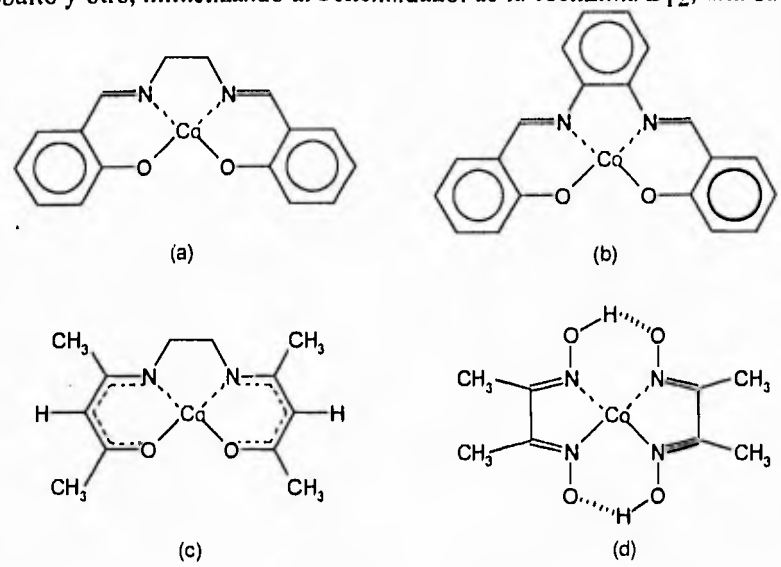
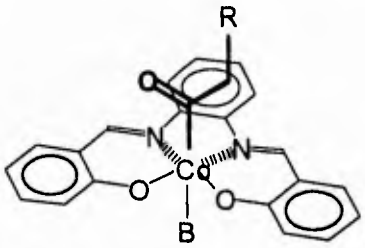


Fig. 1.2.- Estructuras de (a) SALEN-cobalto(II), (b) SALOFÉN-cobalto(II), (c) BAE-cobalto(II), (d) *bis*-(dimetilgloximato)-cobalto(II).

de Lewis. Se han preparado este tipo de compuestos partiendo, de manera general, del compuesto tetracoordinado de cobalto (II). Para introducir el ligante orgánico (un alquilo o un acilo) es necesario primero hacer una reducción para obtener un compuesto de coordinación donde el estado de oxidación del cobalto sea ahora de 1^+. Este tipo de especies han sido reconocidas como *supernucleófilos*, dado que su poder nucleofílico deja atrás por mucho al de algunas otras especies consideradas tradicionalmente

como nucleófilos fuertes. El compuesto tetracoordinado de Co(I) ataca a un sustrato orgánico con un buen grupo saliente del tipo R-X o RCO-X para dar un compuesto pentacoordinado de alquil (con R-X) o acil (con RCO-X) [ligante tetradentado] cobalto (III) . El sexto ligante entra para ocupar el orbital vacante del cobalto central y formar un compuesto cuya estructura en principio es similar a la coenzima B_{12}, como el que a continuación se ilustra



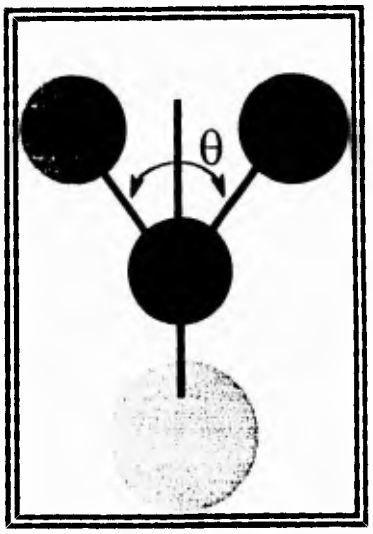
Éste es un ejemplo en donde el ligante ecuatorial es el salofén, mientras que el sustrato orgánico empleado ha sido un cloruro de ácido (o bien un anhídrido) sobre cuyo carbonilo la especie de Co(I) se ha adicionado nucleofílicamente para posteriormente adicionarle B:, una base de Lewis. Se ha visto que este tipo de compuestos son precursores de radicales acilo, los cuales se producen al ser irradiados con luz solar, siguiendo el mismo patrón de comportamiento que la coenzima B_{12}. Se ha reportado el uso de estos compuestos para producir sustancias cuya molécula es anular, para lo cual se exige que la cadena carbonada representada por **R** tenga una doble ligadura en la posición adecuada para que ocurra la ciclación al formarse el radical acilo.[3] La base de Lewis que se utiliza generalmente es piridina, sin embargo los rendimientos totales con ella hasta el compuesto ciclado son

[3] **D. J. Coveney; V. F. Patel;G. Pattenden; D. M. Thompson.** *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* 2721 (1990).

malos. Algunos ligantes más que se han utilizado son derivados de fenil y alquil [ligente tetradentado] cobalto (III), con el bencimidazol, la etilendiamina, la bencilamina,[4] la piperidina, la 4-cianopiridina y la 4-metilpiridina como sexto ligante.[5] En esta tesis se ha decidido modificar la base e introducir en vez de un ligante nitrogenado uno fosforado: trifenilfosfina. Este estudio está encaminado a síntetizar un compuesto de acil trifenilfosfín salofén cobalto (III) y valorar a ésta como una alternativa al método descrito anteriornente, de acuerdo a los resultados que se obtengan.

---

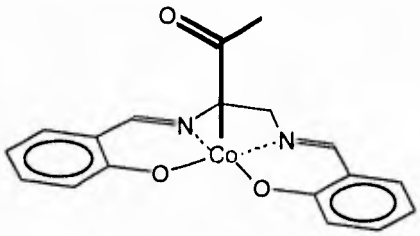
[4] **G. Costa; G. Mestroni.** *J. Organomet. Chem.* **10**, 325 (1967).
[5] **H. A. O. Hill; K. G. Morallee; G. Pellizer; G. Mestroni; G. Costa.** *J. Organomet. Chem.* **11**, 167 (1968).



2 ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

2.1 GENERALIDADES

Los radicales acilo fueron descritos por primera vez en 1949, producidos por el tratamiento de ciertos aldehídos terpénicos con peróxidos. Más recientemente se han estudiado a los fenil selenoésteres como precursores más adecuados de radicales acilo. La primera descripción de un compuesto de coordinación de acil cobalto, debida a Costa y Mestroni, fué del derivado acetilado del SALEN, preparado a partir de Na[Co(I)SALEN] y cloruro de acetilo.[1] Scheffold y Orlinski sin embargo, habían descrito la acilación nucleofílica catalizada por la vitamina B_{12} de dobles enlaces carbono-carbono a partir de un anhídrido, el cuál procede mediante un intermediario transitorio de acil salen cobalto[2] cuya estructura propuesta es la siguiente:



Trabajos posteriores describieron compuestos hexacoordinados, donde una base de Lewis participa como "sexto ligante". El estado de oxidación del átomo de cobalto en estos compuestos es de (III) y cumple con la regla de los 18 electrones[3]; se ha observado que los derivados de cobalto de este tipo son un

---

[1] G. COSTA; G. MESTRONI. *Tetrahedron Lett.* 1783, 1967.
[2] R. SCHEFFOLD; R. ORLINSKI. *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7200 (1983).
[3] K. F. PURCELL, J.C. KOTZ. *Química Inorgánica.* Editorial Reverté, S. A. Barcelona, España, 1979.

tanto más estables que los pentacoordinados (sin la base de Lewis dentro de la esfera de coordinación).[4]

Se han escrito desde entonces algunos trabajos acerca de la preparación de este tipo de compuestos. Una de las metodologías más frecuentemente utilizadas se describe a continuación: la primera etapa implica la síntesis de un compuesto tetracoordinado de cobalto (II) a partir de una sal (se han empleado acetato, bromuro[5] y cloruro[6] de Co(II)) y un ligante tetradentado. De esta menera se obtienen los compuestos tetracoordinados de *SALOFÉN* (u *o*-fenilen-*bis*-[salicilideniminato]) cobalto(II), *SALEN* (o *N,N'*-1,2-etilen-*bis*-[salicilideniminato]) cobalto(II), *DMG* (o *bis*-[dimetilgloximato]) cobalto(II), y *BAE* (o *N,N'*-1,2-etilen-*bis*-[acetilacetonaiminato]) cobalto(II) cuyas estructuras han sido revisadas ya previamente (figura 1.2). Una vez que se ha obtenido el compuesto de coordinación tetradentado de cobalto (II) hay que eliminar de él la humedad; además, este tipo de compuestos fijan oxígeno, por lo que se hace necesario calentarlo al vacío durante un tiempo prolongado y en lo sucesivo, evitar la presencia del aire.

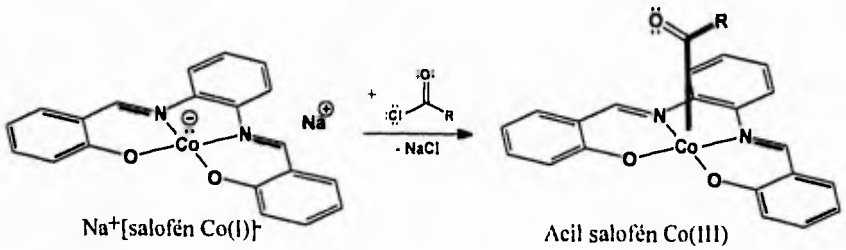
En la siguiente etapa se efectúa una reducción del átomo central a una especie de cobalto (I), lo cual se logra mediante la cesión de un electrón por parte de un agente reductor. De éstos, los más frecuentemente utilizados son las amalgamas de sodio (al 1% en peso de Na), aunque también se encuentra descrito el uso de borohidruro de sodio o sodio metálico. Con este estado de oxidación para el átomo de cobalto central, el complejo adquiere una carga

---

[4] **A. Bogotto, G. Costa, G. Mestroni, G. Pellizer, A. Puxeddu, E. Reisenhofer, L. Stefani, G. Tauzher.** *Inorg. Chim. Acta.* **4**, 41 (1970).
[5] **G. Costa, G. Mestroni, G. Tauzher, L. Stefani.** *J. Organomet. Chem.* **6**, 181, (1966).
[6] **G. N. Schrauzer, J. Kohnle.** *Chem. Ber.* **97**, 3056 (1964).

electrostática de 1^-; si un átomo de sodio ha sido el donador electrónico, al compuesto de Co (I) se le representa como $Na^+[LCo]^-$, donde L representa alguno de los ligantes ecuatoriales tetradentados. En el caso de la amalgama de sodio como agente reductor, la metodología consiste en dejarla en ausencia de luz en contacto con una suspensión en THF desoxigenado y seco del compuesto [LCo(II)], inicialmente de color café oscuro; a medida que la reacción avanza, la suspensión cambia su coloración a verde olivo, propia de este tipo de especies de cobalto (I) en THF, aunque si se emplea benceno o éter etílico como disolventes, el producto de reducción del [BAE Co(II)] por ejemplo precipita como un sólido violeta.[7] Esta especie de cobalto (I) se comporta como un nucleófilo poderoso[8], capaz de llevar a cabo reacciones de adición nucleofílica sobre sustratos como cloruros de ácido[9].

En el siguiente paso se trasvasa la solución verde del Na[LCo(I)] a un recipiente limpio para liberarlo de la amalgama, y aquí le es añadido un sustrato orgánico el cual puede tratarse de un cloruro de ácido, para obtener el derivado de acil [L] cobalto(III). Por ejemplo, si L = salofén, ocurre que



Na^+[salofén Co(I)]$^-$ Acil salofén Co(III)

[7] **G. Morgan; J. Smith.** *J. Chem. Soc.* 2030 (1925).
[8] **G. N. Schrauzer; E. Deutsch.** *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3341 (1969).
[9] **V.F. Patel, G. Pattenden.** *Tetrahedron Lett.* **29**, 707, 1988. Aquí se menciona también el uso de anhídridos. **D.J. Coveney, V.F. Patel, G. Pattenden, D.M. Thompson.** *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* 2721, 1990.

Esta reacción procede nuevamente en la oscuridad y en atmósfera inerte. El color verde del Na[LCo(I)] desaparece gradualmente y la solución se torna roja, color típico de los compuestos de coordinación de cobalto (III) de este tipo. Al finalizar la reacción, se evapora el disolvente y el resíduo se resuspende con una solución del ligante en diclorometano (solución de piridina al 5%). Posteriormente los productos se cromatografían en columna empleando esta misma solución como eluyente, y como soporte alúmina neutra; de esta manera se obtiene el producto hexacoordinado. A todo este proceso, el cual parte desde el compuesto de coordinación tetradentado de Co(II), se le denomina corrientemente en los artículos que tratan el tema como el *Procedimiento General.* Cabe resaltar que en la molécula del compuesto hexacoordinado, el ligante tetradentado y el átomo de cobalto no se encuentran dentro de un mismo plano: por interacción con uno o ambos ligantes, «L» se comba ligeramente, quedando en una disposición más bién cilíndrica.[10] La finalidad de introducir al *sexto ligante* en la esfera de coordinación radica en qué tanto pueda influenciar éste la ruptura del enlace carbono-cobalto por medio de un arrastre electrónico (efecto *trans*) a través del átomo metálico, pensando ya en la idea de generar radicales acilo. La metodología recién descrita introduce piridina a la esfera de coordinación, y en este trabajo se consideró emplear trifenilfosfina como una alternativa.

En el caso de las fosfinas, existen dos puntos importantes para considerarlas como candidatas a suplir a la piridina como base de Lewis estabilizadora: uno es la disponibilidad donadora σ de éstas, de lo cual depende en parte su fuerza como ligante; dicha disponibiladad sigue el orden $PR_3 > PAr_3 > P(OR)_3 > PX_3$. Por otra parte, se encuentran los requerimentos

[10] M. Sumers, L.G. Marzilli, N. Bresciani-Pahor, L. Randaccio. *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4478 (1984). L.G. Marzilli, M. Sumers, N. Bresciani-Pahor, E. Zangrando, J.P. Charland, L. Randaccio. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 6880 (1985).

estéricos: Tollman[11] ha discutido sobre ellos definiéndolos en términos de su ángulo de cono, y Garrou[12] publicó una revisión discutiendo el uso de los parámetros de RMN de ^{31}P para determinar la disponibilidad coordinativa de las fosfinas. Lo que se observa es que a menor ángulo de cono, mayor poder coordinativo de la fosfina y viceversa.

Sobre las posibilidades de encontrar mejores resultados empleando fosfinas, existen argumentos encontrados. La fosfina se adiciona en la etapa donde el átomo de cobalto en el compuesto de coordinación ya tiene unido el grupo acilo, y su estado de oxidación es de 3^+. Especies de este tipo según la *teoría de ácidos y bases duros y blandos* de Pearson[13] tienden a unirse con ligantes *duros* más que con los *blandos*.[14] De acuerdo con la teoría de Pearson, la trifenilfosfina puede definirse como una base blanda por el tamaño del átomo de fósforo, quien es el donador del par electrónico de este ligante; el Co(III) se clasifica como un ácido duro, ya que posee un estado de oxidación alto.

Se han encontrado también argumentos que apuntan aparentemente en direcciones contrarias en cuanto a las posibles mejoras que el cambio de una fosfina por una piridina pueda producir. Se ha descrito[15] que los hidrógenos metílicos de CH_3[BAECo(III)]B se desplazan en R. M. N. de ^1H a campo cada vez más bajo empleando sucesivamente como base de Lewis piperidina, trifenilfosfina, 4-picolina, piridina y 4-cianopiridina, lo que indica que hay un efecto inductivo trans que desproteje cada vez más a los hidrógenos del enlace

---

[11] **C.A. Tolman.** *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2956 (1970).
[12] **P.E. Garrou.** *Chem. Rev.* **81**, 229 (1981).
[13] **R. G. Pearson.** *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3533 (1963).
[14] **J. E. Huheey.** *Química Inorgánica, Principios de Estructura y Reactividad; 2a. Edición.* Harla S. A. de C. V. México, 1981. pp. 299-300.
[15] **H.A.O. Hill, K.G. Morallee, G. Pellizer, G. Mestroni, G. Costa.** *J. Organomet. Chem.* **11**, 167 (1968).

Ante esta serie de situaciones, se decidió llevar a cabo el estudio experimental para saber lo que realmente pasa en el caso de compuestos de coordinación del tipo acil [L Co(III)]PR_3, y qué tipo de complicaciones pueden suscitarse. En este trabajo se decidió utilizar trifenilfosfina ya que se trata de un compuesto que a pesar de ser tóxico y tener un olor irritante, es un sólido cristalino, muy fácil de purificar y manipular y que es más seguro que sus contrapartes alifáticas, dado que no se inflama espontáneamente al contacto con el aire, además de ser relativamente barato. Además, como se puede observar en la tabla siguiente, la trifenilfosfina posee un ángulo de cono mediano (145° ± 2), incluso inferior al de algunas trialquilfosfinas, por lo cual resulta un buen candidato a probarse como sustituyente de la piridina, en principio.

ÁNGULOS DE CONO PARA ALGUNAS FOSFINAS[17]	
FOSFINA	ÁNGULO
:PMe_3	118° ± 4
:PEt_3	132° ± 4
:P(*n*Bu)$_3$	130° ± 4
:P(CF_3)$_3$	137° ± 4
:PPh_3	145° ± 2
:P(iPr)$_3$	160° ± 10
:P(*n*Hex)$_3$	179° ± 10
:P(*t*Bu)$_3$	182° ± 2
:P(C_6F_5)$_3$	184° ± 2
:P(*O*-tolil)$_3$	194° ± 6

Sin embargo, a pesar de su gran estabilidad la trifenilfosfina presenta cierta afinidad por el oxígeno: de manera más modesta dado que no reacciona explosivamente con el aire como lo hacen las trialquilfosfinas, la trifenilfosfina cuenta sin embargo con la avidez suficiente para despojar de su oxígeno a algunos compuestos que lo poseen. Algunos textos muestran una gran cantidad

[17] Medidas para un enlace Ni°-P de 2.28 Å en compuestos tetracoordinados.

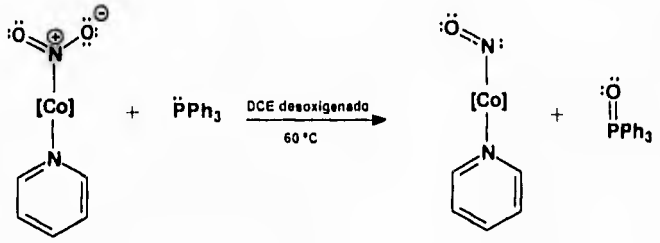
C-H y consecuentemente, debe debilitar al enlace Co-C. La introducción de cualesquiera de estos ligantes afecta de la misma manera (aunque con diferente intensidad) a esta unión, ya que la señal de los hidrógenos metílicos del CH_3[BAECo(III)], el pentacoordinado, se encuentra a campos más altos que en cualesquiera de los ejemplos referidos de los hexacoordinados. Se resalta también que éstos últimos se alcanzan con relativa facilidad y cuantitativamente en solución, pero que en el caso del CH_3[BAECo(III)]PPh_3 existen problemas y su formación es limitada, aún con la adición de 20 equivalentes del ligante.

En otro artículo[16] se revisa, entre otras cosas, la cinética con la cual proceden sustituciones nucleofílicas alifáticas de diferentes especies de Na^+[DMG Co(III)B]$^-$ sobre bromuro de etilo. Se halló que en el caso del compuesto de Na^+[DMG Co(III)Py]$^-$ la reacción procede con una k_2 (dada en $M^{-1}s^{-1}$) de 7.8, mientras que con Na^+[DMG Co(III)PPh_3]$^-$ procede con una k_2 de 0.30. Esto parece avalar los datos del artículo citado líneas arriba, aunque la razón por la que el Na^+[BAE Co(III)PPh_3]$^-$ reacciona más lentamente es atribuida a la retrodonación de electrones *d* del átomo de cobalto al átomo de fósforo de la trifenilfosfina. Esto no es consistente con la posición de los hidrógenos metílicos del CH_3[BAECo(III)]PPh_3 los cuales aparecen a campos más altos que los del CH_3[BAECo(III)]Py, ya que si el efecto retrodonador estuviera presente se esperarían resultados opuestos, con los hidrógenos metílicos del CH_3[BAECo(III)]PPh_3 a campos más bajos. La única explicación que los haría consistentes es que la retrodonación estuviera ausente en el caso de los compuestos de CH_3[BAECo(III)]B (hexacoordinados) y presente en el caso de los Na^+[BAE Co(III)B]$^-$ (pentacoordinados).

---

[16] G. N. SCHRAUZER; E. DEUTSCH. *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3341 (1969).

de reacciones relacionadas con este patrón de comportamiento.[18] Por ejemplo, en 1979 aparece un artículo en donde Tovrog y colaboradores dan a conocer[19] las propiedades oxidantes del nitro piridin salofén cobalto (III), el cual es capaz de transformar la trifenilfosfina en su óxido de manera cuantitativa



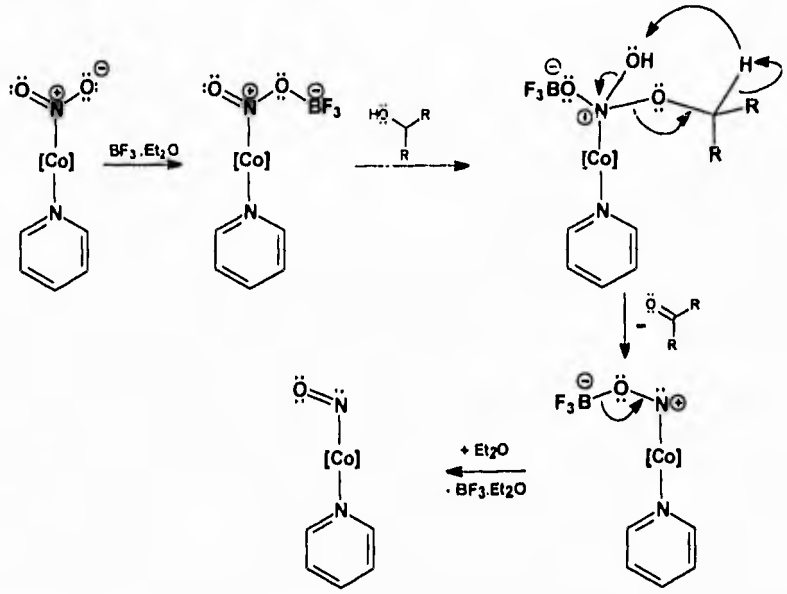
donde [Co] representa [salofén Co(III)]. Dan cuenta así mismo de que éste no es un proceso que involucre radicales libres. Además, en ausencia de piridina, la velocidad de la reacción decrece, considerando que ello se debe a la participación ahora del nitro trifenilfosfín salofén cobalto (III) como el reactivo oxidante. Se hace patente que la fuerza motora de esta reacción lo es la formación del enlace fósforo-oxígeno. Con este mismo tipo de compuestos se han oxidado alcoholes primarios y secundarios a sus correspondientes aldehídos y cetonas[20]. El mecanismo propuesto es el siguiente:

---

18 J. MARCH. *Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms and Structure; 4th. Edition.* John Wiley & Sons, Inc. Véase aquí su comportamiento por ejemplo con alcoholes (p. 433), oxiranos (p. 1029), aldoximas (p. 1039) *N*-óxidos de amina (p. 1221),

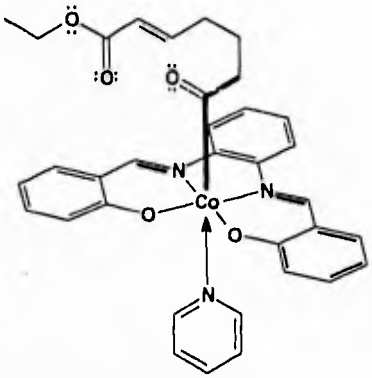
19 B. S. TOVROG; S. E. DIAMOND; F. MARES. *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 270 (1979).

20 B. S. TOVROG; S. E. DIAMOND; F. MARES; A. SZALKIEWICZ. *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 3522 (1981).

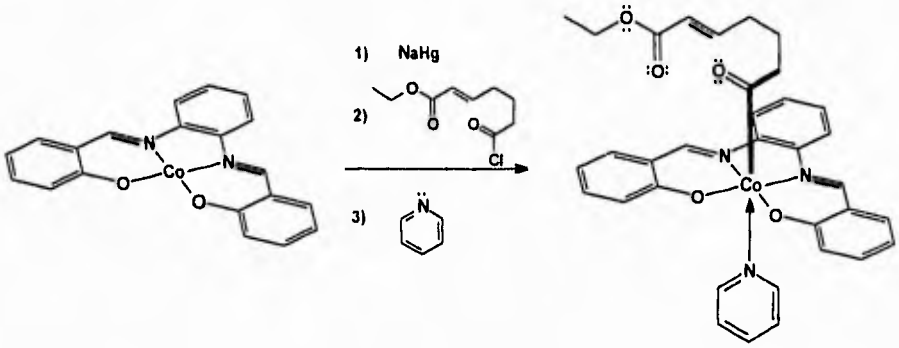


Como se señaló en la introducción, la idea central de esta tesis es sintetizar un compuesto de coordinación que incorpore una fosfina a su esfera; además de ésta, las características deseables que debe poseer la molécula de esta sustancia son: (1) poseer un ligante ecuatorial tetradentado del tipo de las bases de Schiff ilustradas; (2) poseer un ligante acilo con un doble enlace en su cadena carbonada. Esto último se debe a que, como ya se dijo, se pretende posteriormente llevar a cabo una reacción de ciclación intramolecular en donde el radical acilo formado por la homólisis del enlace cobalto-carbono carbonílico reaccione con la insaturación. El ligante tetradentado a emplear será el salofén, y la elección de éste se debe a que en la literatura ha sido descrita la síntesis del siguiente compuesto:[21]

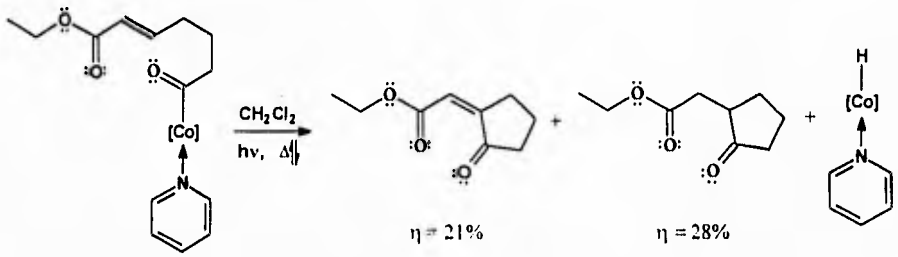
[21] D.J. Coveney, V.F. Patel, G. Pattenden, D.M. Thompson. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* 2721, 1990.



según los datos existentes, la preparación del mismo procede con un 60% de rendimiento, desde el salofén Co(II) hasta el compuesto hexacoordinado,



aunque cuando este compuesto se fotoliza el rendimiento de los productos es muy bajo



Para introducir el ligante carbonado se empleó el mismo cloruro de ácido empleado en el proceso con piridina, el 6-clorocarbonil-2-hexenoato de etilo. Se espera que esta ruta más adelante rinda por fotólisis compuestos cíclicos con rendimientos más nobles, y el interés radica en la posibilidad de extender este mismo procedimiento para sintetizar otro tipo de moléculas cíclicas. De acuerdo a lo anteriormente expuesto, para el presente trabajo se plantearon entonces los siguientes objetivos:

2.2 Objetivos

- Sintetizar y caracterizar el compuesto de coordinación 6-carbetoxi-5-hexenoíl trifenilfosfín salofén cobalto (III) [representado en la página siguiente, fig. 2.1].

- Reconocer las modificaciones que tengan que hacerse sobre el *procedimiento general* ya establecido, al cambiar la base de Lewis (el *sexto ligante*) empleando trifenilfosfina en lugar de piridina, además de analizar las complicaciones y todo tipo de observaciones que pudieran surgir durante el desarrollo de este trabajo.

- Sintetizar el compuesto 6-clorocarbonil-2-hexenoato de etilo para emplearlo como el *sustrato orgánico*, del cual se derivará el ligante acilo que quedará unido a la molécula objetivo.

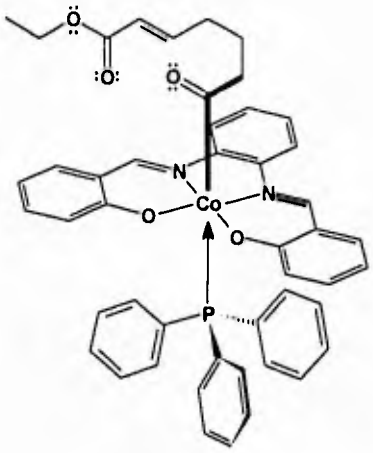
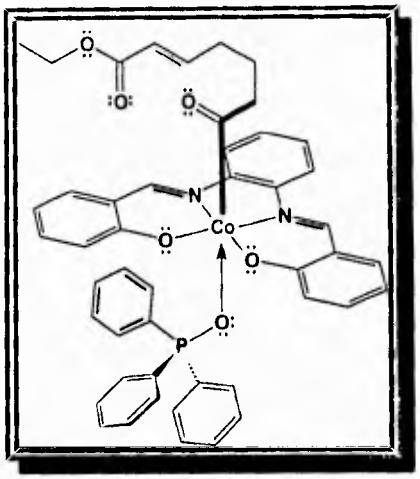


Fig. 2.1. La molécula objetivo: 6-carbetoxi-5-hexenoil trifenilfosfin salofén cobalto (III)



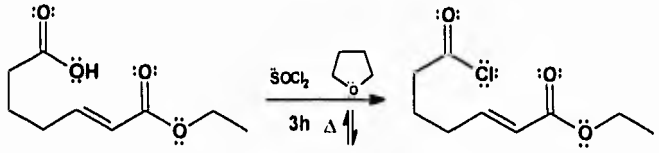
3 Resultados Experimentales y Discusión de los Mismos

3.1 Descripción del Procedimiento General

El procedimiento para la generación del compuesto de coordinación de cobalto (III) comprendió las siguientes cuatro etapas: (1) reducción del salofén cobalto (II) empleando amalgama de sodio al 1 %; (2) adición del cloruro de acilo; (3) adición de la fosfina; (4) separación de los productos por cromatografía en columna en atmósfera inerte.

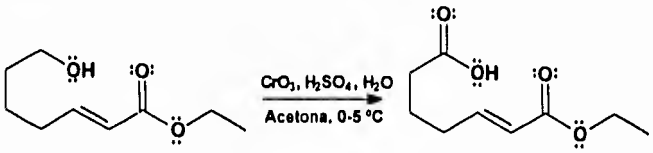
3.2 Procedimiento Seguido para la Síntesis del Cloruro de Ácido Empleado.

El cloruro de ácido se prepara mediante la cloración del 6-carboxi-2-hexenoato de etilo



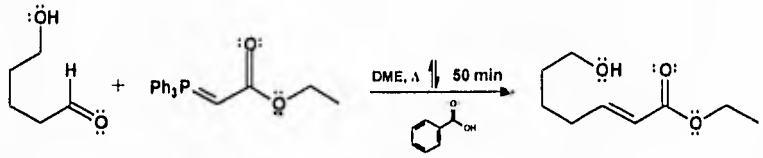
[3.1]

éste último a su vez se obtuvo por una oxidación con *reactivo de Jones* del 7-hidroxi-2-heptenoato de etilo



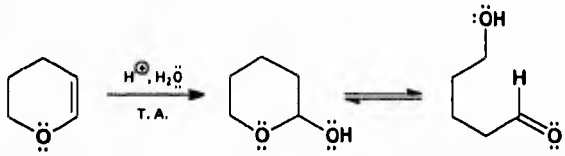
[3.2]

el alcohol se obtiene a partir de una reacción de Wittig entre el δ-hidroxivaleraldehído y el carbetoximetilen trifenilfosforano



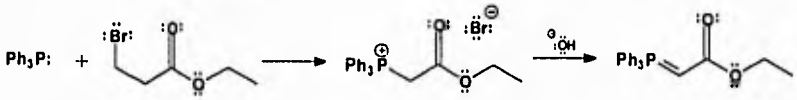
[3.3]

por una parte, el δ-hidroxivaleraldehído se obtiene a partir de la hidratación en medio ácido del 2,3-dihidro-4*H*-pirano (DHP)



[3.4]

y por otra, el fosforano se obtiene a partir de la correspondiente sal de fosfonio, la cual proviene a su vez de la reacción entre el bromoacetato de etilo y la trifenilfosfina.



[3.5]

Las reacciones fueron en general muy nobles en cuanto a rendimientos y la espectroscopía fué consistente con las estructuras que aquí se representan.[1] Para el 7-hidroxi-2-heptenoato de etilo, su espectro de

[1] Para la resolución de los espectros se consultaron (a) **E. Pretsch; T. Clerc; J. Seibl; W. Simon.** *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos.* Editorial Alhambra, S. A. Madrid, España, 1980. (b) **R. M.**

infrarrojo [película, en cm^{-1}] muestra las señales de (figura 6.1, capítulo 6) 3422.0 (H-O); 2937.5 (C-H saturado); 1717.2 (C=O del éster α,β-insaturado); 1654.1 (C=C); 1044.3 (C-OH para alcohol primario). Su espectro de R. M. N. ^1H 200 MHz (figura 6.2) muestra las señales siguientes (en ppm, δ_H): -COOCH$_2$**CH$_3$** 1.29 (t, J = 7.2 Hz); -COOC**H$_2$**CH$_3$ 4.18 (c, J = 7.2 Hz); -CH$_2$C**H**=CHCOOEt (*trans*) 6.96 (dt, J_{AB} = 15.7 Hz, J_{AX_2} = 6.9 Hz); -CH$_2$CH=C**H**COOEt (*trans*) 5.83 (dt, J_{BA} = 15.64, J_{BX_2} = 1.58); -**CH$_2$**CH=CHCOOEt 2.21 (m); HOCH$_2$**CH$_2$CH$_2$**CH$_2$CH=CH- 1.62 (m); HOC**H$_2$**- 3.68 (t); **HO**- 2.26 (s). Esta última señal desaparece con agua deuterada (figura 6.3). Las señales asignadas en este espectro corresponden al isómero *trans*, aunque las señales de los protones vinílicos para el *cis* se ven también aunque muy débiles: -CH$_2$C**H**=CHCOOEt (*cis*) 6.25 (dt); -CH$_2$CH=C**H**COOEt (*cis*) 5.77 (dt). La proporción del isómero *trans* sobre el *cis* es de 11.7:1 (92.1 % contra 7.9%). La espectrometría de masas por impacto electrónico (figura 6.4) muestra los siguientes picos [m/e, (abund. relat. en % del P.B.)]: M^+= 172 (7.5); M^+ - H_2O = 154 (8.3); M^+ - OEt = 127 (52.0); M^+ - COOEt = 99 (19.7); M^+ - [COOEt + H_2O] = 81 (P.B.); P.B. - C_2H_2 = 55 (21.7); $M^+CH_3CH_2OH$ = 126 (98.4); $^+O{\equiv}COEt$ = 73 (28.7).

Para el compuesto 6-carboxi-2-hexenoato de etilo el infrarrojo [película, en cm^{-1}] muestra (figura 6.5) las siguientes bandas: 3199.8 (H-O); 2940.7 (C-H saturado); 1717.3 (donde deben situarse ambos carbonilos, el de las funciones ácido y del éster α,β-insaturado); 1654.9 (C=C). La R. M. N. ^1H 200 MHz (figura 6.6) muestra que las señales siguientes (en ppm, δ_H)

SILVERSTEIN; G. C. BASSLER; T. C. MORRILL. *Spectrometric identification of organic compounds. 5th. Edition.* John Wiley & Sons, Inc. Singapur, 1991. (c) **R. T. MORRISON, R. N. BOYD.** *Química Orgánica. 5a. Edición.* Addison Wesley Iberoamericana, S. A. E. U. A., 1990.

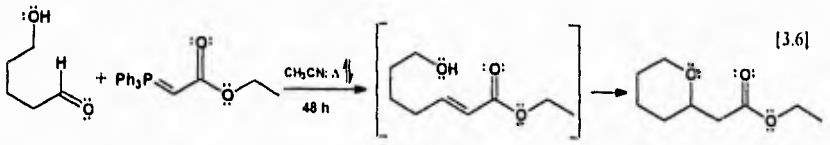
aparecen sin modificación apreciable con respecto al alcohol: -COOCH$_2$C**H$_3$** 1.29 (t); -COOC**H$_2$**CH$_3$ 4.19 (c); -CH$_2$C**H**=CHCOOEt (*trans*) 6.93 (dt); -CH$_2$CH=C**H**COOEt (*trans*) 5.85 (dt); -C**H$_2$**CH=CHCOOEt 2.28 (m); las que aparecen como consecuencia del cambio de funcionalidad son HOOCCH$_2$C**H$_2$**CH$_2$CH=CH- 1.82 (m); HOOCC**H$_2$**CH$_2$- 2.39 (t); -COO**H** aprox 9.4-9.5 (s, ancho). Esta última señal desaparece con agua deuterada (figura 6.7). La espectrometría de masas por impacto electrónico (figura 6.8) muestra [m/e, (abund. relat. en % del P.B.)]: M^+ = 186 (2.4); M^+ - 17 = 169 (3.7); M^+ - 18 = 168; M^+ - OEt = 141 (51.6); M^+ - COOEt = 113 (63.4); M^+ - HCOOH = 140 (PB); M^+ - [HCOOH + OEt] = 95 (49.6); M^+ - [HCOOH + COOEt] = 67 (47.2); M^+ - [HCOOH + COOEt + CH≡CH] = 41 (5.7).

Para el 6-clorocarbonil-2-hexenoato de etilo, la espectroscopía es consistente también. En el espectro de infrarrojo [película, en cm^{-1}] se observa que ha desaparecido (figura 6.9) la señal intensa típica de la vibración O-H del grupo carboxilo; se vé la señal de 2942.2 (C-H saturado); 1799.1 (C=O del grupo clorocarbonilo); 1720.4 (C=O del éster α,β-insaturado); 1655.3 (C=C). La R. M. N. ^{1}H 200 MHz (figura 6.10) muestra las siguientes señales (en ppm, δ_H): -COOCH$_2$C**H$_3$** aprox. 1.29 (t); -COOC**H$_2$**CH$_3$ 4.20 (c); -CH$_2$C**H**=CHCOOEt (*trans*) 6.90 (dt); -CH$_2$CH=C**H**COOEt (*trans*) 5.86 (dt); -C**H$_2$**CH=CHCOOEt aprox. 2.28 (m); -C**H$_2$**CH$_2$CH=CHCOOEt aprox. 1.88 (q). Aparece ahora la señal del ClCOC**H$_2$**- en aprox. 2.95 (t), la cual presenta la misma constante de acoplamiento medida directamente en el espectro que el quintuplete de 1.85. En la espectrometría de masas por impacto electrónico (figura 6.11 « a » y « b ») aparecen los picos siguientes [m/e, (abund. relat. en % del P.B.)]: M^+ = 204 (extremadamente débil) para el ión molecular (intensidad 0.9) y no se

ve ya al M^{+}+ 2. Se observan sin embargo los siguientes picos: M^{+} - Cl = 169 (12.5); M^{+}- COCl = 141 (15.0); M^{+} - OEt = 159 (10.0) con su contribución isotópica en 161 (3.82); M^{+} - [COOEt + HCl] = 95 (80.0); M^{+} - [COOEt + HCl + CO] = 67 (52.5); M^{+} - [COOEt + HCl + ciclopropeno] o bien [CH_2=CH-C≡O⊕] = 55 (PB).

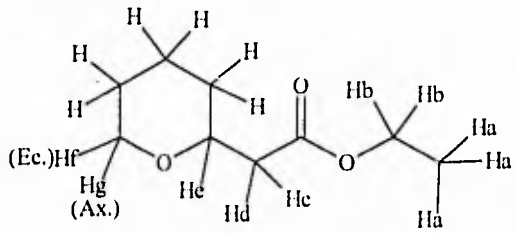
Aunque la descripción de la preparación del cloruro de ácido en todas sus etapas se encuentra en la literatura, se hallaron irregularidades con lo descrito durante la experimentación de este trabajo, las cuales se mencionan a continuación.

- La reacción entre el δ-hidroxivaleraldehído y el carbetoximetilentrifenil fosforano (reacción 3.3) está descrita empleando acetonitrilo como disolvente, a reflujo por 48 horas. Los tres intentos por obtener el producto de condensación de Wittig deseado fueron vanos ya que, aunque la reacción procedía, lo que se obtuvo siempre fue el α-[2-tetrahidropiranil]-acetato de etilo el cual es el producto de la adición de Michael intramolecular del 7-hidroxi-2-heptenoato de etilo.



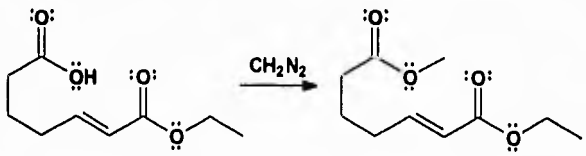
[3.6]

Lo anterior se concluyó por la espectroscopía de R. M. N. ^{1}H 200 MHz del producto (figura 6.12). Considerando a



se puede observar que el espectro de R. M. N. de esta sustancia (figura 6.12) muestra las siguientes señales (δ_H) : 3Ha 1.26 (t, J = 7.2): 2Hb 4.15 (c, J = 7.2); Hc y Hd 2.44 (m): He aprox. 3.75 (m); Hf aprox. 3.96 (m, ecuatorial); Hg aprox. 3.45 (m, axial); 6H 1.3-1.9 (m, varias bandas). Para corregir esto se modificaron las condiciones de reacción: se cambió de disolvente a dimetoxietano (DME) a reflujo, y se añadió ácido benzóico en cantidades catalíticas. El resultado es elocuente: la reacción se completa en sólo 50 minutos y es casi cuantitativa.

- La oxidación con *reactivo de Jones* (reacción 3.2) está descrita con un rendimiento del 45% de manera extraña, ya que se trata de una reacción sumamente noble la cual procedió con un rendimiento muy alto. Para corroborar la presencia del grupo caboxilo en el producto se decidió llevar a cabo una metilación con diazometano[2] , la cual produjo el éster metílico correspondiente

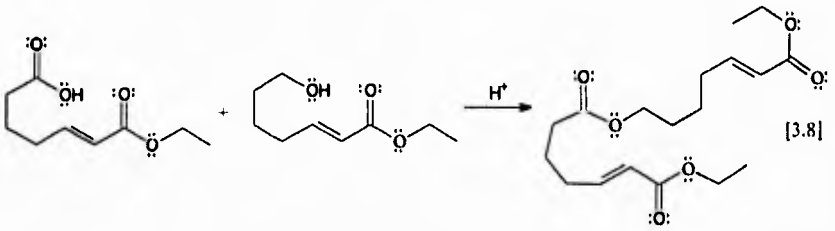


[3.7]

[2] F. ARNDT. *Organic Synth.* 165-167 y 461-464, Vol. **2** (1949).

La R. M. N. ^{1}H 200 MHz del producto metilado (figura 6.13, δ_H) muestra la desaparición de la señal del -COOH en 9.4 - 9.5 ppm (compárese con el espectro del ácido, figura 6.6) y la aparición de un singulete que integra para 3H en 3.7 ppm. Para este compuesto no se observan protones intercambiables con agua deuterada; por lo tanto, este espectro corresponde al producto metilado, 6-carbometoxi-2-hexenoato de etilo. Con ello quedó demostrada la formación del grupo carboxilo en la oxidación.

Debe tenerse cuidado de no oxidar grandes cantidades del alcohol ya que puede tener lugar la formación del éster 6-carbetoxi-5-hexenoato de (6-carbetoxi)-5-hexenilo, el cual fué identificado como el producto principal bajo estas condiciones:



[3.8]

La espectroscopía del mismo es la siguiente: infrarrojo [película, en cm^{-1}] (figura 6.14) muestra dos carbonilos distintos, uno de éster α,β-insaturado en 1716.8 y otro de éster saturado en 1731.9, además de la de 2940 (C-H saturado), y de la de 1655 (C=C). La R. M. N. ^{1}H 200 MHz (figura 6.15) muestra las señales (en ppm, δ_H) de 1.28 (t, J = 7.12 Hz) para ambos -COOCH$_2$C**H$_3$**; 4.19 (c, J = 7.12 Hz) para ambos -COOC**H$_2$**CH$_3$; dos señales distintas para dos tipos de -CH$_2$C**H**=CHCOOEt (*trans*) en 6.931 y

6.948 (m); dos señales distintas para dos tipos de -CH_2CH=**CH**COOEt (*trans*) en 5.833 y 5.840 (m); y una señal característica en 4.08 (t) asignada para R-COOC**H_2**CH_2- La espectrometría de masas por impacto electrónico (figura 6.16) muestra [m/e, (abund. relat. en % del P.B.)]: M^+ = 340 (2); M^+ - OEt = 295 (22.4); M^+ - COOEt = 267 (2%); M^+ - [COOEt + $HOCH_2(CH_2)_3CH$=CHCOOEt] = 95 (6.6); M^+ - [COOEt + $HOCH_2(CH_2)_3CH$=CHCOOEt + CO] = 67 (18.9); M^+ - $OOC(CH_2)_3CH$=CHCOOEt = 155 (11.8); M^+ - [$OOC(CH_2)_3CH$=CHCOOEt + EtOH] = 109 (20.1); M^+ - [$OOC(CH_2)_3CH$=CHCOOEt + EtOH + H] = 108 (P.B.); P.B. - CH≡CHOH = 68 (19.3); P.B. - [CH≡COH+CH≡CH] = 42 (15.4); P.B. - CH≡CH = 82 (9.4); P.B. - 2CH≡CH = 56 (17.8); M^+ - $OCH_2(CH_2)_3CH$=CHCOOEt = 169 (27.6); M^+ - $COOCH_2(CH_2)_3CH$=CHCOOEt = 141 (15.7); M^+ - $CH_2COOCH_2(CH_2)_3CH$=CHCOOEt = 127 (27.8); M^+ - $CH_2CH_2COOCH_2(CH_2)_3CH$=CHCOOEt = 113 (9.4).

- La cloración (reacción 3.2) está descrita empleando éter como disolvente a reflujo. Una primera prueba con este disolvente arrojó malos resultados quizás debido al bajo punto de ebullición que alcanza este disolvente en el laboratorio[3] (26°C). Se probó efectuar la reacción con dos alternativas: benceno y tetrahidrofurano (THF); siendo los resultados prácticamente idénticos en ambos disolventes se consideró emplear al segundo en lo sucesivo dado el carácter carcinogénico del primero.

---

[3] Presión atmosférica: 586 mmHg.

La corroboración de la estructura y pureza de los reactivos y productos que a continuación se mencionan se realizó de la siguiente manera[4]:

- 2,3-dihidro-4-H-pirano: destilación fraccionada, I.R.
- δ-hidroxivaleraldehído: destilación fraccionada, I.R. y R.M.N. ^{1}H 200 MHz.
- trifenilfosfina: ccf, punto de fusión.
- bromoacetato de etilo: destilación fraccionada.
- bromuro de carbetoximetilentrifenilfosfonio: punto de fusión, I.R. y R.M.N. ^{1}H 200 MHz.
- carbetoximetilentrifenilfosforano: I.R., R.M.N. ^{1}H 200 MHz y E.M. por impacto electrónico, ccf, punto de fusión.
- ácido benzóico: ccf, punto de fusión, I.R.
- óxido de trifenilfosfina: ccf, I.R.

3.3 Resultados Obtenidos al Seguir el Procedimiento General.

Existen evidencias suficientes halladas en este trabajo como para afirmar que el patrón de comportamiento al sustituír la piridina por trifenilfosfina como sexto ligante siguiendo la misma metodología empleada para la primera conduce a resultados distintos y novedosos. El procedimiento de hecho tuvo que modificarse desde un principio debido a los distintos estados de agregación de ambos ligantes: luego de concluír con la formación del compuesto pentacoordinado y adicionar la fosfina (etapa 3 del

[4] Espectroscopías de IR, RMN protónica y EM por IE comparativos contra lo descrito ya en la literatura en todos los casos que se cite.

"procedimiento general") en solución de diclorometano, se decidió dejar a esta mezcla durante toda la noche con la intención de que tuviera tiempo suficiente para que se coordinara la mayor cantidad de la fosfina posible. A partir de esta etapa se visualizó un problema del que la piridina está exenta: en la metodología para esta última, la cromatografía para purificar el compuesto hexacoordinado se hace con una solución al 5% de piridina en diclorometano como eluyente; se interpreta de esta manera que si en la columna cromatográfica se llegase a descoordinar esta base de Lewis del complejo, en el eluyente siempre habría piridina presente con la cual podría nuevamente volverse a formar el hexacoordinado. Al final las fracciones se concentran evaporando los disolventes, e incluso se añade hexano para que forme una mezcla azeotrópica que ayude a la piridina a salir más fácilmente. La trifenilfosfina presenta el problema de no ser volátil, y de estar presente en el eluyente contaminaría todas las fracciones sin poder ser eliminada después. Por ello se decidió iniciar la cromatografía empleando diclorometano puro, sin estar presente el sexto ligante corriendo el riesgo de que si ésta llegaba a descoordinarse en la cromatografía no habría manera de ayudarla a enlazarse otra vez. Al parecer, esta modificación no parece ser muy importante dado que toda la trifenilfosfina que se recupera sale de la cromatografía en columna desde la primera fracción[5], y si algo de ella se encontrase unida al cobalto y luego se descoordinase tendría que salir en alguna fracción más polar, cosa que nunca se observó.

Inicialmente, el soporte de la cromatografía de la reacción fue alúmina neutra, pero los resultados no son satisfactorios: la fracciones salen

[5] El R. f. de la trifenilfosfina en ccf (sílice) es de 0.45 con hexano como eluyente.

muy mezcladas y de hecho no hay separación efectiva, por lo que decidió hacerse una prueba empleando gel de sílice, con lo que se mejoró el proceso aunque de manera regular. Uno de los principales problemas a los que hubo que enfrentarse fué que la mezcla de reacción es muy compleja, y hay varios productos presentes. En las diversas separaciones que se efectuaron de otros tantos lotes reactivos siempre fue evidente sin embargo que había dos productos principales, uno de color verde y otro rojo, siendo el más polar este último. El rojo poseía la tonalidad descrita para los compuestos de acil [salofén] cobalto (III) preparados por la metodología de la piridina, mientras que en ninguno de los artículos previos se cita algo referente a la obtención de un producto verde. Las fracciones más puras de ambos productos fueron enviadas directamente a los análisis espectroscópicos, los cuales mostraron que sus espectros de IR (suspensión en NUJOL®) son muy similares (figura 6.17 para el compuesto verde y figura 6.18 para el rojo), mostrando ambos las bandas características del sistema del salofén (compárese éstas con el espectro de IR [película] del salofén cobalto (II), figura 6.19) y además una señal en 1735.5 y 1712.9 cm^{-1} respectivamente, que evidencía la presencia de un grupo carbonilo. En ambos espectros así mismo apareció además una señal en 722 cm^{-1} que no presentaba originalmente el sistema del salofén cobalto (II), asi como una señal intensa en 1148.6 cm^{-1} presente sólamente en el infrarrojo del compuesto rojo. La R. M. N. de ^{1}H 200 MHz presentó en cambio profundas diferencias, ya que en la de la sustancia de color verde no aparecen las señales que se esperarían para el sustituyente acilo (figura 6.20), cosa que sí mostró la resonancia del producto rojo (figura 6.21; por ser sus señales poco claras, su análisis se detallará más adelante). A ambos productos se les hizo un análisis de R. M. N. de ^{31}P 300 MHz; el resultado para el compuesto verde se muestra en la figura 6.22, donde se observa un singulete

en 29.460 ppm (δ_P) y que coincide con la señal del óxido de trifenilfosfina[6] mientras que la roja dió tambien un singulete pero en 26.510 ppm (figura 6.23), muy cercano éste al del mismo óxido de trifenilfosfina. Se intentó cristalizar a ambas sustancias, lo cual se consiguió luego de cuatro días al adicionarle a cada producto 4 ml de acetato de etilo. La sustancia verde sí cristalizó lo suficiente como para realizar sobre ella un análisis por difracción de rayos-X, mientras que los cristales de la roja vistos al microscopio estaban llenos de pequeños cristales sobrecrecidos e impurezas, y aunque se dejaban ver perfectamente sus aristas y caras bien delineadas y un intenso color rojo sangre al incidir sobre ellos la luz, fué imposible seleccionar alguno de ellos dado su tamaño muy pequeño. En el análisis de difracción de rayos-X para el cristal de la sustancia verde se vió que la muestra analizada se trataba de óxido de trifenilfosfina, causando cierto desconcierto dado que el óxido de trifenilfosfina es perfectamente incoloro. Al intentar llevar a cabo una nueva cristalización, el compuesto verde se descompuso dando una mezcla compleja café.

La cromatografía de una nueva reacción arrojó más datos: de los 317 mmoles de trifenilfosfina añadidos, fueron recuperados 95 mg (aproximadamente el 30 %); además fué identificado plenamente mediante ccf[7] (aunque no cuantificado debido a que se encontraba muy contaminado) óxido de trifenilfosfina. Fué separado en esta ocasión también otro componente rojo; su espectro de IR [película] (figura 6.24) es muy similar al de la otra sustancia roja (figura 6.18) y se ve una absorción de carbonilo en

[6] Se corrió una muestra patrón de óxido de trifenilfosfina bajo las mismas condiciones; su única señal es un singulete en 29.540 ppm.

[7] Idéntico R. f. comparado con una muestra pura, mostrando la misma absorción en la placa con luz U. V. e idéntico aspecto en el revelado en la cámara de yodo.

1721.1 cm^{-1}. Si se trata del compuesto de acil cobalto, en este análisis (y en el anterior infrarrojo de la otra sustancia roja) debieron de verse dos señales para carbonilos, una para el éster α,β-insaturado y otra similar a la descrita en la literatura en 1720 cm^{-1}. Sospechando que esta señal (amplificada en la figura 6.25) pudiera estar compuesta en realidad por dos señales sobrepuestas de carbonilos, se decidió hacer con ella una operación de *doble derivada* para conocer cuántas señales la componen. El experimento mostró (figura 6.26) que en realidad hay dos señales de carbonilos, una en 1718.8 cm^{-1} (la del éster α,β-insaturado) y otra en 1726.5 cm^{-1}, la cual se puede asignar al carbonilo unido al metal. Su espectro de R. M. N. de ^{1}H 300 MHz (figura 6.27) muestra también gran similitud con el correspondiente de la figura 6.21; aparecen las señales (δ_H) asignadas a los siguientes protones: -CH_2CH=**CH**COOEt 5.83 (dt, J_{AB} = 15.9 Hz, J_{AX_2} = 1.65 Hz); -COO$\underline{CH_2}CH_3$ 4.19 (c, J = 7.2 Hz); CoCO$\underline{CH_2}CH_2$- 3.66 (t, J = 5.7 Hz). Estas mismas señales aparecen en el espectro de la figura 5.22, aunque con menor claridad, e indican la presencia del sustituyente acilo incorporado a la esfera de coordinación. Su R. M. N. ^{31}P muestra que la molécula de este compuesto no presenta fósforo.

3.4 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.

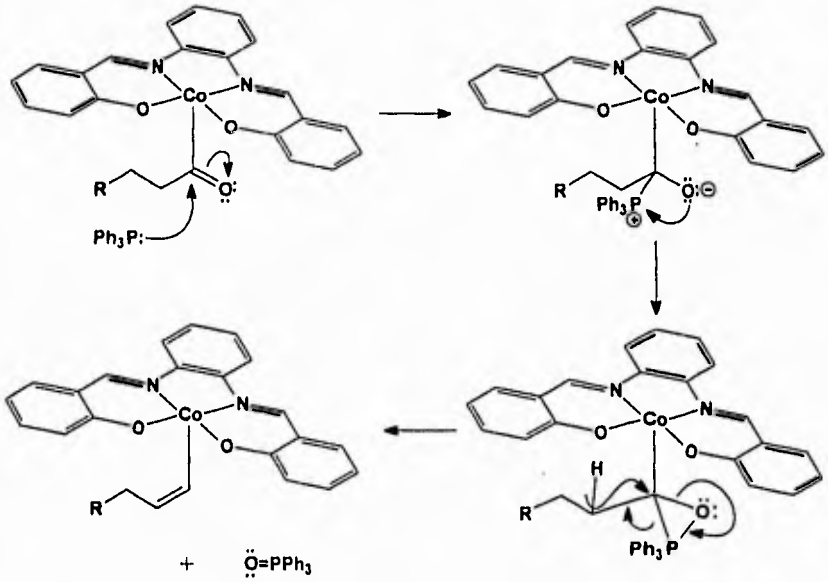
Un hecho inusitado, sin antecedente, lo es la aparición de un producto oxidado en esta metodología. De todos los artículos revisados al respecto, en ninguno de ellos se hace mención a que sustratos como los compuestos de acil salofén cobalto (III) puedan oxidar a la base de Lewis cuando esta se adiciona con la intención de formar el compuesto hexacoordinado. Nunca

apareció algún dato de que se formase *N*-óxido de piridina, por lo que se propone que la oxidación de la base de Lewis trifenilfosfina es un proceso relacionado con el fósforo. El origen del óxido de trifenilfosfina permanece así mismo como una incógnita, pero a parecer es el resultado de que, de alguna manera, el *sexto ligante* reacciona con el compuesto de acil salofén cobalto (III) antes de que pueda coordinarse. La propuesta de que la trifenilfosfina pueda provenir de alguna oxigenación accidental al manejar el medio de reacción inadecuadamente parece materialmente imposible: a una solución de 100 mg de trifenilfosfina en 50 ml de diclorometano húmedo se le pasó una corriente vigorosa de aire durante más de tres horas: con tales condiciones en donde incluso hubo que añadir más diclorometano para reponer el que había sido arrastrado por la corriente de aire, el revelado con yodo y con lámpara de luz UV de la ccf no mostró indicio alguno de la formación del óxido. Comparativamente, la cantidad de oxígeno que por este procedimiento entró en contacto con la trifenilfosfina supera en millones de veces a la que pudo haber interaccionado con el compuesto de coordinación en el supuesto caso de que algo de aire se hubiese colado. Desechada esta hipótesis, puede ser también que mediante algún proceso catalítico promovido por el compuesto de coordinación la trifenilfosfina se haya oxidado, pues si algo de oxígeno se coló y fué atrapado por el ligante quizás pudiera haber oxidado a la trifenilfosfina; ésta se ve como una propuesta más sólida aunque igualmente difícil, nuevamente por la manera en la que se manipularon todas las etapas.[8] Otro origen pudiera ser que se esté introduciendo oxígeno ya coordinado desde el compuesto tetradentado de salofén cobalto (II), pero nuevamente esta situación se vé difícil dado que

[8] Consulta personal con el Dr. Christian Silvestru.

esta materia prima se sometió a un calentamiento a 130°C al vacío, durante tres días y en la oscuridad, para eliminarlo junto con la humedad presente, y los disolventes que se emplean en todos los procesos, incluyendo la cromatografía en atmósfera inerte, son desoxigenados vigorosamente.[9]

La propuesta de que la trifenilfosfina reacciona con el compuesto de coordinación se presenta como una alternativa. A continuación se observa un esquema mecanístico (también propuesto) de cómo se formaría el óxido de trifenilfosfina a partir del compuesto de coordinación



Este mecanismo se planteó tratando de seguir el propuesto con el cual el nitro piridín salofén cobalto (III) se reduce con trifenilfosfina a nitroso piridin

[9] Burbujeo con una corriente de argón durante 20 minutos.

salofén cobalto (III), revisado en los antecedentes (pág. 26 / 92). Buscando evidencias que apoyaran esta propuesta, hay que mencionar que la trifenilfosfina le sustrae al nitrobenceno ambos átomos de oxígeno para formar fenilnitrenos y dos equivalentes de óxido de trifenilfosfina[10], y que el mecanismo sugerido es muy similar también al propuesto para la reducción del nitro piridín salofén cobalto (III). Pensando en que ambos procesos reductivos (el del nitro salofén cobalto (III) y el del nitrobenceno) son muy similares, ya que en ambos se propone una adición nucleofílica por parte de la trifenilfosfina a un nitrógeno electrofílico y en ambos se forma óxido de trifenilfosfina, y que la única diferencia entre ambos procesos es que el nitrógeno está unido a un átomo de cobalto en un caso, y en otro a un anillo aromático de benceno, por analogía se decidió entonces someter a acetofenona a la acción de la trifenilfosfina en cloroformo desoxigenado como disolvente, a reflujo y en atmósfera inerte para observar el grado en que pudiera ser reducida. Del experimento realizado con acetofenona, se observó que cerca del 20% de la trifenilfosfina se oxida (luego de 25 horas) y que además un segundo producto se forma, quedándose éste infortunadamente adherido a la sílice durante la separación de los productos en columna cromatográfica; debe de mencionarse también que dicho producto absorbe intensamente la luz UV de onda larga. Los resultados del experimento anterior sugieren que la trifenilfosfina es capaz de sustraer el oxígeno de la única fuente posible en este sistema, el oxígeno carbonílico de la acetofenona, y aunque se desconoce la estructura del producto que se quedó en la sílice (el cual debe ser, como todo parece indicar, el resíduo desoxigenado de la acetofenona), al parecer el ataque nucleofílico de la

[10] Consulta personal con el M. en C. José Manuel Méndez Stivalet.

trifenilfosfina sobre el grupo carbonilo de esta alquil aril cetona se da, al igual que ocurre con el nitrógeno del grupo nitro del nitrobenceno, de lo cual se deduce que el ataque de la trifenilfosfina al carbonilo del acil salofén cobalto (III) unido directamente al metal se hace factible. Es poco probable que el otro carbonilo que posee el ligante acilo, el de la parte del éster α,β-insaturado, sea quien proporcione el oxígeno con el cual se oxida la trifenilfosfina dado que es menos electrofílico, y se antoja todavía menos probable que quien lo proporcione sea el oxígeno de la parte "alcohólica" del éster.

Tres productos se han separado en condiciones regulares de pureza: uno verde y dos rojos. El compuesto verde ofrece información ambígua ya que su infrarrojo (fig. 6.17) muestra una señal para un grupo carbonilo, del cual pudiera deducirse que la cadena alifática se halla presente en la molécula del compuesto, cosa que la R. M. N. protónica (fig. 6.20) no confirma y por el contrario, este análisis indica que la molécula pareciera carecer de una cadena alifática y, por lo tanto, del ligante acilo. La resonanacia de ^{31}P muestra que el compuesto contiene óxido de trifenilfosfina. Con estos datos se puede afirmar que en realidad lo que se tiene es una mezcla de alguna sustancia no identificada que se encontraba recubriendo los cristales del óxido. La sustancia que origina esa coloración verde no ha sido caracterizada aun.

Los dos compuestos rojos son distintos: aunque sus R. M. N. protónicas son similares y puede concluírse que ambos poseen la cadena del acilo (lo cual confirma la aparición del triplete en 3.66 ppm, figura 6.27, y la misma señal poco clara en la figura 6.21) uno no posee fósforo y el otro si. El

que lo posee origina una señal en R. M. N. ^{31}P en 26.510 ppm, a campos más altos que la señal del óxido de trifenilfosfina. Un metal con carácter diamagnético (como lo es el caso del Co(III)) en presencia de un campo magnético origina corrientes diamagnéticas protectoras que pueden desplazar hacia valores menores de ppm nucleos aledaños a él.[11] En este caso la señal no puede atribuirse a trifenilfosfina coordinada pues la absorción de su átomo de fósforo en R. M. N. ^{31}P está descrita en -8 ppm,[12] y cabría esperar que su señal se modificara de manera importante y a valores más negativos que éste (a campos mucho más altos) de estar unida al cobalto diamagnético. Este compuesto presenta además una señal intensa en su espectro de IR (figura 6.18) en 722 cm^{-1}, característica del enlace C-P del óxido de trifenilfosfina. La ccf de este compuesto no reveló trazas de óxido contaminando la muestra. En adición, hay una confirmación analítica contundente que revela la unión de este ligante con el átomo de cobalto: la aparición en el mismo espectro de infrarrojo de una banda intensa en 1148.6 cm^{-1}. Una de los principales criterios analíticos para determinar si hay coordinación o no por parte del óxido de trifenilfosfina lo es la aparición en el infrarrojo de una señal alrededor de 1146 cm^{-1}, la cual corresponde a la vibración $CoO–PPh_3$.[13] Ningun otro espectro de infrarrojo posee esta señal intensa y característica.

Por todo lo anterior y porque su señal de fósforo se encuentra localizado a campos más altos (2.95 ppm de diferencia) que la del óxido de trifenilfosina, lo cual indica un efecto protector neto, se concluye que lo que

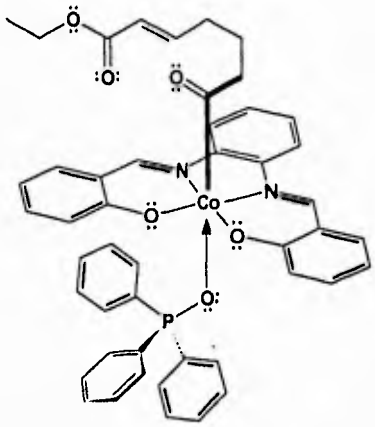
---

[11] Comunicación directa con el Dr. Eduardo Díaz Torres.

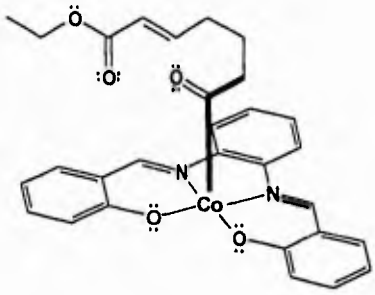
[12] **D. G. Gorenstein.** *Phosphorus-31 NMR. Principles and Applications.* Academic Press, Inc. U. S. A., 1984. p. 24.

[13] **G. Wilkinson; R. D. Gillard; J. A. McCleverty.** *Comprehensive Coordination Chemistry.* 1a. Edición. Vol. 2, p. 500. Pergamon Books Ltd. Gran Bretaña, 1987.

en realidad está coordinando como sexto ligante al acil salofén cobalto (III) no es la trifenilfosfina, sino su óxido

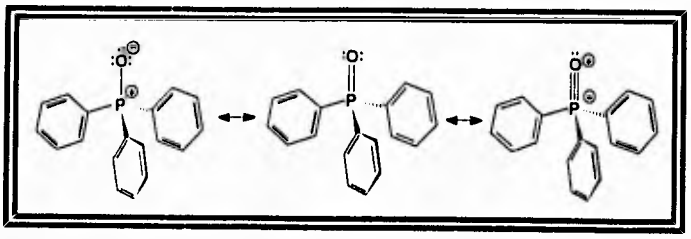


El otro producto rojo posee el ligante acilo derivado del 6-clorocarbonil-2-hexenoato de etilo también, pero no posee fósforo, lo cual es evidenciado por una ausencia total de señales en la R. M. N. de ^{31}P, y porque su IR (fig. 6.24) no muestra la señal característica cercana a los 720 cm^{-1}. Esto sugiere que el segundo producto de color rojo se trata del compuesto pentacoordinado del acil salofén cobalto (III)



El aislamiento de ambos productos es una muestra que confirma un carácter dramático ya conocido en el caso de las uniones cobalto-fósforo: de acuerdo a la teoría de Pearson, las interacciones entre un compuesto de coordinación de Co (III) susceptible de unirse a una base (ligante), lo hará preferentemente con una *dura*; la trifenilfosfina es una base *blanda* y la unión no está favorecida. Es un hecho que el acil salofén cobalto (III) tiene la opción de unirse a la trifenilfosfina que hay en el medio (recordando los 95 mg que de ella se recuperan), y sin embargo no lo hace: prefiere unirse al óxido, cuyo origen se desconoce pero que se va formando concomitantemente; ya que éste posee un átomo de oxígeno como donador del par electrónico (una base *dura*), una interacción *duro-duro* predomina y resulta ser que el compuesto hexacoordinado que se obtinene es uno cuyo sexto ligante es óxido de trifenilfosfina. Éstos fueron los productos predominantes y parece ser que existen otros, pero con concentraciones muy bajas.

Ante este panorama, las perspectivas para la síntesis de compuestos de acil trifenilfosfín salofén cobalto (III) se desvanecen, al menos siguiendo esta metodología, dado que una vez que la trifenilfosfina se adiciona al compuesto pentacoordinado la reaccion sigue otro derrotero: el ya establecido por su avidez relativa por el oxígeno y su escasa tendencia a unirse con el átomo de cobalto en su estado de oxidación 3^+.



4 CONCLUSIONES

Las conclusiones a las que se llegaron en este trabajo fueron las siguientes:

1. El seguimiento de la metodología establecida para la generación de compuestos de coordinación de acil piridin salofén cobalto (III) cambiando la base de Lewis por trifenilfosfina no rinde al parecer el compuesto análogo de acil trifenilfosfín cobalto (III).

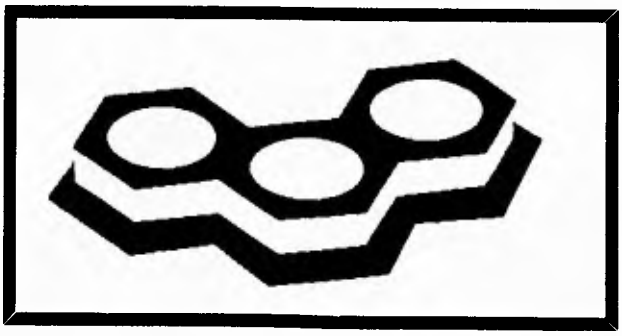
2. La trifenilfosfina se está oxidando dentro del medio reactivo. No se encontraron antecedentes en la literatura donde compuestos pentacoordinados de acil salofén cobalto (III) oxidaran a las bases de Lewis en la última etapa sintética por alcanzar el compuesto hexacoordinado, y este es un caso novedoso que al parecer es característico y particular de, por lo menos, la trifenilfosfina.

3. La resonancia magnética de ^{31}P de 300 MHz y la espectroscopía de infrarrojo sugieren que de los dos productos de reacción (uno verde y uno rojo) obtenidos en un lote reactivo, sólo este último posee un ligante fosforado unido al átomo de cobalto central: por el valor de su desplazamiento químico no puede tratarse de trifenilfosfina incorporada a la esfera de coordinación, sino más bién su óxido, lo cual estaría de acuerdo con el hecho de que el Co (III) es coordinado por bases duras.

4. Los resultados del análisis del producto verde muestran ambigüedad. Parece tratarse de un compuesto que posee cobalto, el cual se encuentra recubriendo cristales de óxido de trifenilfosfina.

5. Otro producto rojo aislado en otra corrida se presentó como el compuesto de coordinación de acil salofén cobalto (III), es decir, el compuesto pentacoordinado.

6. Al hacer una evaluación de los resultados obtenidos en esta tesis, parece ser altamente improbable conseguir en un futuro por esta ruta la síntesis de compuestos de acil trifenilfosfín salofén cobalto (III), y deben probarse otras rutas sintéticas o replantear la estrategia desde un principio.



5 PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Obtención del δ-Hidroxivaleraldehído.[1]

En un matráz de fondo redondo de un cuello de 250 ml se colocaron 40 ml de agua y 5 ml de ácido clorhídrico concentrado.[2] A continuación se añadieron gota a gota y con agitación 6.7 ml (6.18 g, 73.5 mmoles) de 2,3-dihidro-4-*H*-pirano (DHP).[3] La mezcla de reacción se agitó hasta que se volvió homogénea, y así se mantuvo por veinte minutos más. Se añadieron unas gotas de indicador de fenolftaleína y el exceso de ácido se neutralizó con una solución de hidróxido de sodio al 20% justo hasta el punto de vire. La mezcla de reacción se extrajo con éter etílico (4 veces). Se colectaron las fracciones, se lavaron con salmuera y se secaron con sulfato de sodio anhidro. Se evaporó el éter y el δ-hidroxivaleraldehído se recogió como un aceite viscoso, incoloro, de olor irritante a 62-66°C/9-10 mmHg. Se obtienen 7.3 g (71.6 mmoles). Rendimiento = 97 %).

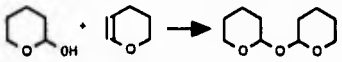
5.2 Obtención del Bromuro de Carbetoximetilen Trifenilfosfonio.[4]

En un matráz de fondo redondo de 2000 ml de un cuello seco se disolvieron 109.2 g (416.8 mmoles) de trifenilfosfina[5] en 600 ml de de benceno libre de

---

[1] Adaptación de **G. F. Woods, Jr.** *Organic Synth.* **3**, 470 (1955).

[2] La cantidad de ácido clorhídrico que se indica es la adecuada para no prolongar el tiempo de reacción y evitar al máximo la competencia del δ-hidroxivaleraldehído por el DHP que no há reaccionado.



[3] Purificado por destilación simple, 78°C/586 mmHg. Líquido (ρ = 0.922 g/ml) incoloro, de olor muy desagradable.

[4] **O. Isler; H. Gutmann; M. Montavon; R. Rüegg; P. Zeller.** *Helv. Chim. Acta.* **139**, 1242 (1957).

[5] Purificada por recristalización de hexano y secada a 70°C/1 mmHg. P.f. = 80-81°C; cristales blancos, irritante.

tiofeno. A continuación se añadieron durante media hora con agitación 40 ml (60 g, 359.3 moles) de bromoacetato de etilo[6]. Al poco tiempo comenzó a aparecer una turbidez blanquecina debida a la formación del producto, y la mezcla de reacción se dejó en agitación durante una noche. La suspensión de la sal de fosfonio en benceno se filtró al vacío y el sólido se lavó con hexano. Se obtuvieron 160.2 g (373.4 mmoles) del producto, como un polvo blanco de consistencia lustrosa, soluble apreciablemente en agua, acetona, isopropanol; muy poco soluble en disolventes no polares (benceno, hexano); P.f. = 157°C con descomposición. Rendimiento = 91%.

5.3 Obtención del Carbetoximetilen Trifenilfosforano.[7]

En un matráz Erlenmeyer de 2000 ml se disolvieron 160.2 g (373.4 mmoles) de bromuro de carbetoximetilen trifenilfosfonio calentando un poco, en 640 ml de agua. A continuación se añadieron 960 ml de benceno libre de tiofeno y unas gotas de indicador de fenolftaleína. Luego se añadió con agitación una solución al 10 % en peso de hidróxido de sodio poco a poco, hasta que el indicador de fenolftaleína en solución viró indicando un pH básico en la fase acuosa. A ésta se le separó, se le añadieron 5 g de cloruro de sodio y se extrajo una vez con benceno libre de tiofeno, volviendo a colectar esta fracción con la de la mezcla de reacción, desechando la fase acuosa. La fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro y se evaporó el benceno hasta dejar un residuo de disolvente de aproximadamente 50 ml. Se añadieron 15 ml. de hexano para que los cristales

---

[6] Purificado por destilación simple, P.e. = 147°C/586 mmHg; densidad relativa = 1.506 a 20 °C; incoloro cuando está recién destilado; debe de protegerse de la luz; lacrimógeno; sus residuos pueden destruirse eficazmente con una solución al 10% de hidróxido de amonio.

[7] **O. Isler; H. Gutmann; M. Montavon; R. Rüegg; P. Zeller.** *Helv. Chim. Acta.* **139**, 1242 (1957).

del producto comenzaron a precipitar. Éstos se filtraron y se lavaron con hexano frío. Se obtuvieron 124.8 g (358.5 mmoles) de éste como un polvo blanco cristalino, P.f. = 128 °C. Rendimiento = 96 %.

5.4 Obtención del 7-Hidroxi-2-Heptenoato de Etilo.[8]

15.353 g (44.1 mmoles) de carbetoximetilen trifenilfosforano seco y 20 mg (163.9 μmoles) de ácido benzóico seco se disolvieron en 50 ml de dimetoxietano seco.[9] Se añadieron luego 4.5 g (44.1 mmoles) de δ-hidroxivaleraldehído. La reacción se dejó con agitación y a reflujo durante 50 minutos. Luego se evaporó el disolvente y al resíduo se le añadieron 15 ml de éter etílico; se retiraron por filtración los cristales de óxido de trifenilfosfina que precipitan y la solución etérea se concentró. Los componentes del resíduo se separaron con una cromatografía en columna (eluyente: hexano-éter 1:1; soporte: gel de sílice (70-230). Tomando fracciones de aproximadamente 100 ml lo primero que se aisló fue el producto ciclado α-[tetrahidropiranil] acetato de etilo (fracciones 4-7). El producto deseado, la mezcla *E*- y *Z*- (en proporción 11.7 : 1) del 7-hidroxi-2-heptenoato de etilo, se colectó en las fracciones 11-23; se presentó como un aceite viscoso incoloro o amarillo muy pálido. Se obtienen 7.387 g (42.9 mmoles). Rendimiento = 97 %.

---

[8] Modificado de **D. J. Coveney; V. F. Patel; G. Pattenden; D. M. Thompson.** *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* 2721 (1990).

[9] Se obtienen buenos resultados al secar este éter con el procedimiento que emplea sodio/benzofenona y calentamiento a reflujo. El 1,2-dimetoxietano seco se recupera por destilación a 77°C/586 mmHg. **J. García, J. Morgado, M. Sacristán.** *Manual de prácticas de química organometálica.* Departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Facultad de Química, U. N. A. M. 1991. pp. 3-5.

5.5 Obtención del 6-Carboxi-2-Hexenoato de Etilo.[10]

2 g (11.6 mmoles) de 7-hidroxi-2-heptenoato de etilo se disolvieron en 5 ml de acetona. El sistema se colocó en un baño de hielo para que la temperatura descendiera a 0-5°C. A continuación se añadió con agitación *reactivo de Jones*[11] gota a gota hasta completar la oxidación. El exceso de éste se destruyó con isopropanol. A la mezcla de reacción se le añadió un poco de cloruro de sodio técnico y se agitó. Se le practicaron dos extracciones simples con abundante cantidad de acetato de etilo. El color verdoso de los extractos se eliminó con dos lavados con salmuera hasta que la fase acuosa se mostró incolora, se secó con sulfato de sodio anhidro y se filtró. El acetato de etilo se destiló y el resíduo, el producto de oxidación, 6-carboxi-2-hexenoato de etilo, se presentó como un aceite amarillo, de olor irritante. Al purificarlo en columna cromatográfica (hexano-acetona 4:1, gel de sílice 70-230) se obtienen 2.03 g (10.9 mmoles) y se obtiene incoloro. Rendimiento = 94 %.

5.6 Obtención del 7-Metoxi-2-Hexenoato de Etilo.

A 0.5 g de 6-carboxi-2-hexenoato de etilo disueltos en 5 ml de éter les fue añadida una solución recién preparada de diazometano.[12] Una vez finalizada la

---

[10] **D. J. Coveney; V. F. Patel; G. Pattenden; D. M. Thompson.** *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* 2721 (1990). Los resultados obtenidos en esta tesis difieren a los que aparecen en este artículo.

[11] El reactivo de Jones se preparó con 25 g de anhídrido crómico, 25 ml de ácido sulfúrico concentrado y 75 ml de agua. Es conveniente que el reactivo esté frío en el momento de utilizarse. **L. F. Fieser; M. Fieser.** *Reagents for organic synthesis.* John Wiley and Sons, Inc. E. U. A. 1967. p. 142.

[12] En un matraz Erlenmeyer nuevo y sin raspaduras de 500 ml se colocaron 60 ml de una solución de hidróxido de potasio al 50% y 200 ml de éter etílico. La mezcla se enfría a 5°C y 20.6 g (200 mmoles) de *N*-nitrosometilurea se añadieron entonces en pequeñas porciones agitando manualmente. Una vez que toda la *N*-nitrosometilurea se disolvió, la solución

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

reacción el diazometano residual se dejó evaporar junto con el disolvente. El residuo crudo se mandó inmediatamente a R. M. N. ^1H 200 MHz ya que por ccf mostró estar puro.

5.7 Obtención del 6-Clorocarbonil-2-Hexenoato de Etilo.[13]

A 3 g (16.1 mmoles) de 6-carboxi-2-hexenoato de etilo disueltos en 25 ml de tetrahidrofurano seco se le añadieron 3.5 ml (5.76 g, 48.4 mmoles) de cloruro de tionilo recién purificado.[14] Se calentó la mezcla a reflujo durante 3 horas. A medida que la reacción avanza, el color de la solución (amarillento al inicio) pasa a rojo muy oscuro. Se evaporaron entonces el disolvente y el cloruro de tionilo residual, y el producto de reacción, el 6-clorocarbonil-2-hexenoato de etilo, se recoje como un aceite amarillento maloliente a aproximadamente 160°C/1 mmHg. Puede repurificarse mediante una segunda destilación en un aparato Kugel-Röhr con el cual se obtiene el producto en excelentes condiciones (un aceite prácticamente incoloro). Se obtienen 2.07 g (10.14 mmoles) del producto luego de este tratamiento. Rendimiento = 63 %.

---

etérea (muy amarilla) se trasvasó a un embudo de separación enfriado previamente y quedó lista para usarse. Siguiendo esta metodología, esta solución debe contener aproximadamente 5.8 g (138 mmoles) de diazometano. Rendimiento: 69%. **F. Arndt.** *Organic Synth.*, **2**, 165 (1949).

13 Modificado de **D. J. Coveney; V. F. Patel; G. Pattenden; D. M. Thompson.** *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* 2721 (1990).

14 Purificado como sigue: 16 ml. de trifenilfosfito se añaden a 100 ml del cloruro de tilonilo que se desea purificar con agitación en un periodo de 30 minutos (con el fin de impedir la vigorosa reacción al entrar en contacto ambos reactivos; NO DEBEN AÑADIRSE AL REVÉS NI RÁPIDAMENTE). Al finalizar la adición, la mezcla se calienta a reflujo durante 30 minutos y posteriormente se destila el cloruro de tionilo puro a 67-68°C / 586 mmHg como un líquido denso (ρ = 1.631 g/ml) de incoloro a amarillo muy pálido de olor sofocante. **L. Friedman; W. P. Wetter.** *J. Chem. Soc.* (A), 36 (1967).

5.8 Obtención del Salofén Cobalto (II).[15]

Se prepararon una solución de H_2[salofén] (10 g, 31.65 mmoles) en 320 ml de metanol y una de acetato de cobalto (II) tetrahidratado (7.9 g, 31.65 mmoles) en 320 ml de metanol caliente. Ambas se burbujearon vigorosamente con argón durante 20 minutos[16], y la solución caliente se añadió a la de H_2[salofén] en atmósfera de argón. La mezcla de reacción se tornó café oscuro inmediatamente y se agitó durante 30 minutos. Al cabo de esto, se filtra el sólido bajo atmósfera de argón y el sólido se lava con metanol y agua; el producto se seca al vacío a 130°C durante tres días para obtener 11.5 g (30.84 mmoles) de salofén cobalto (II), polvo café muy oscuro. Rendimiento = 97%.

5.9 Descripción del "Procedimiento General".[17]

A una suspensión de 0.5 g (1.34 mmoles) de salofén cobalto(II) seco en 45 ml de THF desoxigenado y seco[18] se le añadieron 13.731 g[19] de amalgama de sodio al 1%.[20] La reacción se lleva a cabo en atmósfera de argón, con agitación, a temperatura ambiente y en ausencia de luz durante 2 horas. A medida que la reacción procede la suspensión café oscuro cambió por una solución verde olivo. La solución verde que contenía al Na[Salofén Co(I)] se

---

[15] **R. M. McAllister; J. H. Weber.** *J. Organomet. Chem.* **77**, 91 (1974).

[16] Este mismo proceso se siguió cada vez que se necesitó desoxigenar un disolvente.

[17] Seguido de **D. J. Coveney; V. F. Patel; G. Pattenden; D. M. Thompson.** *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* 2721 (1990).

[18] Secado con la técnica que emplea alambres de sodio metálico y benzofenona como indicador. Destilado de éste (P.e. = 58-59°C/586 mmHg) y utilizado inmediatamente.

[19] Se empleó esta porporción de amalgama de acuerdo con una modificación reciente realizada por **G. B. Gill; G. Pattenden; S. J. Reynolds.** *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* 369 (1994).

[20] A 137 mg de sodio metálico cortado en trozos pequeños se le añade lentamente y con agitación 1 ml (13.594 g, 66.9 mmoles) de mercurio recién destilado (P.e = 155°C/1 mmHg) en atmósfera inerte, calentando un poco si es necesario para que la reacción inicie. La amalgama con esta concentración de sodio es líquida.

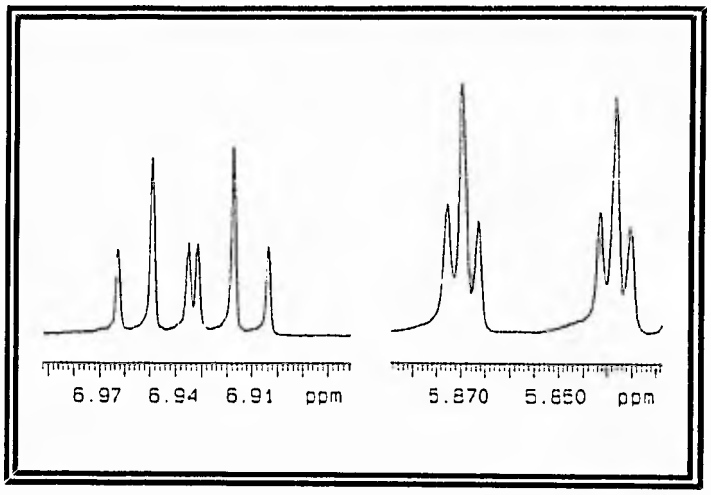
trasvasó a un recipiente limpio evitando que los resíduos de la amalgama lo hicieran. A la solución se le añadieron 280 mg (1.37 mmoles) de 6-clorocarbonil-2-hexenoato de etilo y la reacción se dejó en atmósfera de argón, con agitación, a temperatura ambiente y en ausencia de luz durante otras 2 horas. Durante el transcurso de la reacción el color verde de la especie de Co(I) cambió a color rojo. Al cabo de esto, se evaporó el disolvente a presión reducida procurando que la temperatura no rebasara los 25°C. El resíduo se redisolvió con una solución de 317 mg (1.21 mmoles) de trifenilfosfina en 6.3 ml de diclorometano desoxigenado y se dejó en atmósfera inerte, en la oscuridad y en el congelador durante una noche. Los productos se separaron en una columna de gel de sílice 70-230, empleando sucesivamente como eluyentes diclorometano, diclorometano-acetato de etilo 4:1, diclorometano-acetato de etilo 7:3 y diclorometano-acetato de etilo 1:1. Los componentes se aislaron por evaporación del disolvente a presión reducida.

5.10 Oxidación de Trifenilfosfina con Acetofenona.

220 mg (840 μmoles) de trifenilfosfina y 102 mg de acetofenona (850 μmoles) se disolvieron en cloroformo seco. El sistema se calentó a reflujo y en atmósfera inerte durante 25 horas. Luego de este tiempo la reacción se interrumpió y los productos se cromatografiaron con gel de sílice 230-400 empleando sucesivamente como eluyentes hexano: acetato de etilo 9:1 (para la trifenilfosfina); hexano: acetato de etilo 7:3 (para la acetofenona) y acetona (para el óxido de trifenilfosfina). Al pasar metanol por la columna no se recuperó nada más, aunque la c. c. f. evidenciaba que en la mezcla de reacción existía un cuarto componente el cual absorbe intensamente en luz U. V. de onda corta y revela con yodo. Se obtuvieron 46 mg (165.3 μmoles) de óxido de trifenilfosfina. Rendimiento = 19.7 %.

PAGINACION VARIA

COMPLETA LA INFORMACION



6 ESPECTROSCOPÍA

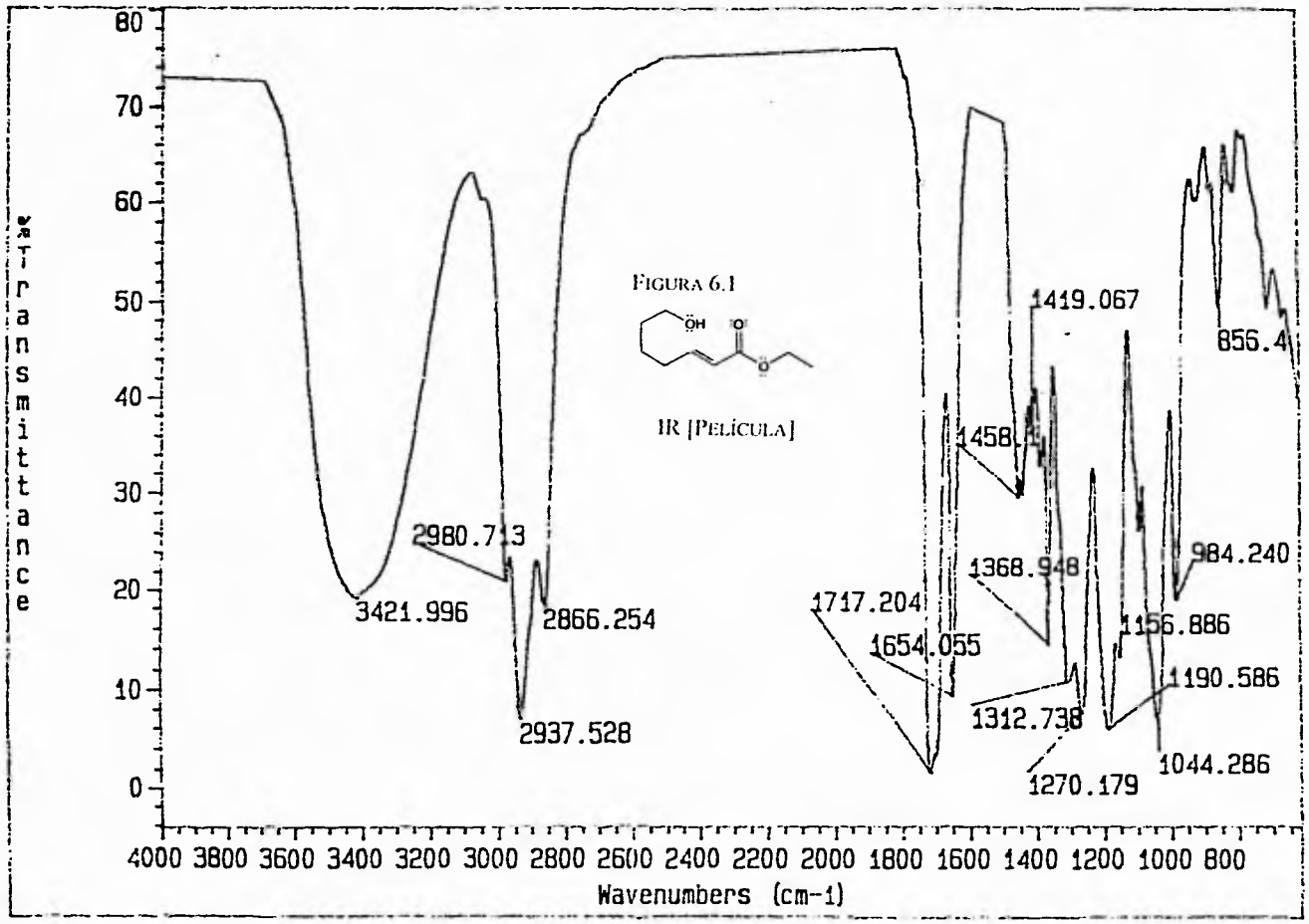


FIGURA 6.1

IR [PELÍCULA]

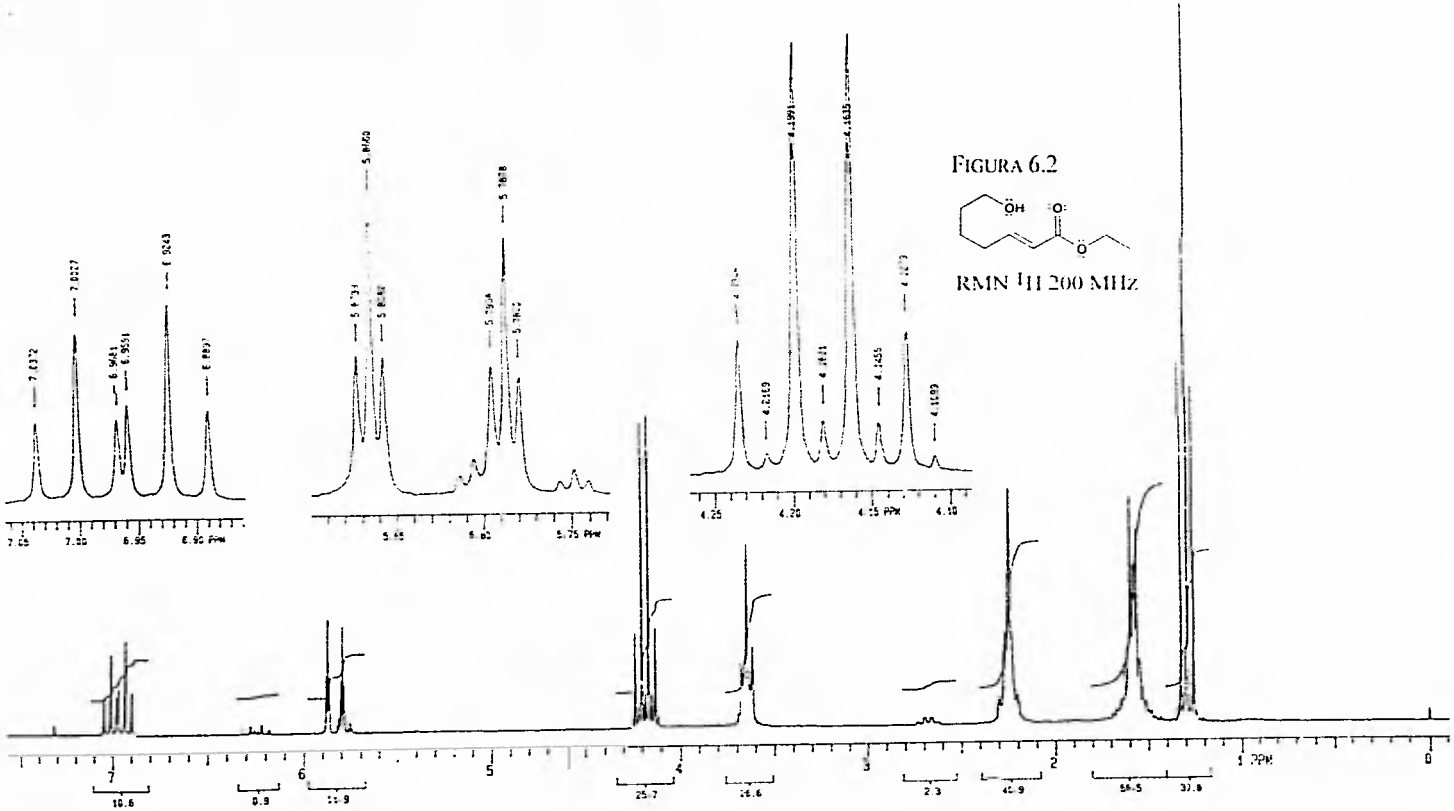
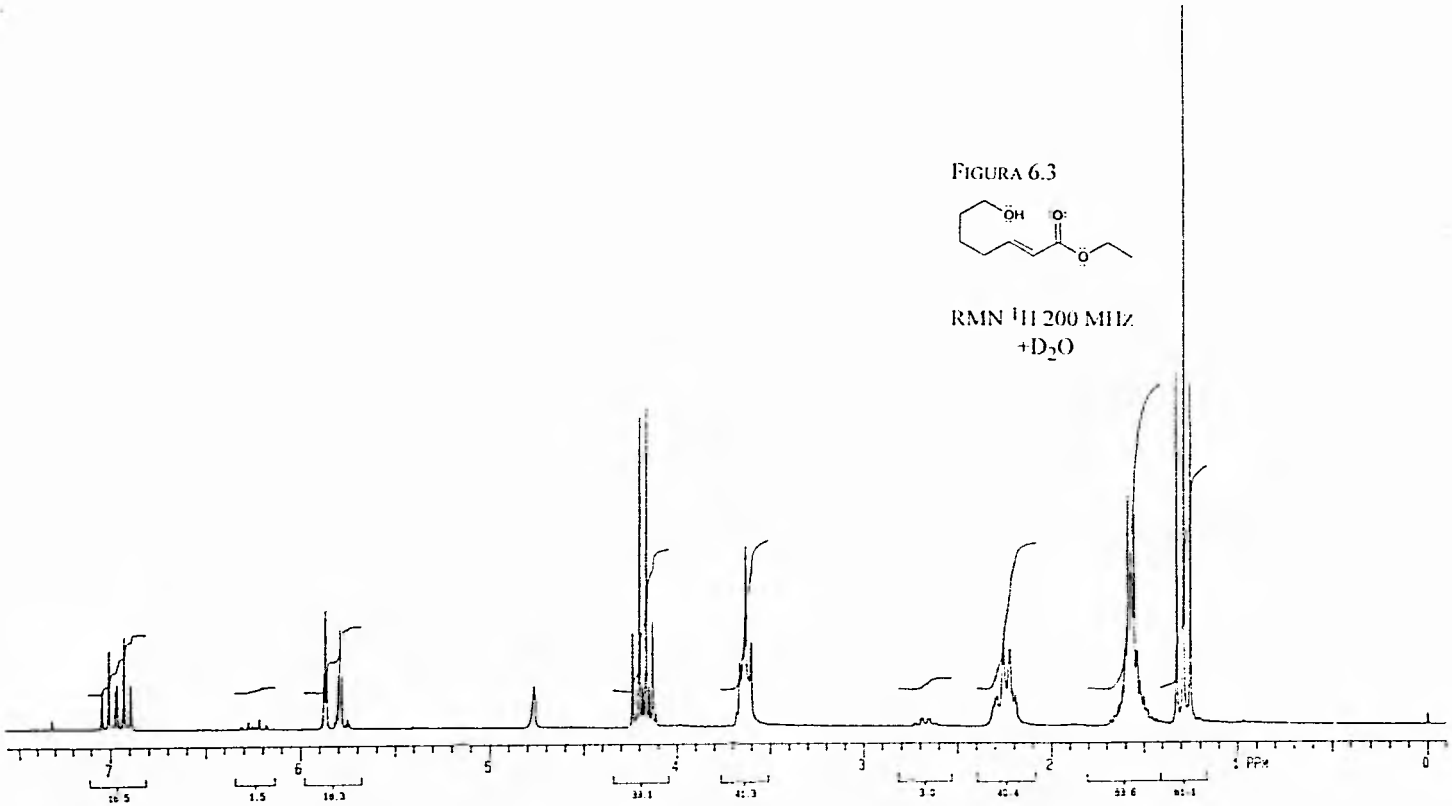


FIGURA 6.2

RMN ^{1}H 200 MHz

FIGURA 6.3

RMN ^{1}H 200 MHz
$+D_2O$



[Mass Spectrum]
Data : wit-95p Date : 31-Jan-95 09:10
Sample: WIT-95P
Note : Dr-Baldomero-E-AX505
Inlet : Direct Ion Mode : CI+
Spectrum Type : Regular [MF-Linear]
RT : 0.55 min Scan# : (11,13) Temp : 24.7 deg.C
BP : m/z 81.0000 Int. : 1337.43
Output m/z range : 33.0000 to 188.1020 Cut Level : 0.00 %
16271371

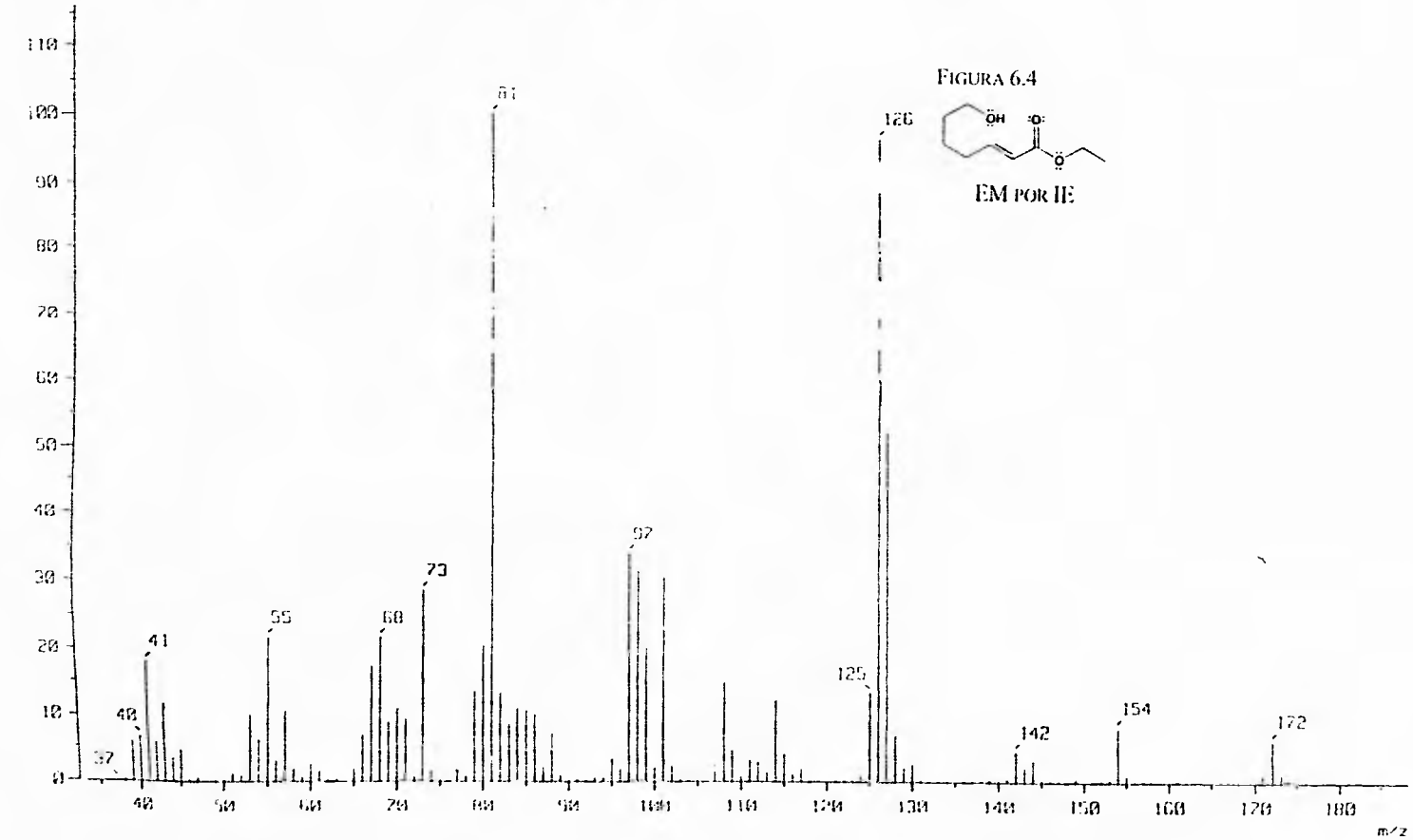


FIGURA 6.4

EM POR IE

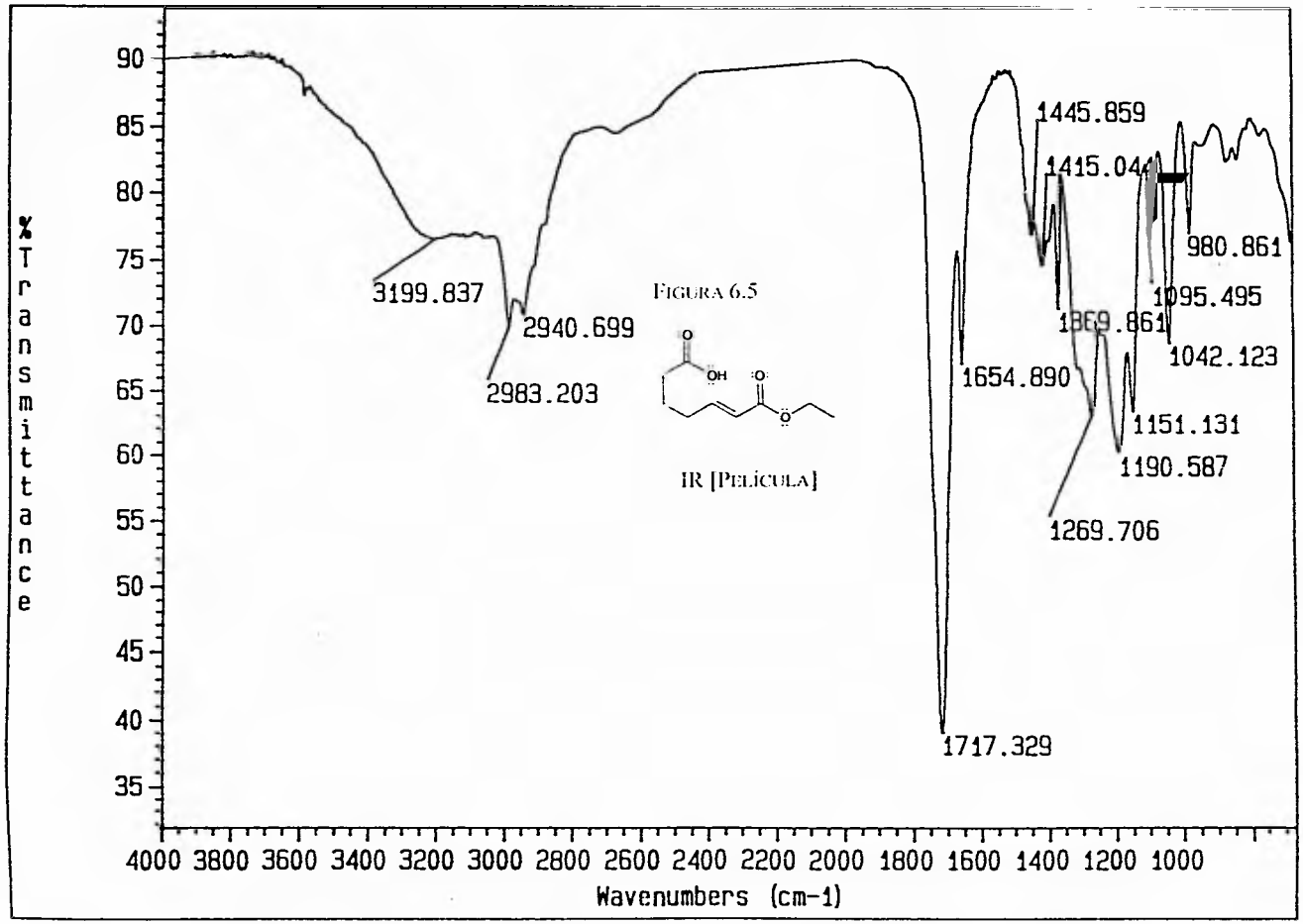


FIGURA 6.5

IR [PELÍCULA]

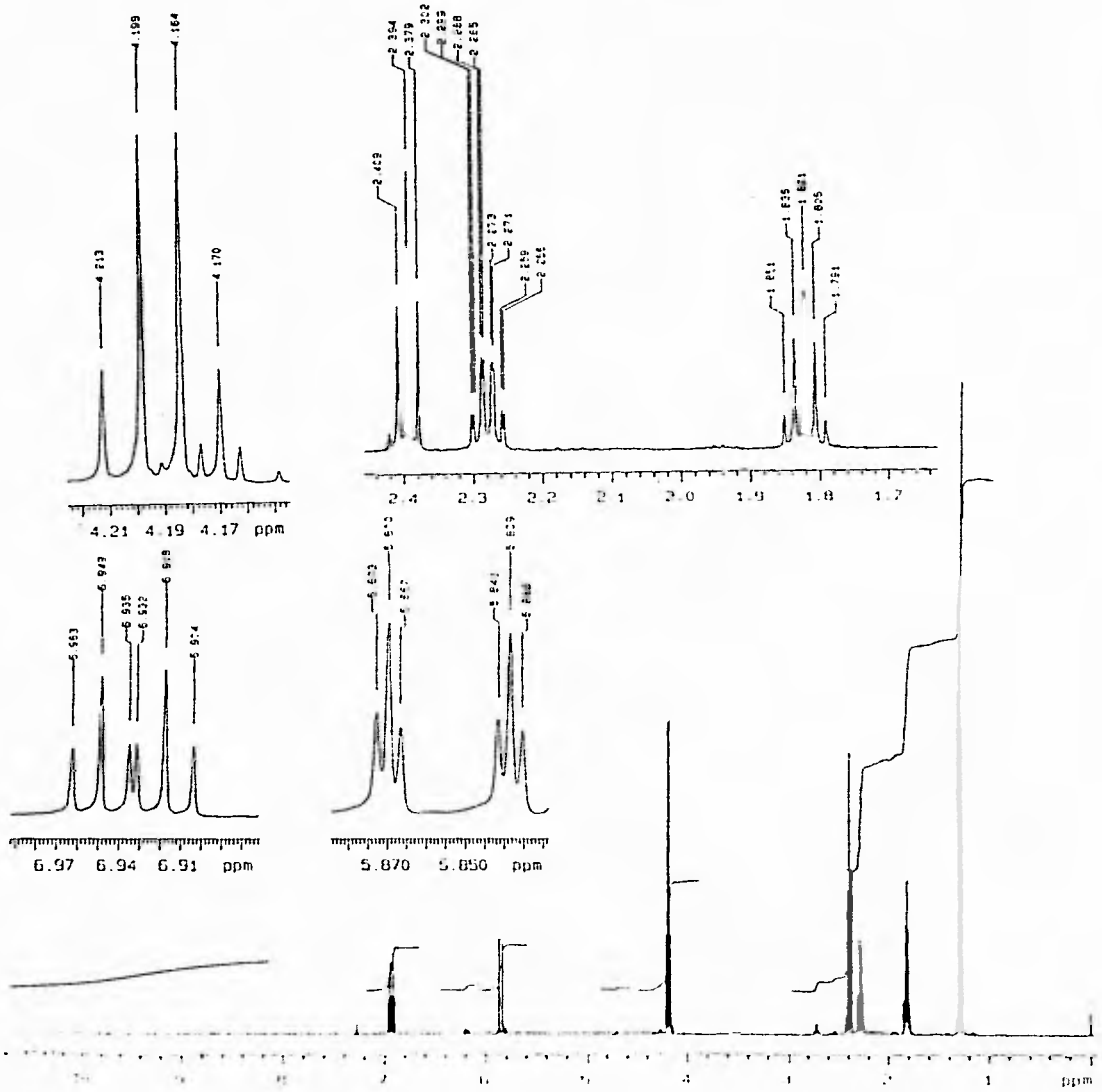
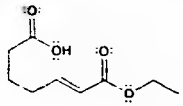


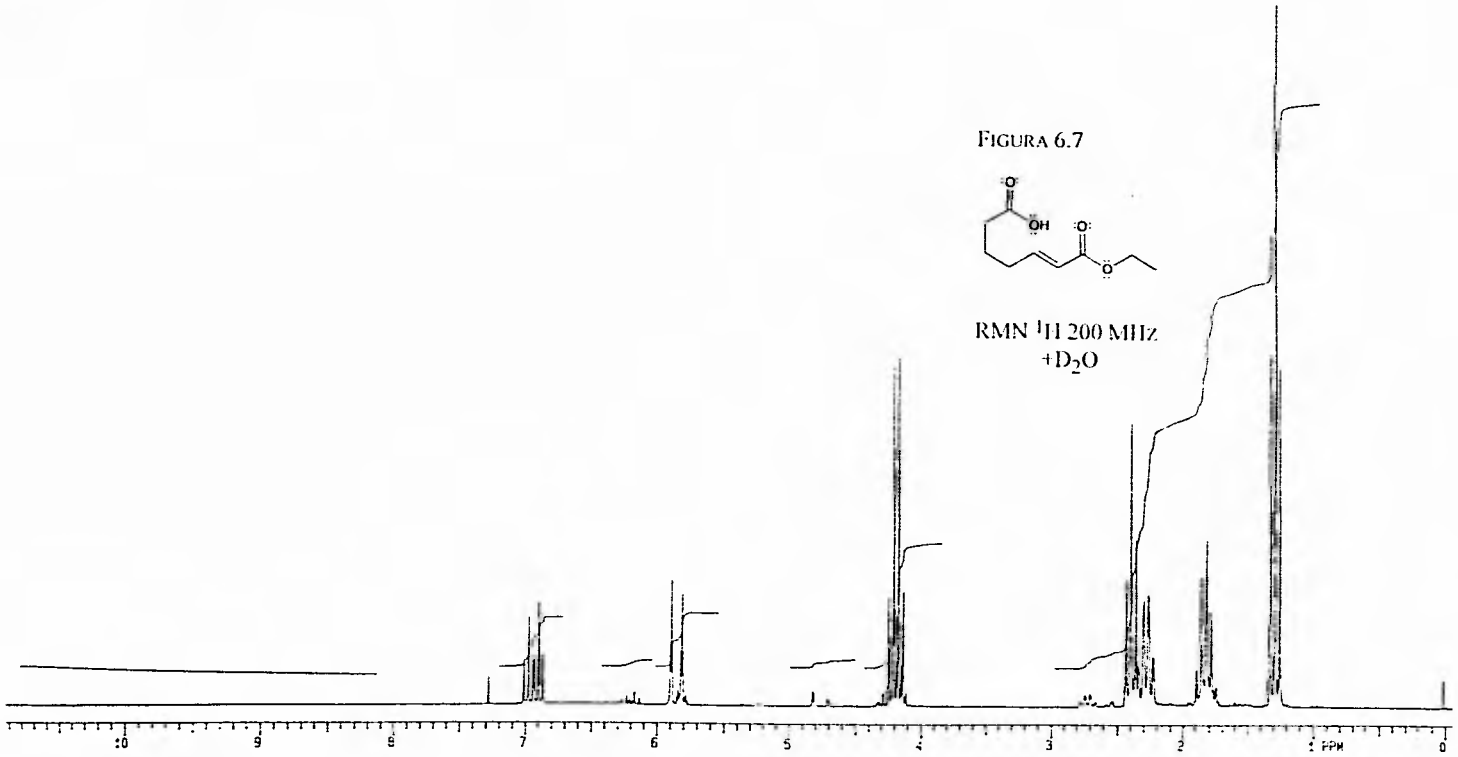
FIGURA 6.6



RMN ^{1}H 500 MHz

FIGURA 6.7

RMN ^{1}H 200 MHz
$+D_2O$



[Mass Spectrum]
Data : ez Date : 09-Feb-95 13:40
Sample: JON-EZ
Note : Dr-Baldomero-C-AX505
Inlet : Direct Ion Mode : CI+
Spectrum Type : Regular [MF-Linear]
RT : 0.40 min Scan# : (8,10) Temp : 38.6 deg.C
BP : m/z 140.0000 Int. : 1200.42
Output m/z range : 33.0000 to 220.2500 Cut Level : 0.00 %

14992527

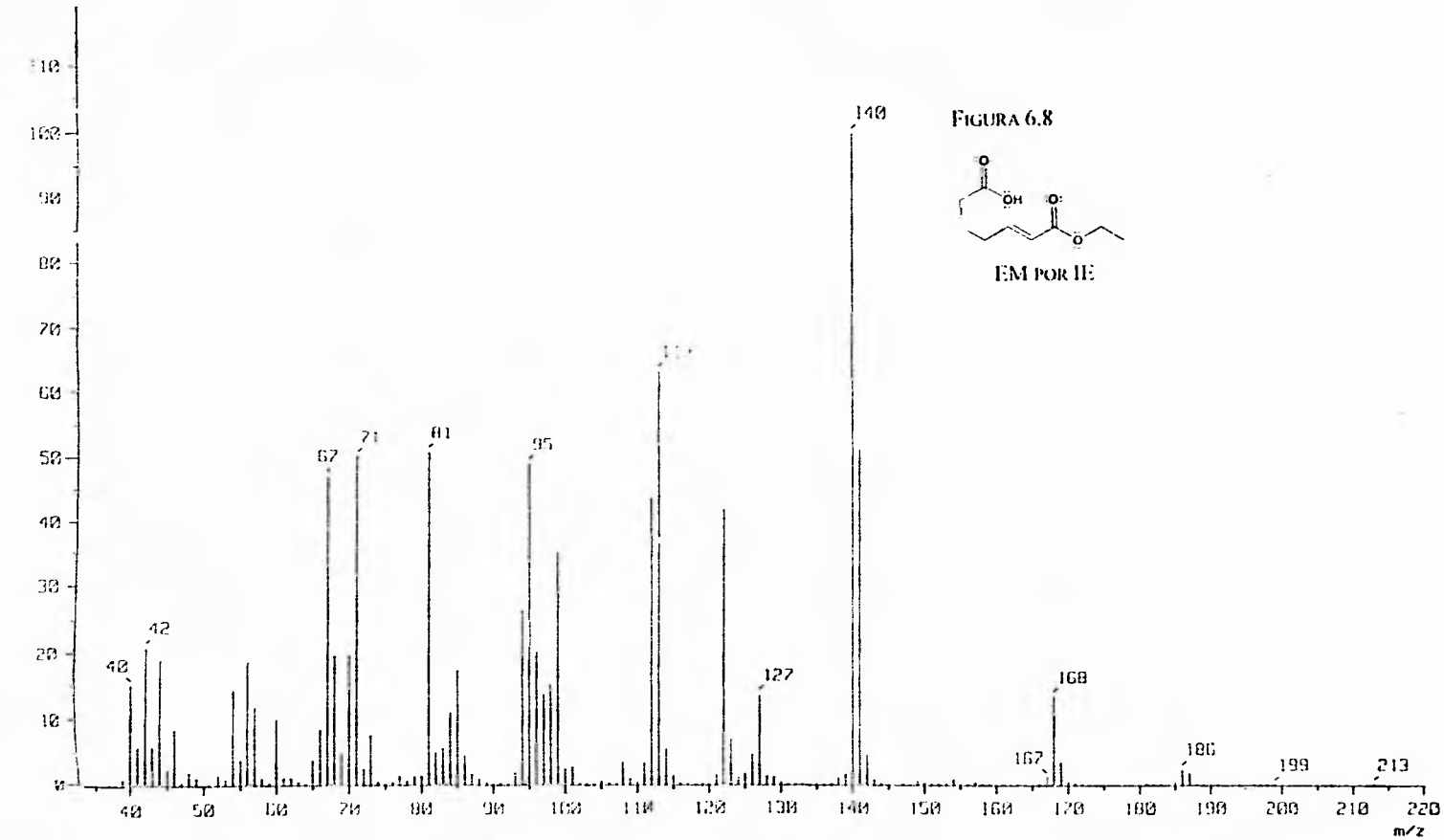


FIGURA 6.8

EM POR IE

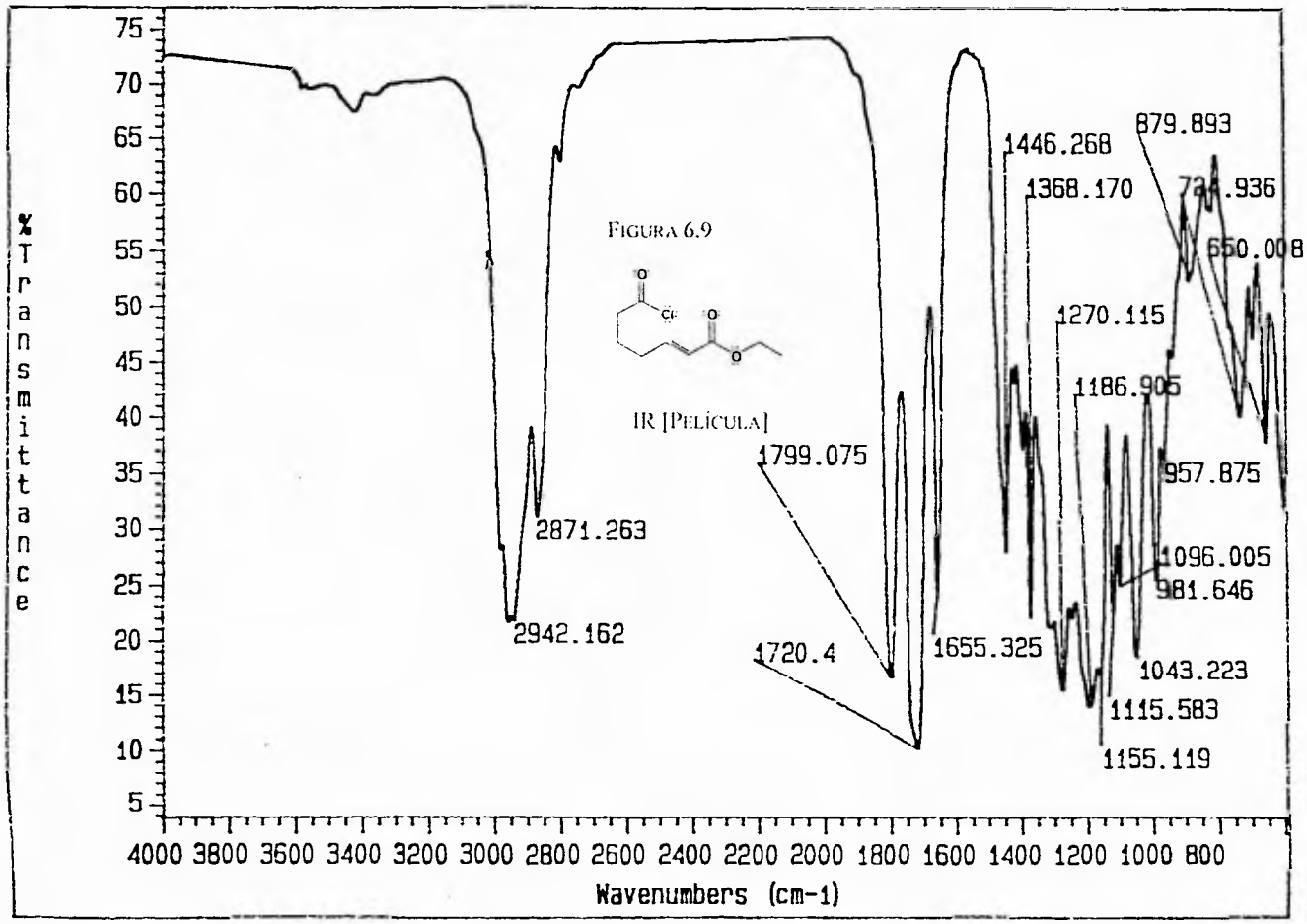
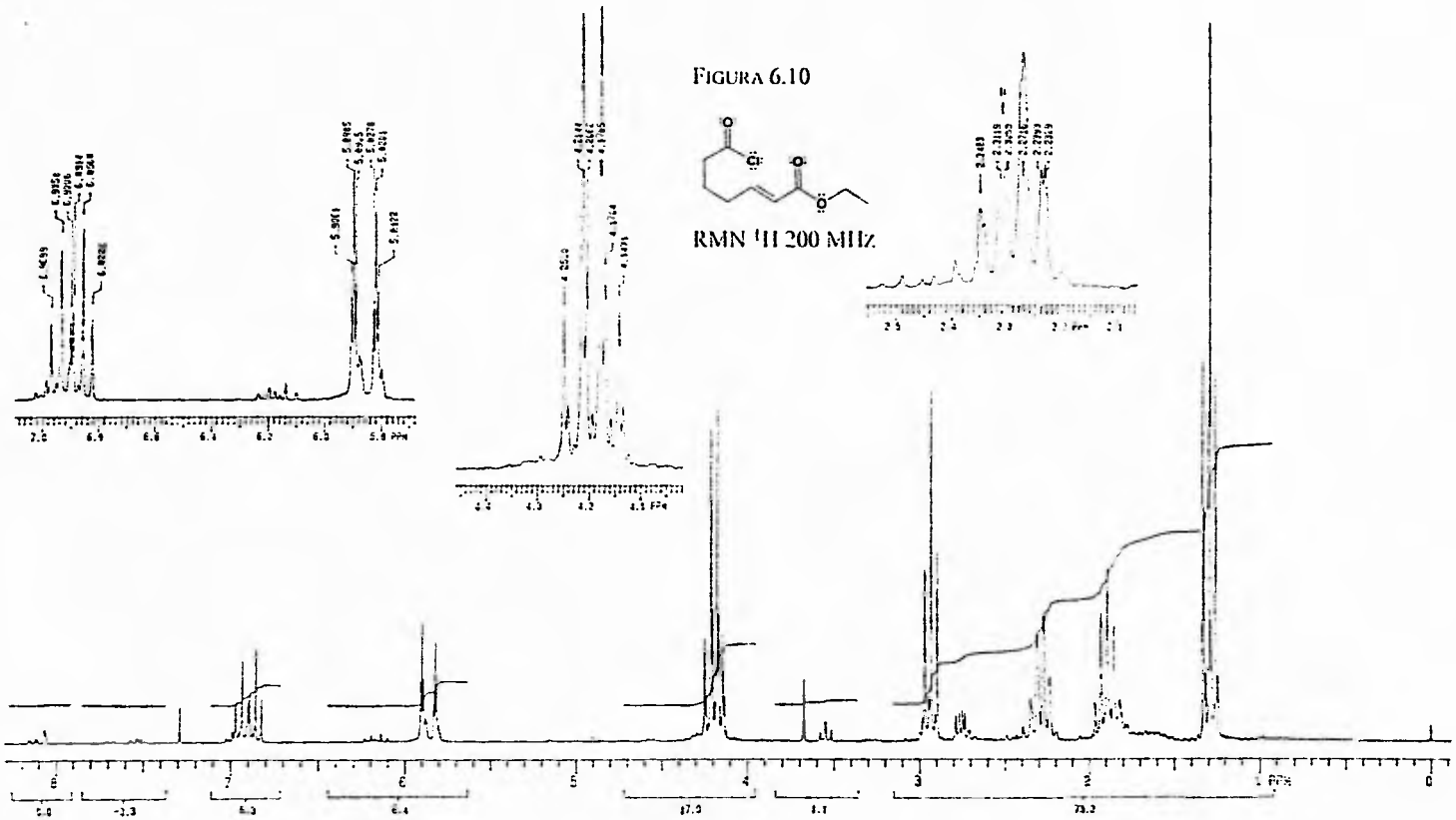

% Transmittance
75
70
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
4000 3800 3600 3400 3200 3000 2800 2600 2400 2200 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800
Wavenumbers (cm-1)
2942.162
2871.263
1799.075
1720.4
1655.325
1446.268
1368.170
1270.115
1186.905
1155.119
1115.583
1043.223
1096.005
981.646
957.875
879.893
650.008
IR [PELÍCULA]

FIGURA 6.9

FIGURA 6.10



RMN ^{1}H 200 MHz

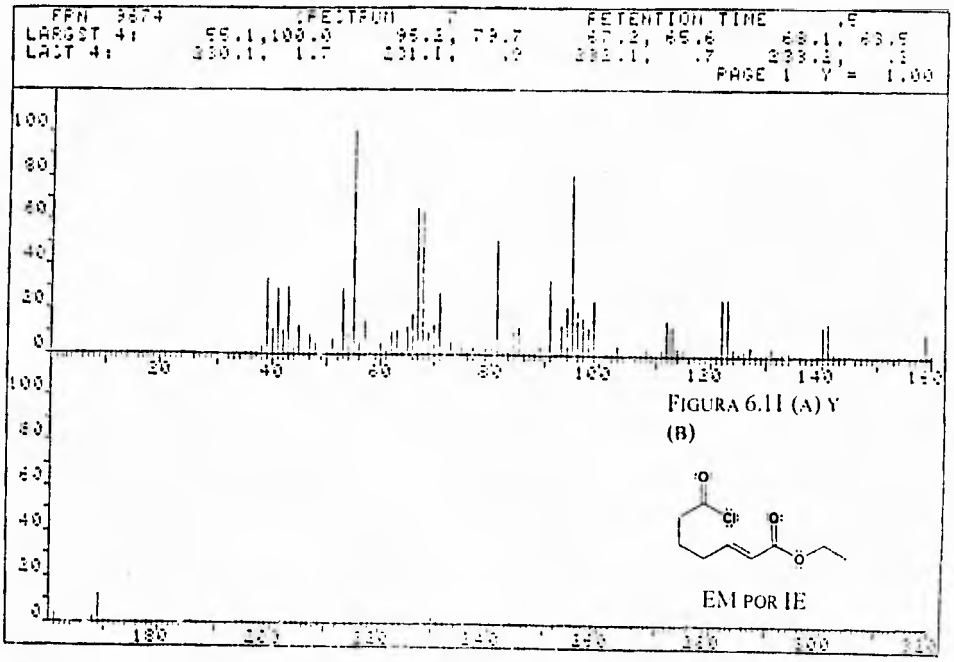
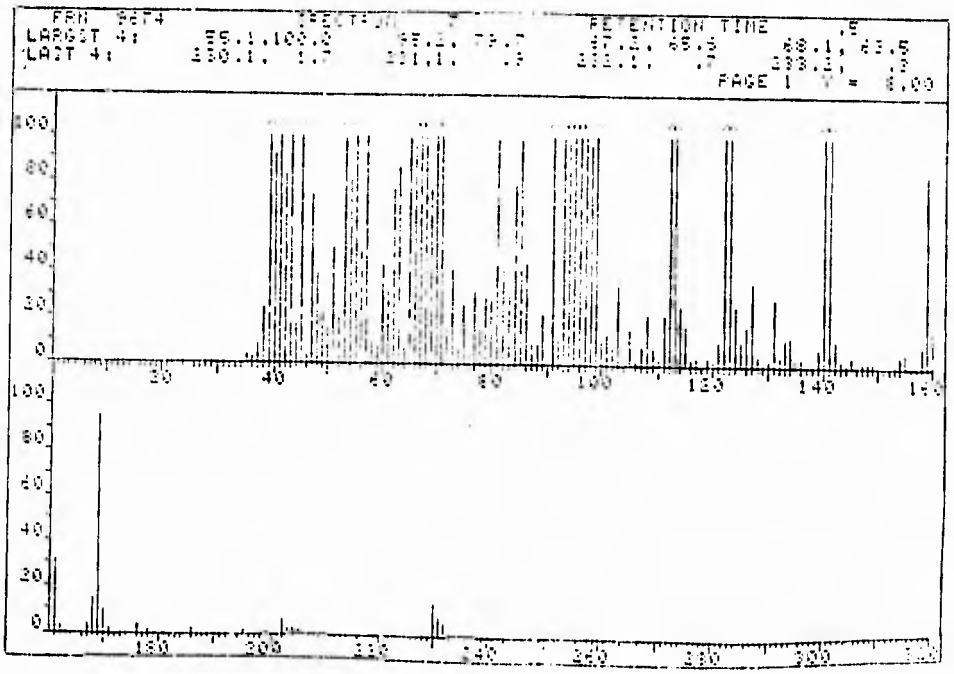


FIGURA 6.11 (A) Y (B)

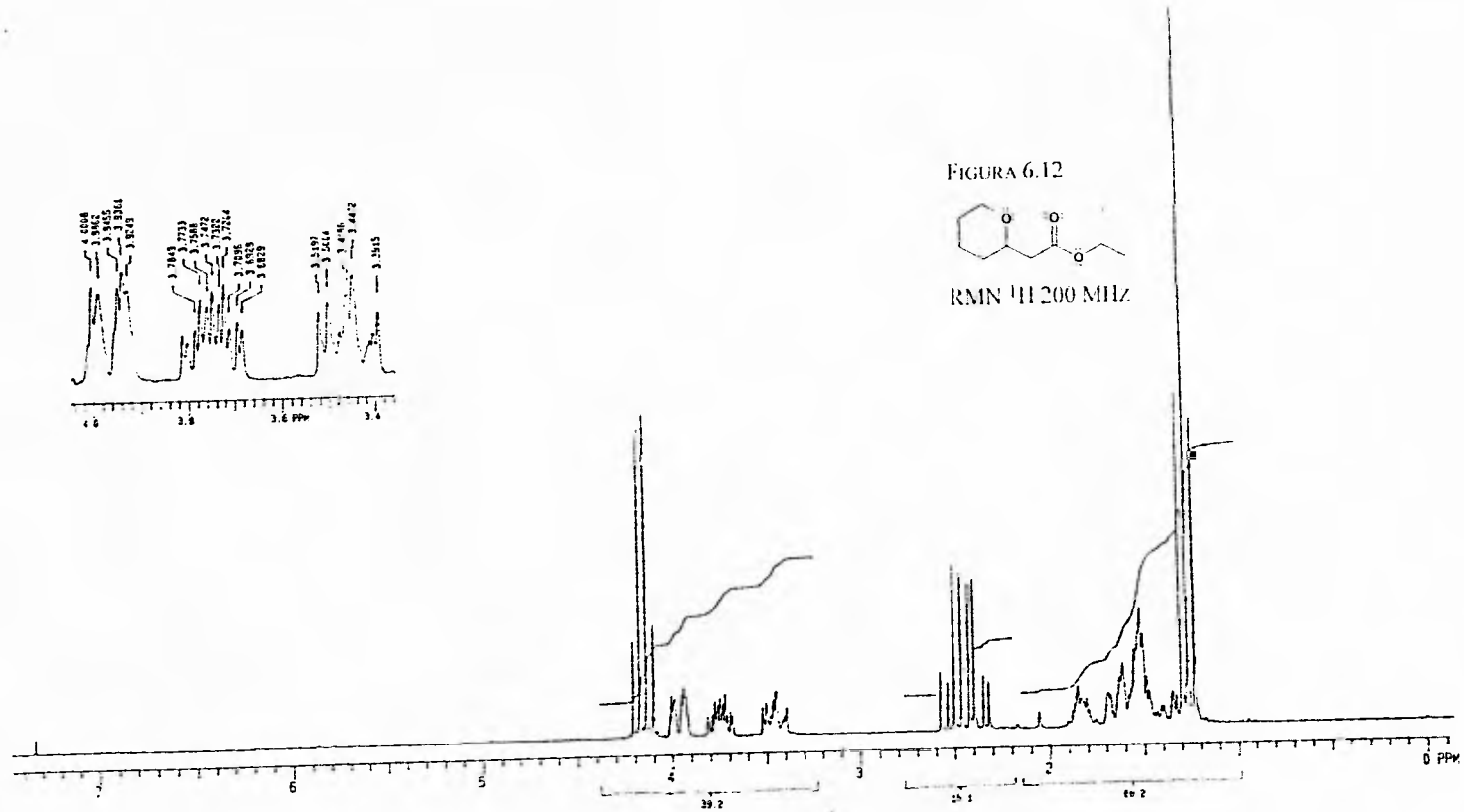
EM POR IE



FALLA DE ORIGEN

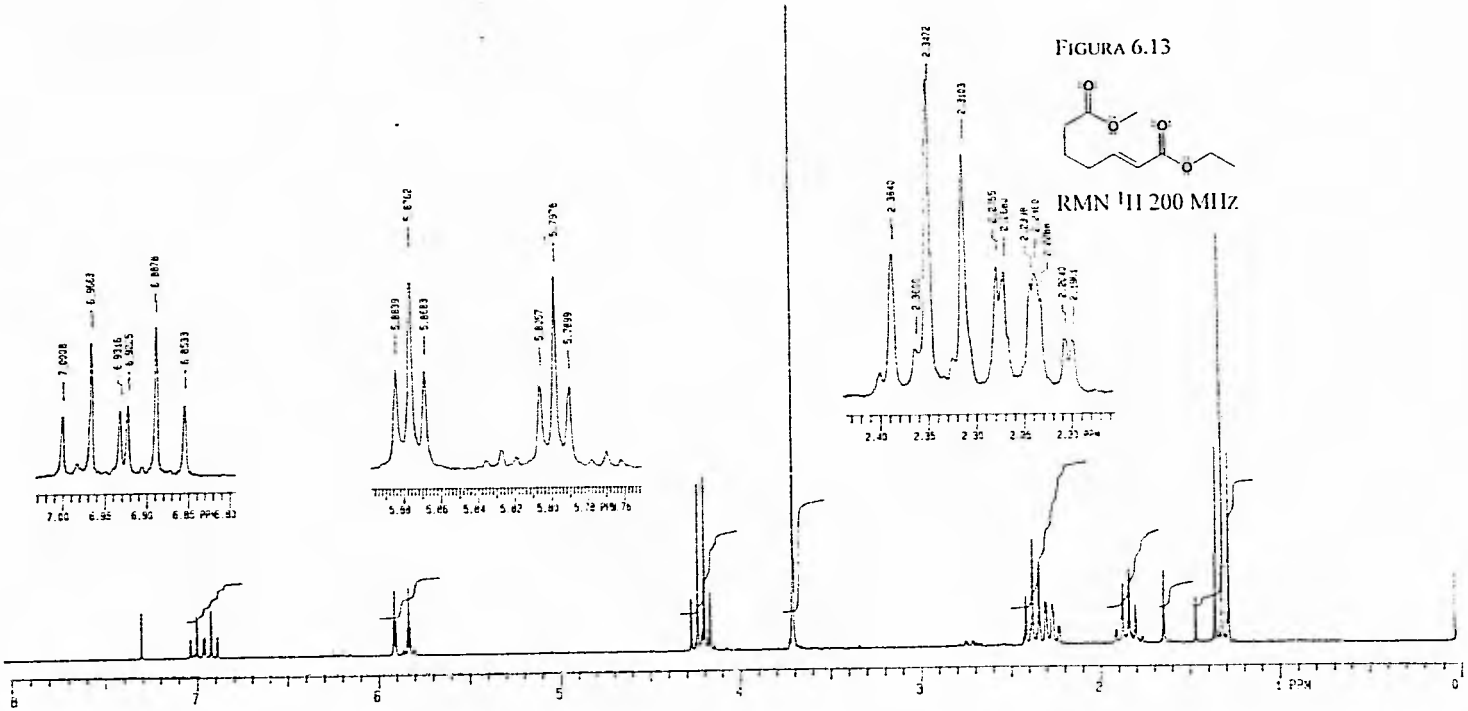
FIGURA 6.12

RMN ^{1}H 200 MHz



FALLA DE ORIGEN

FIGURA 6.13



RMN ^{1}H 200 MHz

FALLA DE ORIGEN

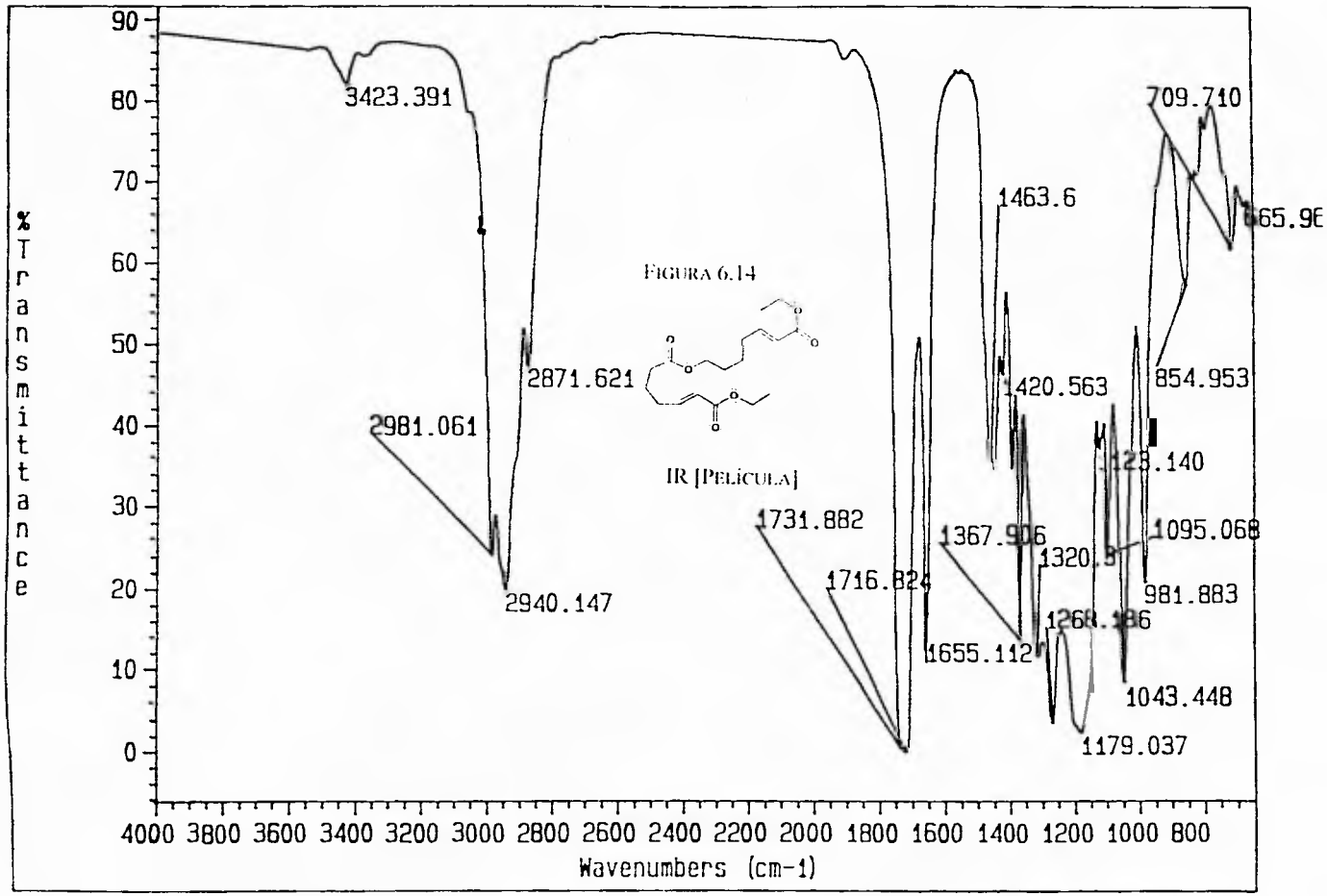


FIGURA 6.14

IR [PELÍCULA]

FALLA DE ORIGEN

Data : fz Date : 09-Feb-95 13:29
Sample: JON-FZ
Note : Dr-Baldomero-E-AX505
Inlet : Direct Ion Mode : CI+
Spectrum Type : Regular [MF-Linear]
RT : 2.20 min Scan# : (44,47) Temp : 95.9 deg.C
BP : m/z 108.0000 Int. : 1461.95
Output m/z range : 33.0000 to 455.7480 Cut Level : 0.00 %
2866346

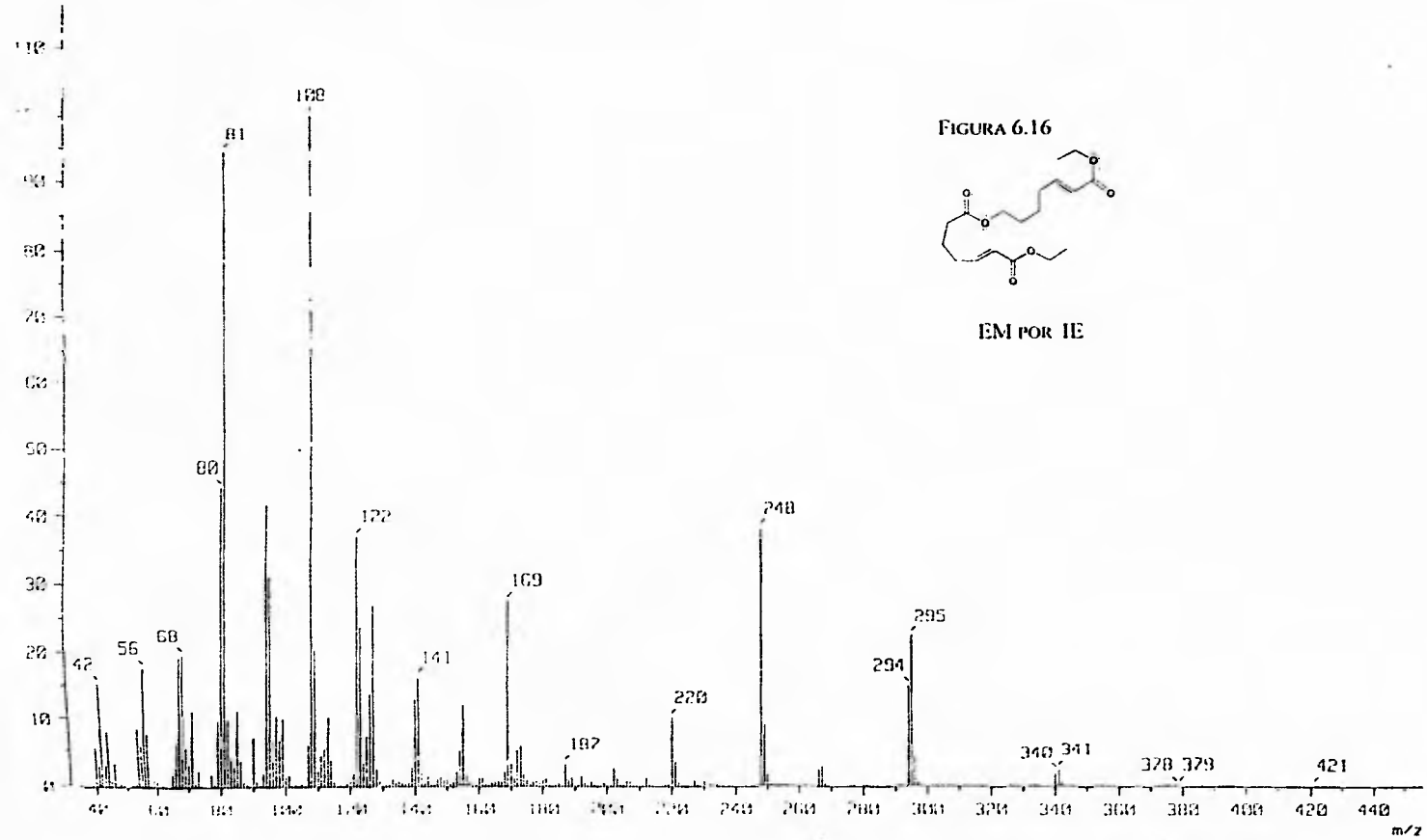


FIGURA 6.16

EM POR IE

FALLA DE ORIGEN

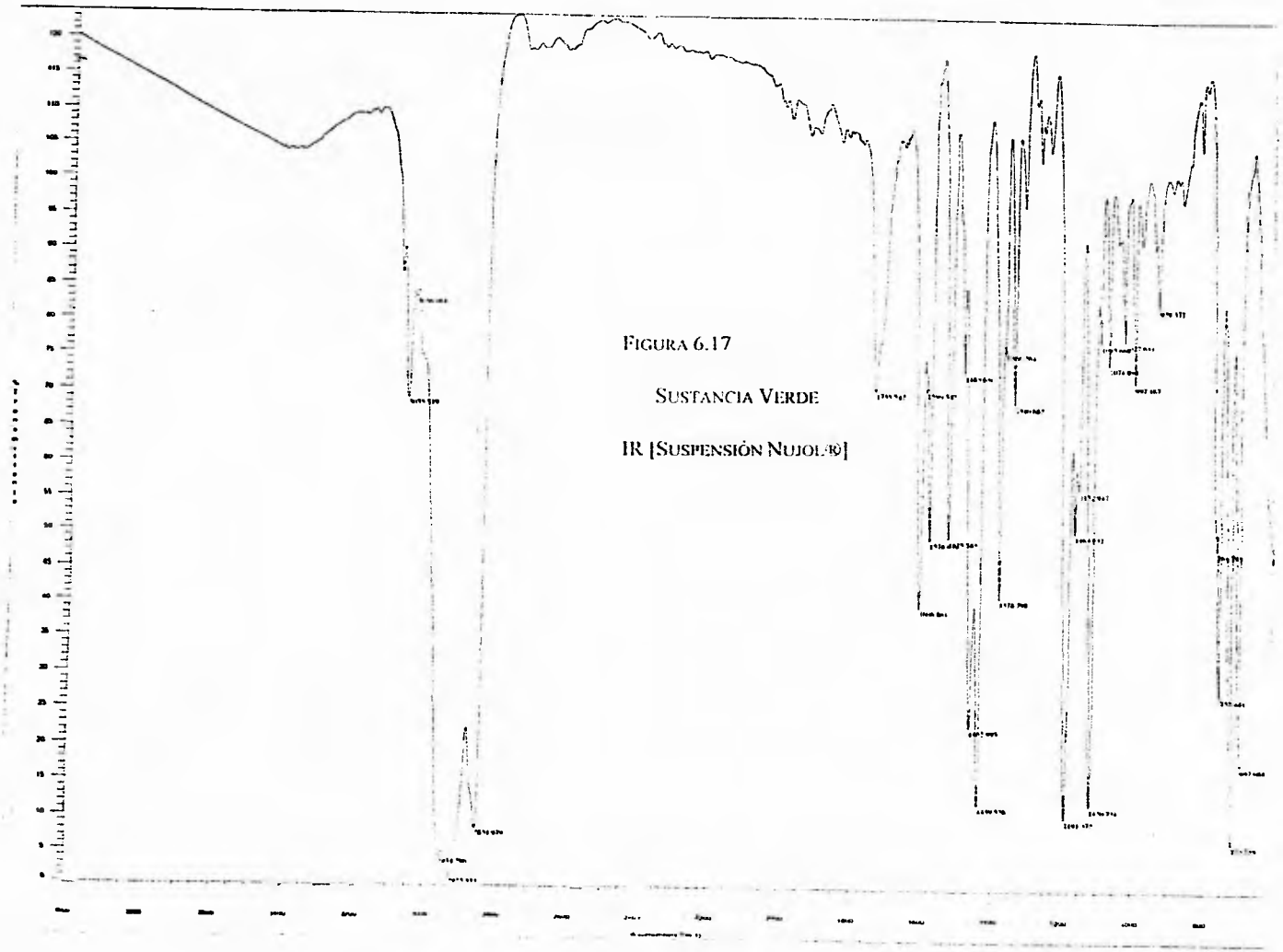


FIGURA 6.17

SUSTANCIA VERDE

IR [SUSPENSIÓN NUJOL®]

FALLA DE ORIGEN

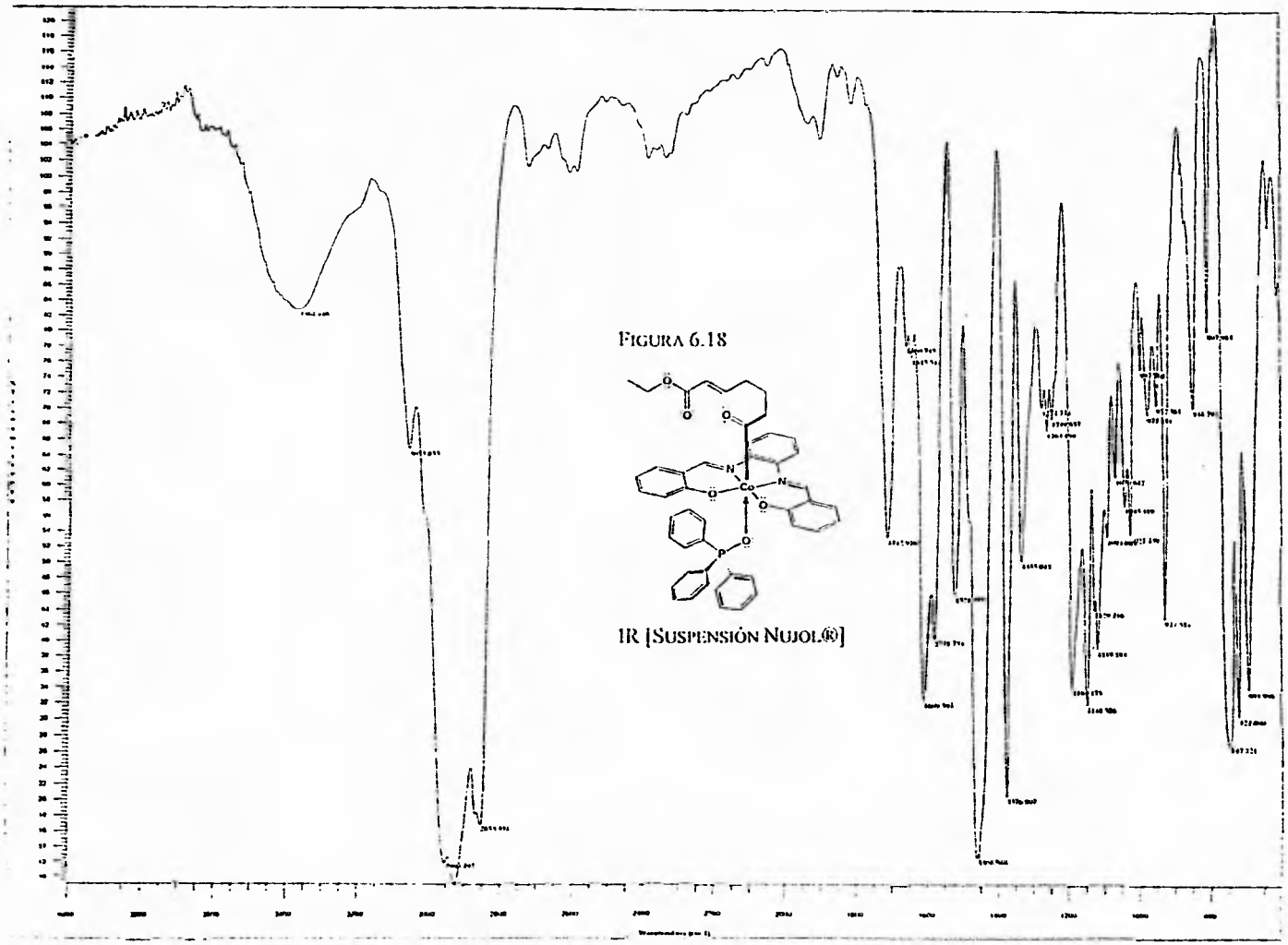


FIGURA 6.18

IR [SUSPENSIÓN NUJOL®]

FALLA DE ORIGEN

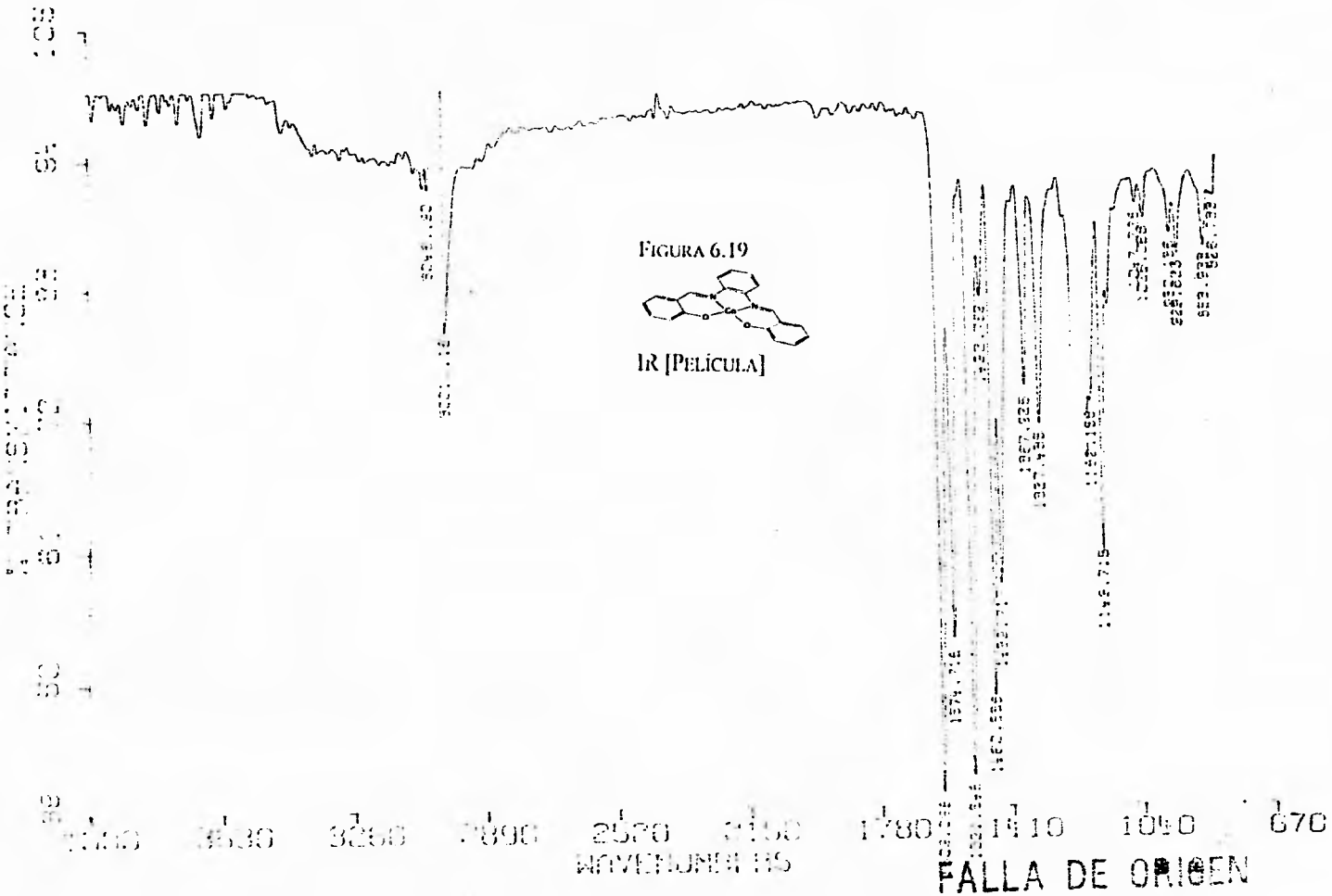


FIGURA 6.19

IR [PELÍCULA]

FALLA DE ORIGEN

FALLA DE ORIGEN

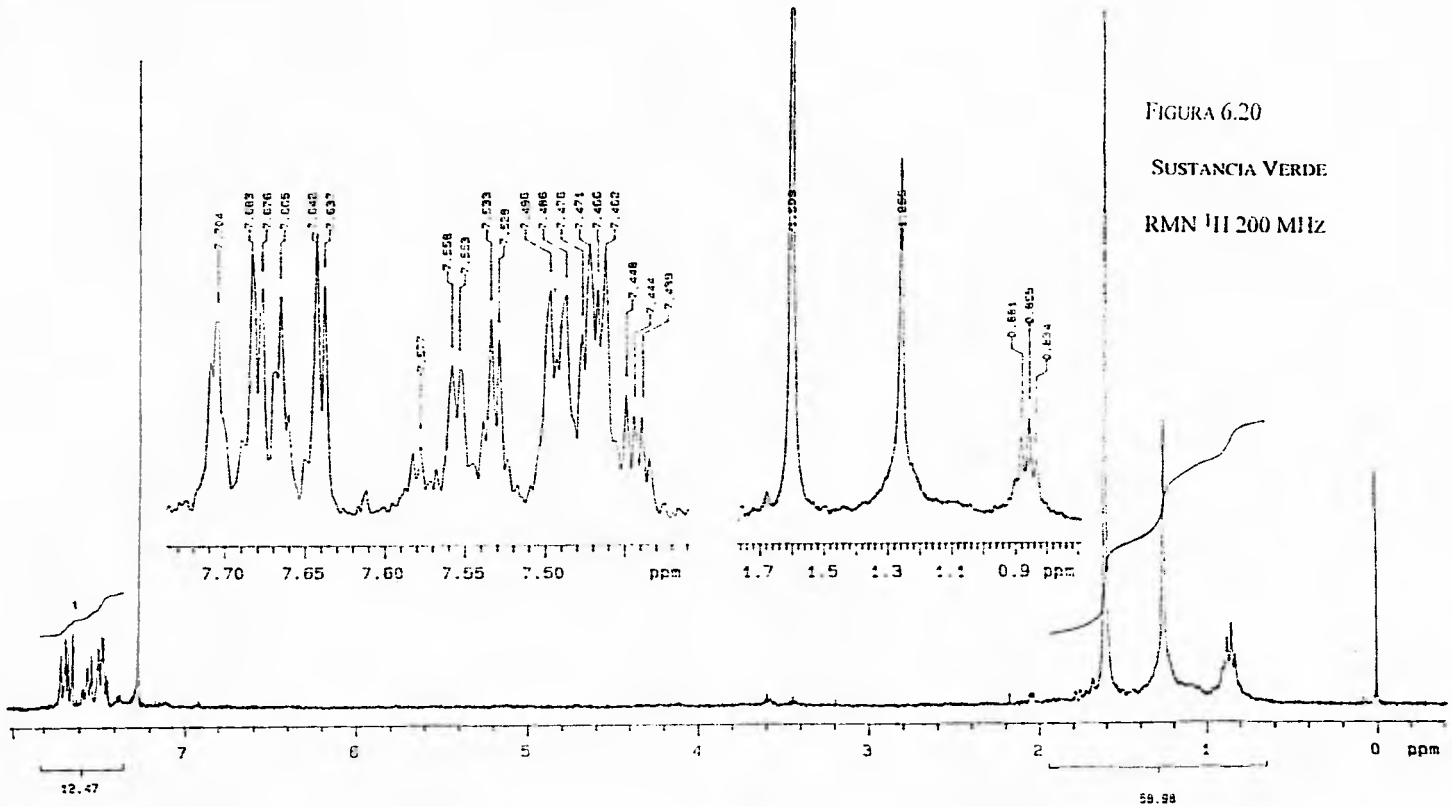


FIGURA 6.20

SUSTANCIA VERDE

RMN ^{1}H 200 MHz

FALLA DE ORIGEN

FIGURA 6.21

RMN ^{1}H 200 MHz

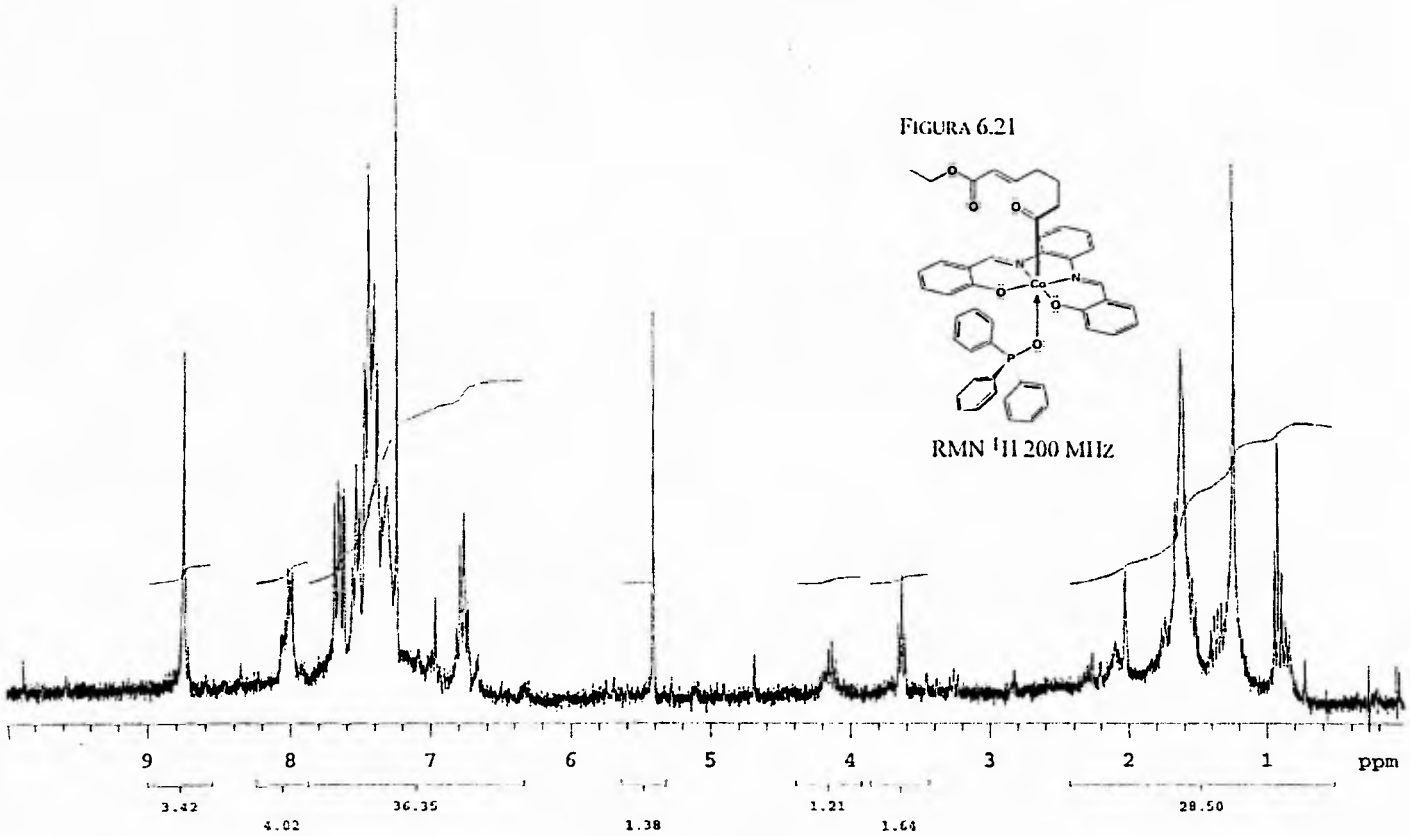


FIGURA 6.22

SUSTANCIA VERDE

RMN ^{31}P 300 MHz

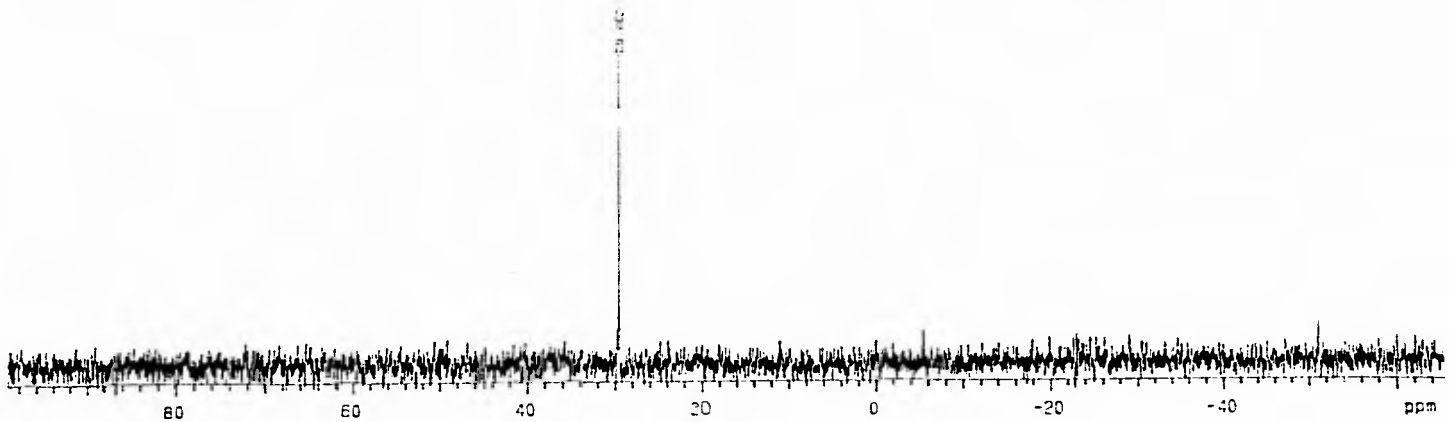
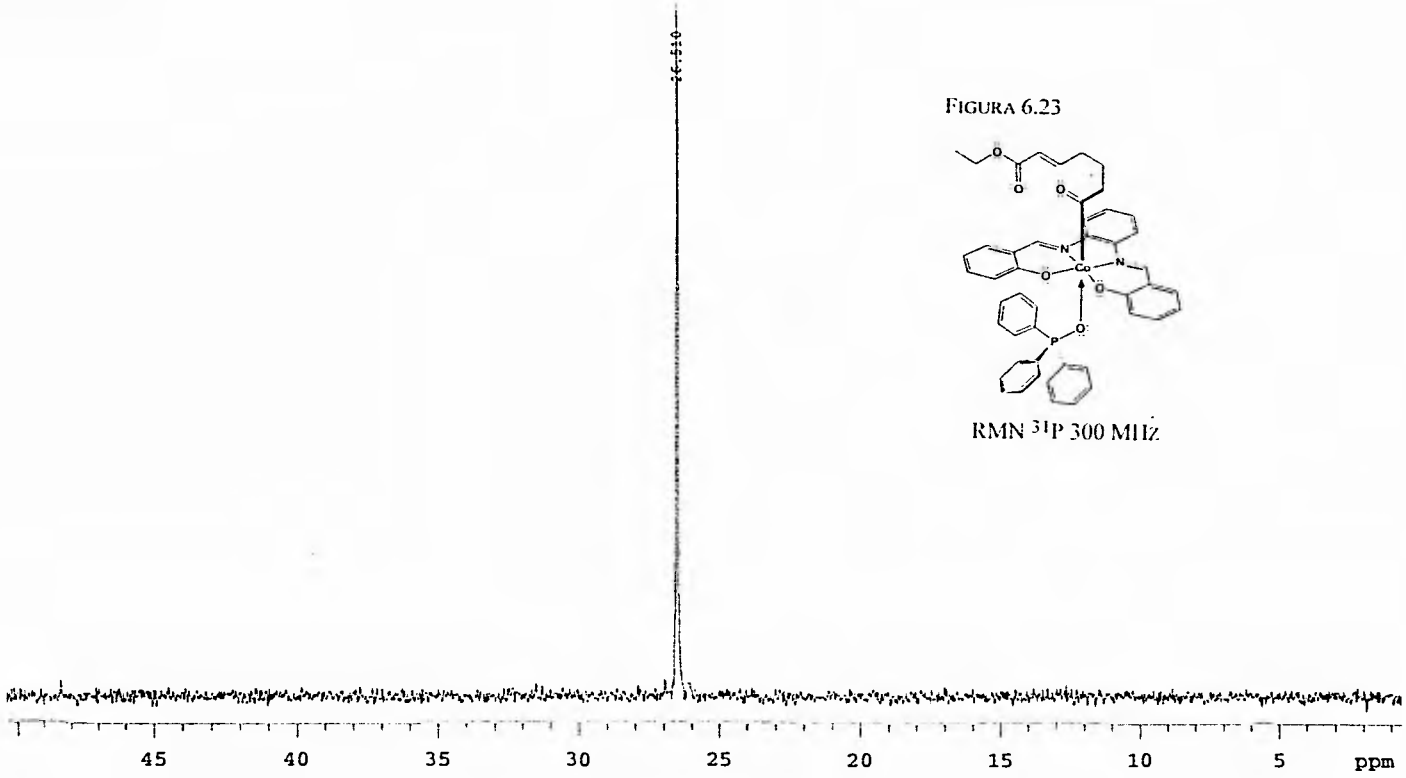


FIGURA 6.23

RMN ^{31}P 300 MHz



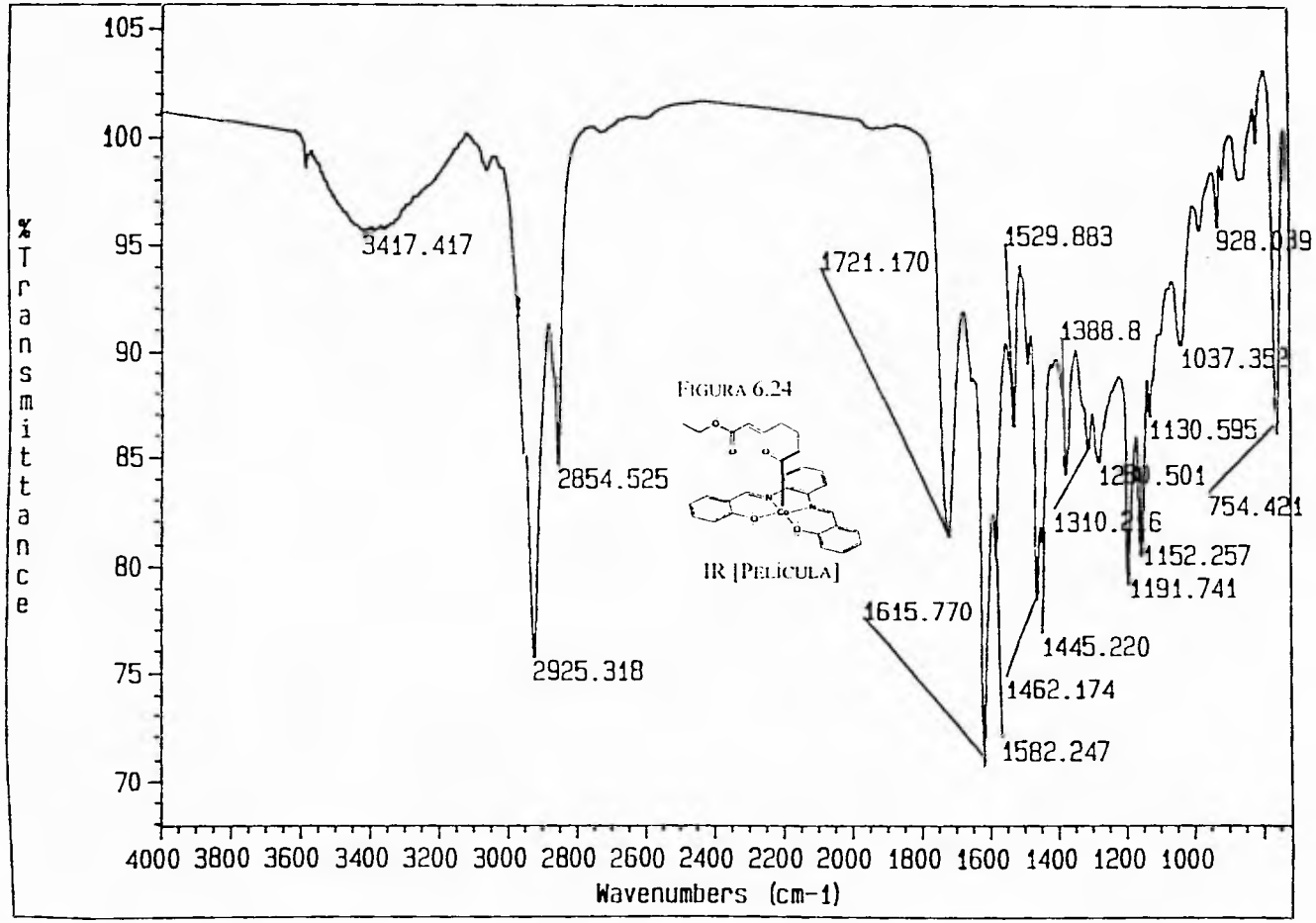
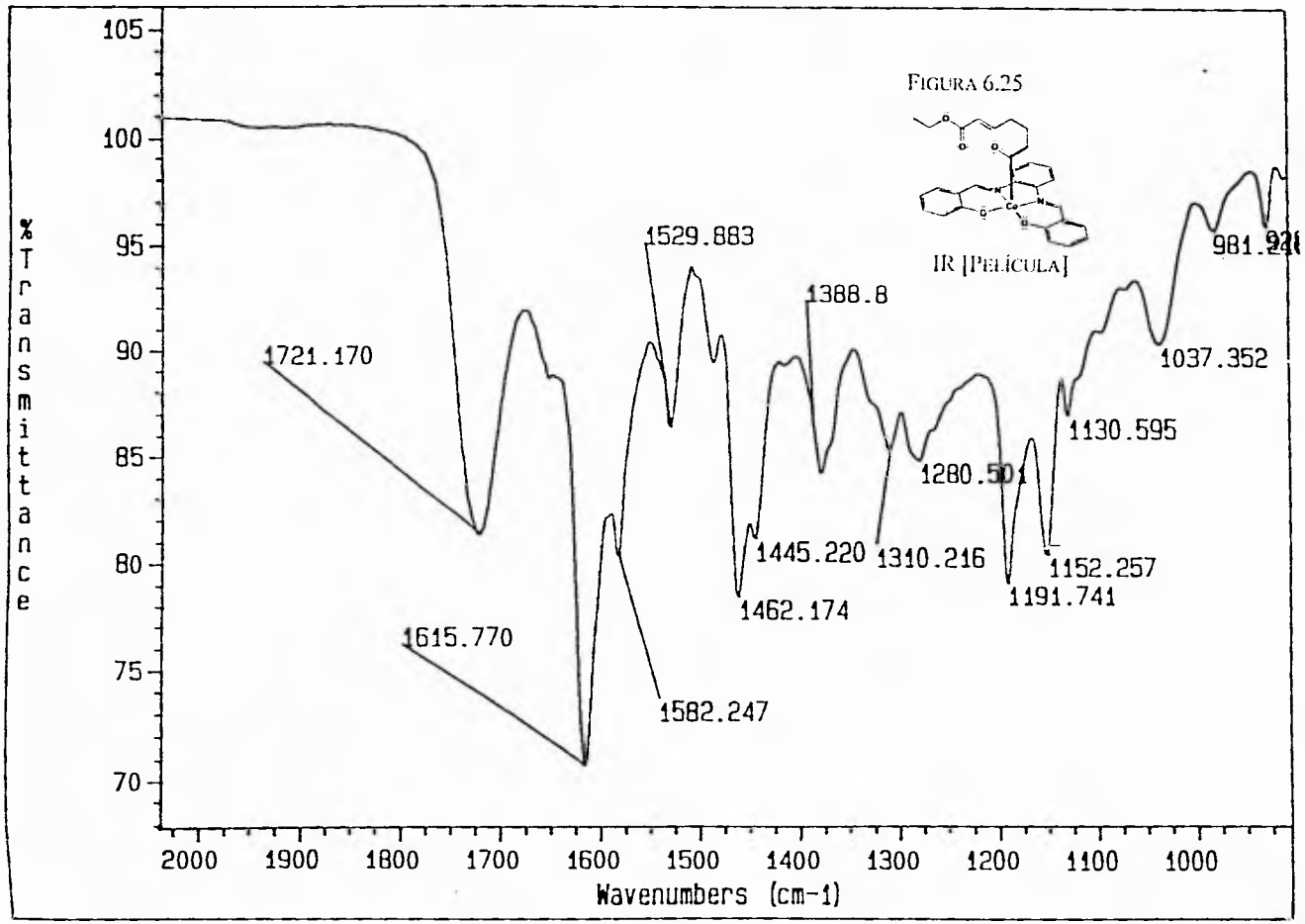


FIGURA 6.24

IR [PELÍCULA]

FIGURA 6.25

IR [PELÍCULA]



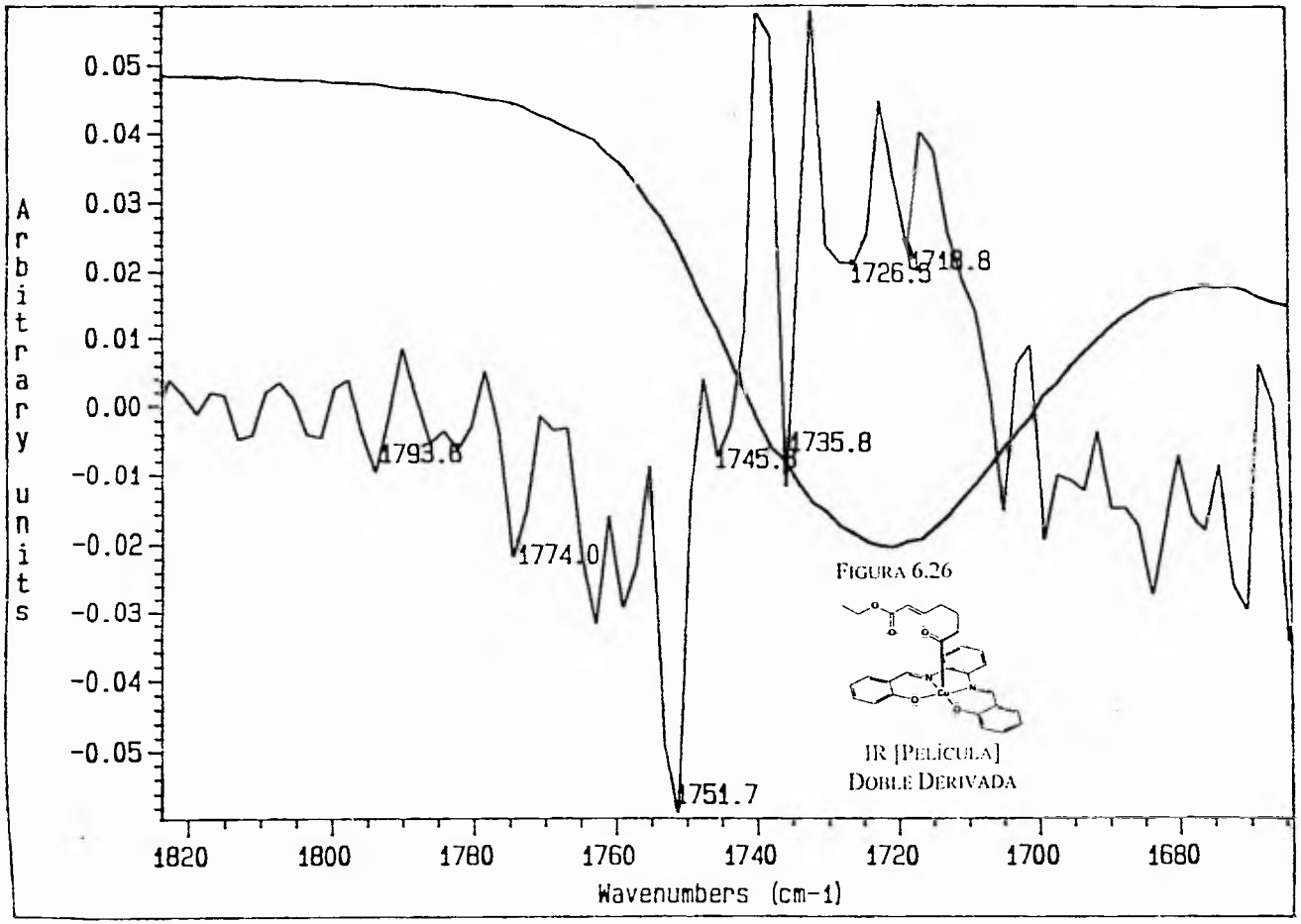
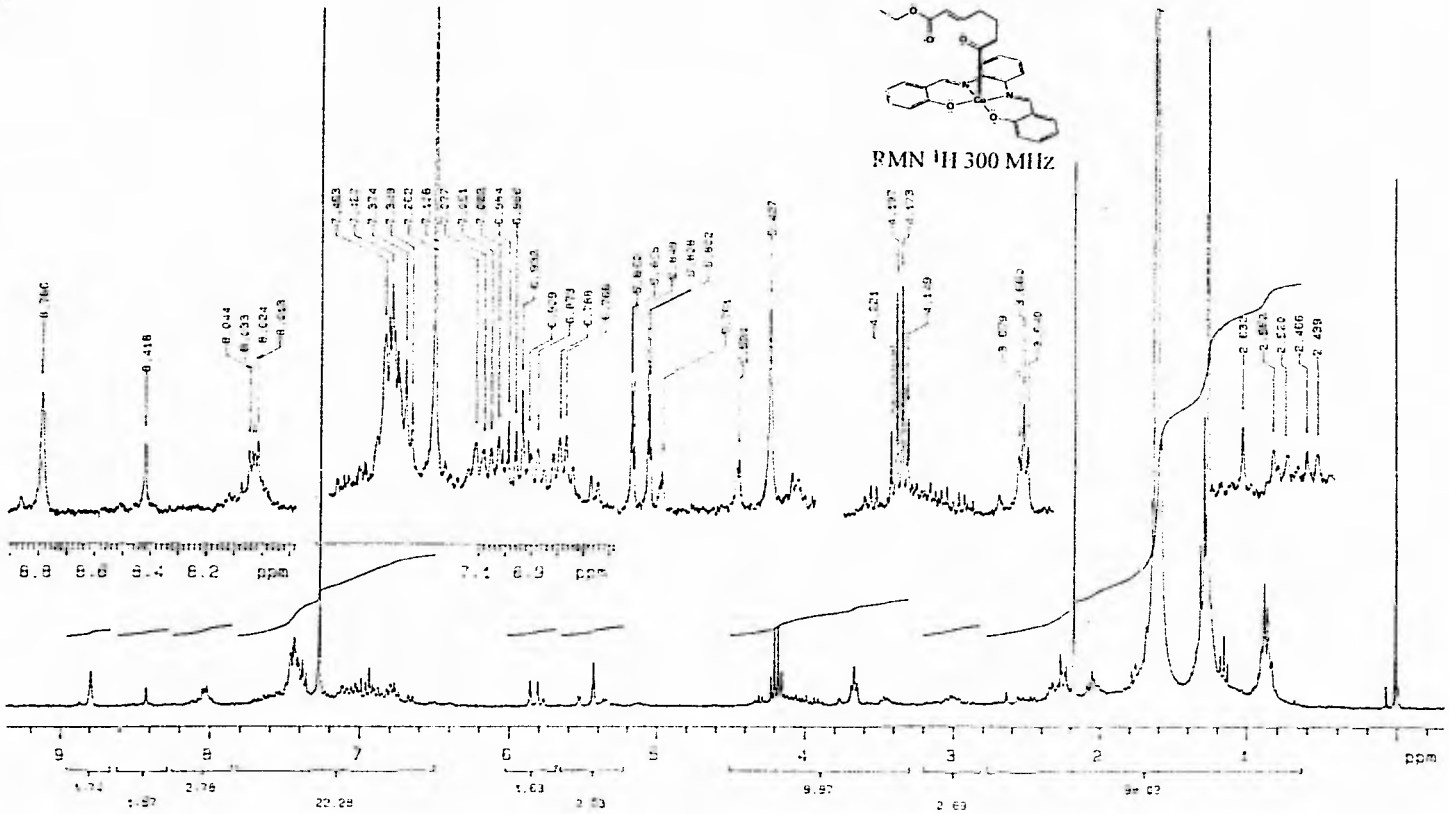


FIGURA 6.26

IR [PELÍCULA]
DOBLE DERIVADA

FIGURA 6.27

RMN ^{1}H 300 MHz



Apéndice

CALIFICACIONES OBTENIDAS EN LA LICENCIATURA

Calif.	ASIGNATURA	PROFESOR
S	Administración Industrial	JOSE LUIS PADILLA DE ALBA
S	Análisis I	BERTHA VALDES HERNANDEZ
B	Análisis II	CARLOS ROMO MEDRANO REBECA VÁZQUEZ TORRES
B	Análisis III	FRANCISCO FERNANDEZ NORIEGA ALICIA GUTIÉRREZ MURILLO
MB	Análisis IV	MARIA LUISA FLORES GARCIADIEGO ESPERANZA CRUZ MEJIA
S	Bioquímica Celular	MAGDALENA OLIVA GONZÁLEZ
MB	Bioquímica Metabólica	GUADALUPE VÉLEZ PRATT (2 veces) GABRIELA SEPÚLVEDA JIMÉNEZ JORGE REYES JIMÉNEZ
B	Biosíntesis Microbiana	JOSÉ GUILLERMO DE JESÚS AGUILAR OSORIO
MB	Cálculo de Función de Varias Variables	HILDA GONZÁLEZ GUEVARA
B	Cálculo Diferencial e Integral	ALMA ROSA GRISELDA ZETINA VÉLEZ
S	Cinética Química	RAFAEL MORENO ESPARZA GERARDO FERRER SUETA XOCHITL ARÉVALO MORA (1a. vez) RAMIRO EUGENIO DOMÍNGUEZ DANACHE
MB	Compuestos Carbonílicos	GUSTAVO ALBERTO GARCÍA DE LA MORA ELVIRA SANTOS SANTOS FERNANDO LEÓN CEDEÑO
B	Compuestos con Carbono, Hidrógeno, Oxígeno, Nitrógeno y Azufre	GUSTAVO ALBERTO GARCÍA DE LA MORA ANA ADELA SÁNCHEZ MENDOZA
B	Compuestos con Carbono, Hidrógeno y Halógenos	HELIO FLORES RAMÍREZ ELVIA DEL SOCORRO REYNOSO HERRERA JOSÉ ALFREDO VÁZQUEZ MARTÍNEZ JOSÉ GUSTAVO ÁVILA ZÁRRAGA
MB	Compuestos Orgánicos Heterocíclicos	FERNANDO LEÓN CEDEÑO ANA ADELA SÁNCHEZ MENDOZA
MB	Computación Electrónica y Programación I	CARITINO MORENO PADILLA
S	Desarrollo y Optimización de Procesos de Síntesis I	AMIRA DE LA ROSA ARCINIEGAS ARCINIEGAS
MB	Desarrollo y Optimización de Procesos de Síntesis II	CARLOS RIUS ALONSO
B	Dibujo	ARTURO MARIANO LÓPEZ NUÑEZ
S	Ecuaciones Diferenciales	HILDA GONZÁLEZ GUEVARA
B	Estadística I	MARÍA EUGENIA CEBALLOS SILVA MOISÉS AZRAK CHEREM (1a. vez)
S	Espectroscopía Aplicada	ROCÍO POZAS HORCASITAS ERNESTINA CERVERA FLORES

B	Física I	JORGE PÉREZ GRANADOS GERARDO JIMÉNEZ ANGULO
MB	Física II	ARTURO MADRID PERALTA CARLOS GILBERTO FRANCO DE AJURIA (1a. vez)
S	Física III	ROBERTO ENRÍQUEZ MENDOZA MIGUEL ÁNGEL HERRERA ROMERO
S	Física IV	ROBERTO ENRÍQUEZ MENDOZA JOSÉ JULIO VEGA ORDZCO
S	Física V	ROMÁN TEJEDA CASTILLO JOSÉ LUIS RUBIO RUBIO
S	Fisicoquímica I	PLINIO JESÚS SOSA RERNÁNDEZ
B	Fisicoquímica II	RAMÓN VALDÉS LARA
MB	Físiccoquímica III	VÍCTOR MANUEL SÁNCHEZ ESPINOZA ERNESTO ZELLER EPSEN (1a. vez)
B	Fisicoquímica IV	JUDITH MARÍA DE LOURDES CARDOSO MARTÍNEZ SUSANA ALICIA FLORES ALMAZÁN
MB	Fisicoquímica V	MANUEL FELIPE GUERRERO FERNÁNDEZ ROBERTO GALICIA GARCÍA YOLANDA FRÍAS RUÍZ
MB	Físiccoquímica VI	CARLOS MAURICIO CASTRO ACUÑA BERTHA LILIA AMENEYRO FLORES
B	Ingeniería Química I	VLADIMIR ESTIVILL RIERA
B	Ingeniería Química II	VLADIMIR ESTIVILL RIERA
B	Introducción a la Química Orgánica	MARTHA EUGENIA ALBORES VELASCO MIGUEL ÁNGEL AGUILAR DELGADILLO
MB	Laboratorio de Ciencia Básica I	REBECA MONTES DÁVILA
MB	Laboratorio de Ciencia Básica II	EDUARDO VALADEZ CUENCA
B	Matemáticas I	DARÍO RENÁN PÉREZ PRIEGO
B	Matemáticas II	CARLOS ALFONSO RODRÍGUEZ CALDERA
MB	Metalurgia Extractiva I	SAMUEL KUPERSTEIN APORTELA
B	Métodos Electrométricos y de Separación	FRANCISCO FERNÁNDEZ NORIEGA YOLANDA FRÍAS RUÍZ
MB	Mineralogía I	HÉCTOR ALEJANDRO CÁRDENAS LARA
B	Mineralogía II	DAVID RENTERÍA TORRES
B	Preparación de Minerales I	ANTONIO HUERTA CERDÁN MOISÉS GAYTÁN FARÍAS
B	Química de Coordinación	NORAH YOLANDA BARBA BEHRENS MARTHA RODRÍGUEZ PÉREZ
B	Química del Estado Sólido	CIRA PIÑA PÉREZ PATRICIA QUINTANA OWEN
MB	Química Experimental Aplicada	MARÍA DEL CARMEN OLMOS PÉREZ EDUARDO MARAMBIO DENNET (1a. vez)
MB	Química Inorgánica I	GUILLERMO BARRAZA ORTEGA
B	Química Inorgánica Covalente	RAYMUNDO CEA OLIVARES JUAN LUIS BAUTISTA RAMÍREZ
S	Química Organometálica	JUVENTINO GARCÍA ALEJANDRE JORGE MORGADO MORENO
MB	Resistencia de Materiales	BERNARDO FABIÁN CAMPILLO ILLANES ALBERTO INGALLS CRUZ

MB	Seminario	HELIO FLORES RAMÍREZ JOSÉ LUIS GALVÁN MADRID
MB	Trabajo de Investigación	BALDOMERO ESQUIVEL RODRÍGUEZ
B	Unión Química y Fundamentos de Espectroscopía	ALEJANDRO PISANTY BARUCH MARCO ANTONIO MORA DELGADO (1a. vez)

Totales:

Asignaturas:	55
MB	21
B	22
S	12
Promedio Real:	8.32