

3



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Síntesis y caracterización de hidrazonas
de compuestos carbonílicos con enlace
acetilénico en posición α al carbonilo

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
Q U Í M I C A
P R E S E N T A
EUGENIA JOSEFINA ALDECO PÉREZ



MÉXICO D.F. EXAMENES PROFESIONALES 2002
FACULTAD DE QUÍMICA





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE Profra. Elvira Santos Santos.

VOCAL Prof. Cecilio Alvarez Toledano.

SECRETARIO Prof. José Manuel Méndez Stivalet.

1er. Suplente Prof. José Federico Del Río Portilla.

2do. Suplente Prof. Daniel Méndez Iturbide.

La presente Tesis se desarrolló en el Instituto de Química Laboratorio de Inorgánica 4.



Dr. Cecilio Alvarez Toledano.
Asesor



Dr. José Guillermo Penieres Carrillo.
Supervisor Técnico



Sustentante
Eugenia Josefina Aldeco Pérez.

AGRADECIMIENTOS

- ☉ **A Dios**, por darme la vida, mi familia y tanta felicidad.
- ☉ **A mis padres**, por darme todo lo que tengo, sobre todo amor, cuidado y atención. Por ustedes y con ustedes estoy donde estoy, 1000 gracias .
- ☉ **A mi hermanita, Ginita**, que quiero tanto y con la que he compartido toda mi vida y tantos momentos.
- ☉ **A mis tías Josefina y Carmen** que han sido también mis mamis , a Picky mi otra hermana. A todas ellas dedico este trabajo, ya que siempre fueron ejemplo de mujeres fuertes y de bondad constante. Gracias por quererme tanto.
- ☉ **A mi tío Lalo y a Chelo**, qua han visto por mi hermana y por mí en todo momento.
- ☉ **Al Dr. Cecilio Alvarez**, que depositó su confianza en mí desde el primer instante, y que me ha apoyado incondicionalmente. Por dejar me ser parte de su equipo de trabajo.
- ☉ **Al Dr. Guillermo Penieres**, una gran persona en toda la extensión de la palabra, con eterno espíritu y ganas de ayudar a los demás. Muchas gracias por su compañía, su ayuda en la realización de este sueño y por su amistad.
- ☉ **A la Dra. Elizabeth Gómez**, por la confianza ,el apoyo y la ayuda otorgadas durante este tiempo. Gracias.
- ☉ **A los compañeros del Laboratorio 4 de Inorgánica**, gran equipo de trabajo, cada uno aportó un pequeño-gran granc de arena para titularme hoy: Gloria, Alicia, Isma, Alma Nora, Raúl, Iván (mi primer maestro allí), Fer, Carmen y José.
- ☉ **A mis amigas** (por orden cronológico) : Marisol, Mireya, Ana Laura y Ma. Eugenia, juntas hemos compartido detalles lindos en la vida, a ustedes también dedico este trabajito.
- ☉ **A mis compañeros químicos**, por los buenos momentos juntos, Ely, Michelle, Joaco, Ros, Ivonne, Esteban (=)), Brenda y Gloria .
- ☉ **A toda mi familia**, completa, por la unidad que aún conserva .
- ☉ **A la vida**, también gracias.

Eugenia Josefina Aldeco Pérez.

*“Síntesis y caracterización de hidrazonas de
compuestos carbonílicos con enlace acetilénico en
posición α al carbonilo”*

EL PRESENTE TRABAJO SE REALIZÓ EN EL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA LABORATORIO 4, DEL INSTITUTO DE QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO; BAJO LA DIRECCIÓN DEL DR. CECILIO ÁLVAREZ TOLEDANO, EL DR. JOSÉ GUILLERMO PENIERES CARRILLO Y LA DRA. ELIZABETH GÓMEZ PÉREZ.

Í N D I C E

| Contenido | Página |
|---------------------------------|---------------|
| Resumen | 1 |
| Objetivos | 2 |
| Introducción | 3 |
| Antecedentes | 5 |
| Reacciones del grupo carbonilo | 6 |
| Adición de amoniaco y derivados | 9 |
| Sintesis de alquilcetonas | 15 |
| Hidratación de alquinos | 17 |

| | |
|--------------------------------|-----------|
| Discusión de Resultados | 19 |
| Desarrollo Experimental | 32 |
| Conclusiones | 38 |
| Bibliografía | 40 |
| Anexo Espectroscópico | 43 |

RESUMEN

En el presente trabajo se describe la síntesis de una alquinilcetona conjugada y la obtención de arilhidrazonas con un enlace triple carbono-carbono en posición α al carbonilo, observándose un comportamiento particular cuando la reacción se realiza con la difenilhidrazina.

Estos compuestos orgánicos, que poseen un heteroátomo (en nuestro caso, nitrógeno), que forma parte de un sistema conjugado, pueden ser precursores de complejos organometálicos¹⁻³ especies intermediarias importantes en síntesis orgánica.

Todos los compuestos se caracterizaron por datos espectroscópicos de RMN ^1H , ^{13}C , IR, espectrometría de masas y, uno de los compuestos, por difracción de rayos X.

OBJETIVOS

- Sintetizar un compuesto carbonílico con un enlace triple carbono-carbono en posición α al carbonilo (alquínilcetona).
- Sintetizar algunas hidrazonas derivadas de un compuesto carbonílico que contiene un triple enlace carbono-carbono en posición α al grupo carbonilo.
- Realizar la caracterización espectroscópica de dichos compuestos, por medio de resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C , espectrometría de masas y, en caso de obtener cristales adecuados, realizar la difracción de rayos X de monocristal.

INTRODUCCIÓN

Los compuestos carbonílicos reaccionan con nucleófilos para dar productos de sustitución y/o adición. El factor principal que determina el producto final es la naturaleza del grupo en posición α al grupo carbonilo.

Debido al carácter polar del enlace C=O, las especies nucleofílicas interaccionan con el carbono y las electrofílicas con el oxígeno. Las reacciones de adición nucleofílica incluyen reacciones de hidratación, formación de cianohidrinas, de alcoholes vía reactivo de Grignard, reducción (adición de hidruro), formación de acetales, cetales, de iminas, enaminas e hidrazonas, entre otras.

Los aldehídos y cetonas que reaccionan con derivados del amoníaco, dan lugar a la formación de iminas, enaminas, hidrazonas, semicarbazonas, etc. Los reactivos más comunes son la hidroxilamina, la hidrazina, la fenilhidrazina y la semicarbazida, entre otros.

Por otro lado, la naturaleza del triple enlace de los alquinos, indica que pueden reaccionar de forma similar a los alquenos, debido a la naturaleza de los electrones π . Los alquinos en general, sufren reacciones de oxidación (con permanganato de potasio), reacciones de adición (de hidrógeno con catalizadores, de halógenos, de ácidos halogenados, de agua), y reacciones de sustitución (formación de acetiluros metálicos).

La hidratación del triple enlace, generalmente se da en presencia de sales de mercurio (sulfato o acetato), como catalizador⁴.

La adición sigue la regla de Markovnikov y sólo el acetileno da un aldehído, todos los demás compuestos con triple enlace, darán cetonas como productos⁵.

Así, teniendo ambos grupos en una misma molécula, se da lugar a los compuestos llamados alquini-cetonas. Las cetonas acetilénicas son intermediarios de síntesis muy versátiles, por ejemplo, para la preparación de compuestos heterocíclicos, agentes anticancerígenos, feromonas, etc. Debido a su importancia, se han utilizado diversos métodos para sintetizarlas, como el acoplamiento de alquinos terminales y cloruros de ácido con Cu (I) y la oxidación directa de los alquinos⁶ o bien, reacciones con intermediarios organometálicos de zinc⁷.

Las hidrazonas por sí solas, tienen importancia sintética en química orgánica, por ejemplo como grupo protector⁸, como iniciador de radicales libres en polimerización⁹, en medicina como agente con actividad antitumoral¹⁰, etc.

Por su parte, también las hidrazonas metálicas se han utilizado como compuestos antitumorales¹¹, para determinación espectrofotométrica de iones metálicos¹² como precursores sintéticos^{13,14}. La idea de sintetizar este tipo de compuestos con diferentes grupos donadores de densidad electrónica, es la de ampliar el conocimiento en el campo de los complejos con metales de transición Fe (0), principalmente en nuestro grupo de trabajo, para poder generalizar acerca de su reactividad como ligantes.

ANTECEDENTES

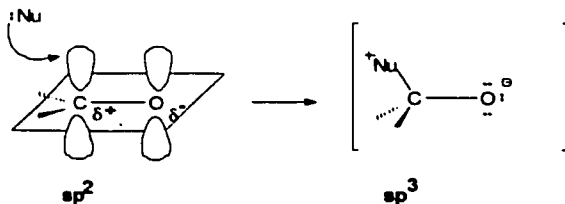
Los aldehídos y las cetonas son compuestos que contienen el grupo carbonilo.

El grupo carbonilo es plano, con ángulos de enlace aproximados de 120° y el enlace doble $C=O$, es polar. El átomo de oxígeno es más electronegativo que el de carbono y atrae con mayor fuerza a los electrones del enlace, haciendo que el carbono posea una densidad parcial de carga positiva y el oxígeno una negativa.



En general, una consecuencia física de la polaridad del enlace es que los compuestos carbonílicos tienen un momento dipolar bastante elevado. Las consecuencias químicas de tal polaridad se evidencian en las reacciones del grupo carbonilo, que conducen a que exista reactividad del carbono con nucleófilos.

La reacción más importante que presentan los compuestos carbonílicos es la adición nucleofílica, en la cual un nucleófilo interactúa con el carbono carbonílico de forma perpendicular al plano. Dicho carbono cambia de hibridación de sp^2 a sp^3 , generando un intermediario tetraédrico:



La adición nucleofílica a cetonas y aldehídos tiene dos variantes químicas

(Figura 1):

1. El intermediario tetraédrico se puede protonar y de esta manera el producto que se obtiene es el alcohol correspondiente.
2. El alcohol formado anteriormente se puede eliminar, formándose un enlace doble con el nucleófilo.

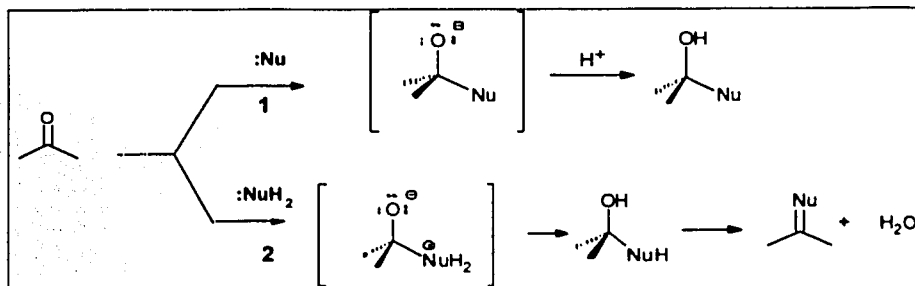


Figura 1

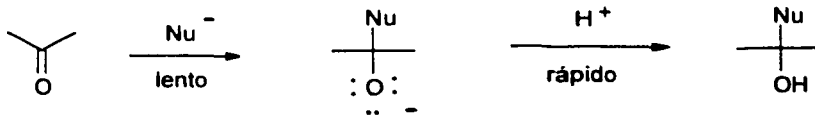
REACCIONES DEL GRUPO CARBONILO

Los compuestos carbonílicos reaccionan con nucleófilos para dar productos de sustitución y/o adición. El factor principal que determina el producto final es la naturaleza del grupo en posición α al grupo carbonilo; es decir, si éste es alquilo o hidrógeno se da la adición; y si éste es halógeno, alcohol, éster o amino, se da la sustitución.

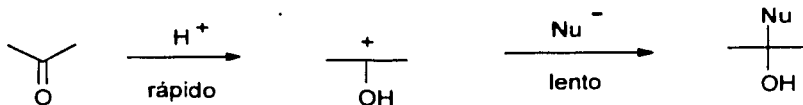
Algunos de los nucleófilos más comunes son:

| Nucleófilos | |
|--------------------|---------|
| Con carga negativa | Neutros |
| $^- :OH$ | H_2O |
| $^- :H$ | ROH |
| $^- :CR_3$ | NH_3 |
| $RO:^-$ | RNH_2 |
| $^- :CN$ | |

Debido al carácter polar del enlace $C=O$, las especies nucleofílicas interaccionan con el carbono y las electrofílicas con el oxígeno. ¿Qué especie es la más susceptible de reaccionar: el electrófilo o el nucleófilo?, en la mayoría de los casos el que ataca primero es el nucleófilo:



También es posible que el electrófilo ataque primero:



En ambos casos, el paso determinante de la reacción es el ataque del nucleófilo.

Estas reacciones pueden ser catalizadas por ácidos o por bases:

Las bases catalizan la reacción convirtiendo un nucleófilo neutro a uno con carga negativa.

Los ácidos catalizan convirtiendo el sustrato en un ion, en el cual la carga positiva en el carbono se incrementa haciéndolo más susceptible de interactuar con un nucleófilo.

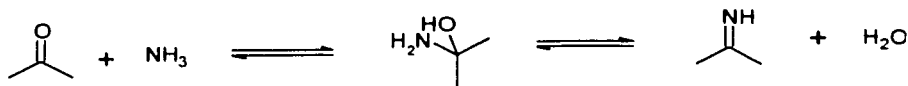
Si los sustituyentes del grupo carbonilo son donadores de electrones, la velocidad de la reacción disminuye y si, por el contrario, son atractores de electrones, la velocidad se incrementa.

Las reacciones de adición nucleofílica incluyen reacciones de hidratación, formación de cianohidrinás, de alcoholes vía reactivo de Grignard, reducción (adición de hidruro), formación de acetales, cetales, de iminas, enaminas e hidrazonas, entre otras.

En el presente trabajo, las que son de nuestro interés particular son la síntesis de enaminas, iminas y de hidrazonas, de las cuales profundizaremos a continuación.

ADICIÓN DE AMONIACO Y DERIVADOS

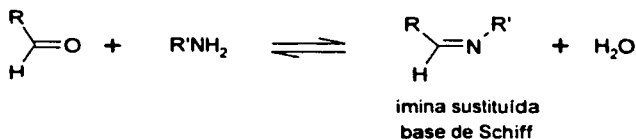
El amoniaco reacciona con aldehidos y cetonas para formar *iminas*, que se hidrolizan con gran rapidez para regenerar los compuestos carbonílicos.



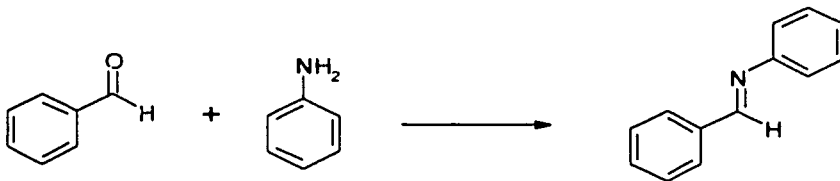
Las iminas preparadas a partir de aldehidos y cetonas alifáticas y aminas alifáticas son menos estables que sus análogos aromáticos y también un poco más difíciles de preparar. En vista de que, en este caso, la constante de equilibrio no es tan grande como cuando se tiene un grupo fenilo unido al enlace C=N, casi siempre se hace necesario impulsar la reacción hasta su desarrollo total eliminando agua de la mezcla de reacción conforme ésta se va formando. Esto se logra normalmente mediante la destilación azeotrópica, empleando benceno como disolvente.

Adición de aminas

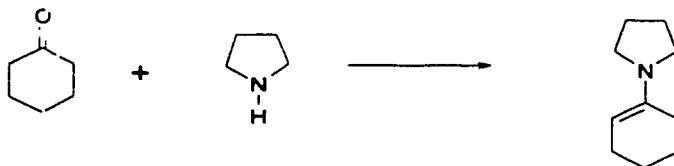
La reacción de un compuesto carbonílico con **aminas primarias** da origen a un grupo de compuestos conocidos como *Bases de Schiff*.



Este género de reacción, en la que dos reactivos orgánicos se combinan con la eliminación de agua, se denomina usualmente como condensación. Como sucede con las iminas no sustituidas, la mayoría de las iminas simples son compuestos más o menos inestables; se hidrolizan con gran facilidad retornando a la amina y el compuesto carbonílico, y tienden a menudo a la polimerización. No obstante, cuando el carbono o el nitrógeno se sustituye con un grupo fenilo, la imina resultante es, por lo general, bastante estable¹⁵.

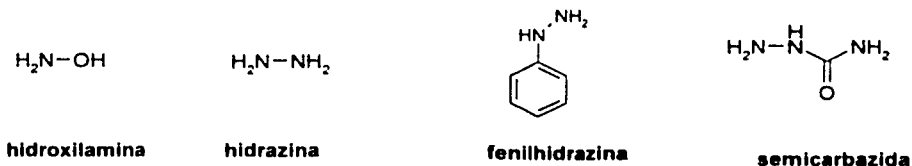


La reacción entre **aminas secundarias** y compuestos carbonílicos conduce a compuestos llamados *enaminas*:



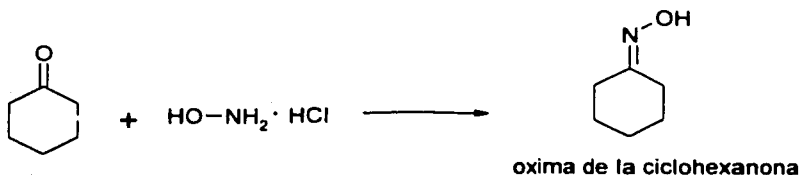
Adición de hidrazinas y compuestos relacionados

Los aldehídos y cetonas reaccionan también con otros derivados del amoníaco dando lugar a la formación de aductos análogos. Los reactivos más comunes son la hidroxilamina, la hidrazina, la fenilhidrazina y la semicarbazida, entre otros.



Con la hidroxilamina se obtienen oximas. En estas reacciones, el equilibrio está a favor de la formación de la oxima, razón por la cual las condiciones de reacción son más suaves.

La hidroxilamina y sus derivados son muy sensibles y se descomponen fácilmente por lo que se emplean como sales, mismas que pueden ser total o parcialmente neutralizadas por adición de una base.



En la reacción de los compuestos carbonílicos con las hidrazinas, existen dos posibilidades de condensación: que se forme la hidrazona y/o el diazano correspondientes¹⁶ (Figura 2).

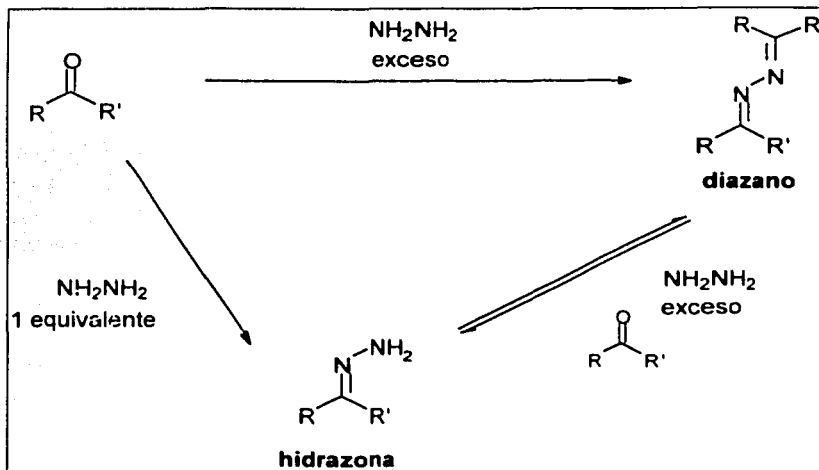


Figura 2

Los aldehídos y dialquilcetonas reaccionan bajo condiciones suaves con agitación a temperatura ambiente en agua o alcohol.

Para la obtención de las hidrazonas, la reacción se lleva a cabo con un ligero exceso de hidrazina

La reacción de alquil y N,N-dialquilhidrazinas con aldehídos y cetonas conduce generalmente a las hidrazonas sustituidas.



El nitrógeno es un agente nucleofílico que reacciona con aldehídos y cetonas. Este tipo de reacción se lleva a cabo en dos etapas y a menudo se conoce como reacción de adición-eliminación. La primer etapa de la reacción es una adición del compuesto nitrogenado al grupo carbonilo. El producto de adición es inestable y en la segunda etapa se elimina agua, obteniéndose el producto de eliminación.

En la Figura 3 se muestra el mecanismo de reacción en el caso de hidrazinas, donde R y/c R' pueden ser hidrógeno, grupos arilo o alquilo.

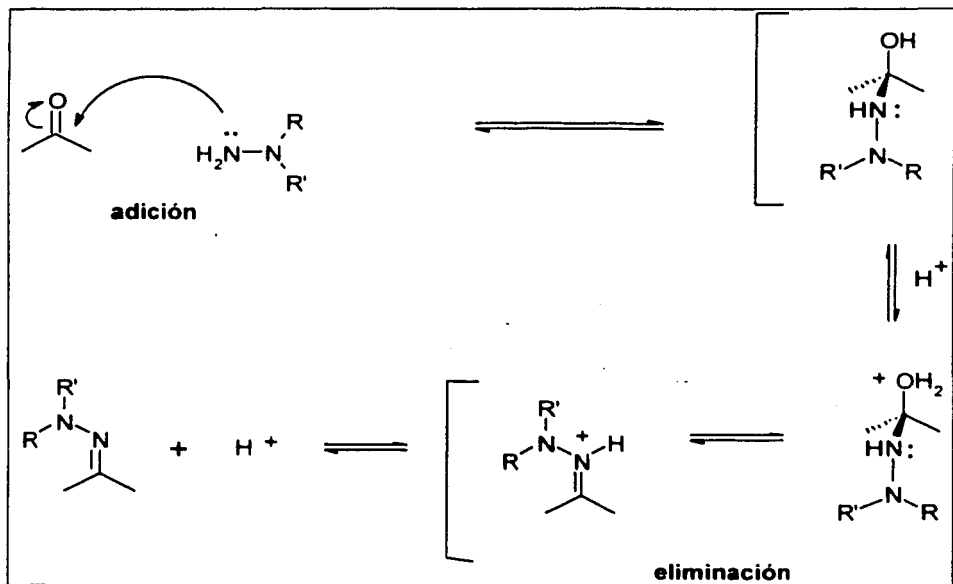


Figura 3

En general, el tipo de reacciones se puede resumir de la siguiente manera, en donde se observa que, al sustituir R, se obtiene un producto específico y se menciona su nombre genérico respectivo (Figura 4).

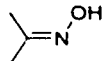
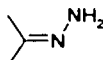
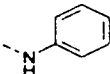
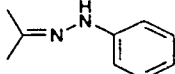
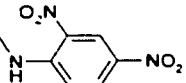
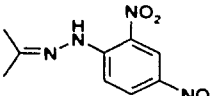
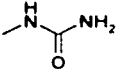
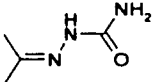
| $\text{R-NH}_2 + \text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}^{\text{R}} + \text{H}_2\text{O}$ | |
|---|--|
| R = | Producto |
| -OH hidroxilamina |  oxima |
| -NH ₂ hidrazina |  hidrazona |
|  fenilhidrazina |  fenilhidrazona |
|  2,4-dinitrofenilhidrazina |  2,4-dinitrofenilhidrazona |
|  semicarbazida |  semicarbazona |

Figura 4
Reacciones del grupo carbonilo con derivados del amoniaco

SÍNTESIS DE ALQUINILCETONAS

Se han utilizado diversos métodos para sintetizarlas, como el acoplamiento de alquinos terminales y cloruros de ácido con Cu (I) y la oxidación directa de los alquinos¹⁹. Sin embargo, se ha encontrado que una ruta recomendable es la acilación de acetiluros metálicos, donde también encontramos variedad en los métodos, pero esencialmente se parte de un acetiluro de litio o de sodio.

Para nuestro interés, la síntesis funcionó de manera satisfactoria (rendimientos arriba del 75%), utilizando otro método efectivo que consiste en el uso de un agente complejante, el etearato de trifluoruro de boro¹⁷ ya que acilando directamente se produce el carbinol correspondiente¹⁸, o bien, bajos rendimientos de la alquiniacetona esperada⁷ (Figura 5),

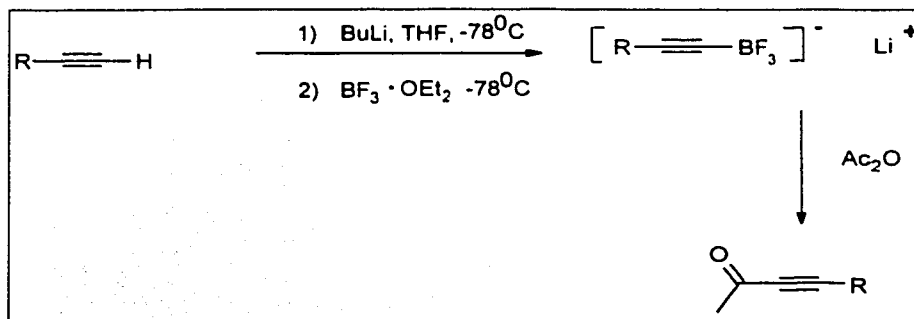


Figura 5

HIDRATACIÓN DE ALQUINOS

La hidratación del triple enlace, generalmente se da en presencia de sales de mercurio (sulfato o acetato), como catalizador. En la actualidad se han venido utilizando diversos tipos de catalizadores, como derivados de Ag (I), Cu (I), Tl (III), Ru (III), Os (II), Rh (III), Ir (III), Pd (II) y Pt (IV)²⁰.

La adición sigue la regla de Markovnikov y sólo el acetileno da un aldehído, todos los demás compuestos con triple enlace, darán cetonas como productos²¹ (Figura 6).

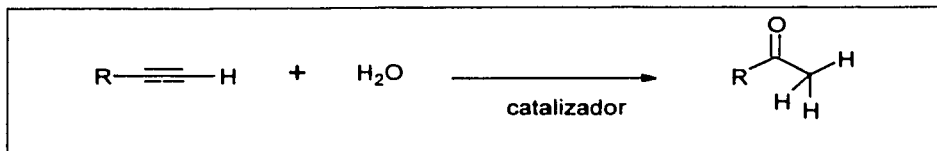


Figura 6

Con alquinos de la forma $\text{RC}\equiv\text{CH}$, se forman exclusivamente metilcetonas, pero con $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ se obtienen dos posibles productos. Sin embargo, si R es un sustituyente primario y R' es secundario o terciario, el grupo carbonilo se forma preferentemente junto al carbono más sustituido.

La reacción con sales de mercurio, se lleva a cabo impregnando el óxido mercúrico en Nafión-H (una resina sulfónica perfluorada superácida)²².

El mecanismo de reacción (Figura 7) incluye la formación de un complejo, seguida de adición de agua y pérdida de un protón. Al final, el compuesto se hidroliza, para producir un enol, el cual se tautomeriza a la forma ceto más estable.

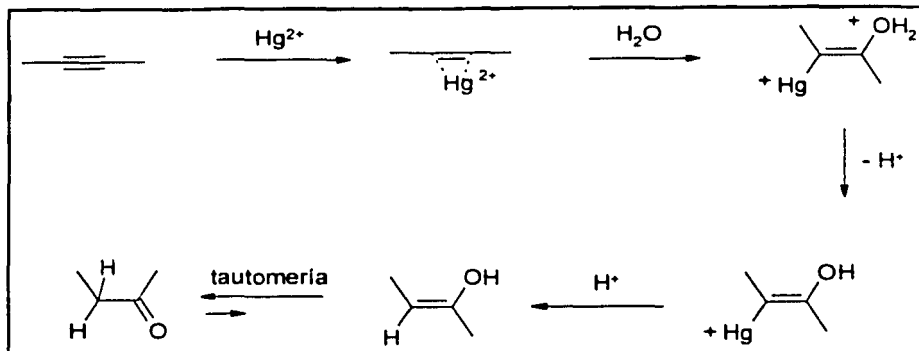


Figura 7

También, se observa que para el caso de que un sustituyente del triple enlace sea éter, tioéter o aminas, la reacción de hidrólisis se comporta como una adición electrofílica ordinaria (Figura 8), con la protonación como paso determinante de la reacción²³. Estas reacciones se llevan a cabo en presencia de soluciones acuosas ácidas concentradas, por ejemplo, en ácido sulfúrico.

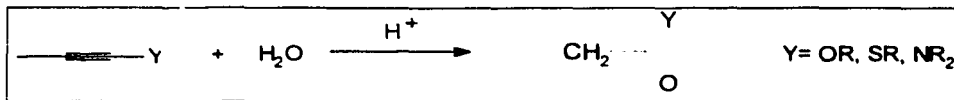


Figura 8

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

OBTENCIÓN DE LA ALQUINILCETONA

En el presente trabajo, en primer lugar se sintetizó la alquinilcetona 4-fenil-3-butinona, haciendo reaccionar fenilacetiluro de litio con anhídrido acético, en presencia del agente complejante etearato de trifluoruro de boro (Figura 9), obteniéndose rendimientos superiores al 70%, después de haberlo intentado por diversos métodos de síntesis.²³⁻²⁶

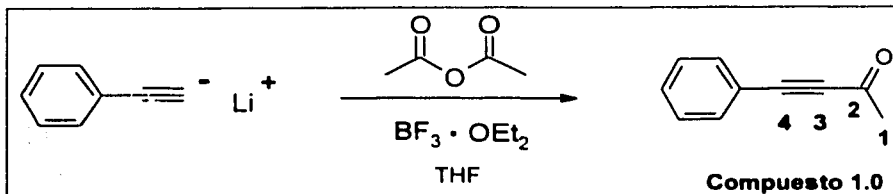


Figura 9

El compuesto 1.0 se caracterizó por resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , espectroscopia de infrarrojo y espectrometría de masas.

En el espectro de infrarrojo (**espectro 1**), se observa la banda característica correspondiente al alargamiento del triple enlace carbono-carbono en 2128 cm^{-1} y la del grupo carbonilo de cetona acetilénica²⁷ en 1675 cm^{-1} .

En RMN ^1H (**espectro 2**), dos señales, una correspondiente a los hidrógenos del metilo (en 2.45 ppm , singlete) y otro correspondiente a los hidrógenos aromáticos (de 7.33 a 7.49 ppm , varias señales).

En RMN ^{13}C (**espectro 3**), fueron observadas 8 señales, que corresponden a los 8 carbonos presentes en la molécula, el carbono base de carbonilo de cetona en 184 ppm, y a los acetilénicos, en 88 y en 90 ppm.

En espectrometría de masas (**espectro 4**), el ion molecular se observa en 144 m/z (fórmula molecular $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$).

REACCIÓN CON HIDRAZINAS

El carbono del carbonilo presente en la alquilcetona presenta reactividad frente a nucleófilos. Dada esta susceptibilidad, se hizo reaccionar con tres hidrazinas, para la obtención de las hidrazonas correspondientes.

Las tres hidrazinas elegidas fueron fenilhidrazina, 2,4-dinitrofenilhidrazina y difenilhidrazina. Cabe mencionar que las tres reacciones se realizaron en las mismas condiciones.

En las reacciones efectuadas con la fenilhidrazina y la 2,4-dinitrofenilhidrazina, se obtuvieron las hidrazonas esperadas compuestos **1.1** y **1.2**, respectivamente; mientras que con la difenilhidrazina, se obtuvo un compuesto que presentó hidratación del triple enlace, compuesto **1.3** (Figura 10).

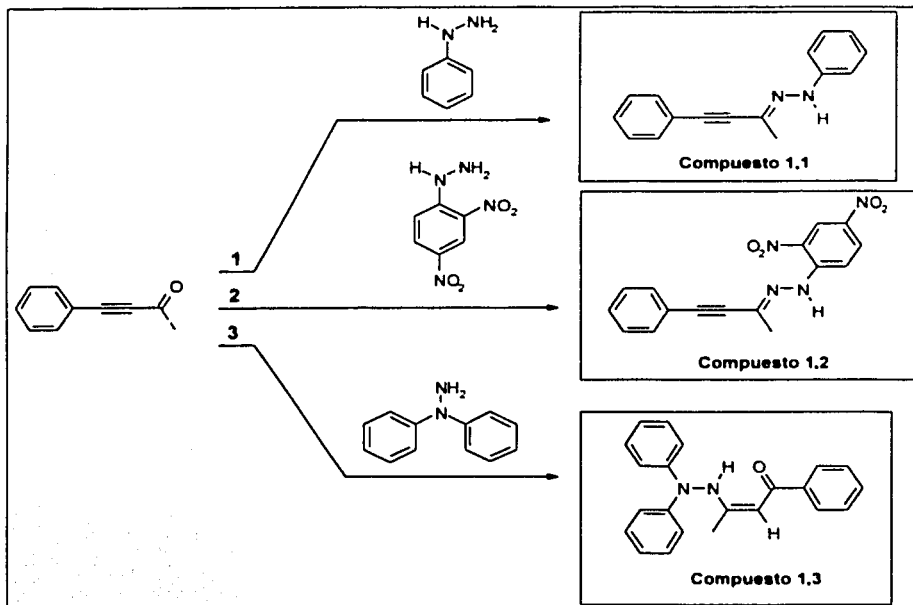


Figura 10

Para la obtención de los compuestos 1.1 y 1.2, se sugiere el mecanismo de reacción de formación de hidrazonas en medio ácido (Figura 11) :

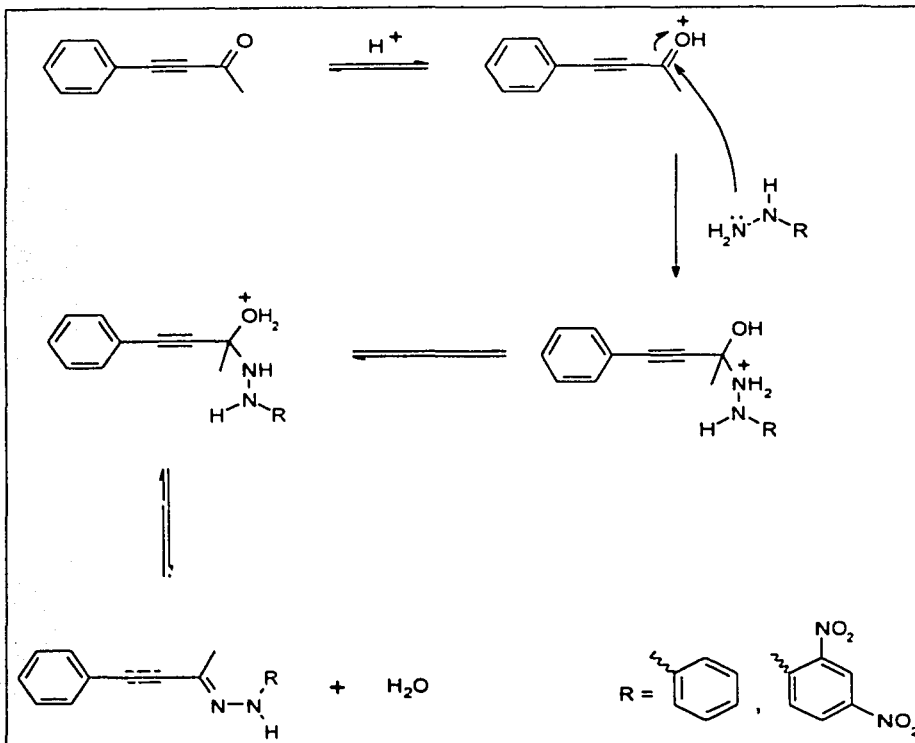


Figura 11

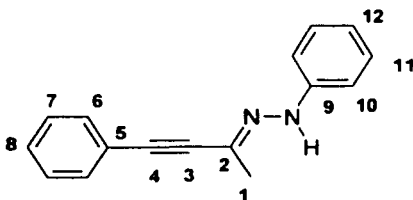
Los compuestos 1.1 y 1.2 fueron caracterizados también por resonancia magnética nuclear de 1H y ^{13}C , espectrometría de masas y espectroscopia de infrarrojo^{28 29}.

Para el compuesto 1.1, la fenilhidrazona de la 4-fenil-3-butinona, en infrarrojo (**espectro 5**) tenemos las bandas en 2202 cm^{-1} del enlace triple $C\equiv C$, la vibración N-H en 3311 cm^{-1} , y en 1601 cm^{-1} la vibración $N=C$.

En RMN ^1H (**espectro 6**), observamos los protones del carbono 1 en 2.23 ppm, en la región de 6.85 - 7.52 ppm tenemos a los protones correspondientes a los anillos aromáticos, y por último en 8.28 ppm el hidrógeno del grupo NH.

En RMN ^{13}C . (**espectro 7**), se observan señales para los 16 carbonos, por ejemplo C2 (144.1 ppm), C3 (81.0 ppm) y C4 (101.2 ppm).

En espectrometría de masas (**espectro 8**) se observa el ion molecular en 234 m/z (fórmula molecular $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$).



Compuesto 1.1*

Fenilhidrazona de la 4-fenil-3-butenona.

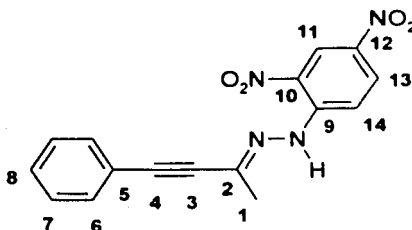
Para el compuesto **1.2**, la 2,4-dinitrofenilhidrazona de la 4-fenil-3-butenona, en infrarrojo (**espectro 9**) se encuentran las bandas en 3313 cm^{-1} del enlace NH, en 2186 cm^{-1} de la vibración $\text{C}\equiv\text{C}$, en 1617 cm^{-1} de $\text{N}=\text{C}$.

En RMN ^1H (**espectro 10**) observamos los protones H1 en 2.35 ppm; en el intervalo 7.42-9.14 ppm, los hidrógenos aromáticos, en 11.98 ppm el hidrógeno del grupo NH.

En RMN ^{13}C (**espectro 11**), observamos a los carbonos C3 (80.4 ppm), C4(104.3 ppm) correspondientes a los carbonos del triple enlace y C2 (144.2 ppm) del carbono base de la hidrazona.

Las asignaciones de los átomos de carbono e hidrógeno se realizaron de acuerdo a los espectros en dos dimensiones COSY y HETCOR (**espectros 12 y 13**).

En espectrometría de masas (**espectro 14**) el ion molecular se encuentra en 324 m/z (fórmula molecular $C_{16}H_{12}N_4O_4$).



Compuesto 1.2

2,4-Dinitrofenilhidrazona de la 4-fenil-3-butenona.

Para la reacción con la difenilhidrazina, el producto no fue el esperado, es decir la difenilhidrazona correspondiente, sino una ceto-enamina compuesto **1.3** 3-(2,2-Difenildiazanil)-1-fenil-2Z-buten-1-ona.

De acuerdo a lo reportado en la literatura acerca de hidratación de alquinos³⁰⁻³³ y la evidencia de la existencia de un intermediario catiónico vinílico³⁴ se sugieren los dos siguientes mecanismos de reacción (Figuras 12 y 13).

El primero, incluye en primer término, la adición de la difenilhidrazina al grupo carbonilo de la alquinilcetona, seguida por la formación de la respectiva hidrazona y, por último, la hidratación del triple enlace; donde el producto inicial es un enol que se isomeriza a la cetona, provocando un cambio de posición de los dobles enlaces (Figura 12).

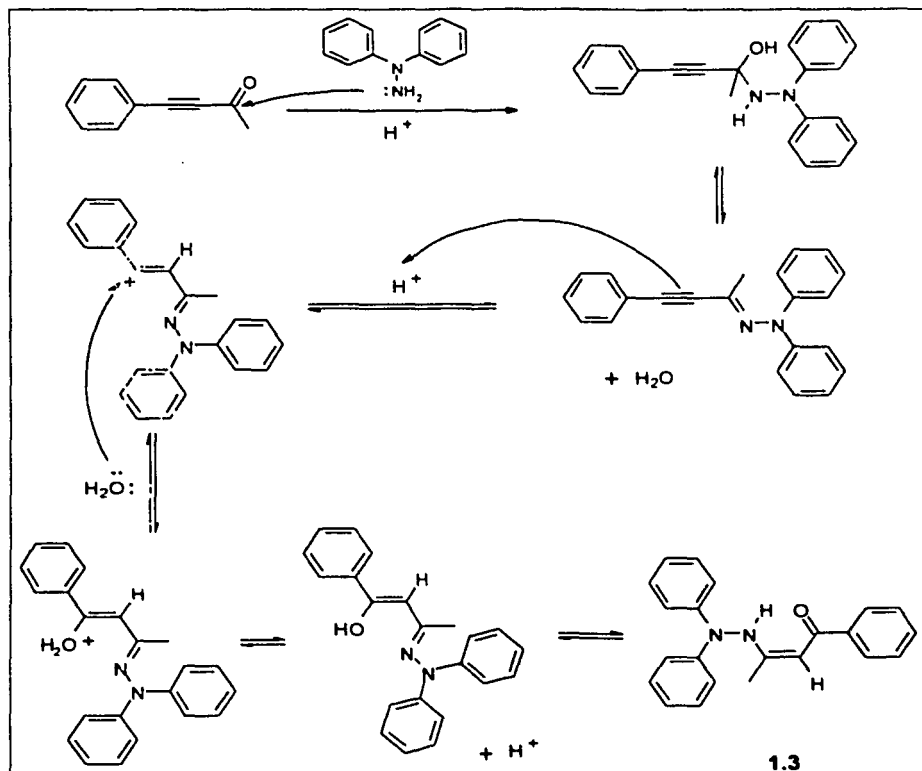


Figura 12

El segundo mecanismo en su primera etapa incluye una adición 3,4 de agua a la alquínilcetona (donde el paso lento es la formación del mencionado catión vinílico), seguida del ataque nucleofílico de la difenilhidrazina hacia el grupo carbonilo, todo esto en medio ácido (Figura 13).

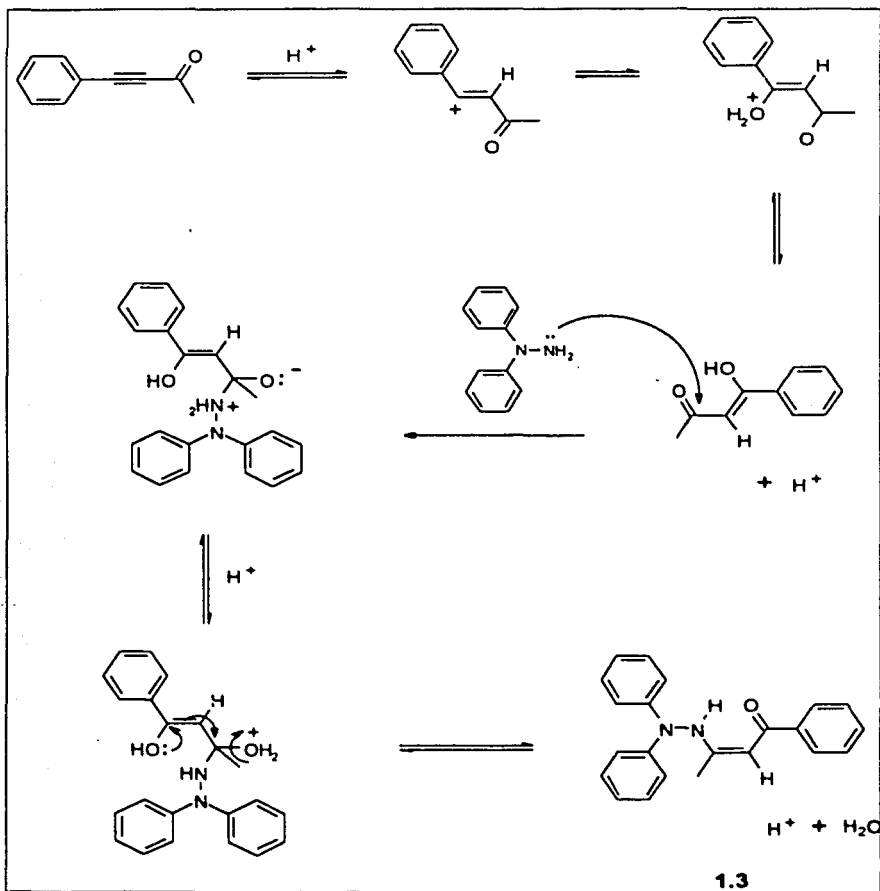


Figura 13

Donde se sugiere el primer mecanismo (Figura 12), como el más congruente, de acuerdo a lo encontrado en la literatura que

- 1) las reacciones entre cetonas e hidrazinas se llevan a cabo, en general, bastante rápido.
- 2) cuando el sustituyente del triple enlace es éter, tioéter o aminas , la reacción de hidrólisis se comporta como una adición electrofílica (ver página 18) y entonces la hidrólisis se lleva a cabo en presencia de soluciones acuosas ácidas.³²

Se piensa que la hidratación únicamente ocurre en la caso de la difenilhidrazina, porque la reactividad del triple enlace hacia la adición aumenta con la presencia de sustituyentes electrodonadores además, claro, de la adición de un catalizador ácido como lo es el ácido acético.

Se propone que los dos grupos fenilo estabilizan al catión vinílico y de esta manera hacen posible una interacción con las moléculas de agua, misma que termina con la hidratación del triple enlace.

Estos hechos explican la obtención del compuesto **1.3** y no la hidrazona esperada (Figura 14), aún utilizando cantidades muy pequeñas de un ácido débil como catalizador de la reacción.

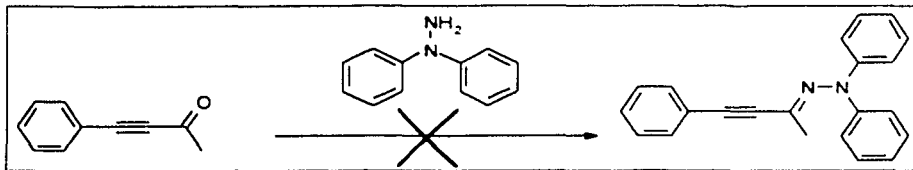


Figura 14

Para demostrar que el ácido por sí sólo en el medio de reacción no era el causante de dicha hidratación, se realizó una prueba, donde se colocó 4-fenil-3-butenona disuelta en etanol, agregándose 3 gotas de ácido acético a reflujo por 4 horas; donde después de este tiempo no se presentaron cambios en la materia prima. Luego de doce horas de calentamiento continuo, la alquinilcetona permanecía sin hidratarse.

Así, podemos adjudicar la hidratación del triple enlace del compuesto tanto al ácido acético, agua en el disolvente (etanol) y la difenilhidrazina, en conjunto con la alquinilcetona.

El compuesto **1.3** fue caracterizado mediante espectroscopia de infrarrojo, resonancia magnética nuclear de ¹H, de ¹³C, y para una asignación correcta de todos los hidrógenos, experimentos bidimensionales de correlación homonuclear (COSY) y de correlación heteronuclear (HETCOR).

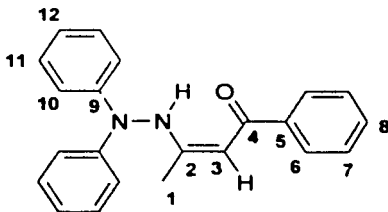
En espectroscopía de infrarrojo (**espectro 15**) se observan las bandas en 1596, 1581 cm^{-1} de la vibración C=O, y en 1492 cm^{-1} NH. Además no se observa absorción en la región del enlace triple.

En RMN ^1H (**espectro 16**) en 5.85 ppm se encuentra H3, correspondiente al hidrógeno vinílico, de 7.18 a 7.93 ppm la región de hidrógenos aromáticos y en 12.63 ppm el hidrógeno del grupo NH.

En RMN ^{13}C (**espectro 17**) observamos en 92.6 ppm C3 el carbono vinílico, en 166.3 ppm el carbono base de nitrógeno y vinílico C2 y en 189.2 ppm C4, carbono base de oxígeno de cetona.

La asignación de las señales se logró con ayuda de los espectros en dos dimensiones, COSY (**espectro 18**) y HETCOR (**espectro 19**)

En masas (**espectro 20**), el ion molecular aparece en 328 m/z (fórmula molecular $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$).



Compuesto 1.3*

3-(2,2-Difenildiazanil)-1-fenil-2Z-buten-1-ona.

* La numeración en las estructuras es sólo para una asignación de las señales en los espectros, de manera que se toma como referencia el primer compuesto 1.0.

Gracias a la cristalización de dicho compuesto, fue posible determinar su estructura mediante difracción de rayos X de monocristal, encontrándose que se trata de la forma *trans* del compuesto 1.3. (Figura 15)

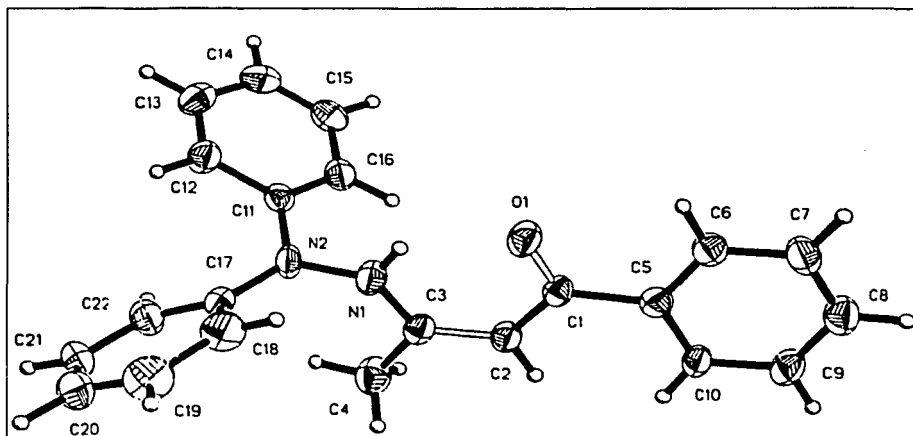
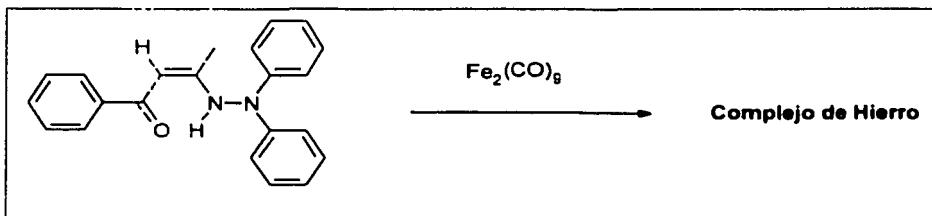


Figura 15

Proyección molecular del compuesto 1.3

FORMACIÓN DEL COMPLEJO DE HIERRO.

Después de la reacción con nonacarbonilhierro se obtuvo el correspondiente complejo de hierro (Figura 16), del cual únicamente se realizó un espectro de infrarrojo (**espectro 21**), por la inestabilidad que presentaba a la atmósfera y a la pequeña cantidad que se logró purificar. Las señales corresponden a carbonilos metálicos en frecuencias 2047, 1958 y 1931 cm^{-1} .

**Figura 16**

DESARROLLO EXPERIMENTAL

MATERIAL Y EQUIPO

Los espectros de Infrarrojo (IR) se obtuvieron en un aparato Perkin Elmer (283 FT-IR), todos ellos en disolución de cloroformo.

Los espectros de RMN ^1H , ^{13}C , DEPT, espectros de correlación heteronuclear (HETCOR) fueron obtenidos en un equipo VARIAN ST de 200 MHz y en un JEOL ECLIPSE de 300 MHz. El disolvente utilizado fue en todos los casos CDCl_3 . Todos los desplazamientos químicos se encuentran descritos en partes por millón (ppm) respecto al tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Para indicar los patrones de acoplamiento en resonancia, se recurrió a las siguientes abreviaturas: s = señal simple, d = señal doble, t = señal triple, m = señal múltiple.

Los espectros de masas (EM), fueron obtenidos en un espectrómetro Hewlett Packard 595B, utilizando la técnica de impacto electrónico, los valores entre paréntesis, indican la intensidad relativa al 100% del pico base y los datos están expresados en unidades masa/carga (m/z).

Los estudios de difracción de rayos X fueron obtenidos en un difractómetro Siemens P4/PC y se realizaron correcciones por Lorenz y efectos de polarización. La estructura se resolvió por métodos directos (programa SIR92) y fue refinada por mínimos cuadrados (SHELXS86).

El tetrahidrofurano y éter etílico utilizados en las reacciones fueron tratados con sodio metálico y benzofenona como indicador (para retirar el agua presente en ellos), y posteriormente se destilaron bajo atmósfera de Argón.

La atmósfera inerte utilizada en algunas de las reacciones fue de Nitrógeno. La cromatografía en columna se realizó con gel de sílice Merck (malla 70-230), y en alúmina.

Los reactivos: Fenilacetiluro de litio, anhídrido acético, difenilhidrazina, etearato de trifluoruro de boro, 2,4-dinitrofenilhidrazina y fenilhidrazina, se adquirieron de la casa comercial Aldrich y se usaron como se recibieron.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Obtención de 4-Fenil-3-butinona (Compuesto 1.0)

En un matraz bola de dos bocas, se colocan tetrahidrofurano seco (100 mL) bajo flujo de nitrógeno, con un baño hielo seco/acetona ($\approx -78^\circ \text{C}$) y agitación magnética.

Se agregan 35 mL (35 mmol) de fenilacetiluro de litio 1M y 4.3 mL (35 mmol) de estearato de trifluoruro de boro gota a gota. Se deja en agitación por 30 minutos, al término de los cuales se agregan rápidamente 4 mL (40 mmol) de anhídrido acético, preenfriado a -76°C . La agitación se detiene después de 1 hora. Transcurrido ese tiempo, se adicionan 100 mL de NaOH 2N. La mezcla de reacción se lleva a temperatura ambiente y se le realizan dos extracciones con éter, se evapora el disolvente al vacío y por último se purifica en una columna de gel de sílice, utilizando como eluyente hexano, obteniéndose 3.9 g de producto (líquido amarillo lacrimógeno), con un 77.4% de rendimiento.

RMN ^1H (200MHz, CDCl_3) δ : 2.45 (3H, s, H1), 7.33-7.59 (5H, m, H aromáticos);

RMN ^{13}C (50MHz, CDCl_3) δ : 32.6 (C1), 88.2 (C3), 90.2 (C4), 119.8 (C5), 128.5 (C7),

130.6 (C8), 152.9 (C6), 184.5 (C2). **EM** (70eV): m/z (%) = 144 (35) [M^+], 129 (100)

[M^+ - CH_3], 101 (7.5) [M^+ - COCH_3]; **IR** ν (CHCl_3) 3324, 3060, 3002, 2128, 1675,

690, 759 cm^{-1} .

Obtención de la fenilhidrazona de la 4-Fenil-3-butinona (Compuesto 1.1)

Se pesan 500 mg (3.5 mmol) del compuesto 1.0 y se disuelven en 100 mL de etanol. Se agregan gota a gota 0.35 mL (3.5 mmol) de fenilhidrazina y enseguida se adicionan 3 gotas de ácido acético. Se somete a agitación magnética y a reflujo por 2 horas. Al final de la reacción se evapora el disolvente y se purifica por columna de alúmina, obteniéndose 200 mg de la hidrazona correspondiente, que se trata de un líquido amarillo, con un rendimiento del 24.4%.

RMN ¹H (300MHz, CDCl₃) δ: 2.23 (3H, s, H1), 6.86 -7.53 (10H, m, H aromáticos), 8.28 (1H, s, NH); **RMN ¹³C** (75 MHz, CDCl₃) δ:22.1 (C1), 81.0 (C3), 101.2 (C4), 113.0 - 133.1 (C5-C12), 144.1 (C2); **EM** (70eV, 51.6°C): m/z (%) = 234 (100) [M⁺], 233 (61.3) [M⁺ - H], 218 (6.9) [M⁺ - CH₄];, 129 (12.5) [C₈H₅N₂], 91 (18.1) [C₆H₅N], 77 (13.8) [C₆H₅]; **IR** ν (CHCl₃) 3311, 3055, 3025, 2919, 2202, 1601cm⁻¹.

Obtención de la 2,4-dinitrofenilhidrazona de la 4-Fenil-3-butinona (Compuesto 1.2)

Se colocan 500 mg (3.5 mmol) de alquinilcetona disuelta en etanol (100 mL) y se le agregan lentamente 700 mg (3.5 mmol) de 2,4-dinitrofenilhidrazina y tres gotas de ácido acético.

Después de un reflujo de 3 horas, la mezcla de reacción presenta un precipitado color naranja y se filtra. Se purifica mediante una columna de alúmina, obteniéndose 860 mg de la hidrazona correspondiente, un rendimiento del 75.7%. El sólido presentó un punto de fusión de 173°C.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ: 2.35 (3H, s, H1), 7.42 - 9.13 (8H, m, H aromáticos), 11.98 (1H, s, NH); **RMN ¹³C** (75 MHz, CDCl₃) δ, 22.6 (C1), 80.4 (C3), 104.3 (C4), 116.9 (C11, C14), 120.2 (C5), 123.5 (C8), 128.6 (C9), 128.8 (C7), 132.1 (C13), 132.6 (C6), 136.2 (C10), 138.2 (C12), 144.2 (C2). **EM** (70eV, 110.6°C): m/z; (%) = 324 (100) [M⁺], 232 (28.1) [M⁺ - 2NO₂], 127 (19.4) [M⁺ - C₉H₅N⁺], 77 (8.8) [C₆H₅⁺]; **IR** ν (CHCl₃) 3313, 3272, 3104, 2217, 2186, 1617, 1595, 1514 cm⁻¹

Obtención de la 3-(2,2-Difenildiazanil)-1-fenil-2Z-buten-1-ona (Compuesto 1.3)

Se pesan 780 mg (3.5 mmol) del clorhidrato de la difenilhidrazina y se disuelven en etanol (10 mL) con agitación magnética. Dicha disolución, se agrega a 500 mg (3.5 mmol) de alquinilcetona en 100 mL de etanol. A dicha mezcla de reacción, se le agregan tres gotas de ácido acético. Se coloca a reflujo por 4 horas.

Se evapora el disolvente y se purifica en una columna de alúmina, utilizando como eluyente hexano.

Resultan 820 mg (rendimiento del 70.2%) de cristales amarillos, con punto de fusión 116°C, los cuales fueron adecuados para un análisis mediante difracción de rayos X.

RMN ¹H (300MHz, CDCl₃) δ: 2.12 (3H, s, H1), 5.85 (1H, s, H3), 7.06(2H, m, H12), 7.18 (4H, m, H10), 7.29 (4H, m, H11), 7.45 (3H, m, H6, H8), 7.93 (2H, m, H7), 12.63 (1H, s, NH). **RMN ¹³C** (75 MHz, CDCl₃) δ: 18.8 (C1), 92.6 (C3), 119.5 (C10), 123.4 (C12), 127.4 (C7), 128.4 (C6), 129.4 (C11), 131.1 (C8), 139.6 (C5), 146.3 (C9), 166.3 (C2), 189.2 (C4) **EM** (70eV, 101.2°C): m/z (%) = 328 (100) [M⁺], 169 (33.1) [C₁₂H₁₁N⁺], 168 (64.4) [C₁₂H₁₀N⁺], 105 (7.5) [C₇H₅O⁺], 77 (9.4) [C₆H₅⁺]; **IR** ν (CHCl₃) 3066, 2927, 1596, 1581, 1492 cm⁻¹.

Obtención de un complejo de Hierro (Compuesto 1.4)

En un matraz totalmente seco, se colocan 300 mg (0.84 mmol) de nonacarbonildihierro, 400 mg (6.55 mmol) de N-óxido de trimetilamina y 200 mg (0.84 mmol) en 50 mL de éter anhidro. Se deja en agitación bajo atmósfera de nitrógeno por 24 horas. Terminada la reacción, se filtra por una columna de celita, se evapora el disolvente y se procede a purificar mediante cromatografía preparativa. Se obtuvo una cantidad muy pequeña del complejo formado, misma que se envía a espectroscopia de infrarrojo, en donde observamos las señales correspondientes a los carbonilos metálicos. **IR** ν (CH₃Cl) 2047, 1958, 1931 cm⁻¹.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Se sintetizó la 4-Fenil-3-butinona por un método rápido, dando rendimientos satisfactorios (77%), dicho compuesto **1.0** se caracterizó por RMN de ^1H y ^{13}C , espectroscopia de IR y espectrometría de masas.

A partir de la alquinilcetona **1.0**, se sintetizaron tres compuestos distintos, dos hidrazonas: la fenilhidrazona de la 4-Fenil-3-butinona **1.1** y la 2,4-dinitrofenilhidrazona de la 4-Fenil-3-butinona **1.2**, y un nuevo compuesto **1.3** la 3-(2,2-Difenildiazanil)-1-fenil-2Z-buten-1-ona.

La caracterización de estos compuestos se realizó mediante RMN ^1H y ^{13}C , espectroscopia de infrarrojo, espectrometría de masas y, en el caso de **1.3** por difracción de rayos X de monocristal.

Se llevó a cabo una hidratación del triple enlace en el caso donde la alquinilcetona **1.0** se hizo reaccionar con la difenilhidrazina. Donde el resultado fue la hidratación del triple enlace, resultando la 3-(2,2-Difenildiazanil)-1-fenil-2Z-buten-1-ona **1.3**.

Dado que en la nueva molécula sintetizada se encuentran tres grupos funcionales capaces de donar electrones para formar complejos metálicos, se procedió a la síntesis de un complejo de hierro, del cual se evidencia su existencia dada sus características de inestabilidad y las bandas de absorción que presenta su espectro de infrarrojo.

Como trabajo posterior, se sugiere la síntesis de alquilcetonas con distintos sustituyentes en la posición 4, así como su funcionalización como hidrazonas para, por último, formar los complejos correspondientes de hierro (u otros metales de transición), para generalizar sobre el comportamiento de dichos ligantes y así colaborar con el grupo de trabajo al que pertenezco¹⁻³.

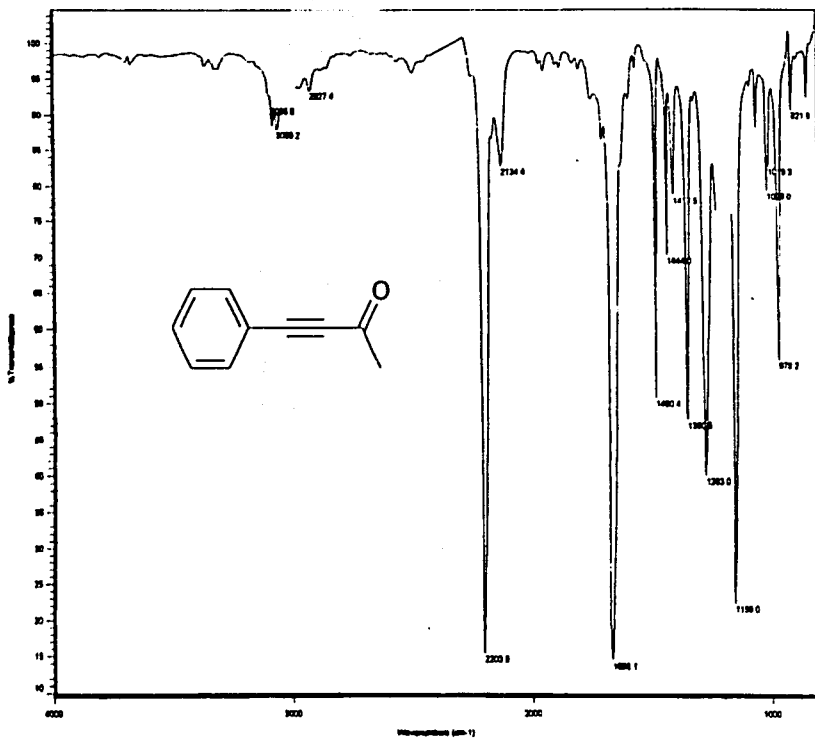
BIBLIOGRAFÍA

1. Alvarez, C.; Rodríguez, A.; *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *613*, 132.
 2. Alvarez, C., Gutiérrez, R., Toscano, A.; Moya, M., Velasco, L.; Rosas, R.; Tapia, R.; Penieres, G., *J. Coord. Chem.*, **1999**, *48*, 383.
 3. Alvarez, C.; Gutiérrez-Pérez, R., *Polyhedron*, **2001**, *20*, 215.
 4. Khan: Martell. "*Homogeneous Catalysis by Metal Complexes*", Vol. 2: Academic Press, N.Y., 1974. pp 91-95.
 5. Mc Murry, J. "*Química Orgánica*", Gpo. Ed.Iberoamérica. México D.F., 1994.
 6. Brown, H.C.; Racherla, U.S.; Singh, S.M., *Tetrahedron Lett.*, **1984**, *25*, 2411.
 7. Brandsma, L. "*Preparative Acetylenic Chemistry*", Elsevier Pu. Co. Amsterdam, 1971, pp 81-82.
 8. Minc, T.; Hirota, T.; Fujita, N.; Yamashita, M., *Synthesis*, **1999**, 2024.
 9. Wolf, R. A.; Warakowski, J. M.; Staples, T. L.; Fazio, M. *J. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, **2001**, *39*, pp. 1391-1402
 10. Easmon, J.; Heinisch, G.; Pürstinger, G.; Langer, T.; Osterreicher, J., *J. Med Chem.* **1997**, *40*, 4420.
 11. Mohan, M.; Gupta, M.; Chandra, L.; Jha, N., *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, *151*, 61.
-

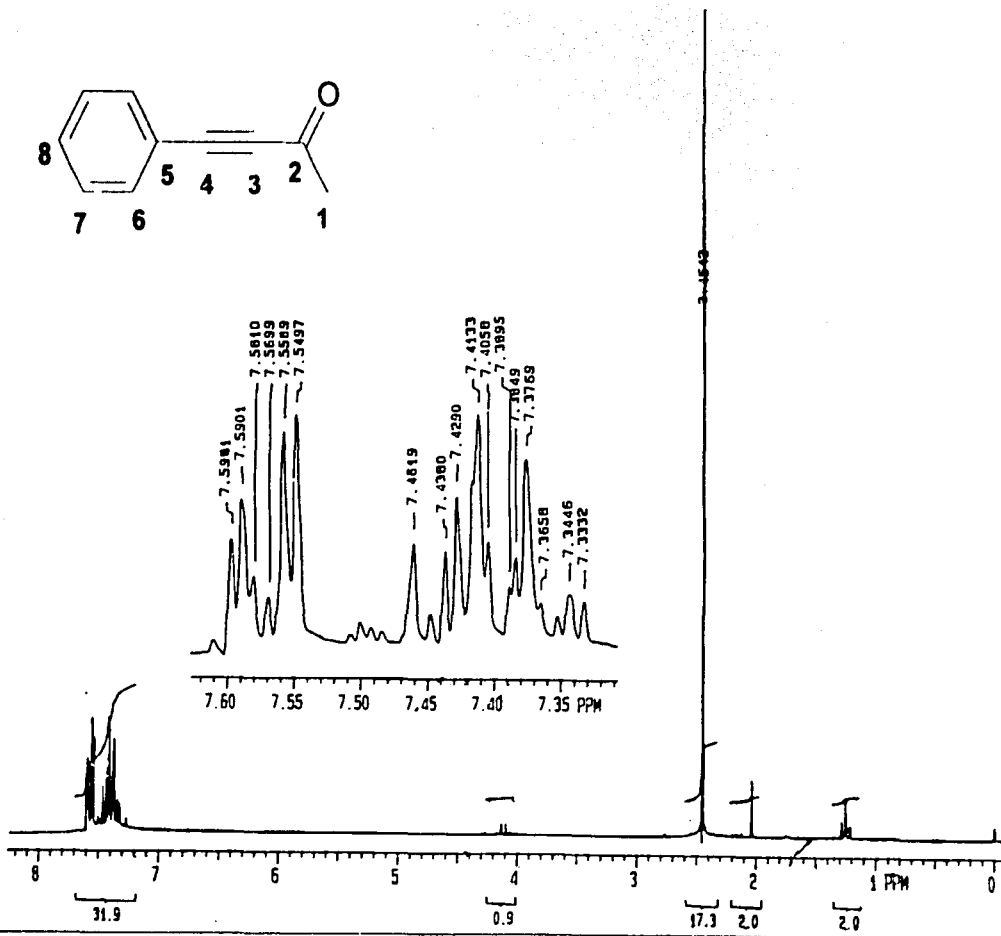
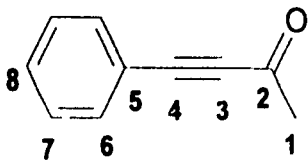
-
12. Gallego, M.; Garcia-Vargas, M.; Valcarcel, M., *Analyst*, **1979**, *104*, 613.
 13. Díez, E.; López, A.; Pareja, C.; Martín, E., *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 7955.
 14. Feng, L.; Liying, C.; Hongyun, Z., *Trans. Met. Chem.*, **1995**, *20*, 511.
 15. Dyke, S.F. "*The Chemistry of Enamines*", Cambridge University Press, Cambridge, 1973.
 16. Katritzky et al. "*Comprehensive Organic Functional Group Transformation*", Vol. 3., Pergamon Press, N.Y., 1995. pp 444-451.
 17. Brown, H.C.; Racherla, U.S.; Singh, S.M., *Tetrahedron Lett.*, **1984**, *25*, 2411
 18. Midland, Mark M., *J. Org. Chem.*, **1975**, *40*, 2250 .
 19. Li, P.; Man Fong W.; Chao, L.C.F.; Fung, S.H.C.; Williams, I.D., *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 4087
 20. Baidossi, W.; Lavah, M.; Blum, J., *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 669.
 21. March, Jerry. "*Advanced Organic Chemistry*", John Willey and Sons. Third Edition, N.Y., 1985, pp 683-685
 22. Olah; Meidar. *Synthesis*, **1978**, 671.
 23. Nightingale D., Wadsworth F.T., *J. Chem. Soc.*, **1947**, *69*, 1181-1183.
 24. Yamaguchi M., Shibato K., Fujiwara S., Hirao I., *Synthesis*, **1986**, 421-422.
 25. Katritzky A.R., Lang H., *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 7612-7618.
-

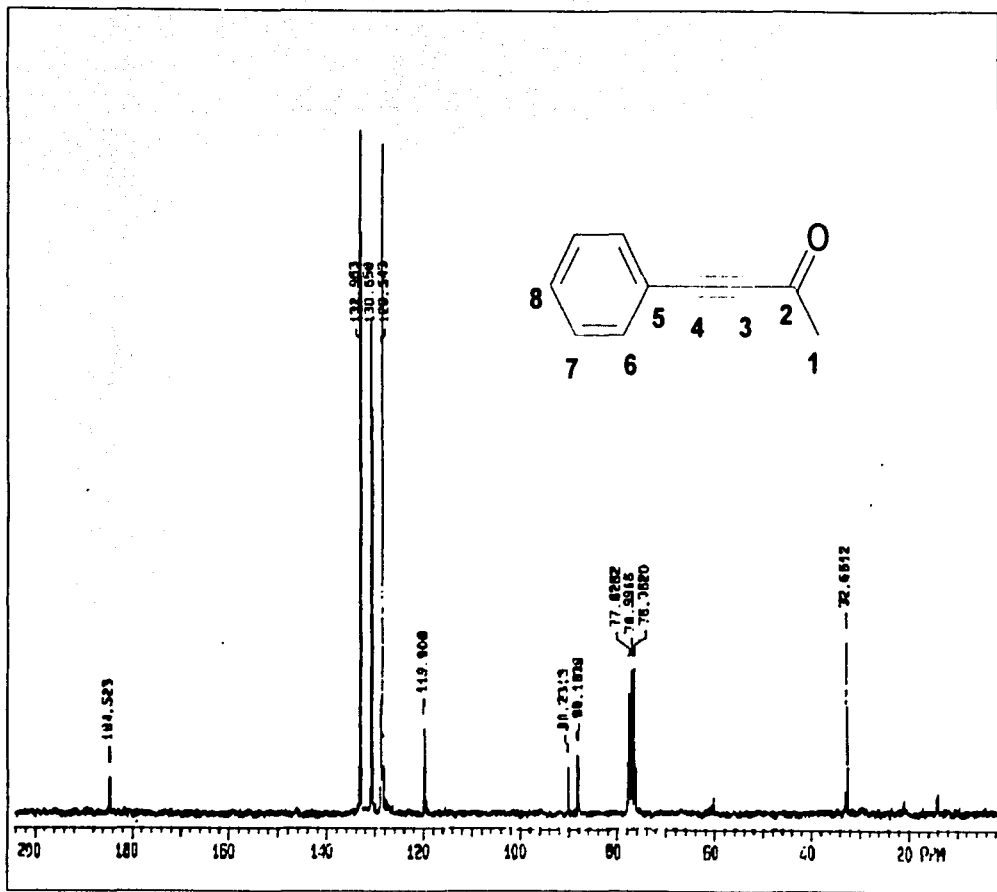
-
26. Brandsma L. "*Preparative Acetylenic Chemistry*", Second Edition. Elsevier, N.Y. 1988, pp.105-107.
 27. Viehe. "*Chemistry of Acetylenes*", Heinz Günter. N.Y., 1969. pp.33-40.
 28. Silverstein R.M., Bossler; G.C.; Morillo T.C. "*Spectrometric Identification of Organic Compounds*", John Wiley & Sons Inc., N.Y., 1990.
 29. Nakanishi K., "*Infrared Absorption Spectroscopy*", Second Ed., Holden-Day Inc., N.Y., 1977.
 30. Carey & Sundberg. "*Advanced Organic Chemistry*" Part A : Structure and Mechanisms. Plenum Press. N.Y., 1990.
 31. Noyce, D.; Schiavelli M., *J. Org. Chem.*, **1968**, 33, 845.
 32. Noyce, D.; Andrew, M.; Peterson, P., *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6225.
 33. Verhelst, W. ; Drenth. W. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**1974**, 96, 6692.
 34. Noyce, D. ; Schiavelli, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 1020.
-

A N E X O
E S P E C T R O S C Ó P I C O



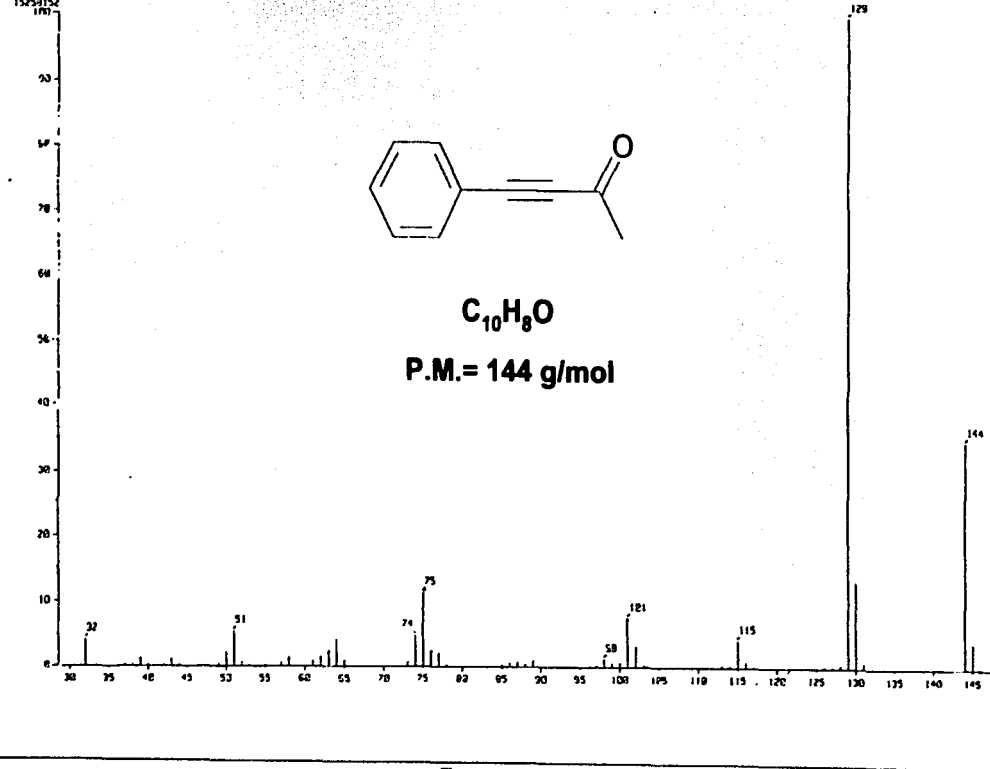
Espectro 1
Espectro de Infrarojo el compuesto 1.0





Espectro 3
Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 1.0

[Mass Spectrum]
Date : 23-Mar-2006 13:52
Sample: cat-B.1
Mn: 144
T: 100 °C
Spectrum Type: Normal Ion (PF-Linear) Ion Mode: ESI
RT: 16.14 min Scan: (1379,1394) Temp: 0.0 deg C
DP: m/z 129.0000 Int.: 1455.12
Output m/z range: 23.0000 to 151.3333 Cut Level: 0.00 %
15252152

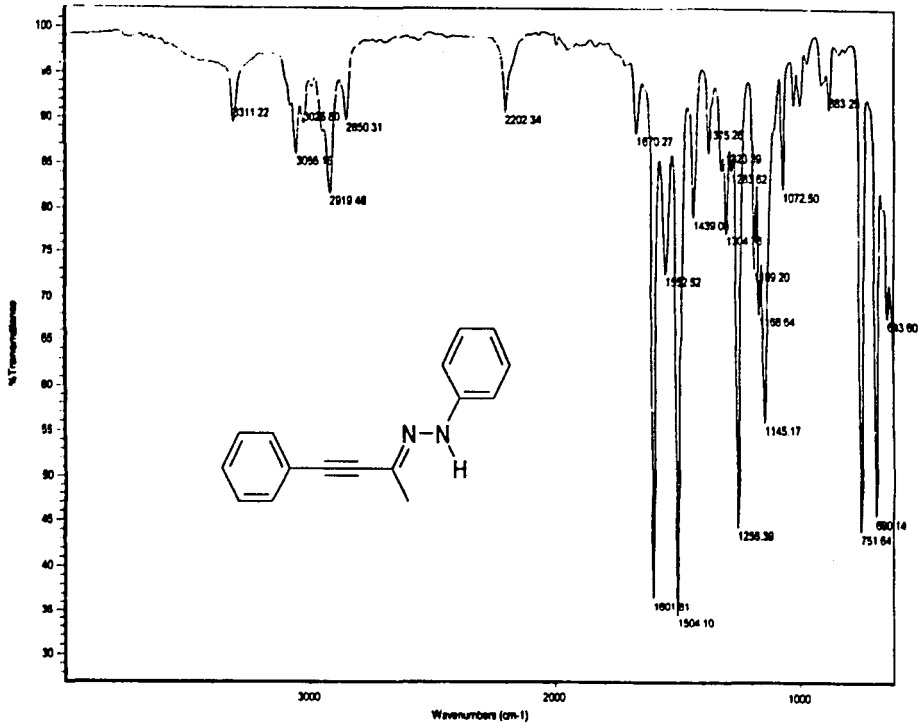


Espectro 4
Espectro de masas del compuesto 1.0



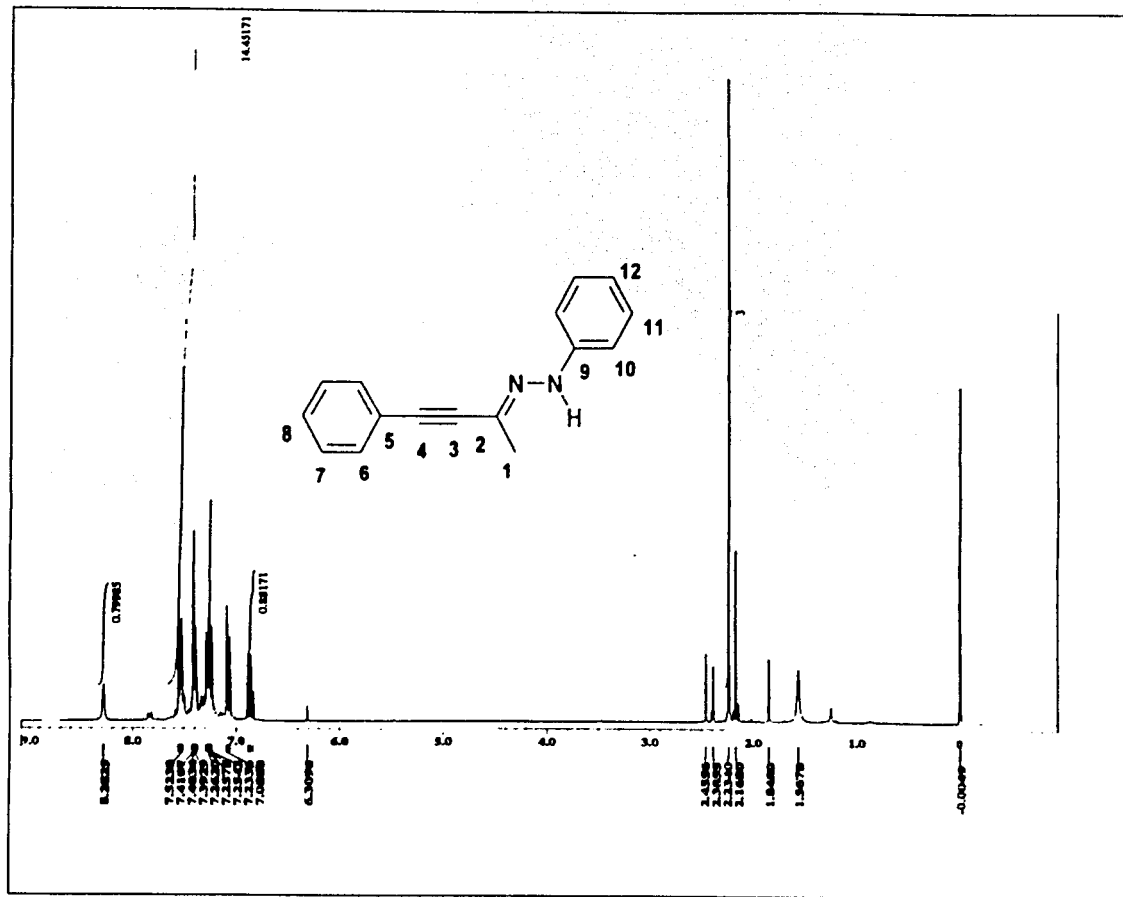
Instituto de Química, UNAM

Laboratorio de Infrarrojo

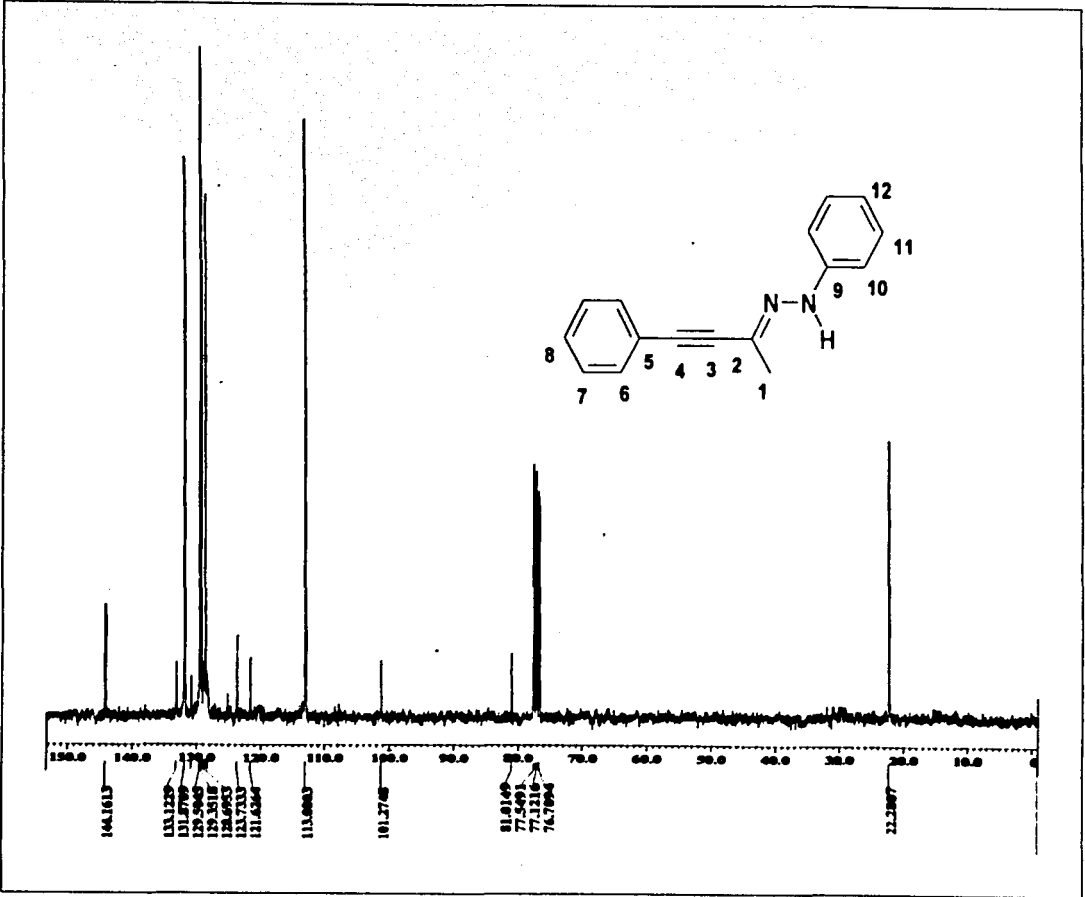


Espectro 5

Espectro de Infrarrojo del compuesto 1.1

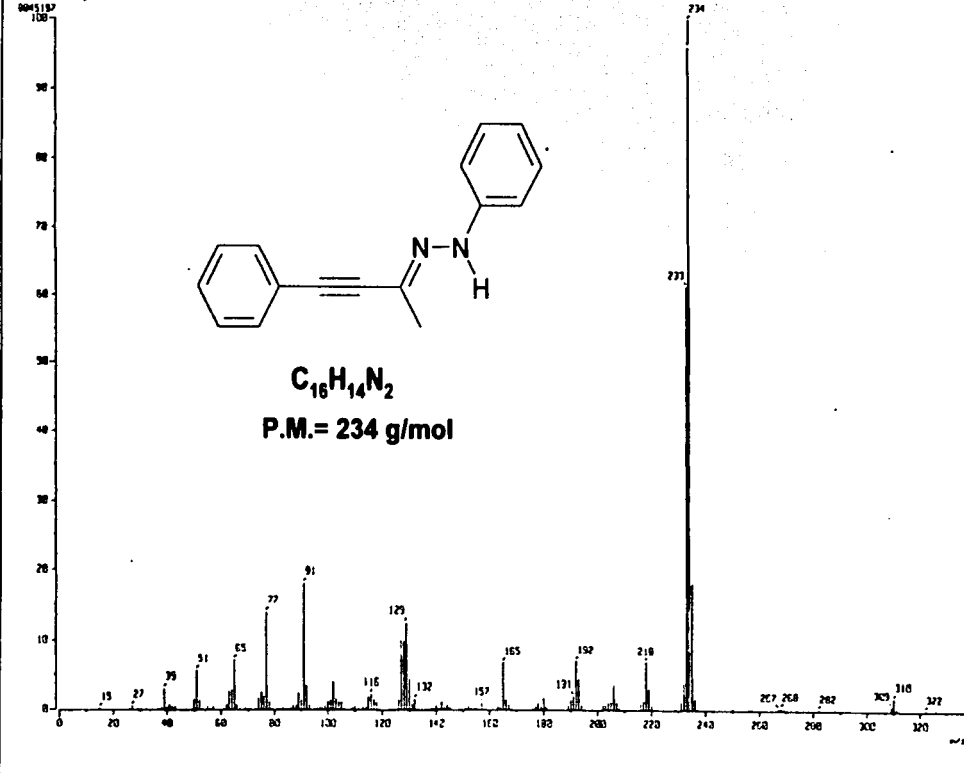


Espectro 6
Espectro de RMN ¹H del compuesto 1.1



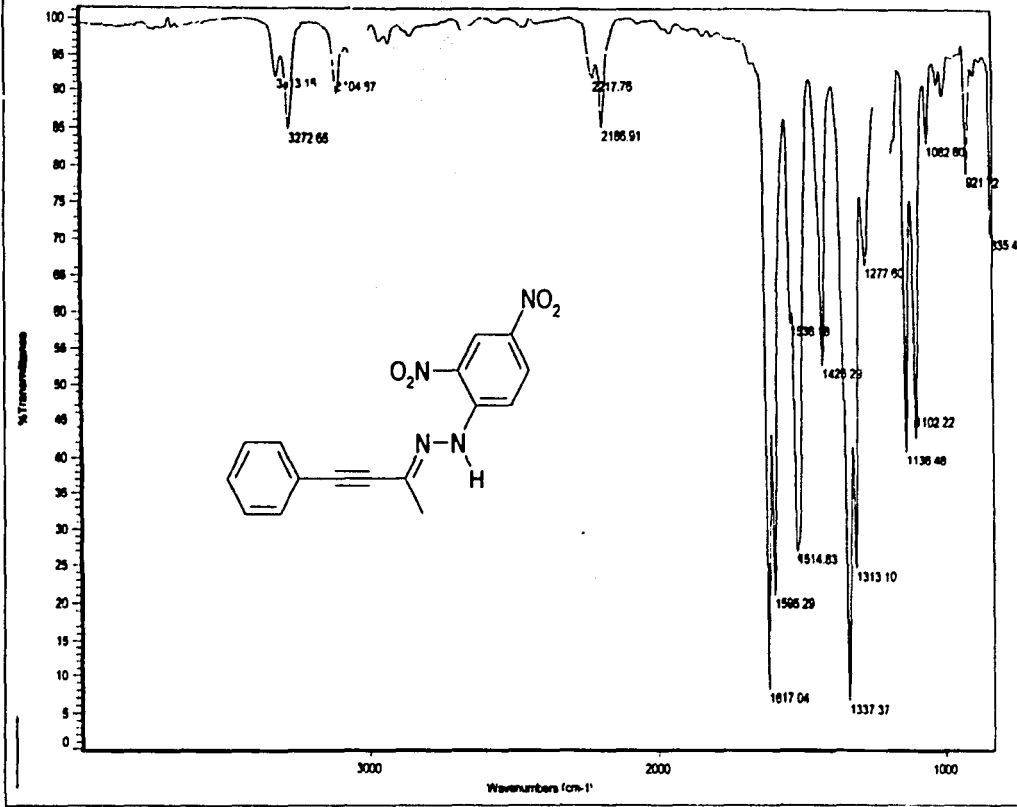
Espectro 7
 Espectro de RMN ¹³C del compuesto 1.1

[Mass Spectrum]
Date : 20-01-2008 Capilla-18C Date : 04-May-1998 10:00
Sample: M(C1-1)
Note : -
Inlet : Direct Ion Mode : EI+
Spectrum Type : Normal Ion 0V-4.0eV
01 : P. 30 min Scan# : 15,221-15,31 Temp : 51.6 deg.C
SP : m/z 234.0000 Int. : 767.25
Output m/z range : 0.0000 to 317.0020 Cut Level : 0.00 e



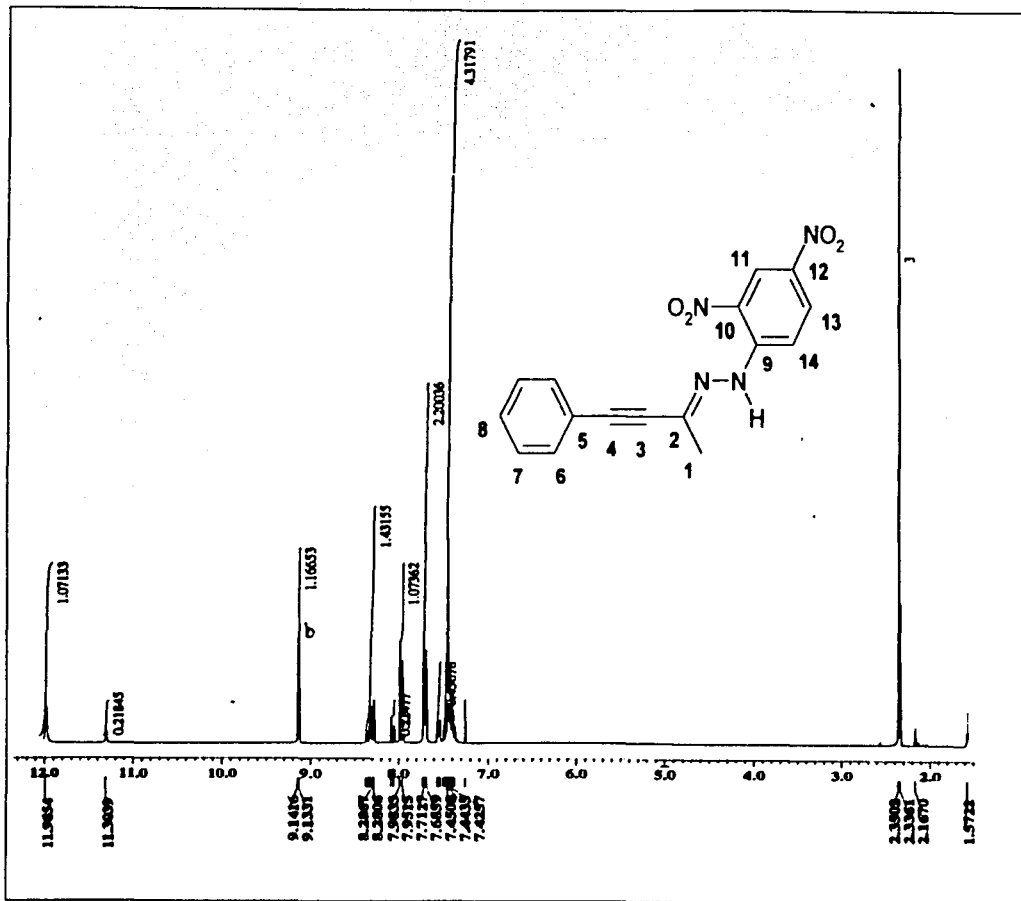
Espectro 8

Espectro de masas IE para el compuesto 1.1

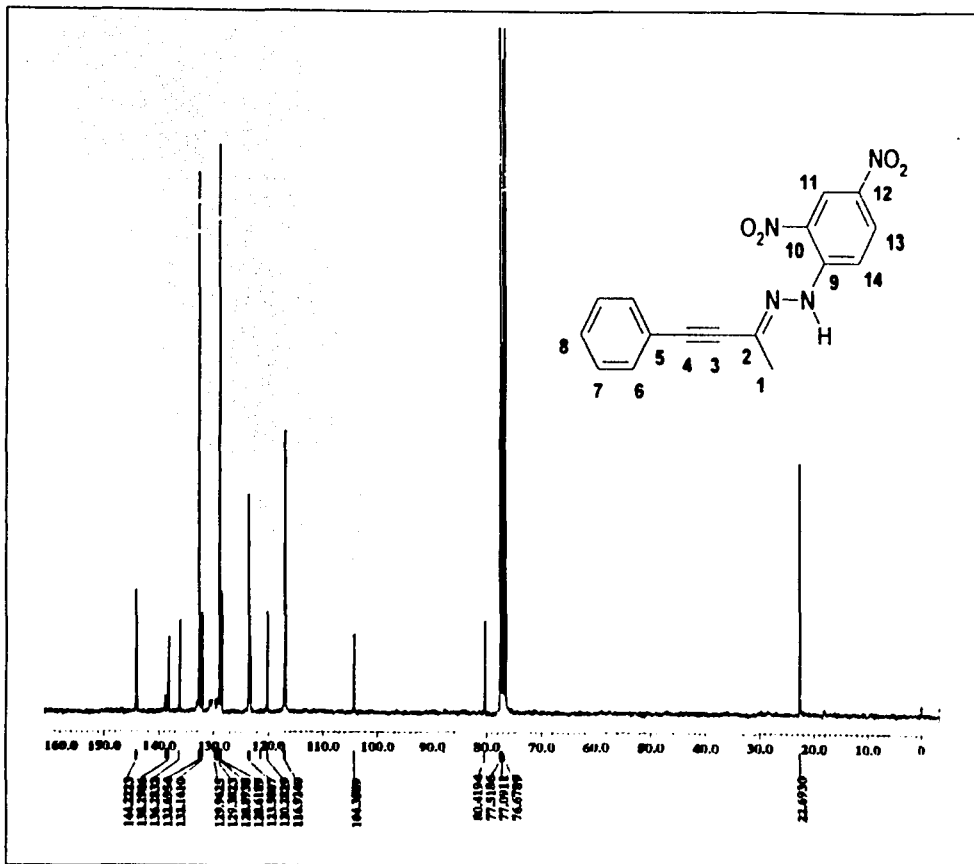


Espectro 9

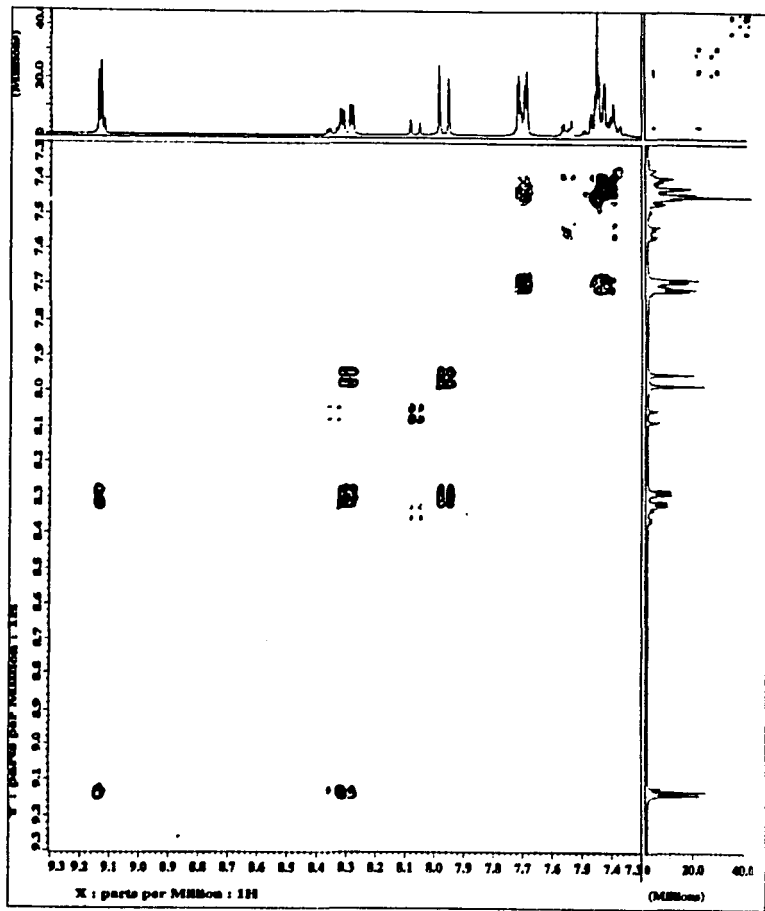
Espectro de Infrarrojo para el compuesto 1.2



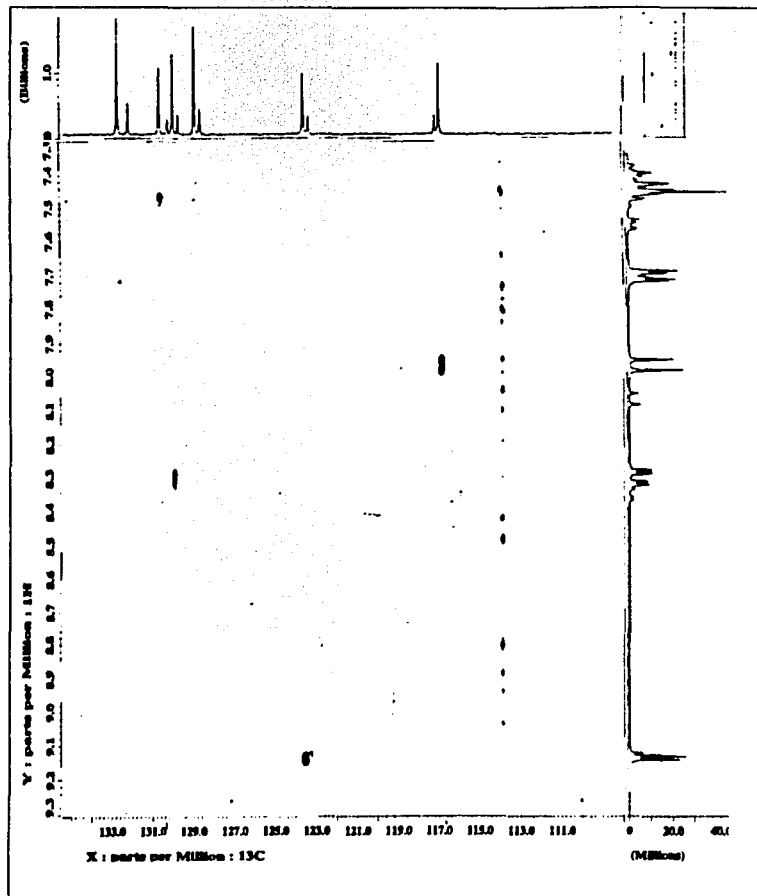
Espectro 10
Espectro de RMN ^1H para el compuesto 1.2



Espectro 11
Espectro de RMN ^{13}C para el compuesto 1.2

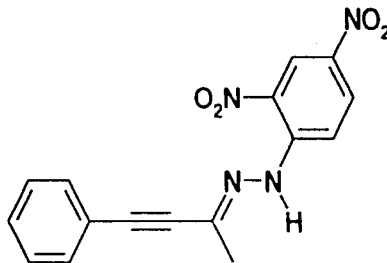


Espectro 12
 Espectro de Correlación Homonuclear COSY para el compuesto 1.2

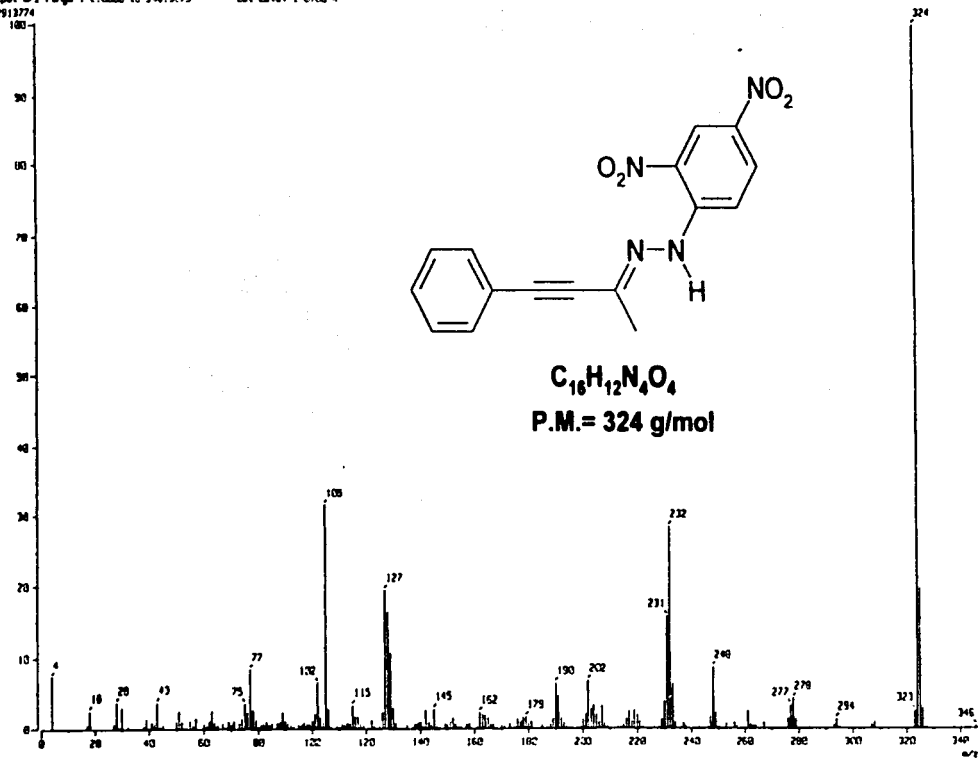


Espectro 13
Espectro de Correlación Heteronuclear HETCOR para el compuesto 1.2

[Mass Spectrum]
 Date : D:\Rivarez-Cacillo\95 Date : 10-May-10 13:32:03
 Sample : 2,4-Hisda
 Note : -
 Inlet : Direct Ion Mode : E1+
 Spectrum Type : Normal Ion (WF-linear)
 DT : 0.76 sec Scan# : (113,431)-(112,241) Temp : 110.5 deg.C
 SP : org 324.0000 Int. : 277.00
 Output m/z range : 0.0000 to 346.9675 Cut Level : 0.00 %
 2913774

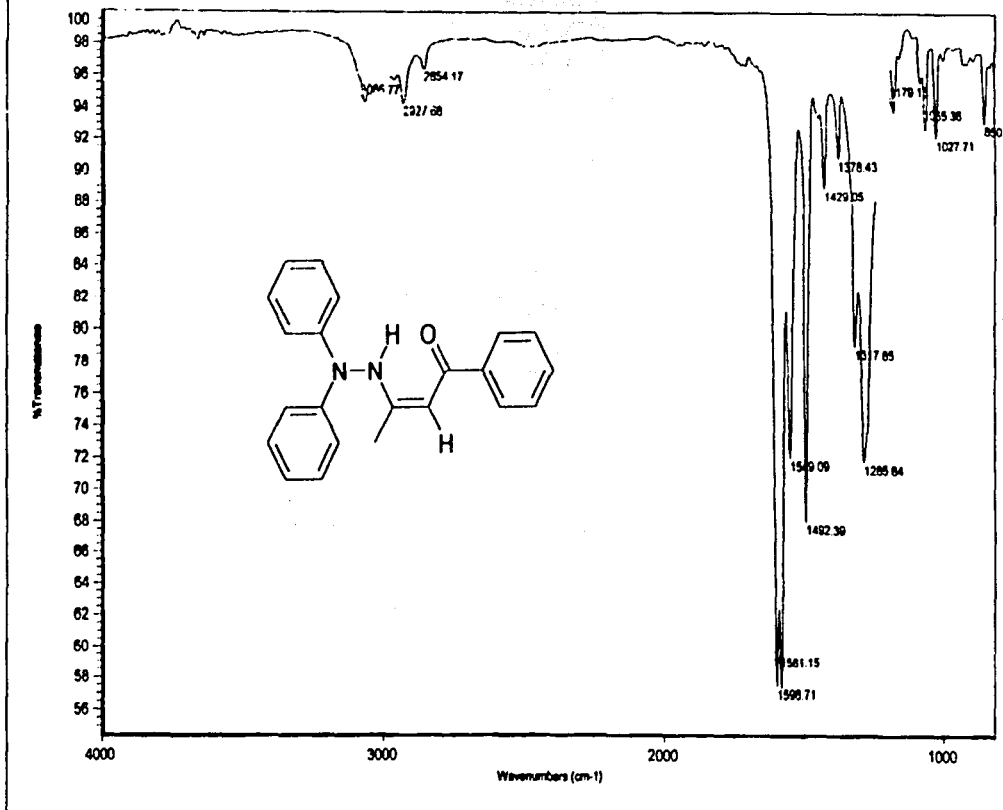


$C_{16}H_{12}N_4O_4$
 P.M. = 324 g/mol



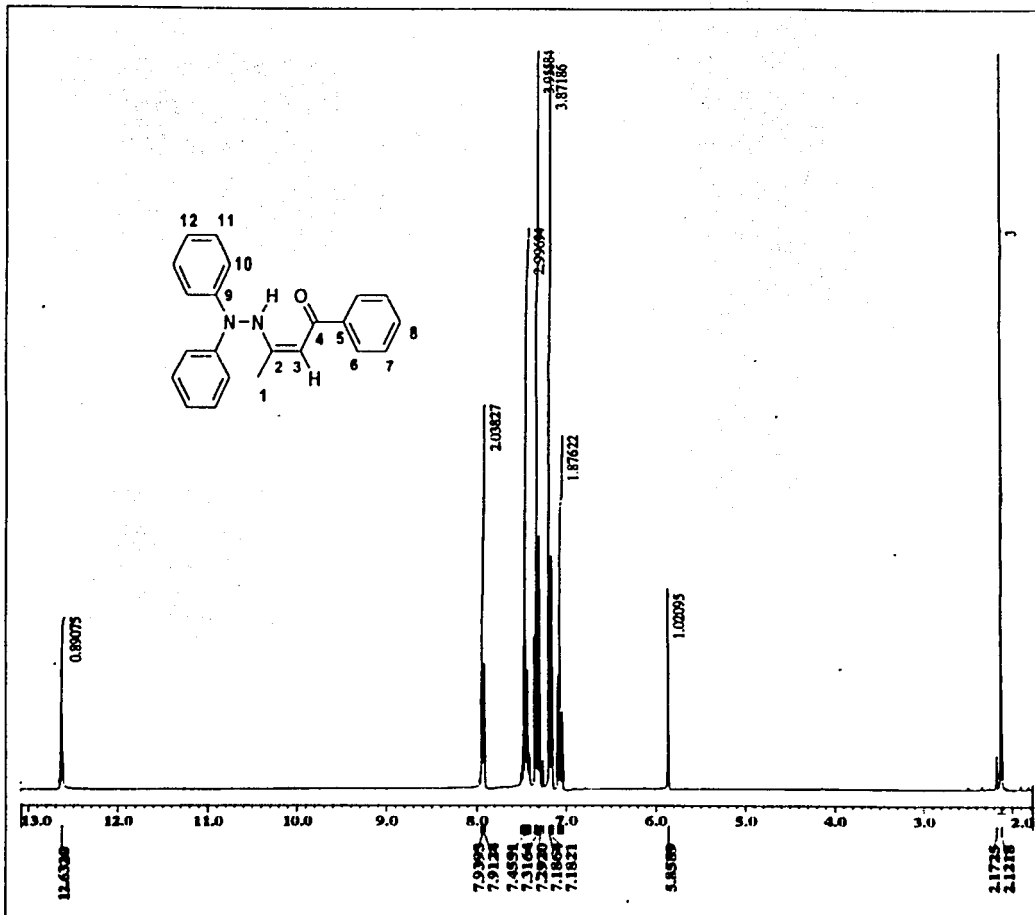
Espectro 14

Espectro de masas IE para el compuesto 1.2



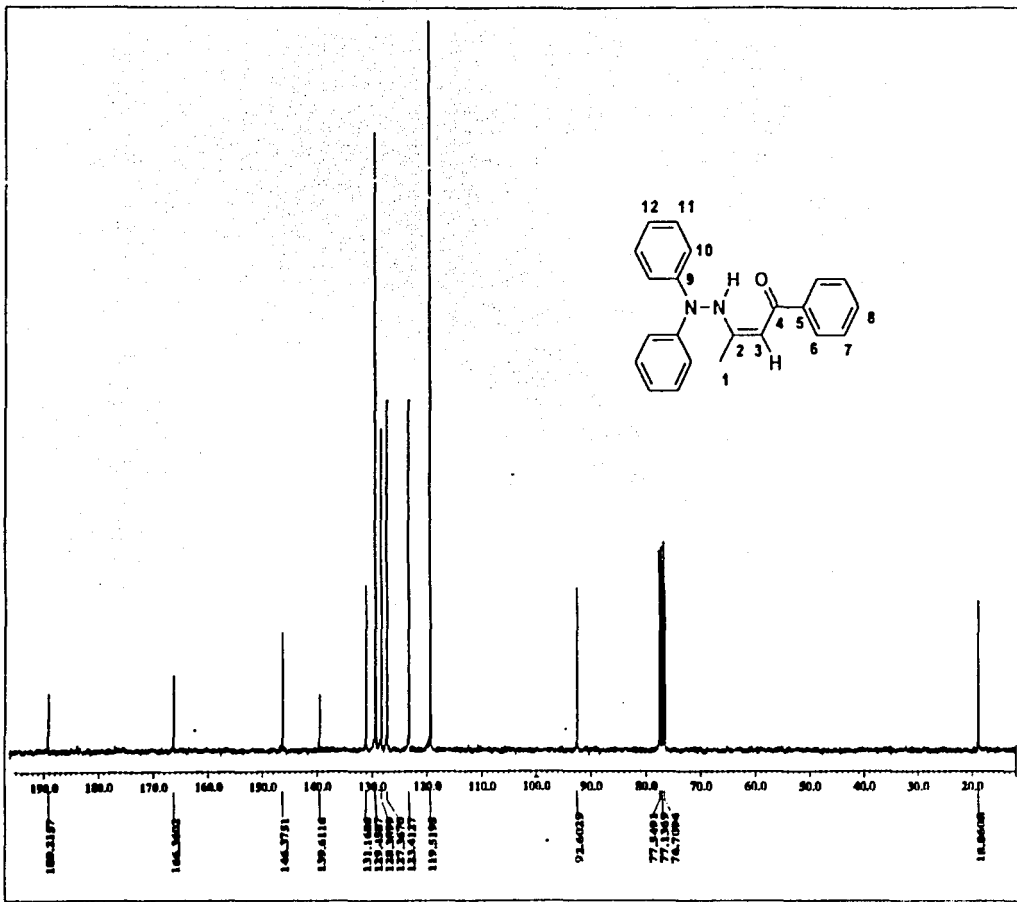
Espectro 15

Espectro de Infrarrojo para el compuesto 1.3



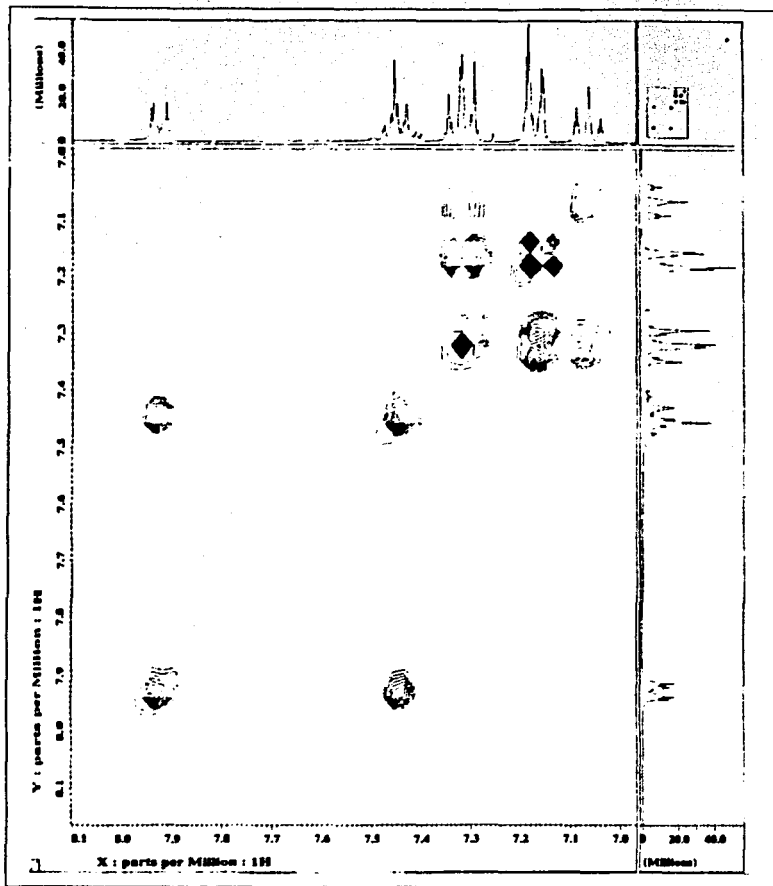
Espectro 16

Espectro de RMN ^1H para el compuesto 1.3



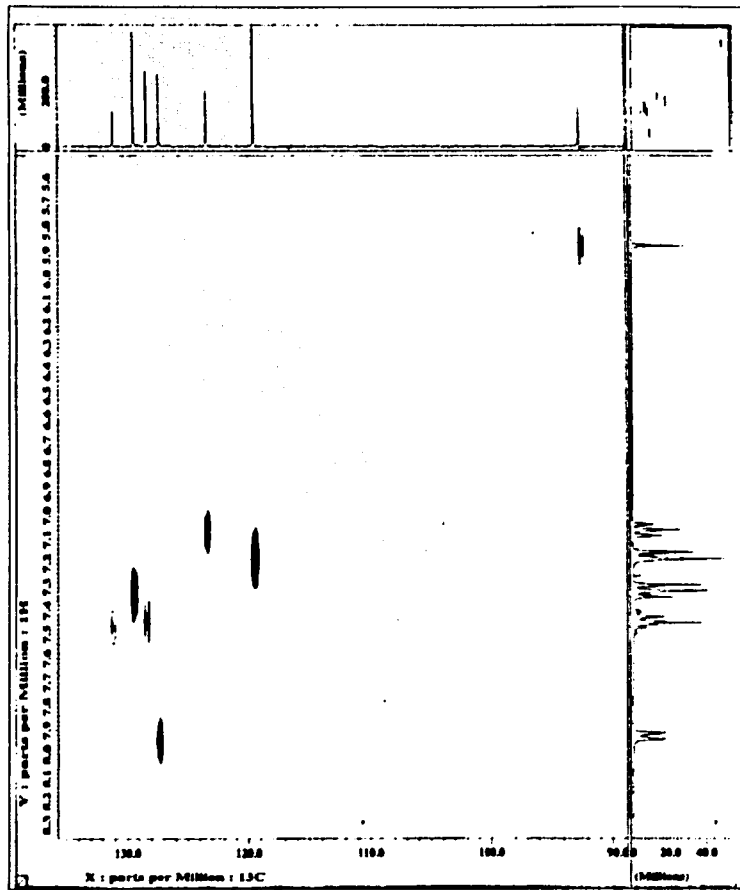
Espectro 17

Espectro de RMN ^{13}C para el compuesto 1.3



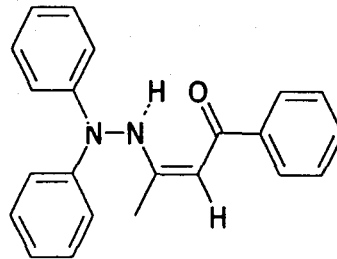
Espectro 18

Espectro de Correlación Homonuclear COSY para el compuesto 1.3

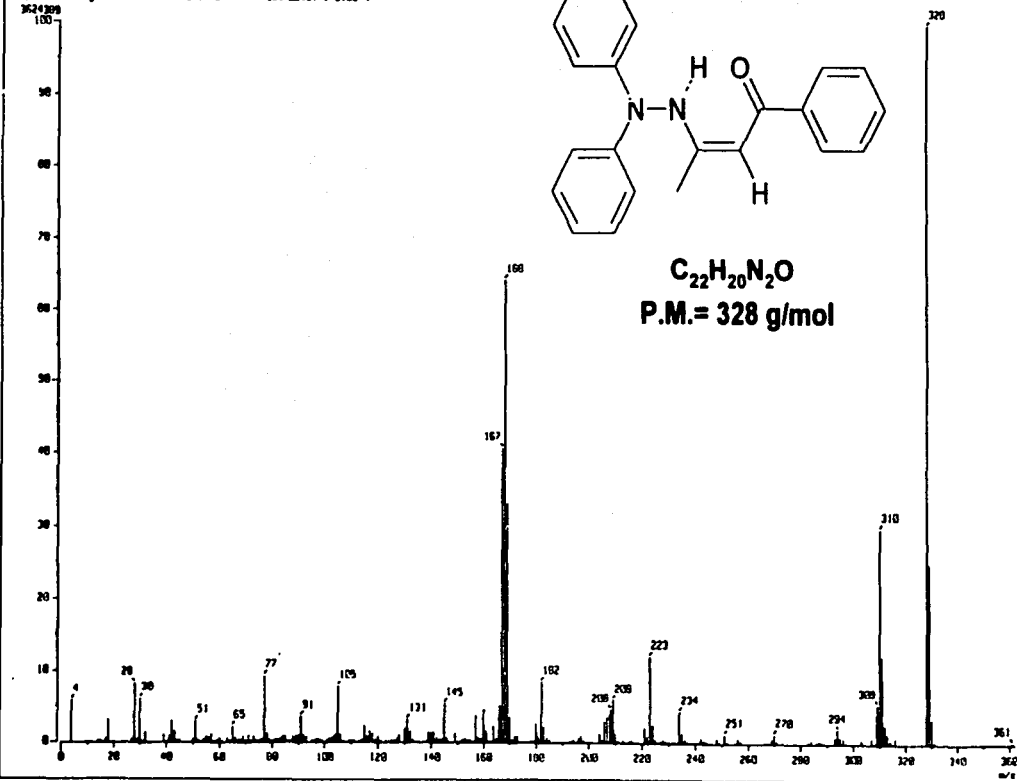
**Espectro 19**

Espectro de Correlación Heteronuclear HETCOR para el compuesto 1.3

[Mass Spectrum]
 Date : D-Riveros-Cecilio-039 Date : 10-May-199 06.03
 Sample: d-fenilM
 Note :
 Inlet : Direct Ion Mode : E+
 Spectrum Type : Normal Ion [DP-Linear]
 RT : 1.21 min Scan# : (31,32)-(31,42) Temp : 101.2 deg.C
 BP : m/z 270.0000 Int. : 349.65
 Output m/z range : 0.0000 to 352.0178 Cut Level : 0.00 %

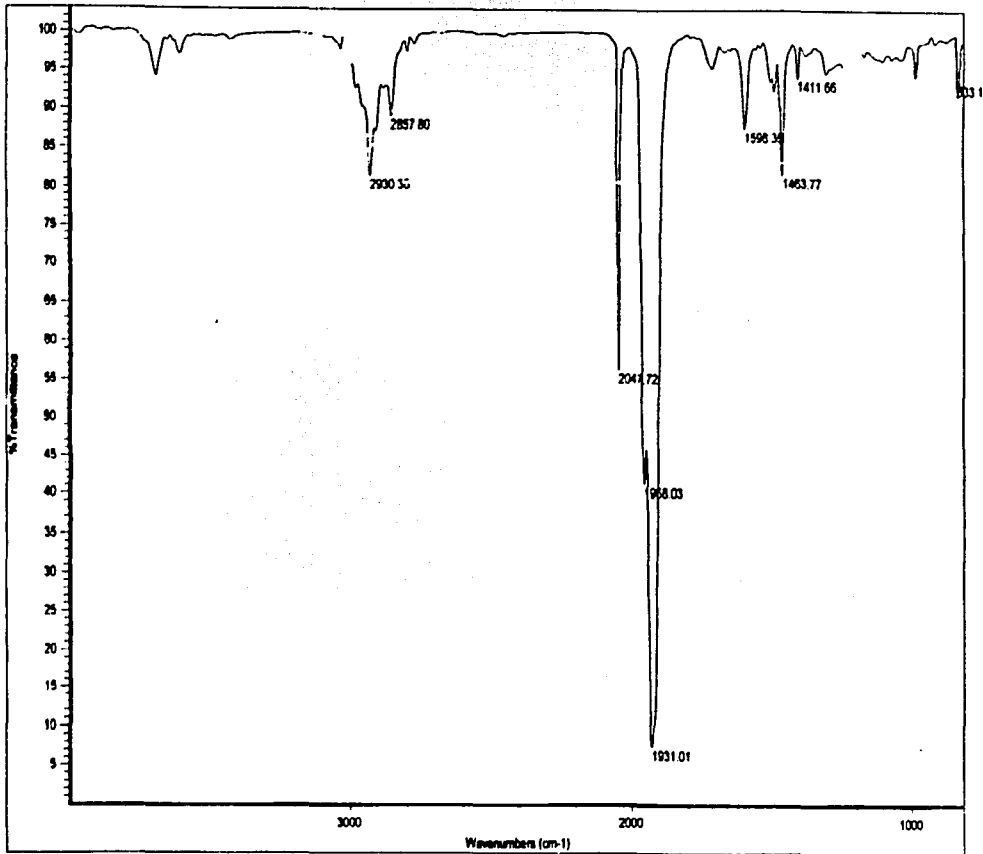


$C_{22}H_{20}N_2O$
 P.M. = 328 g/mol



Espectro 20

Espectro de masas para el compuesto 1.3



Espectro 21

Espectro de Infrarrojo del complejo de Hierro.