

## ESTUDIO TERMODINÁMICO Y CINÉTICO DE LA FORMACIÓN DEL COMPLEJO 2´(OH)ACETOFENONA-AI(III)

### THERMODYNAMIC AND KINETIC STUDY OF 2´(OH)ACETOPHENONE-AI(III) COMPLEX FORMATION

**Yamina A. Dávila, María C. Almandoz, Matías I. Sancho, Estela I. Gasull y Sonia E. Blanco**  
Universidad Nacional de San Luis, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, IMIBIO-SL (CONICET),  
Área de Química-Física, Chacabuco y Pedernera, (5700) San Luis - Argentina  
(e-mail: mcalman@unsl.edu.ar)

*Recibido: 17/12/2010 - Evaluado: 12/01/2011 - Aceptado: 03/03/2011*

#### RESUMEN

En este trabajo se realizó un estudio experimental basado en la velocidad de formación, estabilidad y estructura del complejo formado entre el Al(III) y 2´(OH)acetofenona en metanol y etanol usando espectroscopía UV-visible. Fueron estudiadas las influencias de la temperatura (15-35°C), fuerza iónica ( $1,7 \times 10^{-3}$  –  $7,8 \times 10^{-3}$  M) y permitividad relativa del solvente ( $\epsilon_r = 24,55$  y  $32,63$ ) sobre la velocidad de reacción. Aplicando el método de la relación molar, se determinó la formación de un complejo de estequiometría 1:1. Además, fue calculada la constante de formación del complejo en metanol ( $K_c = 6,08 \times 10^5$ ). Para la reacción de complejación (usando la Teoría del estado de transición) los valores obtenidos fueron: MeOH  $\Delta H^\ddagger$  18,7 kcal/mol y  $\Delta S^\ddagger$  9,75 cal/K mol, y para EtOH  $\Delta H^\ddagger$  23,0 kcal/mol y  $\Delta S^\ddagger$  24,9 cal/K mol. Estas experiencias muestran que la velocidad específica de reacción aumenta con el descenso de la permitividad del medio y disminuye cuando la fuerza iónica del medio es mayor.

#### ABSTRACT

In this work an experimental study based on the structure, stability and formation rate of the complex formed between Al(III) and 2´(OH)acetophenone in methanol and ethanol using UV-visible spectroscopy was carried out. The influences of the temperature (15-35°C), ionic strength ( $1,7 \times 10^{-3}$ – $7,8 \times 10^{-3}$  M) and the relative permittivity of the solvent ( $\epsilon_r = 24,55$  and  $32,63$ ) on the reaction rate were studied. A complex of 1:1 stoichiometry was obtained by means of the molar ratio method. The formation complex constant was calculated in methanol ( $K_c = 6,08 \times 10^5$ ). For the complexation reaction (using the Transition State Theory), the obtained values were: MeOH were  $\Delta H^\ddagger$  18,7 kcal/mol and  $\Delta S^\ddagger$  9,75 cal/K mol, while in EtOH, they were  $\Delta H^\ddagger$  23,0 kcal/mol and  $\Delta S^\ddagger$  24,9 cal/K mol. The experiments showed that the specific reaction rate increased when the permittivity was decreased and it was decreased when the ionic strength of the reaction medium was increased.

Palabras clave: 2´-Hidroxiacetofenona; tricloruro de aluminio; espectroscopia UV; estudio cinético  
Keywords: 2´-Hydroxyacetophenone; aluminium chloride; UV-spectroscopy; kinetic study

## INTRODUCCIÓN

Las acetofenonas (AF) son compuestos ampliamente utilizados debido a sus interesantes propiedades químicas y bioquímicas. AF son compuestos que se encuentran en la naturaleza (Hwang et al., 1999; Zhang et al., 2009; Bajpai et al., 2009; Simonsen et al., 2009) o bien, pueden ser obtenidos en forma sintética (Cacchi et al., 2003; Prasad et al., 2009; Thanh et al., 2010).

Distintas investigaciones avalan las importantes y variadas aplicaciones de las AF. Balan et al. (2009), han sintetizado algunas sales de diazonio con esqueleto de dihidroxiacetofenonas las que muestran importante actividad antimicrobiana, presentando especial actividad contra gérmenes y hongos. AF también han sido utilizadas contra fototaxis positiva de células de *Chlamydomonas*, proceso en el que se requiere motilidad flagelar coordinado. Estos estudios muestran una correlación entre la estructura y actividad de una serie de AF (Evans et al., 2010). En el trabajo de Sivakumar et al. (2008), se han evaluado la actividad antibacteriana de 20 derivados de AF contra organismos Gram-positivo y Gram-negativo *Bacillus subtilis* NCIM 2718, *Staphylococcus aureus* NCIM5021, *Salmonella typhi* NCIM2501, *Enterobacter aerogenes* NCIM5139 y *Proteus vulgaris* NCIM2813.

Entre las propiedades fisicoquímicas, se destaca para estos compuestos, la notable capacidad quelante frente a varios iones incluyendo: metales alcalinos, alcalinos térreos y metales de transición. Varios trabajos de investigación abordan esta propiedad. Entre ellos se mencionan: Dunbar et al. (2006), quienes estudiaron la complejación de  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Co}^+$  y  $\text{Ni}^+$  con AF caracterizando los complejos obtenidos por técnicas de espectroscopía IR. Por otro lado, varios complejos de 2-hidroxifenonas con  $\text{Fe}^{3+}$  fueron sintetizados y caracterizados por diferentes técnicas espectroscópicas y por difracción de Rayos X; verificándose además la estabilidad de estos complejos formados por las técnicas de TG/DTG-DTA (Kantouri et al., 2009). Than et al. (2007), han realizado estudios teóricos y experimentales de la reacción de complejación en fase gas entre acetofenonas y cobre verificando la basicidad del catión cobre en la reacción reversible de formación del complejo. Estos mismos autores (Than et al., 2010) determinan en forma experimental los cambios de energía libre puestos en juego en la reacción reversible de descomposición del complejo AF- $\text{La}^{3+}$  en fase gas. Liu et al. (2008), han sintetizado y caracterizado complejos de AF y  $\text{Eu}^{3+}$ , estos complejos presentan una muy buena estabilidad y propiedades fotoluminiscentes. Asimismo, se ha estudiado que las AF también forman parte de ligandos complejos para iones alcalinos y metales alcalinos térreos (Saraswat et al., 2006).

La composición estequiométrica, estabilidad, mecanismo de reacción y velocidad de formación de complejos a partir de ligandos orgánicos y cationes metálicos de interés en el área de la fisicoquímica biológica es una de las líneas de investigación de nuestro grupo de investigación. Los últimos trabajos incluyen el estudio estructural y cinético de la reacción entre Al(III) y ligandos tales como: o-hidroxibenzofenonas (Blanco et al., 2002) y el estudio de su mecanismo de reacción en Sancho et al. (2003); 2,4-dihidroxibenzofenona y 2(OH)4-metoxibenzofenona, analizando la estructura del complejo metálico en diferentes medios de reacción y el efecto de la fuerza iónica (Castro et al., 2003 y Blanco et al., 2006); catecol y 5,7-dihidroxi flavona (Castro y Blanco, 2004; Sancho et al., 2007). Del estudio de los complejos formados con la familia de las AF sustituidas, ha surgido el trabajo de Almandoz et al. (2010) en el que se desarrolla el mecanismo teórico de la reacción entre la 2,4-dihidroxiacetofenona y Al(III).

Por tanto, como parte del programa de estudio integral de las reacciones de complejación de este tipo importante de ligandos se realiza este trabajo, cuyo propósito principal es el estudio de la reacción entre 2'-hidroxiacetofenona (2'(OH)AF) y Al(III) en soluciones alcohólicas, haciendo uso de la espectroscopia UV-Visible. Además, se determina la estequiometría y constante de formación del complejo como así también el estudio de la influencia de la temperatura, fuerza iónica y la permitividad del medio sobre la velocidad de reacción.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Los reactivos y solventes empleados fueron: 2'-(OH)AF (Sigma), AlCl<sub>3</sub> anhidro (Merck), NaCl (Merck), metanol (MeOH) y etanol (EtOH) (Merck) ambos solventes grado espectroscópico.

La composición estequiométrica del complejo en MeOH y EtOH, se determinó usando el método de la relación molar; para lo cual se mantuvo constante la concentración del ligando ( $7,70 \times 10^{-5}$  M) mientras que la concentración del metal fue modificada desde  $1,07 \times 10^{-5}$  hasta  $2,39 \times 10^{-4}$  M. Las soluciones fueron mantenidas a temperatura constante (25°C) hasta alcanzar el equilibrio (tiempo de reacción: 1 hora). Luego se registraron los espectros (Espectrofotómetro UV-Visible Cary 50-Varian) en el intervalo de 220 a 450 nm.

Las medidas cinéticas se realizaron partiendo de concentraciones molares iniciales iguales de AlCl<sub>3</sub> y 2'-(OH)AF. A tiempos de reacción crecientes se efectuaron lecturas de absorbancia a la longitud de onda de máxima absorción del complejo. Para el estudio de las distintas variables que afectan la velocidad de reacción se modificaron la temperatura entre 15 y 35°C, la fuerza iónica entre  $1,72 \times 10^{-3}$  y  $7,84 \times 10^{-3}$  M y la permitividad relativa ( $\epsilon_r$ ) del medio fue 24,55 y 32,63.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Espectros UV-visible

La Figura 1 muestra los cambios observados en los espectros de absorción UV-vis de 2'-(OH)AF cuando Al(III) es adicionado en (a) MeOH y (b) EtOH. Los espectros obtenidos en MeOH, muestran en el ligando libre (2'-(OH)AF) la presencia de dos bandas principales de absorción asociadas con transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$ . La banda I está ubicada a 250 nm y la banda II a 323 nm. Cuando el catión Al es adicionado, la banda I sufre un desplazamiento batocrómico de 21 nm, presentando una banda cuya longitud de onda de máxima absorción está localizada en 271 nm, en tanto que la banda II sufre un corrimiento mayor de 56 nm, el cual es característico de la formación del complejo. Los espectros del ligando y complejo en EtOH presentan perfiles de absorción similares a los obtenidos en MeOH, exhibiendo el complejo su máximo de absorción ( $\lambda_{\max}$ ) a 376 nm (Figura 1b).

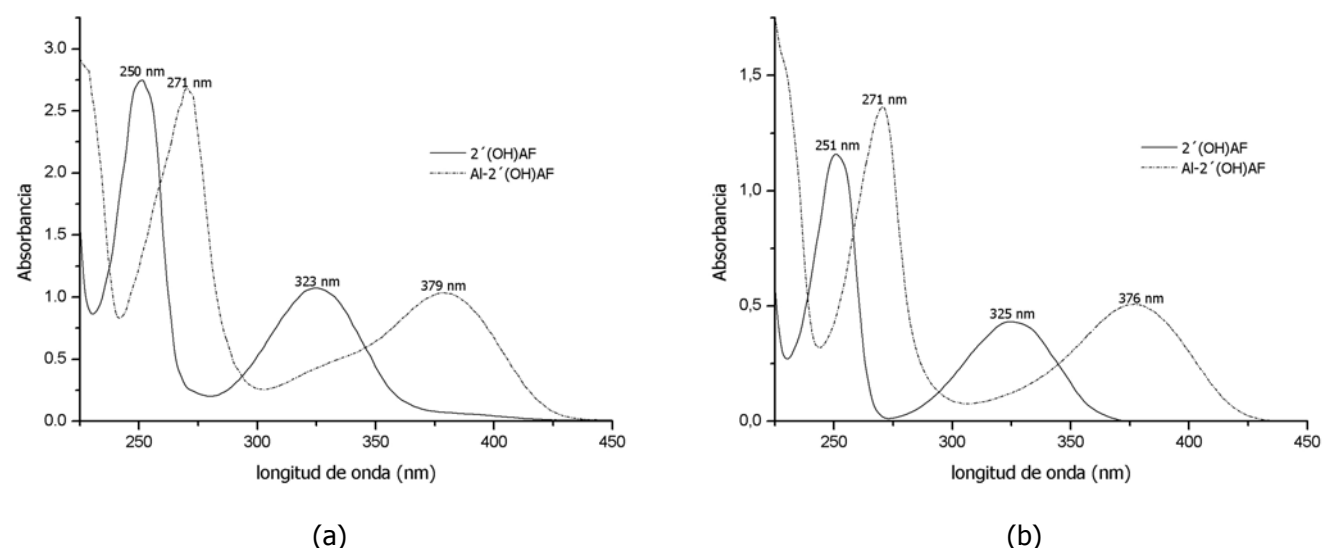


Fig. 1: Espectros de absorción UV-Vis a 25°C: (a) 2'-(OH)AF ( $2,80 \times 10^{-4}$  M) y del complejo formado con Al(III) ( $2,79 \times 10^{-4}$  M) en MeOH; (b) 2'-(OH)AF ( $1,81 \times 10^{-4}$  M) y del complejo formado con Al(III) ( $1,82 \times 10^{-4}$  M) en EtOH

Relación Al(III):2'(OH)AF

La representación gráfica de los valores de absorbancia en el equilibrio a 379 y 376 nm ( $\lambda_{max}$  del complejo en MeOH y EtOH respectivamente), en función de la relación molar  $[Al(III)]/[2'(OH)AF]$ , mostraron que el punto de intersección de las dos líneas rectas de ajuste se ubica a una relación molar igual a 1, indicando la formación de un complejo de estequiometría 1:1 en ambos solventes (Figura 2).

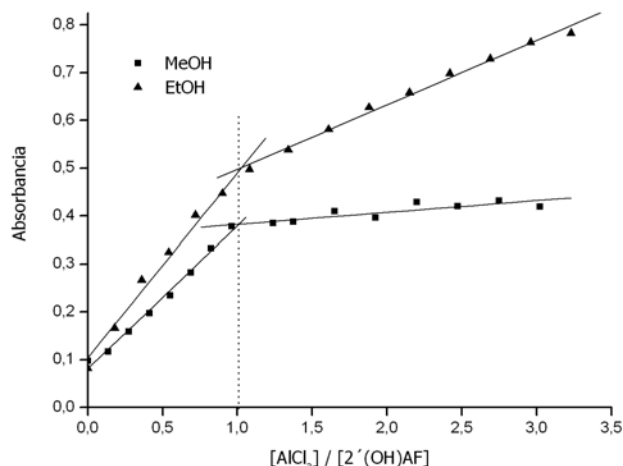
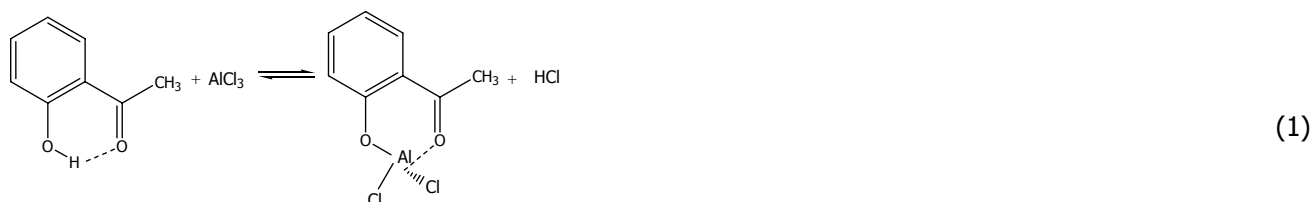


Fig. 2: Determinación de la estequiometría del complejo formado entre  $AlCl_3$  y  $2'(OH)AF$  usando el método de la relación molar.

Constante de formación de complejo

Considerando que la estequiometría del complejo formado es 1:1, la reacción global de formación del complejo propuesta es:



definiendo, A:  $AlCl_3$ , B:  $2'(OH)AF$ , C: complejo metálico de estequiometría 1:1 y D: HCl.

La constante de equilibrio se expresa como:

$$K_E = \frac{[C]_e [D]_e}{[A]_e [B]_e} \tag{2}$$

siendo  $[A]_e$ ,  $[B]_e$ ,  $[C]_e$  y  $[D]_e$  la concentración molar de las especies reactivas y productos en el equilibrio ( $t=\infty$ ).

Es evidente que  $K_E$  varía con el pH aparente del medio de reacción ya que la concentración de HCl está explícitamente incluida. Sin embargo, la ecuación (2) puede ser transformada en la ecuación (3) que define la constante de estabilidad  $K_C$  (válida en las condiciones experimentales seleccionadas: solvente MeOH, y  $[A]_0 = [B]_0$ ).

$$\frac{K_E}{[D]} = K_C = \frac{[C]_e}{[B]_e^2} \quad (3)$$

Esta constante ( $K_C$ ) resulta más útil para determinar la real tendencia que tiene el complejo metálico a formarse independientemente del pH del medio metanólico.

Suponiendo que las especies B y C absorben radiación a la longitud de onda seleccionada y que la absorbancia del ion metálico libre a esta longitud de onda es insignificante, la absorbancia total de la solución en el equilibrio será:

$$A_e = \varepsilon_L [B]_e \ell + \varepsilon_C [C]_e \ell \quad (4)$$

donde  $\varepsilon_L$  es la absorptividad molar del ligando,  $\varepsilon_C$  es la absorptividad molar del complejo y  $\ell$  es la longitud del camino óptico.

Combinando las ecuaciones (3) y (4), y suponiendo que  $K_C$  es alta, se obtiene la ecuación (5) (Ferreti et al., 1982):

$$\frac{A_e}{\ell [B]_o^{0.5}} = \varepsilon_C [B]_o^{0.5} - \frac{(\varepsilon_C - \varepsilon_L)}{K_C^{0.5}} \quad (5)$$

Considerando que  $\ell=1$  cm, los datos experimentales obtenidos en MeOH a  $I=1,7 \times 10^{-3}$  M (NaCl) y temperatura de  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  fueron graficados y mostrados en la Figura 3. El valor de  $\varepsilon_L$  se obtuvo utilizando la Ley de Beer midiendo la absorbancia ( $\lambda=379$  nm) de soluciones de concentración creciente y conocida del ligando. El ajuste lineal de los datos experimentales resulta en la ecuación que se muestra en (6).

$$A_e/[2'(\text{OH})\text{AF}]_o^{0.5} = 4932 [2'(\text{OH})\text{AF}]_o^{0.5} - 6,28 \quad (r=0,9996) \quad (6)$$

Por tanto, la absorptividad molar del complejo obtenida a partir de datos experimentales es:  $\varepsilon_C$  (379 nm)=4932 ( $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) ( $\log \varepsilon_C = 3,69 \pm 0,01$ ) y el valor de la constante de formación del complejo en MeOH,  $K_C = 6,08 \times 10^5$  ( $\log K_C = 5,78 \pm 0,13$ ). La regresión lineal de la ecuación (6), confirma que el complejo tiene una composición estequiométrica 1:1.

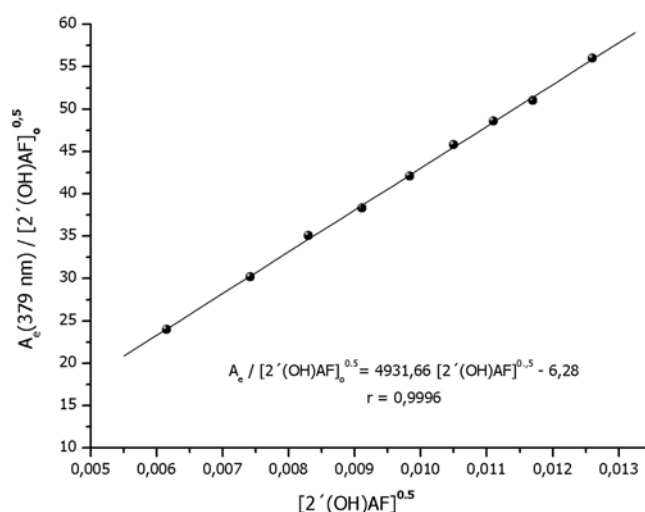


Fig. 3: Determinación de la absorptividad molar y la constante de formación del complejo

## Estudio cinético

## Determinación de los parámetros cinéticos

Los experimentos cinéticos se ejecutaron partiendo de iguales concentraciones molares iniciales del ligando y metal. A tiempos de reacción crecientes se efectuaron lecturas de absorbancia a la longitud de onda de máxima absorción del complejo. La Figura 4 ilustra, a modo de ejemplo, el avance de la reacción de complejación hasta los 30 minutos a  $T=25,0\pm 0,1^\circ\text{C}$ , cuando el medio de reacción es MeOH (Figura 4a) y EtOH (Figura 4b).

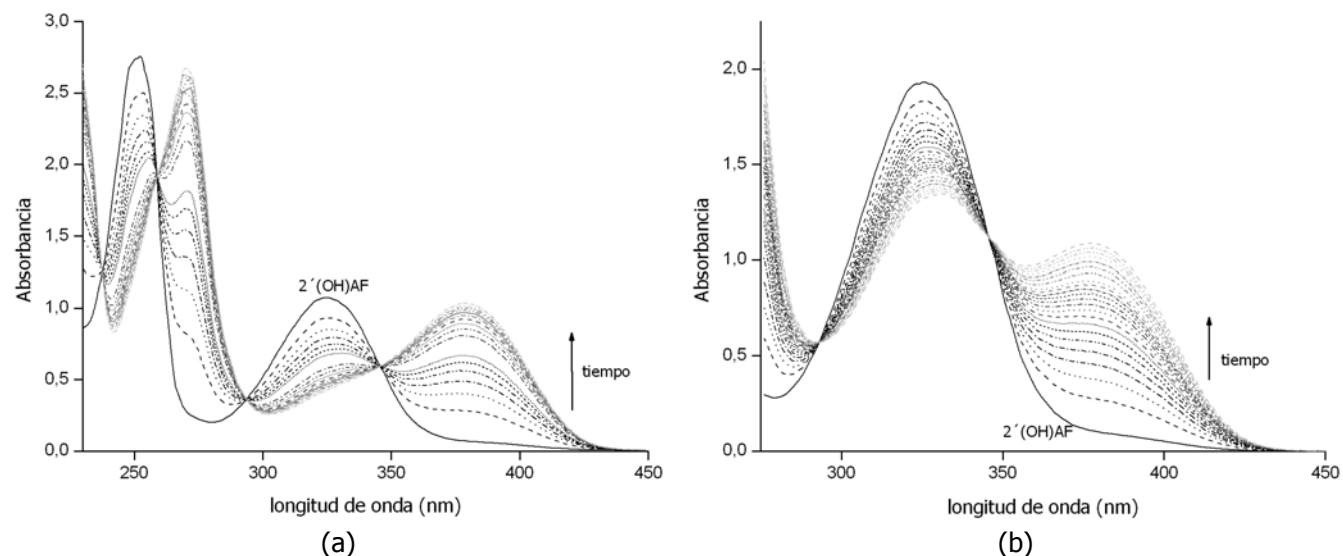
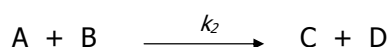


Fig. 4: Espectros UV-vis de 2'(OH)AF a tiempos crecientes (1-30 minutos) en presencia de Al(III),  $T= 25,0^\circ\text{C}$ , (a) MeOH ( $[2'(OH)AF]= [Al(III)] = 3,05\times 10^{-4}\text{ M}$ ,  $I= 1,83\times 10^{-3}\text{ M}$ ), (b) EtOH ( $[2'(OH)AF]= [Al(III)]= 5,29\times 10^{-4}\text{ M}$ ,  $I= 3,33\times 10^{-3}\text{ M}$ )

## Efecto de la temperatura y solvente

Considerando que la constante de formación del complejo tiene un valor elevado, la velocidad de formación del complejo puede considerarse como:



donde  $k_2$  es la constante de velocidad de segundo orden. Bajo las condiciones experimentales adoptadas, la velocidad inicial puede ser escrita:

$$V_o = k_2 [B]_o^2 \quad (7)$$

Se realizaron cinco experiencias cinéticas modificando la temperatura del medio de reacción y manteniendo iguales las concentraciones iniciales de los reactivos  $[A]_o = [B]_o$ . A modo de ejemplo, la Figura 5 muestra el incremento de la concentración molar del complejo en MeOH hasta el tiempo de reacción de 30 minutos cuando se modificó la temperatura en el rango de 15 a  $35^\circ\text{C}$ .

Los datos de concentración hasta tiempo de reacción de 3 minutos, fueron ajustados con una ecuación doble exponencial (ec. 8).

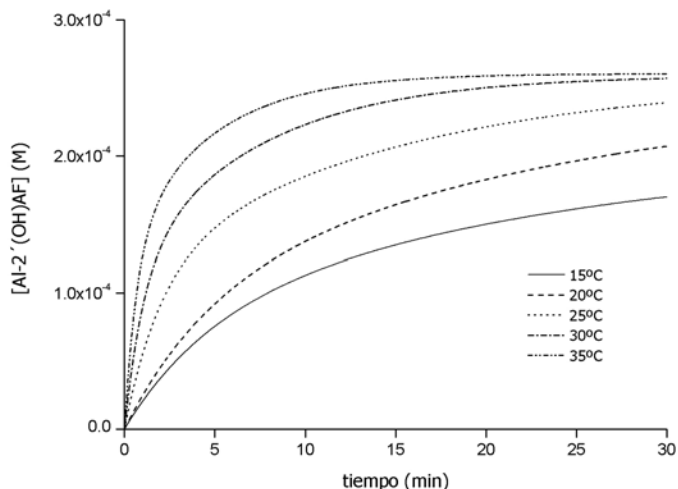


Fig. 5: Influencia de la temperatura sobre la velocidad de formación en MeOH del complejo Al-2'(OH)AF ([2'(OH)AF]= [Al(III)]=2,65±0,018x10<sup>-4</sup> M; I= 1,62x10<sup>-3</sup> M )

$$[C] = P_1 \times \exp^{(P_2 \times t)} + P_3 \times \exp^{(P_4 \times t)} + P_5 \tag{8}$$

donde P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub>, P<sub>4</sub> y P<sub>5</sub> son coeficientes numéricos.

Las velocidades iniciales fueron calculadas con la expresión siguiente:

$$V_0 = P_1 \times P_2 + P_3 \times P_4 \tag{9}$$

Tabla 1: Resultados obtenidos para la reacción entre AlCl<sub>3</sub> y 2'(OH)AF a diferentes temperaturas y solventes. Parámetros de las ecuaciones de Eyring y Arrhenius.

|      | Temp<br>°C | [B] <sub>0</sub> .10 <sup>4</sup><br>(M) | V <sub>0</sub> . 10 <sup>5</sup><br>(M min <sup>-1</sup> ) | k <sub>2</sub> . 10 <sup>-2</sup><br>(M <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) | ΔH <sup>‡</sup><br>kcal/mol | ΔS <sup>‡</sup><br>cal/K mol | Ea<br>kcal/mol | A<br>M <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> |
|------|------------|--|--|---|-----------------------------|------------------------------|----------------|--|
| MeOH | 15,0       | 2,66                                     | 2,58   | 3,65  | 18,7                        | 9,75                         | 19,27          | 1,36x10 <sup>17</sup>                  |
|      | 20,0       | 2,63                                     | 3,88   | 5,61  |                             |                              |                |  |
|      | 25,0       | 2,64                                     | 5,90   | 8,46  |                             |                              |                |  |
|      | 30,0       | 2,68                                     | 13,0   | 18,1  |                             |                              |                |  |
|      | 35,0       | 2,67                                     | 22,3   | 31,3  |                             |                              |                |  |
| EtOH | 15,0       | 2,43                                     | 2,38   | 4,03  | 23,0                        | 24,9                         | 23,56          | 2,74x10 <sup>20</sup>                  |
|      | 20,0       | 2,63                                     | 5,61   | 8,12  |                             |                              |                |  |
|      | 25,0       | 2,69                                     | 7,67   | 10,6  |                             |                              |                |  |
|      | 30,0       | 2,59                                     | 21,8   | 32,5  |                             |                              |                |  |
|      | 35,0       | 2,57                                     | 37,6   | 57,0  |                             |                              |                |  |

Aplicando la ecuación 7 se obtuvieron los valores de k<sub>2</sub> a las diferentes temperaturas y solvente. En la Tabla 1 se presentan los valores de V<sub>0</sub> y k<sub>2</sub> a diferentes temperaturas en MeOH (ε<sub>r</sub>=32,63) y EtOH (ε<sub>r</sub>=24,55) y los parámetros de activación obtenidos utilizando las ecuaciones de Arrhenius y Eyring (Ruff y Csizmadia, 1994).

Se observa que la razón entre la energía de activación en EtOH y MeOH es 1,22; mientras que el factor de frecuencia es 2000 veces más grande en EtOH que en MeOH, lo cual explicaría la mayor velocidad de reacción en EtOH. Esto también se refleja analizando los valores de  $\Delta S^\ddagger$ . Si el complejo activado se solvata más que los reactivos el  $\Delta S^\ddagger$  disminuye. En MeOH (medio más solvatante) hay mayor solvatación del estado de transición respecto del inicial que produce una reducción del  $\Delta S^\ddagger$  y de la velocidad específica de reacción.

#### Efecto de la fuerza iónica

La dependencia de  $k_2$  con la fuerza iónica ( $I$ ) del medio, fue analizada en MeOH a 25°C. Las experiencias cinéticas fueron realizadas con  $[A]_0 = [B]_0 = 2,70 \times 10^{-4}$  M, en presencia de concentraciones crecientes de NaCl. Los valores de  $k_2$  obtenidos a las distintas  $I$  muestran que la velocidad de reacción disminuye cuando  $I$  aumenta:

|                             |  |
|-----------------------------|--|
| $I = 1,72 \times 10^{-3}$ M | $k_2 = 8,46 \times 10^2$ M <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> |
| $I = 3,30 \times 10^{-3}$ M | $k_2 = 6,45 \times 10^2$ M <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> |
| $I = 5,01 \times 10^{-3}$ M | $k_2 = 5,92 \times 10^2$ M <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> |
| $I = 7,84 \times 10^{-3}$ M | $k_2 = 5,18 \times 10^2$ M <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> |

Para una reacción entre iones, la constante de velocidad está vinculada con la fuerza iónica del medio de reacción a través de la ecuación (10) (Laidler, 1987).

$$\log k_2 = \log k_0 + 2 \left[ \frac{(2\pi N)^{1/2}}{2,303} \left( \frac{e^2}{10 \epsilon k_B T} \right)^{3/2} \right] Z_A Z_B \sqrt{I} \quad (10)$$

siendo,  $k_0$  la constante de velocidad a dilución infinita ( $I=0$ ),  $Z_A$  y  $Z_B$  las cargas de los iones y  $k_B$  es la constante Boltzmann. Para soluciones en MeOH y a 25°C la dependencia de la constante de velocidad con la fuerza iónica puede escribirse:

$$\log k_2 = \log k_0 + 2 \times 1,903 Z_A Z_B \sqrt{I} \quad (11)$$

El ajuste lineal de los datos experimentales resultó:

$$\log k_2 = 3,09 - 4,32 Z_A Z_B \sqrt{I} \quad (r=0,9706) \quad (12)$$

Luego, a partir de esta ecuación, se determinó que el producto  $Z_A Z_B = -1,13$ . Estos resultados sugieren que un probable mecanismo de reacción para la formación del complejo incluiría una etapa en la que participan dos iones de carga opuesta unitaria. Esto también se observa si se consideran los valores de  $k_2$  en MeOH y EtOH (Tabla 1). La disminución de  $k_2$  cuando  $\epsilon_r$  aumenta es característica de reacciones que involucran iones de carga opuesta.

#### CONCLUSIONES

Del análisis del estudio realizado, se concluye que 2'(OH)AF reacciona con Al(III) en MeOH y EtOH dando un complejo de estequiometría 1:1. La formación del complejo es evidenciable a partir del corrimiento batocrómico que sufre la banda principal del ligando en los espectros de absorción UV-Vis. Las variaciones de  $k_2$  al modificar la temperatura y solvente fueron interpretadas considerando los parámetros de activación de la ecuación de Eyring.  $\Delta S^\ddagger$  (EtOH) >  $\Delta S^\ddagger$  (MeOH), por lo cual el complejo se forma más rápidamente en EtOH que en MeOH. Un incremento en la  $I$  y  $\epsilon_r$  del medio conduce a una disminución de la velocidad de reacción. Estos resultados



sugieren que una de las etapas del mecanismo de reacción de formación del complejo incluye una reacción entre iones de carga unitaria y opuesta.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la Universidad Nacional de San Luis (Argentina), institución que ha financiado esta investigación (Proyecto 2-9300).

## REFERENCIAS

- Almandoz, M.C.; Dávila, Y.A.; Sancho, M.I.; Gasull, E.I.; Blanco, S.E. (2010), *Spectrophotometric investigation of the complexation mechanism of Al(III) by 2,4-dihydroxyacetophenone*, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*: 77, 51-58.
- Bajpai, V.K.; Al.Reza, S.M.; Choi, U.K.; Lee, J.H.; Kang, S.C. (2009); *Chemical composition, antibacterial and antioxidant activities of leaf essential oil and extracts of Metasequoia glyptostroboides Miki ex Hu*, *Food and Chemical Toxicology*: 47(8), 1876-1883.
- Balan, A.M.; Florea, O.; Moldoveanu, C.; Zbancioc, G.; Iurea, D.; Mangalagiu, I.I. (2009); *Diazinium salts with dihydroxyacetophenone skeleton: Synthesis and antimicrobial activity*, *European Journal of Medicinal Chemistry*: 44(5), 2275-2279.
- Blanco, S.E.; Almandoz, M.C.; Castro, G.T.; Ferretti, F.H. (2002); *Kinetics and structural study on complexes of Al(III) with o-hydroxy-benzophenones*, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*: 586, 177-192.
- Blanco, S.E.; Almandoz, M.C.; Sancho, M.I. (2006); *An experimental and theoretical study of the complexation of Al(III) with 2-hydroxy-4-methoxy-benzophenone*, *Physical Chemistry. An Indian Journal (PCAIJ)*: 1, 32-40.
- Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Gavazza, F.; Goggiamani, A. (2003); *Palladium-Catalyzed Reaction of Aryl Iodides with Acetic Anhydride. A Carbon Monoxide-Free Synthesis of Acetophenones*, *Organic Letters*: 5(3), 289-291.
- Castro, G.T.; Blanco, S.E. (2004); *Structural and spectroscopic study of 5,7-dihydroxy-flavone and its complex with aluminium*, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*: 60, 2235-2241.
- Castro, G.T.; Blanco, S.E.; Arce, S.L.; Ferretti, F.H. (2003), *Characterization and structural study of the complex of Al(III) with 2,4-dihydroxy-benzophenone. Ionic strength and solvent effects*, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*: 59, 2685-2696.
- Dunbar, R.C.; Moore, D.T.; Oomens, J. (2006); *IR-Spectroscopic Characterization of Acetophenone Complexes with Fe<sup>+</sup>, Co<sup>+</sup>, and Ni<sup>+</sup> Using Free-Electron-Laser IRMPD*, *J. Phys. Chem. A*: 110, 8316-8326.
- Evans, S.K.; Pearce, A.A.; Ibezim, P.K.; Primm, T.P.; Gaillard, A.R. (2010); *Select Acetophenones Modulate Flagellar Motility in Chlamydomonas*, *Chemical Biology & Drug Design*: 5(3), 333-337.
- Ferretti, F.H.; Olsina, R.A.; Marone, C.B. (1982); *A simple and accurate method for spectrometric determination of stability constants and "true" molar absorptivities of metal complexes*, *Anales Asoc. Quím. Argentina*: 70, 501-508.
- Hwang, B.Y.; Kim, Y.H.; Ro, J.S.; Lee, K.S.; Lee, J.J. (1999); *Acetophenones from the roots of Cynanchum wilfordii*, *Archives of Pharmacal Research*: 22, 72-74.

- Kantouri, M.L.; Dimitriadis, T.; Papadopoulos, C.D.; Gdaniec, M.; Czapik, A.; Hatzidimitriou, A.G. (2009); *Synthesis and structural characterization of iron(III) complexes with 2-hydroxyphenones*, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie: 635, 2185-2190.
- Laidler, K.J. (1987); *Chemical Kinetics*, 3rd ed., Harper Collins, New York. pp 197-201
- Liu, S.; Wen, C.; Qi, S.; Liang, E. (2008); *Synthesis and photoluminescence properties of novel europium complexes of 2'-hydroxyacetophenone and 4,6-diacetylresorcinol*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy: 69, 664-669.
- Prasad, Y.R.; Rao, A.S.; Rambabu, R. (2009); *Synthesis of some 4'-amino chalcones and their antiinflammatory and antimicrobial activity*, Asian Journal of Chemistry: 21(2), 907-914.
- Ruff, F.; Csizmadia, I.G. (1994); *Organic Reactions. Equilibria, Kinetics and Mechanism*, Elsevier, London. pp 132-136.
- Sancho, M.I.; Almandoz, M.C.; Blanco, S.E.; Ferretti, F.H. (2003), *Mechanism of the complexation reaction of aluminum chloride with o-hydroxy-benzophenone*, Journal Molecular Structure (Theochem): 634, 107-120.
- Sancho, M.I.; Jubert, A.H.; Blanco, S.E.; Ferretti, F.H. (2007); Castro, E.A., *Effects of the solvent and temperature on the 2:1 catechol-Al(III)-complex*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy: 68, 387-393.
- Saraswat, K.; Prasad, R.N.; Ratnani, R.; Drake, J.E.; Hursthouse, M.B.; Light, M.E. (2006); *Synthesis, spectroscopic characterization and structural studies of mixed ligand complexes of Sr(II) and Ba(II) with 2-hydroxybenzophenone and salicylaldehyde, hydroxyaromatic ketones or  $\beta$ -diketones: Crystal structure of 2-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>*, Inorg. Chim. Acta: 359, 1291-1295.
- Simonsen, H.T.; Riedel, C.; Gade, L.B.; Jebjerg, C.P.; Guzman, A.; Mølgaard, P. (2009); *Chemical composition and antibacterial activity of the leaf essential oil of baccharis magellanica (Lam.) pers. and baccharis elaeoides remy from Chile*, Journal of Essential Oil Research: 21(4), 377-380.
- Sivakumar, P.M.; Sheshayan, G.; Doble M. (2008); *Experimental and QSAR of Acetophenones as Antibacterial Agents*, Chemical Biology & Drug Design: 72(4), 303-313.
- Than, S.; Badal, M.M.; Itoh, S.; Mishima, M. (2010); *Gas-phase basicities of acetophenones toward lanthanum cation [La(OMe)<sub>2</sub><sup>+</sup>]*, Journal of Physical Organic Chemistry: 23(5), 411-417.
- Than, S.; Maeda, H.; Irie, M.; Kikukawa, K.; Mishima M. (2007); *Experimental and theoretical studies of the binding interaction between copper(I) cation and the carbonyl group: Substituent effect on the stability of (acetophenone)<sub>2</sub>Cu<sup>+</sup> complex in the gas phase*, Int. J. of Mass Spectrometry: 267, 205-214.
- Thanh, N.D.; Giang, N.T.K.; le Hoai, T. (2010); *Microwave-assisted synthesis of acetophenone (per-O-acetylated- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-thiosemicarbazones*, E-Journal of Chemistry: 7(3), 899-907. www.e-journals.in/PDF/V7N3/899-907.pdf (fecha de consulta: 16/02/2011)
- Zhang, X.; Shan, L.; Huang, H.; Yang, X.; Liang, X.; Xing, A.; Huang, H.; Liu, X.; Xu, J.; Zhang W. (2009); *Rapid identification of acetophenones in two Cynanchum species using liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry*, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis: 49(3), 715-725.