

2
2el.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
DE QUIMICA

"SINTESIS Y EFECTO DE LA SUSTITUCION EN LA
REDUCCION ELECTROQUIMICA DE
N-ISOBUTILCINAMAMIDAS EN MEDIO APROTICO,"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C A

P R E S E N T A :

INES ELIZABETH AMBROSIO RAMIREZ



MEXICO, D. F.

ABRIL DE 1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



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

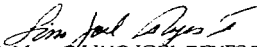
PRESIDENTE: Prof. ELVIRA SANTOS SANTOS
VOCAL: Prof. MIGUEL SALOMA TERRAZAS
SECRETARIO: Prof. MARTHA AGUILAR MARTINEZ
1er. SUPLENTE: Prof. MARTHA YOLANDA GONZÁLEZ QUEZADA
2do. SUPLENTE: Prof. AURORA DE LOS ANGELES RAMOS MEJÍA

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

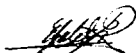
LABORATORIO 110, DEPARTAMENTO DE FISICOQUIMICA, EDIFICIO B
FACULTAD DE QUIMICA, UNAM.
LABORATORIO 208, DEPARTAMENTO DE QUIMICA ORGANICA, EDIFICIO B
FACULTAD DE QUIMICA, UNAM.
LABORATORIO 2-5, INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM



ASESOR: DRA. MARTHA AGUILAR MARTINEZ



SUPERVISOR TÉCNICO: M en C LINO JOEL REYES TREJO



SUSTENTANTE: INÉS ELIZABETH AMBROSIO RAMÍREZ

Dedicatorias

Este trabajo se lo dedico a las personas mas importantes de mi vida, mis papás: Manuel y Josefina, por su apoyo incondicional y cariño.

A mis hermanos David e Israel, por estar a mi lado siempre en la tristeza y en la alegría.

A Victor, por lo vivido y por lo que falta por vivir.

A mis amigos, que siempre me han apoyado.

"Los gusanos lloraron su tristeza al borde del camino: Dichoso el que llega a mariposa y vuela entre las risas de los niños..."

"Las mariposas lloraron su tristeza volando sobre el trigo: Dichosos los pájaros, que tienen en los árboles sus nidos, y pueden cantarle al sol con bellos trinos..."

"Los pájaros cantaron su tristeza cuando la lluvia vino: Dichosas esas nubes que conocen el azul infinito, y adornan en las noches con reflejos de luna sus vestidos..."

"Las nubes llovieron su tristeza entre el viento sin ritmo: Dichosas las estrellas que relumbran como encendidos lirios muy por encima de nosotras, señalando destinos..."

"Las estrellas confesaron su envidia a los espacios fríos: Dichoso el corazón del hombre...Sólo él dice: Dios mío"

R.Z.L

Agradecimientos

Primeramente quiero darle gracias a Dios, por todo lo que soy y por permitir que concluyera este trabajo.

Deseo también agradecerle a mis padres por haberme dado la vida, su amor y confianza, y sobre todo por haber creído en mí. Especialmente a mi mamá, por compartir conmigo lágrimas y alegrías, triunfos y fracasos a lo largo de la carrera. Espero estén orgullosos de mí.

De forma muy especial quiero agradecer a mis hermanos David e Israel, por su apoyo y cariño. Ustedes son algo muy importante en mi vida, sigan adelante tienen todo para poder triunfar en la vida, no lo desaprovechen.

Quiero darle las gracias a Victor por nuestra amistad, por los buenos y malos momentos y por todo lo que aprendí de ti.

Gracias a toda mi familia y a las amistades que han creído en mí.

Por otra parte quiero agradecer a las personas que contribuyeron a la realización de este trabajo, en primer lugar, agradecerle a la Dra. Martha Aguilar Martínez, mi asesora de tesis, quien confió en mí y me proporcionó el tema, gracias por el apoyo, entrega y dedicación.

De la misma forma gracias al M. en C. Lino Reyes Trejo por transmitirme sus conocimientos, por el empeño que puso en el trabajo y por las facilidades brindadas para la realización del mismo. Gracias también al Dr. Raúl Cetina y a los compañeros del laboratorio 208, Lulú, Paty, Javier y a la Dra. Rocío Pozas.

Agradecimientos

Quiero agradecer además a la QFB Norma Angélica Macías, por la paciencia y el tiempo que dedicó a ayudarme y por sus valiosas sugerencias. De igual forma a la IQ Blanca Natalia Ayala por enseñarme el manejo del equipo.

Es necesario darle las gracias a la Facultad de Química, por todas las satisfacciones que he obtenido a través de ella, en donde viví una parte muy importante de mi vida, gracias también a sus profesores, que dejaron algo de ellos en mí y me formaron como profesionalista, especialmente a Juventino García y Fernando León.

Es muy importante el apoyo moral de las personas que me rodean y que considero mis amigos, por lo cual deseo agradecer a mis compañeros de generación Químicos' 92, de manera especial a Nora, Ricardo, Liliana, Maira, con los que compartí muchos hermosos momentos.

Quiero agradecer de manera especial a José Luis Meraz, quien siempre estuvo en la mejor disposición de ayudarme y siempre estuvo ahí cuando lo necesité. Gracias por tu amistad, ojalá perdure mucho tiempo mas.

También quiero agradecerle a Gerardo Barón su amistad a lo largo de la carrera, gracias por escucharme siempre que lo necesité.

De igual manera quiero darle las gracias a Alicia Trejo por su forma de ser y su amistad.

Para finalizar, gracias al Prof. Gustavo Garduño por haberme aceptado como su ayudante de profesor y transmitirme parte de su experiencia.

CONTENIDO

	Pag.
GLOSARIO DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS	iii
CAPITULO 1	
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO 2	
ANTECEDENTES	3
A. Propiedades farmacológicas de N-isobutilamidas.	3
B. Síntesis de N-isobutilcinamamidas	6
I. Formación de los ácidos α,β -insaturados.	6
II. Formación de las N-isobutilcinamamidas.	7
C. Fundamentos de voltametría cíclica.	8
D. Correlación estructura-reactividad.	15
I. Ecuación de Hammett.	16
II. Teorías del efecto del sustituyente.	17
III. Interpretación de valores de σ .	18
IV. Constante de reacción, ρ .	20
V. Ecuación de Hammett-Zuman.	21
CAPITULO 3	
PARTE EXPERIMENTAL	22
A. Síntesis Orgánica.	25

I. Síntesis de derivados del ácido cinámico.	25
II. Síntesis de N-isobutílicinamidas.	25
B. Estudio Electroquímico.	26
I. Purificación del acetonitrilo.	26
II. Preparación del medio electrolítico.	27
III. Electrodo de trabajo.	27
IV. Contraelectrodo.	28
V. Electrodo de referencia.	28
VI. Determinación de los potenciales de reducción por Voltametría cíclica.	28
CAPITULO 4	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
A. Resultados de la síntesis orgánica.	31
B. Resultados electroquímicos.	59
C. Correlación de los resultados electroquímicos con la estructura de los compuestos.	74
CONCLUSIONES	90
SUGERENCIAS	92
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	93

Glosario de abreviaturas y símbolos.

σ	Constante sigma de Hammett
ρ	Constante de reacción
δ	Desplazamiento químico
μ	Micras
$\nu_{\text{máx}}$	Frecuencia máxima de absorción
$\lambda_{\text{máx}}$	Longitud de onda máxima de absorción
$^{\circ}\text{C}$	Grados Célcus
ccf	Cromatografía en capa fina
cm^{-1}	Inverso de los centímetros
d	Doblete
dd	Doble de dobles
D_2O	Agua deuterada.
E	Potencial
E_{λ}	Potencial de cambio
$E_{1/2}$	Potencial de media onda
Epa	Potencial de pico anódico
Epc	Potencial de pico catódico
Ered	Potencial de reducción
ESC	Electrodo saturado de calomel
FT-IR	Espectroscopia de infrarrojo con transformadas de Fourier.
g	Gramos
G	Energía libre de Gibbs

hrs.	Horas
Hz	Hertz
<i>i</i>	Corriente
<i>i_{pa}</i>	Corriente de pico anódico
<i>i_{pc}</i>	Corriente de pico catódico
I.R.	Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento
M	Concentración molar
m	Multiplete
min	Minutos
mL	Mililitros
mV	Milivoltios
mV/seg	Milivoltios por segundo
nm	Nanómetros
p.f.	Punto de fusión
P.M	Peso molecular
ppm	Partes por millón
RMN-¹H	Resonancia magnética nuclear de hidrógeno
t	Triplete
TMS	Tetrametilsilano
UV	Ultravioleta
v	Velocidad de barrido
V	Voltios
v^{1/2}	Raíz cuadrada de la velocidad de barrido
VC	Voltametría cíclica
vv	Volumen en volumen

CAPITULO 1

INTRODUCCION

Algunos de los problemas que enfrentará la humanidad en los albores del siglo XXI son, el agotamiento de las fuentes de energía provenientes de materiales fósiles, grave contaminación de agua, aire y suelo y la carencia de alimentos debido a que la explosión demográfica sobrepasa la producción de alimentos.

Las malezas originan diversos problemas tales como dificultad en las labores de cultivo y disminución de la producción agrícola, lo que repercute en la economía del agricultor. Las cultivos compiten con las malezas por el agua, las sales minerales y la luz.

Las N-isobutilamidas presentan una gran variedad de actividades biológicas tales como, larvicida, antiinflamatoria, insecticida, relajante muscular y anticonvulsiva, sin embargo hay pocos estudios sobre su actividad herbicida, por lo que se consideró conveniente estudiarlas desde este punto de vista.

Se sabe que sustancias que tienen potenciales rédox muy similares a los de algunas de las enzimas rédox, de la cadena del transporte de electrones, en la reacción de Hill, pueden competir con algunas de las enzimas rédox, desviando o inhibiendo el transporte de electrones de su camino natural, provocando con ello inhibición de la fijación del CO_2 y por lo tanto muerte de la planta por inanición.

Con el propósito de encontrar nuevos compuestos que pudieran tener una mayor actividad herbicida y una menor toxicidad a otras formas de vida, que los compuestos existentes en la actualidad, en este trabajo se realizó la síntesis de una serie de trece N-isobutildirinamidas sustituidas

en las posiciones *meta* y *para*, con sustituyentes donadores o aceptores de electrones. Esto permitió llevar a cabo estudios de relación estructura química-potenciales rédox, mismos que podrán constituir en el futuro una base para el desarrollo de nuevos agentes herbicidas de interés comercial.

Las N-isobutileinamamidas sustituidas, se sintetizaron a partir del cloruro del ácido cinámico correspondiente. Para la determinación de los potenciales rédox se utilizó la técnica de voltametría cíclica.

Se encontró que las N-isobutileinamamidas, experimentan un proceso de reducción irreversible, en tanto que los compuestos nitro mostraron también otros procesos de reducción y oxidación. Además se encontró que el proceso de reducción, en todos los compuestos, está controlado por difusión prácticamente a todas las velocidades de barrido de potencial.

Existe una correlación directa entre los potenciales de reducción y la posición y tipo del sustituyente en el anillo aromático, encontrándose que sustituyentes donadores de electrones hacen más difícil el proceso de reducción, obteniéndose potenciales de reducción más catódicos que el compuesto N-isobutileinamamida sin sustituir. Por otra parte, los sustituyentes atractores de electrones facilitan dicho proceso, obteniéndose así para tales compuestos, potenciales de reducción más anódicos que el compuesto de referencia.

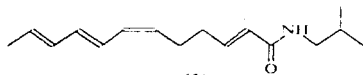
La correlación mediante la ecuación de Hammett-Zuman, de las constantes σ de Hammett para los sustituyentes *rs* sus potenciales de reducción, mostró un valor positivo para la constante de reacción p , corroborando con ello que la reacción es facilitada por sustituyentes atractores de electrones. La óptima correlación lineal obtenida indicó que la habilidad aceptora de electrones del grupo amida es una relación lineal de la perturbación electrónica de los sustituyentes.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

A. Propiedades farmacológicas de N-isobutilamidas.

Las N-isobutilamidas de tipo alifático y aromático, se pueden encontrar en una gran variedad de plantas medicinales. Por ejemplo la planta *Zanthoxylum liebmannianum*^[1], conocida con el nombre de Colopahtle, que en Nahuatl significa "hierba de lengua", se utiliza en el valle de Tehuacán Puebla, como amebicida y antihelmitico. Su corteza al ser masticada produce una sensación de adormecimiento en la lengua. En esta planta se identificó a la N-isobutilamida denominada α -Sanshool (1) que es responsable del efecto adormecedor.



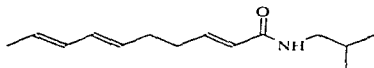
(1)

N-isobutil-2E,6Z,8E,10E-dodecatetraenamida

Este compuesto presenta una alta actividad insecticida contra la mosca doméstica^[2] y actividad larvicida en *Culex quinquefasciatus*^[3].

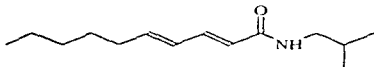
Jacobson^[4] aisló de la raíz de *Heliopsis longipes*, una planta mexicana, un compuesto que llamó afinina (2), el cual resultó ser tóxico a la mosca doméstica y a las larvas del mosquito del género *Culex*.

Por otra parte del árbol *Fagara macrophylla*⁴¹, que es conocido por ser inmune al ataque de insectos, se extrajo, entre otros compuestos, la pellitorina (3) que tiene actividad larvica.



(2)

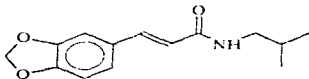
N-isobutil-2E,6E,8E-decatrienamida



(3)

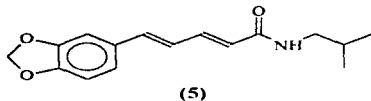
N-isobutil-2E,4E-decadienamida

Otro grupo que resulta de interés es el de las amidas aromáticas, algunas de éstas se han aislado de una planta llamada *Piper amalago*⁵¹. De la raíz de esta planta se aislaron 36 amidas, siendo algunas de ellas faragamida (4), piperlongumina (5), N-isobutileinamamida (6) y N-isobutil-3,4-dimetoxi cinamamida (7).

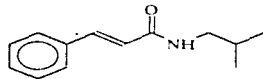


(4)

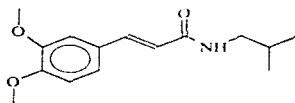
N-isobutil-3-(3,4-metilendioxifenil)-2E-propenamida



(5)

N-isobutil-5-(3,4-metilendioxfenil)-2E,4E-pentadienamida

(6)

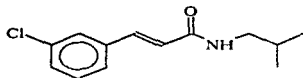
N-isobutil-3-fenil-2E-propenamida

(7)

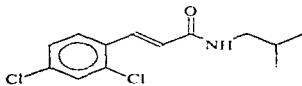
N-isobutil-3-(3,4-dimetoxifenil)-2E-propenamida

De estos compuestos la faragamida (4) resultó ser un efectivo agente anti-inflamatorio^[6] probado en ratas. En 1984 Kubo^[3, 7] probó la actividad mulsocida de los compuestos (4), (5) y (6), de éstos la mas activa fue el primero, contra *Biomphalaria glabratus*.

También se ha estudiado la actividad anticonvulsiva^[8] para lo cual se sintetizaron una serie de compuestos, dentro de los que se encuentran las halo y nitroamidas sustituidas, siendo las mas activas, la N-isobutil-3-clorocinamamida (8) y la N-isobutil-2,4-diclorocinamamida (9).



(8)

N-isobutil-3-(3-clorofenil)-2E-propenamida

(9)

N-isobutil-3-(2,4-diclorofenil)-2E-propenamida

Otra actividad que presentan es la de relajante muscular^[6]. Se ha encontrado que los compuestos halosustituídos en posición meta, como el N-butil-3-bromocinamamida, presenta dicha actividad.

Por último, es conocida desde hace mucho tiempo la actividad de las N-isobutileinamamidas como insecticidas, pero fue hasta 1987 cuando Elliott^[10] inició el estudio de la relación estructura-actividad insecticida de algunos de estos compuestos.

B. Síntesis de N-isobutileinamamidas.

I. Formación de los ácidos α,β -insaturados.

Los ácidos α,β -insaturados se preparan normalmente a partir de la reacción de un aldehído alifático o aromático y el ácido malónico, mediante la modificación de Doebner^[11], la cual ocurre entre un aldehído alifático o aromático y el ácido malónico. Los compuestos con metilenos activos (por ejemplo, ácido malónico, derivados del ácido malónico, cianoacetato de

etilo, etc.) reaccionan con aldehídos en presencia de un catalizador, para producir los ácidos insaturados. Los catalizadores generalmente usados generalmente son bases, por ejemplo piridina, piperidina o una mezcla de ambos^[12]. Esta reacción se caracteriza por el efecto activante de los dos grupos carboxílicos sobre el átomo de carbono alfa, favoreciendo la formación del carbanión al separar el hidrógeno con una base como piperidina. Una vez formado el carbanión se lleva a cabo una reacción de condensación con el grupo carbonilo del aldehído^[13].

II. Formación de N-isobutilcinamamidas.

Una amida es un compuesto que posee en su estructura un nitrógeno trivalente unido a un grupo carbonilo. Las amidas que tienen un sustituyente o ninguno en el nitrógeno son capaces de formar puentes de hidrógeno con interacciones fuertes entre sí, lo que les confiere altos puntos de fusión^[14].

Estos compuestos pueden prepararse en diversas formas, a partir de cloruros de ácido, anhídridos de ácido, ésteres, ácidos carboxílicos y carboxilatos; estos métodos implican reacciones de sustitución nucleofílica con amoniaco o una amina. Entre los derivados de los ácidos carboxílicos más reactivos están los halogenuros de ácido y los anhídridos ácidos^[14].

Los cloruros de ácido se preparan a partir de los ácidos carboxílicos mediante la sustitución del grupo hidroxilo por un cloruro. Los reactivos normalmente empleados para la reacción, son el cloruro de tionilo SOCl_2 o los halogenuros de fósforo PCl_3 o PCl_5 , de los cuales el más usado es el SOCl_2 debido a que puede actuar como reactivo y como disolvente; se forman subproductos gaseosos (SO_2 y HCl) y el exceso de reactivo se elimina fácilmente por destilación^[15]. Las aminas primarias, secundarias y el amoniaco, reaccionan rápidamente con los cloruros de ácido para formar

amidas. De acuerdo al derivado de la amida que se requiera sintetizar es el tipo de amina que se emplea.

C. Fundamentos de voltametría cíclica.

La voltametría cíclica es quizá la técnica electroanalítica más versátil para el estudio de las especies electroactivas y su efectividad proviene de su capacidad para observar rápidamente la reacción redox que presente un compuesto en un amplio intervalo de potencial^[16]. Actualmente se han desarrollado una variedad de métodos que difieren en el tipo de curva de potencial obtenida, el tipo de electrodo utilizado, y el estado de la solución en la celda^[17]. La voltametría cíclica (VC) resulta ser muy útil para analizar soluciones diluidas, tanto cuantitativa como cualitativamente, para compuestos inorgánicos, orgánicos y biológicos, para medir parámetros termodinámicos de complejos ión-metal y sistemas de óxido-reducción, así como el estudio de la cinética de reacciones químicas.

Esta técnica consiste en ciclar el potencial de un electrodo sumergido en una solución no agitada de una sustancia electroactiva y medir la corriente resultante del proceso electroquímico. El potencial de este electrodo de trabajo se mide con respecto a un electrodo de referencia, por ejemplo, un electrodo saturado de calomel (ESC) o un electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl). El potencial aplicado entre el electrodo de trabajo y el de referencia se considera como una señal de excitación^[16]. Los electrodos de trabajo más comunes son: disco plano de platino, de gota de mercurio y de carbón vítreo.

El voltamograma cíclico se obtiene al medir la corriente en el electrodo de trabajo durante el barrido de potencial, dicha corriente puede considerarse como una señal de respuesta a una señal de excitación del

potencial. El voltamograma es una gráfica de corriente (eje vertical) *versus* potencial (eje horizontal).

El voltamograma nos permite conocer el comportamiento electroquímico de un compuesto, interpretando la presencia de un pico de corriente catódica como una reducción electroquímica y un pico de corriente anódica como una oxidación electroquímica.

La voltametría cíclica proporciona los medios para examinar la naturaleza o trayectoria de una reacción electroquímica en detalle, ya que proporciona información no solamente de la termodinámica del proceso redox sino también de la cinética de las reacciones de transferencia de electrones y de las reacciones químicas acopladas.

Un típico voltamograma cíclico se muestra en la figura 2.1 para un electrodo de trabajo de platino en una solución 6 mM de $K_3Fe(CN)_6$ como especie electroactiva en KNO_3 1.0 M/ H_2O como medio electrolítico.

El potencial inicial (Ei) de 0.80 V aplicado en (a) se elige para evitar cualquier electrólisis de $Fe(CN)_6^{3-}$ cuando el electrodo se conecta. El barrido se inicia hacia valores negativos como se indica por la flecha (figura 2.1). Cuando el potencial es suficientemente negativo para reducir $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$, se genera una corriente catódica que inicia en (b) y se debe al proceso del electrodo:



El electrodo es ahora un reductor suficientemente fuerte para reducir al $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$. La corriente catódica se incrementa rápidamente (b→d), hasta que la concentración de $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ sobre la superficie del electrodo disminuye considerablemente, causando el pico de corriente catódica (d). La corriente entonces decrece (d→g) mientras que la solución

circundante al electrodo se ha agotado del ion $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ debido a su conversión electrolytica a $\text{Fe}^{\text{I}}(\text{CN})_6^{3-}$.

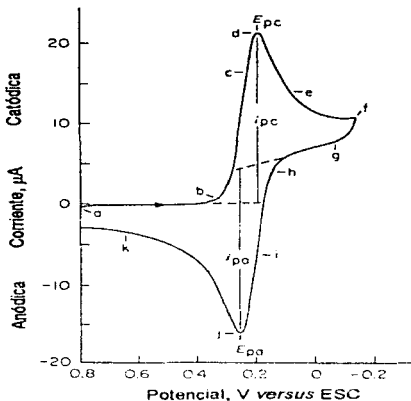
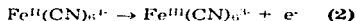


Figura 2.1 Voltanograma cíclico de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 6 mM en KNO_3 1.0 M. Inicio de barrido en 0.8 V vs ESC en dirección negativa a 50 mV/s. Electrodo de trabajo, platino.

La dirección de barrido se cambia en un potencial de 0.15 V(δ) para el barrido de regreso, en este punto el potencial es suficientemente negativo para reducir $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, además la corriente catódica continúa aún cuando el potencial se está bariendo en sentido positivo. Cuando el electrodo llega a ser un oxidante lo suficientemente fuerte, el $\text{Fe}^{\text{I}}(\text{CN})_6^{3-}$

que esta acumulado adyacente al electrodo, puede ser oxidado sobre su superficie:



esto sucede rápidamente hasta que la concentración de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ disminuye en la superficie, causando el pico anódico de corriente (j). La corriente anódica (j→k) entonces decrece al agotarse el $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ en la solución circundante al electrodo.

El primer ciclo se completa cuando el potencial alcanza +0.80 V, ya que se obtiene el voltamograma cíclico. Es evidente que cualquier potencial positivo menor a 0.4 V sería conveniente como un potencial inicial en la reducción de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$, ya que en dicho potencial evitamos la electrólisis inadvertida, como resultado de aplicar un potencial inicial en donde ya está ocurriendo la transferencia de electrones.

Como se pudo observar, durante el barrido negativo el $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ se genera electroquímicamente a partir del $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, como lo indica la corriente catódica y durante el barrido positivo el $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ se oxida nuevamente a $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ como lo indica la corriente anódica. Así, la técnica de voltametría cíclica, es capaz de generar rápidamente un nuevo estado de oxidación durante el barrido negativo y después examinar su conversión a través del barrido positivo.

Los parámetros importantes de un voltamograma cíclico, son las magnitudes de la corriente de pico anódico (i_{pa}) y la corriente de pico catódico (i_{pc}), el potencial de pico anódico (E_{pa}) y el potencial de pico catódico (E_{pc}), estos parámetros se pueden observar en la figura 2.1.

Un par redox en el cual ambas especies intercambian electrones rápidamente con el electrodo de trabajo se conoce como un par electroquímicamente reversible. El potencial de media onda (potencial

formal de reducción), $E_{1/2}$ para un par reversible se encuentra entre E_{pa} y E_{pc} :

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad \text{ec. (3)}$$

El número de electrones (n) transferidos en el electrodo para una reacción reversible puede determinarse por la separación entre los potenciales de pico:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0.059}{n} \quad \text{ec. (4)}$$

Así, un proceso de un electrón como la reducción de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{4-}$ a $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ muestra un ΔE_p de 0.56 V. La lenta transferencia del electrón entre el compuesto electroactivo y el electrodo, da lugar a la irreversibilidad del proceso, lo cual se evidencia por un incremento en la separación de picos.

La corriente de pico para un sistema reversible se describe por la ecuación de Randles-Sevcik^[10] para el barrido negativo del primer ciclo:

$$i_p = (2.687 \times 10^{-5}) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad \text{ec. (5)}$$

donde i_p es la corriente de pico (amperes), n es el número de electrones transferidos, A es el área del electrodo (cm^2), D es el coeficiente de difusión (cm^2/s), C es la concentración (mol/cm^3) y v es la velocidad de barrido (V/s). De acuerdo a esto, i_p aumenta con $v^{1/2}$ y es directamente proporcional a la concentración. La relación con la concentración es particularmente importante en aplicaciones analíticas y en estudios de mecanismos de electrodo. Los valores de i_{pa} e i_{pc} serían idénticos para un par reversible simple (figura. 2.2a). Esto es:

$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = 1 \quad \text{ec. (6)}$$

Sin embargo, la relación de las corrientes de pico puede ser influenciada significativamente, por reacciones químicas acopladas al proceso del electrodo. La irreversibilidad electroquímica se origina por un lento intercambio del electrón de las especies redox con el electrodo de trabajo. En este caso, las ecuaciones (3), (4), (5) y (6) no son aplicables.

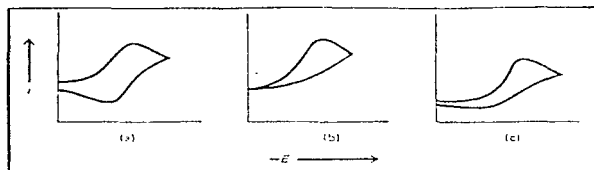
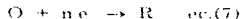


Figura 2.2 Voltamogramas cíclicos representativos. (a) Proceso reversible. (b) Proceso irreversible. (c) Proceso con reacciones químicas acopladas.

La irreversibilidad electroquímica se caracteriza por una separación de los potenciales de pico ΔE_p , mayor que el valor indicado en la ecuación (4).

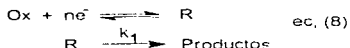
Suponiendo que el proceso en el electrodo es totalmente irreversible:



el voltamograma cíclico para este proceso se ilustra en la figura 2.2b. Nótese la ausencia total de picos de corriente anódica. Esto es consistente con el bajo porcentaje de reoxidación de R e inclusive es una evidencia experimental de irreversibilidad.

En la figura 2.2c se muestra un tercer tipo de comportamiento en donde, después de que se forma el pico catódico, se observa un pico anódico

pero considerablemente menor en altura en relación al pico catódico. En tales casos es posible observar que a velocidades de barrido más rápidas la altura relativa del pico anódico se incrementa hasta ser tan grande como la del pico catódico; a velocidades de barrido lentas el pico anódico puede desaparecer completamente. En otras palabras, el voltamograma cíclico puede llegar a tomar la forma de la figura 2.2a o 2.2b, a velocidades de barrido muy rápidas o muy lentas, respectivamente. Este comportamiento generalmente se asocia con un reacción química subsiguiente a la transferencia de electrones¹²⁰:



donde una fracción de R reacciona químicamente y no queda disponible para su reoxidación durante el barrido invertido. Si la velocidad de barrido es muy rápida en relación a k_1 , muy poca cantidad de R se perdería en la reacción subsiguiente y el voltamograma parecería el de un caso reversible. De lo contrario, si la velocidad de barrido es muy lenta en relación a k_1 , la reacción química ocurriría antes de que el barrido del potencial fuese invertido. Debido a que k_1 podría variar, cuando se observa un voltamograma de la forma en que se muestra en las figuras 2.2a y b, es importante realizar voltametrías cíclicas utilizando un intervalo de velocidades de barrido tan amplio como sea posible, ya que de lo contrario la existencia de reacciones químicas acopladas no se descubriría.

La corriente que fluye en determinado tiempo es una medida directa del alcance de la reacción electroquímica que tiene lugar sobre el electrodo. Esto depende principalmente de dos factores, 1) la velocidad con la cual el material llega desde el seno de la solución al electrodo

(transporte de masa); 2) la velocidad en la que los electrones se transfieren desde el electrodo a las especies en solución y viceversa (transporte de carga).

El transporte de masa se da de las siguientes formas: (a) *difusión*, que es el movimiento espontáneo de un material debido a un gradiente de concentración; (b) *migración*, el movimiento de partículas cargadas en un campo eléctrico; (c) *convección*, consiste en el movimiento de una sustancia por agitación o por gradientes de temperatura^[2].

Para eliminar el transporte por convección, se necesita mantener a la solución en reposo (no agitarla) y a temperatura constante. La eliminación del transporte por migración, es un poco mas delicada pero igualmente posible; si una sal inerte se adiciona en 100% en exceso a la solución que contiene el material iónico que reacciona con el electrodo polarizado, el campo eléctrico del electrodo se disipa sobre todos los iones de la solución y no solo ocurre sobre el material electroactivo. Así la adición de un electrolito soporte elimina el transporte migracional del material electroactivo presente a un nivel del 1%. Bajo estas condiciones la difusión sin embargo, sigue presente como único fenómeno de transporte de masa.

D. Correlación estructura-reactividad.

Los compuestos orgánicos son capaces de mostrar variación en su reactividad con respecto a diversos sustituyentes en un centro de reacción determinado.

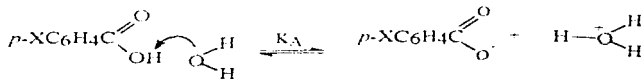
Puesto que una reacción polar consiste en la interacción entre un nucleófilo y un electrófilo, las demandas electrónicas de una reacción, es decir, los factores que facilitan ese proceso, se pueden ver como demandas causadas por donadores de electrones al centro nucleofílico y como

demandas de atractores de electrones para un centro electrofílico. El grado en el cual una reacción responde a la perturbación electrónica por un sustituyente depende del tipo de reacción y de sus demandas electrónicas^[22].

Existe una clasificación de los sustituyentes en relación con el hidrógeno, el que se ha tomado como sustituyente cero teniendo así, sustituyentes donadores y atractores de electrones^[23].

I. Ecuación de Hammett.

Para poder clasificar el efecto de los sustituyentes en términos de efectos inductivos y efectos de resonancia, Louis Hammett^[24] y sus colaboradores emplearon como modelo de reacción la ionización en agua de ácidos benzoicos sustituidos, y midieron sus constantes de equilibrio, K_A . De acuerdo a los datos existentes en la bibliografía, identificaron al ácido carboxílico como electrófilo y al agua como nucleófilo. Como consecuencia el valor de K_A se incrementa por la sustitución de un protón en el anillo aromático del ácido carboxílico por un grupo atractor de electrones, el cual debilita el enlace O—H del grupo carbonilo, por lo tanto, la magnitud de K_A decrece con un sustituyente donador de electrones. En esta serie, en relación con el hidrógeno, los sustituyentes *p*-Cl, *p*-CN, *p*-NO₂ incrementan la fuerza de acidez y por lo tanto son atractores de electrones, mientras que *p*-CH₃, *p*-OCH₃, debilitan la fuerza de acidez, siendo por lo tanto, donadores de electrones^[25].



X:	-NO ₂	-CN	-Cl	-H	-CH ₃	-OCH ₃
log K _X	-3.15	-3.56	-4.00	-4.20	-4.37	-4.47
σ:	+0.75	+0.64	+0.2	0.00	-0.17	-0.27

Una medida cuantitativa del efecto electrónico de cada sustituyente, en relación al hidrógeno, puede obtenerse por una comparación del ΔG_X para las constantes de disociación de los ácidos benzoicos sustituidos (K_X) con el ΔG_H para el compuesto padre, ácido benzoico, esto es:

$$\text{Efecto del sustituyente} = \Delta G_X - \Delta G_H = \log (K_X/K_H) = \sigma_X$$

donde σ_X es la constante del sustituyente. Los sustituyentes donadores de electrones se caracterizan por valores negativos de σ y los atractores por valores positivos. El hidrógeno como punto de referencia, tiene un valor de $\sigma = 0.0$. Existen en tablas valores de σ para una gran cantidad de sustituyentes^[2,3].

Escribiendo $K_X/K_H = K_{rel}$ o introduciendo una constante de proporcionalidad, ρ conocida como la constante de reacción, se tiene:

$$\log K_{rel} = \rho \sigma \quad \text{ec. (9)}$$

Esta expresión se conoce como la ecuación de Hammett y se cumple con mucha precisión para cientos de reacciones que tienen lugar cerca del anillo del benceno o con sustituyentes localizados en posición meta o para^[2,3].

Una correlación de este tipo, es evidencia clara de que los cambios en la estructura, producen cambios proporcionales en la energía de activación (ΔG^\ddagger) para dichas reacciones.

II. Teorías del efecto del sustituyente.

Como ya es conocido, existen básicamente dos modos de transmisión de los efectos electrónicos que pueden generarse por un sustituyente en un

sitio de reacción, estos son, el efecto de resonancia y el efecto inductivo. A continuación se describen brevemente las características de cada uno de ellos.

Efecto de resonancia

Este efecto también es conocido como efecto mesomérico y se denota como R . Muchos sustituyentes ocasionan una perturbación, que es más grande cuando se localizan en posición *para* en comparación con la posición *meta*. Este efecto se describe como $+R$, si como resultado se tiene una donación de electrones proveniente del sustituyente al centro de reacción y $-R$ si se tiene una atracción de electrones. Este efecto puede ser caracterizado por los valores negativos y positivos de σ respectivamente.

Efecto inductivo.

El efecto inductivo (I) se debe a una diferencia de electronegatividad entre el carbono y un heteroátomo al cual está unido, depende de la proximidad del sustituyente al centro de reacción bajo estudio. Existen dos clases de efecto inductivo: 1) por polarización del enlace σ y π y 2) por efectos experimentados en el centro de reacción debido a cargas y dipolos, esto es el efecto de campo. Este efecto es más evidente en la posición *meta* que en la *para*, y se observa claramente en sustituyentes tales como $+NCH_3$ y $-CF_3$.

III. Interpretación de los valores de σ .

Los efectos inductivos se deben generalmente a los sustituyentes atractores de electrones ($-I$), puesto que muchos grupos de sustituyentes son más electronegativos que el carbono. Los efectos de resonancia tienen el signo contrario. Es conveniente considerar cuatro tipos estructurales de sustituyentes de acuerdo a la influencia I y R que muestran:

<u>Tipo de sustituyente</u>	<u>Efecto(s)</u>
Sustituyentes con pares de electrones no compartidos, —X	+R, -I
Grupos alquilo, —R	+R
Grupos aceptores, —Z	-R, -I
Centros catiónicos con orbitales no vacíos	-I

a) Sustituyentes —X con pares libres de electrones no compartidos.

Estos sustituyentes en posición *para* donan electrones por efecto de resonancia y tienen valores negativos de σ_p (ejemplos —NR₂, —OR, —R, y —SR), pero positivos para los halógenos.

En posición *meta*, el efecto donador de electrones por resonancia es débil, así el valor de σ es dominado por el efecto inductivo +I, más fuerte en posición *meta* que en posición *para*. Con excepción de —NR₂ y —R, todos los sustituyentes de este tipo tienen valores positivos de σ_m , además son sobre todo atractores de electrones.

b) Grupos alquilo.

El efecto electrónico de los grupos alquilo tal como metilo, dependen del sustituyente, i.e., de la capacidad de interactuar con los electrones por un mecanismo de resonancia y de la disponibilidad para estabilizar el centro positivo. El efecto es conocido como *hiperconjugación*^{12d}.

c) Grupos aceptores.

Dentro de esta categoría se encuentran los sustituyentes con capacidad de aceptar carga electrónica por efecto resonante. Ejemplos típicos son: los carbonilos, cianos, sulfóxidos y sus derivados y el grupo nitró. Todos muestran un efecto -R, estabilizando la carga negativa en el anillo.

d)Centros catiónicos.

Sustituyentes tales como $-\text{NR}_1$, $-\text{PR}_3$ poseen un poderoso efecto atractor, dando valores para la constante σ que exceden a +1.

La tabla 2.1 muestra un resumen de los efectos del sustituyente .

Tabla 2.1 Resumen de los efectos del sustituyente.

<i>Ejemplos</i>	<i>Efectos</i>	<i>Signo de σ</i>
$-\text{O}$	+R,+I, donadores	- (grande)
$-\text{NR}_2, -\text{OR}, -\text{SR}$	+R>-I, donadores	- (grande)
$-\text{R}$	+R, donadores	- (pequeño)
$-\text{Halógenos}$	-R<-I, atractores	+ (pequeño)
$>\text{C}=\text{O}, >\text{SO}_2, \text{CN}, \text{NO}_2$	-R,-I, atractores	+ (grande)
$-\text{NR}_1$	-I, atractores	+ (grande)

IV. Constante de reacción, ρ .

La pendiente de la gráfica de Hammett de $\log K / K_0$ contra σ , es conocida como ρ , que es la constante de la reacción. Es una medida de la sensibilidad de una reacción al efecto electrónico de los sustituyentes. De la definición de σ , $\rho = 1.00$ para la disociación del ácido benzoico en agua a 25°C. Esta reacción, por lo tanto, se establece arbitrariamente como el estándar que sirve para comparar las susceptibilidades o demandas electrónicas de otras reacciones.

<i>Signo de ρ</i>	<i>Velocidad incrementada por:</i>
+	atractores de electrones
-	donadores de electrones

La magnitud de ρ es una medida del grado en el cual la reacción responde a los sustituyentes. Puesto que es una escala logarítmica, un cambio de ρ en una unidad, indica un cambio de 10 veces la velocidad de la reacción.

V. Ecuación de Hammett-Zuman

Los efectos electrónicos de los sustituyentes sobre los potenciales de oxido-reducción también han sido estudiados mediante la aplicación de la ecuación de Hammett-Zuman^[27]:

$$\Delta E_{1/2} = \rho_{R,R} \sigma_X \quad \text{ec. (10)}$$

donde $\Delta E_{1/2} = (E_{1/2})_X - (E_{1/2})_H$, es la diferencia en los potenciales de oxido-reducción entre el compuesto sustituido con un sustituyente X y el compuesto de referencia, σ_X es la constante de Hammett del sustituyente, su valor depende del tipo y posición del sustituyente y en cierto grado del tipo de anillo aromático, pero es independiente del tipo de grupo reactivo R, de la reacción involucrada y de las condiciones de la reacción. La constante de proporcionalidad $\rho_{R,R}$ (medida en voltios), es llamada constante de la reacción. Expresa la susceptibilidad de la reacción en el electrodo, a los efectos totales de los sustituyentes. Su valor depende del tipo de grupo electroactivo R, de la composición del electrolito soporte y de la temperatura, pero es independiente del tipo y posición de los sustituyentes. Esta ecuación se aplica a los derivados del benceno.

CAPITULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

APARATOS Y REACTIVOS

Se determinaron los puntos de fusión y se obtuvieron los espectros de infrarrojo (IR), ultravioleta (UV), y resonancia magnética nuclear (RMN-¹H), para la identificación de los compuestos obtenidos.

Los espectros de IR, UV y RMN-¹H, se determinaron en el Departamento Analítico de la División de Posgrado de la Facultad de Química.

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un espectrofotómetro FT-IR Perkin Elmer modelo 1605, en pastilla de bromuro de potasio.

Los espectros de absorción ultravioleta, fueron determinados cualitativamente en un espectrofotómetro UV-VIS Lambda 2 Perkin Elmer modelo 1605 empleando etanol como disolvente.

Los espectros de resonancia magnética nuclear, se determinaron en un espectrofotómetro Varian EM 390, utilizando cloroformo como disolvente, y agua deuterada (D₂O) para el intercambio de protones. Los desplazamientos químicos (δ) se observan en ppm con respecto al tetrametilsilano (TMS).

Las constantes de acoplamiento (J) están expresadas en Hertz (Hz). Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Johns.

3. Parte experimental

Durante la síntesis, el curso de la reacción y la pureza de los compuestos sintetizados, se observó por cromatografía en capa fina, usando para esto placas de sílica gel ALUGRAM® tipo SIL G/UV₂₅₄, y como agentes reveladores, una lámpara de luz ultravioleta UV SL-25 y/o cámara de vapores de yodo.

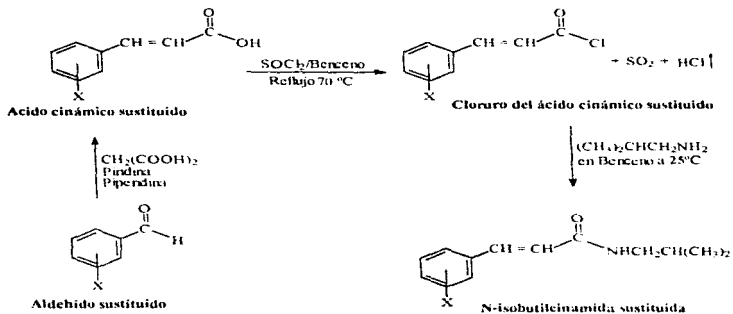
En los casos en los cuales se disponía de los ácidos correspondientes para realizar la síntesis, estos se usaron directamente, pero en los casos en los que no se contaba con ellos, éstos se sintetizaron a partir de los aldehídos correspondientes.

Todos los reactivos orgánicos utilizados fueron marca Aldrich, tal es el caso de los ácidos *meta* y *para* nitrocinámicos, *meta* y *para* metil cinámicos, *meta* y *para* metoxicinámicos, *meta* y *para* trifluorometil cinámicos, *meta*-fluorocinámico; así como los aldehídos *para*-fluoro benzaldehído, *meta* y *para* ciano benzaldehído, además de la N-isobutil amina, el cloruro de tionilo y el ácido malónico.

Para el estudio electroquímico se utilizó un Analizador Electroquímico marca BAS 100 BW (Bioanalytical Systems), acoplado por medio de una interfase a una computadora personal Gateway 2000.

El pulido del electrodo de trabajo requirió alúmina con un tamaño de partícula de 0,05µ marca Buehler® Ltd. El cloruro de calcio granulado fue de marca Merck® así como el acetónitrilo, el cual se destiló sobre P₂O₅ antes de usarse. El tetrafluoroborato de tetraetilammonio (n-Et₄NBF₄) empleado como electrolito fue de marca Aldrich®. Para burbujear las soluciones, se utilizó nitrógeno marca Linde® de alta pureza.

ESQUEMA DE SÍNTESIS



Acido cinámico sustituido

Cloruro del ácido cinámico sustituido

Aldehído sustituido

N-isobutilcinnamida sustituida

Compuesto

- 1
- 2
- 3
- 4
- 5
- 6
- 7
- 8
- 9
- 10
- 11
- 12
- 13

X

- H
- m - OCH₃
- p - OCH₃
- m - CH₃
- p - CH₃
- m - F
- p - F
- m - CF₃
- p - CF₃
- m - CN
- p - CN
- m - NO₂
- p - NO₂

A. Síntesis Orgánica

I. Síntesis de los derivados del ácido cinámico.

Para la síntesis de los derivados del ácido cinámico, se siguió la técnica reportada por Mundy^[28]. En un matraz bola de 50 mL, equipado con agitación magnética, canastilla de calentamiento y refrigerante en posición de reflujo provisto de una trampa de humedad de cloruro de calcio, se agregaron 0.03 moles de aldehído aromático, 0.06 moles de ácido malónico, y una mezcla de 15 mL de piridina y 0.25 mL de piperidina. Se calentó a reflujo con agitación durante 2 horas, suguiendo el avance de la reacción por medio de cromatografía en capa fina. Terminado el tiempo de reacción la mezcla se enfrió y se le adicionaron 20 mL de HCl al 40 % vv, en baño de hielo. El producto precipitó inmediatamente.

El precipitado formado se filtró al vacío en un embudo Büchner, se lavó con una solución de HCl al 10 % y después con agua hasta pH neutro. El producto obtenido se recrystalizó en acetato de etilo.

II. Síntesis de N-isobutilcinamidas.

Para la realización de esta síntesis se siguió la técnica descrita por Elliott^[10]. En un matraz bola de 50 mL, equipado con refrigerante y trampa de humedad de cloruro de calcio, y colocado sobre una parrilla con agitación magnética, se adicionaron 0.023 moles del ácido cinámico correspondiente en 3 mL de benceno y se le agregaron 0.035 moles de cloruro de tionilo durante 5 minutos, manteniendo la agitación constante. La mezcla de reacción se puso a reflujo durante dos horas, usando una canastilla eléctrica. Una vez transcurrido este tiempo, se dejó enfriar y el refrigerante se reemplazó por una "T" de destilación, se agregaron 5 mL de benceno anhidro y la mezcla se destiló hasta que la temperatura de los

vapores alcanzaran los 70°C. La operación se repitió varias veces con el fin de eliminar todo el exceso del cloruro de tionilo, es decir hasta que el pH fuera neutro.

Al cloruro de tionilo residual frío se le agregaron 5 mL de benceno anhidro, se colocó el matraz en un baño de hielo, sobre la boca del matraz se adaptó una conexión de "Y", en una de las entradas se colocó una trampa de humedad de cloruro de calcio y en la otra un embudo de adición; por medio del cual se adicionaron gota a gota durante 2 horas, 0.71 mol de amina en 3 mL de benceno anhidro. El matraz de reacción se mantuvo en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente.

Una vez formado el producto, se pasó a un embudo de separación y se le agregaron 9 mL de agua destilada en porciones de 3 mL cada una. La fase acuosa se separó y se extrajo con 20 mL de acetato de etilo en 5 porciones de 4 mL. Los extractos se combinaron y se separaron, se lavaron tres veces con 15 mL de una solución saturada de NaCl en porciones de 5 mL; posteriormente se realizó un lavado con una solución de HCl al 5% hasta llegar a pH ácido, y después con solución de NaHCO₃ al 5% hasta pH básico y finalmente se lavó con agua destilada hasta pH neutro. A continuación la fase orgánica se secó sobre CaSO₄ anhidro. El disolvente se evaporó a presión reducida en un rotavapor y el producto final se recrystalizó en acetato de etilo.

B. Estudio Electroquímico.

I. Purificación del acetonitrilo.

Para los estudios electroquímicos se utilizó acetonitrilo como disolvente. Debido a su alta constante dieléctrica, es excelente para disolver a la mayoría de los compuestos orgánicos y además presenta un

amplio intervalo de potencial con varios electrolitos soporte^{12d}. El acetonitrilo se purificó de acuerdo a lo indicado en la literatura^{13d}. Dos litros de acetonitrilo se secaron sobre 200 g de cloruro de calcio anhidro durante toda la noche, eliminándose de esta manera parte de la humedad. Posteriormente, se destila sobre 35 g de pentóxido de fósforo. Una vez obtenido el acetonitrilo, se guardó inmediatamente en frascos sellados a los cuales se les agregaron 100 g de malla molecular #3, previamente secada a 100 °C, para eliminar la humedad que pudiera tomar del ambiente.

II. Preparación del medio electrolítico.

Se utilizó como electrolito soporte el tetrafluorborato de tetraetilamonio ($n\text{-Et}_4\text{NBF}_4$), en concentración 0.1M en acetonitrilo. Previo a la preparación del medio electrolítico, el $n\text{-Et}_4\text{NBF}_4$ se secó al vacío en un rotavapor a 60 °C, durante 10 horas. Posteriormente se disolvió en acetonitrilo. Ya preparado el medio, se burbujó durante 60 min. con nitrógeno de alta pureza para eliminar el oxígeno que pudiera quedar disuelto en el medio electrolítico. De otra manera la reducción del oxígeno interferiría con la reducción de los compuestos que nos interesan. El medio electrolítico ($n\text{-Et}_4\text{NBF}_4$) en acetonitrilo nos proporcionó un límite catódico de -3.0 V y un límite anódico de 2.5 V.

III. Electrodo de trabajo.

Como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de carbón vítreo, de 5mm de diámetro. Para el pulido del electrodo de carbón vítreo, se siguió la técnica reportada^{13d}, se preparó una pasta de alúmina (0.05 μ) con agua destilada, el electrodo se frotó suavemente con movimiento circular durante 1 a 2 minutos, posteriormente se lavó con suficiente agua

destilada y se secó con acetona, resultando un superficie brillante y con terminado tipo espejo. Este procedimiento se repitió antes de registrar cada voltamograma para evitar que estos fueran modificados por material depositado sobre la superficie del electrodo de trabajo.

IV. Contraelectrodo.

Un alambre de platino de 0.5mm de diámetro se utilizó como electrodo auxiliar o contraelectrodo.

V. Electrodo de referencia

Se empleó como electrodo de referencia $Ag/AgNO_3$, el cual consiste en un alambre de plata sumergido en una disolución de $AgNO_3$, la cual se prepara en concentración 5 mM utilizando acetonitrilo como disolvente. El electrodo de Ag/Ag^+ es reversible en acetonitrilo^{1,2}.

VI. Determinación de los potenciales de reducción por voltametría cíclica.

Los potenciales de reducción de las N-isobutileinamamidas se determinaron por voltametría cíclica en medio aprótico de n-Et₄NBF₄ 0.1 M en acetonitrilo. Con anterioridad habían sido estudiados sistemas parecidos, por lo que los barridos de potencial se hicieron en dirección negativa para efectuar la reducción del sistema amida α,β -insaturada.

Todas las soluciones de los compuestos por estudiar, se prepararon en concentración 1mM en el medio electrolítico. Antes de preparar las soluciones, se verificó por cef la pureza de las N-isobutileinamamidas, utilizando placas de silica gel como fase estacionaria y como fase móvil una mezcla de acetato de etilo-hexano 50:50. Las placas se revelaron con

3. Parte experimental

luz UV de onda corta. Los voltamogramas cíclicos se obtuvieron a temperatura ambiente en una celda de vidrio no dividida (fig. 3.1).

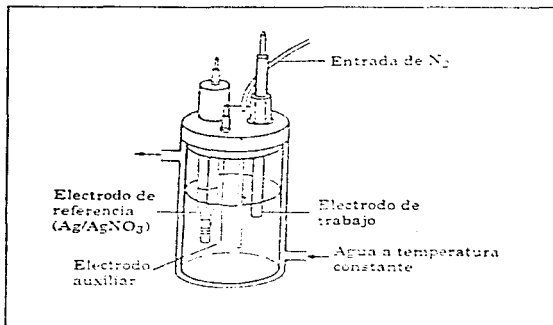


Figura 3.1 Celda electroquímica utilizada para voltametría cíclica.

Antes de hacer los voltamogramas cíclicos de las amidas, se estudió el comportamiento electroquímico del medio electrolítico. Para esto se realizó una voltametría cíclica de éste a una velocidad de 100 mV/s, para conocer los límites anódico y catódico del mismo.

Con el medio electrolítico libre de oxígeno se preparó con éste la solución del compuesto bajo estudio. El medio y las disoluciones se prepararon inmediatamente antes de cada experimento. La solución del compuesto por trabajar se colocó en la celda electroquímica, manteniéndose una agitación magnética y burbujeo de nitrógeno durante

3. Parte experimental

aproximadamente 10 min. La agitación y el burbujeo se suspenden durante el barrido del voltamograma.

El barrido de potencial se hizo en ambas direcciones positiva y negativa, pero una vez que se encontró que las N-isobutilcinamamidas eran electroactivas en la zona catódica, se trabajó en dirección de barrido negativa. El intervalo de trabajo fue de -1000 a -2700 mV. Se trabajó a velocidades de barrido desde 10 hasta 9000 mV/seg. con incrementos de 5, 10, 50, 100, 500 y 1000 mV/seg. para observar como la velocidad de barrido afecta el pico de reducción del sistema amida conjugada.

Los potenciales rédox de todos los compuestos se obtuvieron midiendo la corriente i en el electrodo de trabajo como una función del potencial E (V) vs Ag/AgNO₃ 5 mM en acetonitrilo.

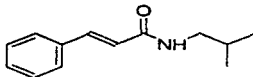
CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSION

A. Resultados de la Síntesis Orgánica.

Se sintetizaron trece isobutileinamamidas sustituidas en las posiciones *meta* y *para* con diversos grupos aceptores y donadores de electrones, de acuerdo a la síntesis descrita por Elliott^[10].

Los compuestos obtenidos se caracterizaron por su punto de fusión, espectroscopía de infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (RMN-¹H) y espectroscopía de ultravioleta (UV) y visible. A continuación se presentan los máximos de absorción de los espectros de IR, RMN-¹H y UV, así como el peso molecular, el rendimiento y el punto de fusión de cada compuesto sintetizado, seguido de los espectros obtenidos de IR y RMN-¹H.



N-(2-metilpropil)-3-fenil-(2E)-propenamida

C₁₃H₁₈NO	N-isobutileinamida
P.M.	203 g/mol
p.f.	112-113 °C
Rendimiento:	70 %
I.R. (ν_{\max} cm ⁻¹)	3268 (N-H)
	3082 (C-H insaturado)
	2958 (C-H saturado)
	1654 (-CONH-)
	1616, 1555 (aromático)
	992 (-CH=CH- trans)
UV (λ_{\max} nm)	273
RMN (δ ppm)	7.65-6.4 (dd, 2H, J=16 Hz, trans olefínico)
	7.45 (m, 5H, aromático)
	5.75 (m, 1H, -CONH-) e D ₂ O
	3.2 (t, 2H, J= 8 Hz, -CH ₂ -)
	1.85 (m, 1H, -CH<)
	0.95 (d, 6H, J=6 Hz, -CH ₃)

4. Resultados y discusión

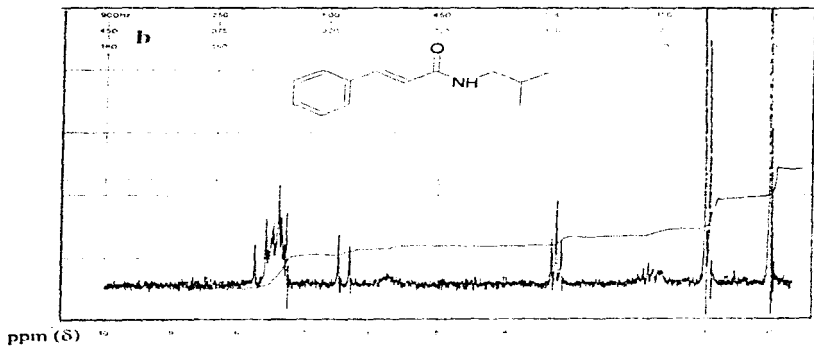
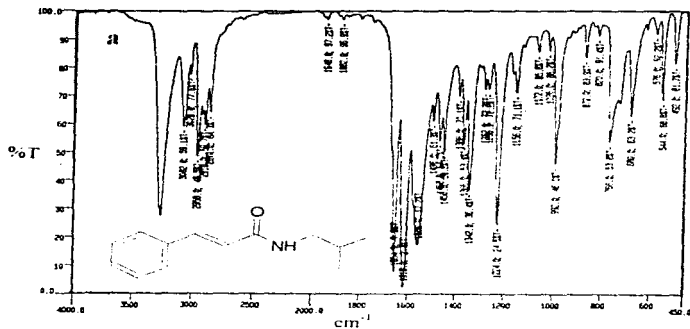
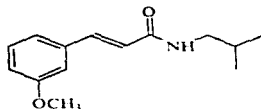


Fig. 1.1 Espectros de la N-isobutilamamida. a) Espectro de IR en pastilla de KBr. b) Espectro de RMN-¹H con CDCl₃ como disolvente.



N-(2-metilpropil)-3-(3-metoxifenil)-(2E)-propenamida

C₁₄H₁₉NO₂	m-metoxiisobutileinamamida
P.M.	232 g/mol
p.f.	72-73 °C
Rendimiento:	64 %
I.R. (ν _{max} cm ⁻¹)	3260 (N-H)
	3078 (C-H insaturado)
	2958 (C-H saturado)
	1650 (-CONH-)
	1614, 1562 (aromático)
	980 (-CH=CH- trans)
	824, 674 (sustitución meta)
UV (λ _{max} nm)	275
RMN (δ ppm)	7.4-6.4 (dd, 2H, J=16 Hz, trans olefínico)
	7.3-6.8 (m, 4H, aromático)
	5.85 (m, 1H, -CONH-) e D ₂ O
	3.8 (s, 3H, Φ-OCH ₃)
	3.2 (t, 2H, J= 6 Hz, -CH ₂ -)
	1.8 (m, 1H, -CH<)
	0.95 (d, 6H, J=6 Hz, -CH ₃)

4. Resultados y discusión

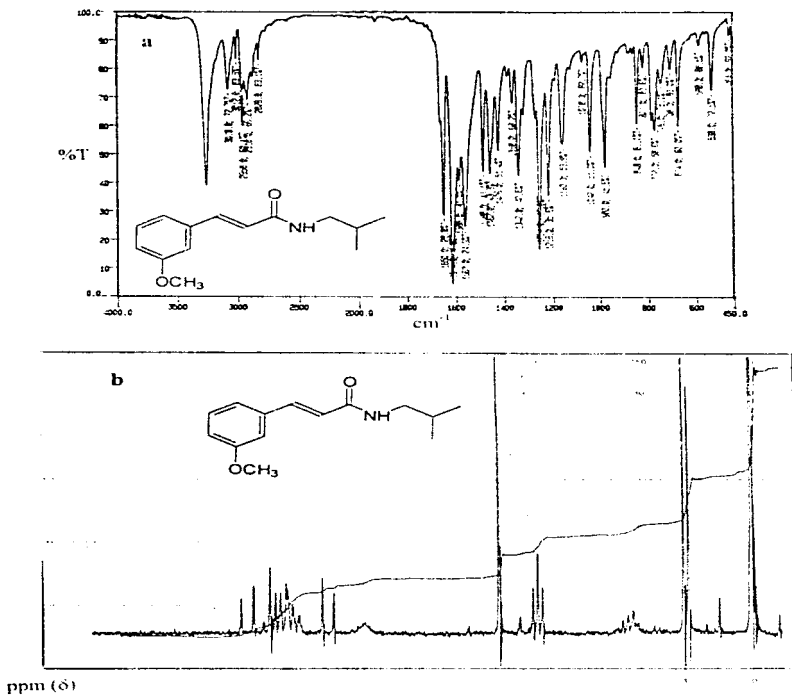
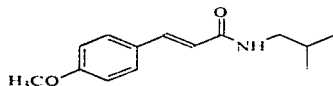


Fig. 1.2 Espectros de la *m*-metoxiisobutilamida. a) Espectro de IR en pastilla de KBr. b) Espectro de RMN- ^1H con CDCl_3 como disolvente.



N-(2-metilpropil)-3-(4-metoxifenil)-(2E)-propenamida

$C_{11}H_{13}NO_2$	p-metoxisobutilcinamamida
P.M.	232 g/mol
p.f.	108-110 °C
Rendimiento:	58 %
I.R. (ν_{max} cm^{-1})	3296 (N-H)
	3062 (C-H insaturado)
	2958 (C-H saturado)
	1650 (-CONH-)
	1604, 1542 (aromático)
	972 (-CH=CH- trans)
UV (λ_{max} nm)	286 (sustitución para)
	288
RMN (δ ppm)	7.6-6.25 (dd, 2H, J=16 Hz, trans olefínico)
	7.1 (dd, 4H, J=8 Hz, aromático)
	5.75 (m, 1H, -CONH-) e D.O
	3.8 (s, 3H, -OCH ₃)
	3.2 (t, 2H, J=8 Hz, -CH ₂ -)
	1.8 (m, 1H, -CH<)
	0.9 (d, 6H, J=6 Hz, -CH ₃)

4. Resultados y discusión

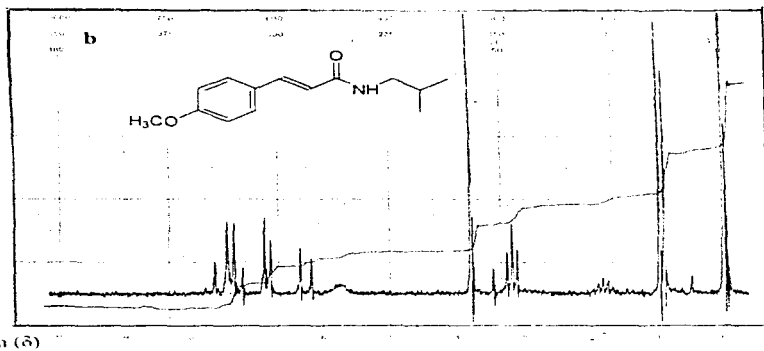
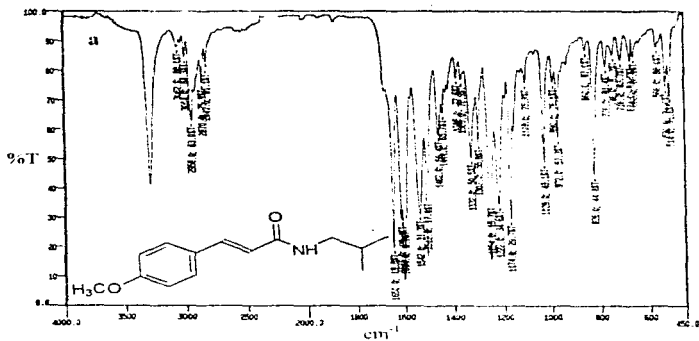
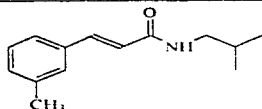


Fig. 13 Espectros de la *p*-metoxiisobutilamida. a) Espectro de IR en pastilla de KBr. b) Espectro de RMN-¹H con CDCl₃ como disolvente.



N-(2-metilpropil)-3-(3-metilfenil)-(2E)-propenamida

C₁₄H₁₉NO	m-metilsobutilcinamamida
P.M.	217 g/mol
p.f.	88-89 °C
Rendimiento:	83 %
I.R. (ν _{max} cm ⁻¹)	3262 (N-H) 3078 (C-H insaturado) 2960 (C-H saturado) 1650 (-CONH-) 1614, 1562 (aromático) 990 (-CH=CH- trans) 774, 674 (sustitución meta)
UV (λ _{máx} nm)	275
RMN (δ ppm)	8.22-7.75 (dd, 4H, J=9 Hz, trans olefínico) 7.46-6.80 (dd, 2H, J=15 Hz, aromático) 5.8 (m, 1H, -CONH-) e D ₂ O 2.98 (t, 2H, -CH ₂ -) 2.45 (t, 1H, -CH<) 0.90 (d, 6H, J=6 Hz, -CH ₃)

4. Resultados y discusión

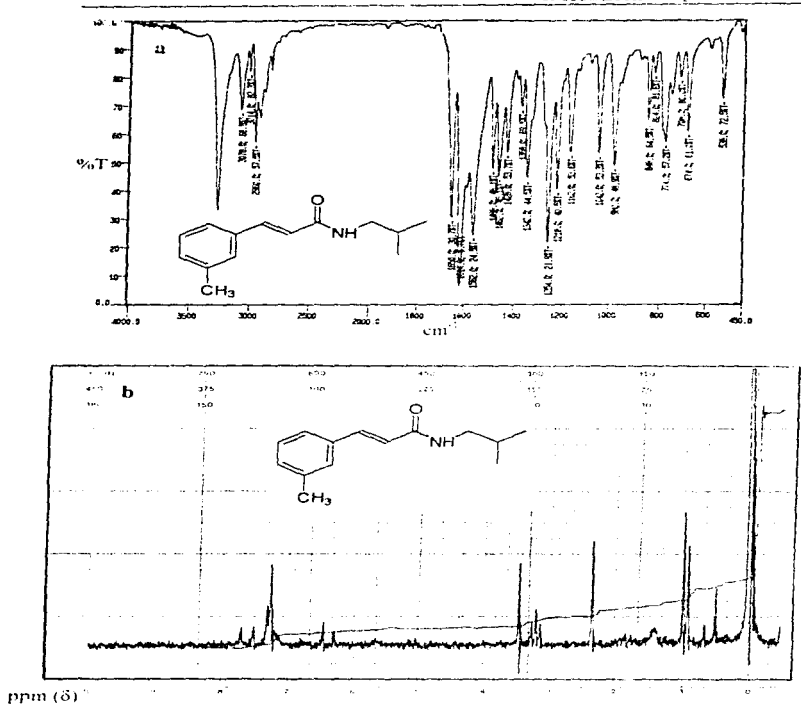
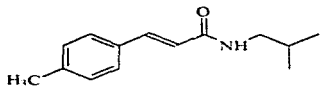


Fig. 4.4 Espectros de la *m*-metilisobutilmammada. a) Espectro de IR en pastilla de KBr. b) Espectro de RMN-¹H con CDCl₃ como disolvente.

4. Resultados y discusión



N-(2-metilpropil)-3-(4-metilfenil)-(2E)-propenamida

C₁₁H₁₆NO	p-metilsobutileinamamida
P.M.	217 g/mol
p.f.	116-119 °C
Rendimiento:	60 %
I.R. (ν_{\max} cm ⁻¹)	3248 (N-H) 3062 (C-H insaturado) 2960 (C-H saturado) 1652 (-CONH-) 1612, 1562 (aromático) 992 (-CH=CH- trans) 812 (sustitución para)
UV (λ_{\max} nm)	276
RMN (δ ppm)	7.6-6.4 (dd, 2H, J=16 Hz, trans olefinico) 7.25 (dd, 4H, J=8 Hz, aromático) 5.95 (m, 1H, -CONH-) e D ₂ O 3.2 (t, 2H, J= 8 Hz -CH ₂ -) 2.3 (s, 3H, Φ -CH ₃) 1.85 (m, 1H, J=8 Hz -CH<) 0.95 (d, 6H, J=6 Hz, -CH ₃)

4. Resultados y discusión

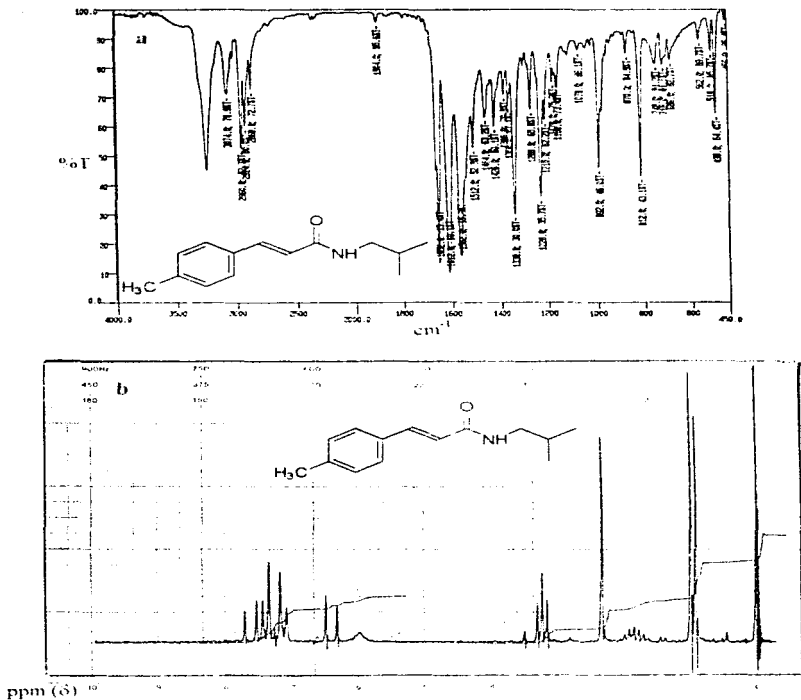
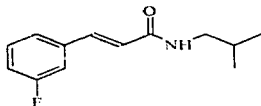


Fig. 15 Espectros de la *p*-metilisobutilenamamida. a) Espectro de IR en pastilla de KBr. b) Espectro de RMN- ^1H con CDCl_3 como disolvente.



N-(2-metilpropil)-3-(3-fluorofenil)-(2E)-propenamida

$C_{15}H_{19}NOF$	m-fluoroisobutilcinamamida
P.M.	221 g/mol
p.f.	93-96 °C
Rendimiento:	52 %
I.R. (ν_{max} cm^{-1})	3288 (N-H)
	3078 (C-H insaturado)
	2960, 2872 (C-H saturado)
	1658 (-CONH-)
	1616, 1584 (aromático)
	970 (-CH=CH- trans)
	782, 655 (sustitución meta)
UV (λ_{max} nm)	269
RMN (δ ppm)	7.6-6.4 (dd, 2H, J=16 Hz, trans olefinico)
	7.3-6.9 (m, 4H, aromático)
	6.0 (m, 1H, -CONH-) e D_2O
	3.2 (t, 2H, J= 6 Hz, -CH ₂ -)
	1.8 (m, 1H, -CH<)
	0.9 (d, 6H, J=6 Hz, -CH ₃)

4. Resultados y discusión

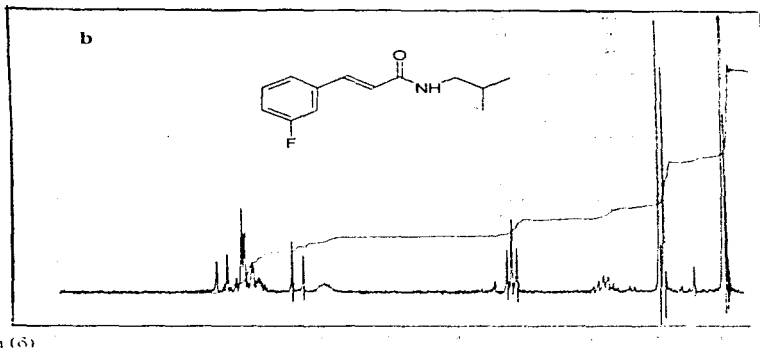
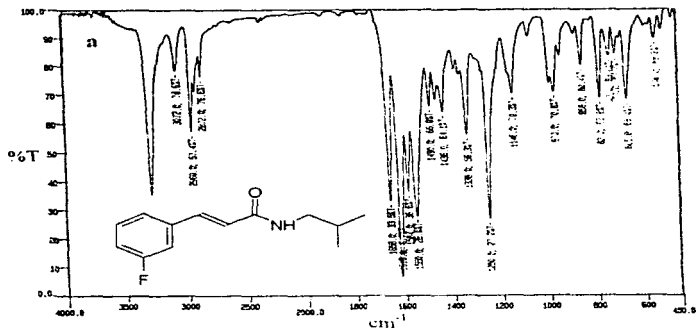
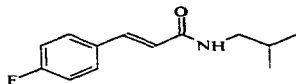


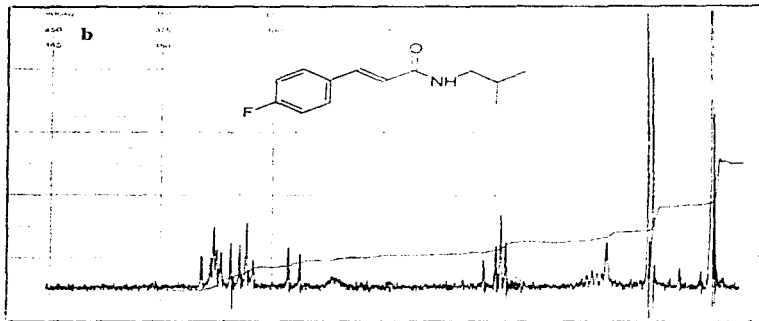
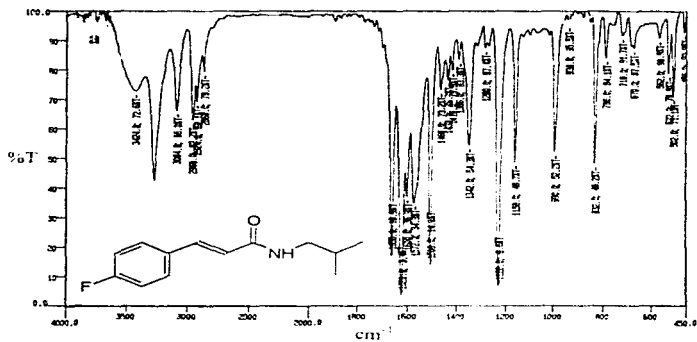
Fig. 16 Espectros de la *m*-fluoroisobutylmammamida. a) Espectro de IR en pastilla de KBr. b) Espectro de RMN-¹H con C₂D₂Cl₂ como disolvente.



N-(2-metilpropil)-3-(4-fluorofenil)-(2E)-propenamida

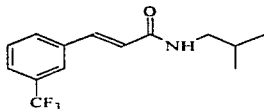
C₁₃H₁₆NOF	p-fluoroisobutilenamida
P.M.	221 g/mol
p.f.	102-105 °C
Rendimiento:	60 %
I.R. (ν_{\max} cm ⁻¹)	3264 (N-H)
	3084 (C-H insaturado)
	2960, 2924 (C-H saturado)
	1650 (-CONH-)
	1620, 1600 (aromático)
	990 (-CH=CH- trans)
	822 (sustitución para)
UV (λ_{\max} nm)	271
RMN (δ ppm)	7.1-6.3 (dd , 2H, J=16 Hz, trans olefínico)
	7.1-7.7 (dd , 4H, aromático)
	5.75 (m , 1H, -CONH-) e D ₂ O
	3.2 (t , 2H, J=6 Hz, -CH ₂ -)
	1.7 (m , 1H, -CH<)
	1.0 (d , 6H, J=6 Hz, -CH ₃)

4. Resultados y discusión



ppm (δ)

Fig. 17. Espectros de la *γ*-fluorobutiraminamida: a) Espectro de IR en pastilla de KBr; b) Espectro de RMN-¹H con CDCl₃ como disolvente.



N-(2-metilpropil)-3-(3-trifluorofenil)-(2E)-propenamida

C₁₄H₁₆NOF₃	m-trifluorometilisobutilcinamamida
P.M.	271 g/mol
p.f.	90-92 °C
Rendimiento:	58 %
I.R. (ν _{max} cm ⁻¹)	3250 (N-H) 3082 (C-H insaturado) 2954, 2932 (C-H saturado) 1658 (-CONH-) 1620, 1572 (aromático) 988 (-CH=CH- trans) 802, 692 (sustitución meta)
UV (λ _{max} nm)	266.5
RMN (δ ppm)	7.6-6.5 (dd, 2H, J=16 Hz, trans olefínico) 7.4-7.2 (m, 4H, aromático) 6.05 (m, 1H, -CONH-) e D ₂ O 3.2 (t, 2H, J=8 Hz, -CH ₂ -) 1.8 (m, 1H, -CH<) 0.9 (d, 6H, J=6 Hz, -CH ₃)

4. Resultados y discusión

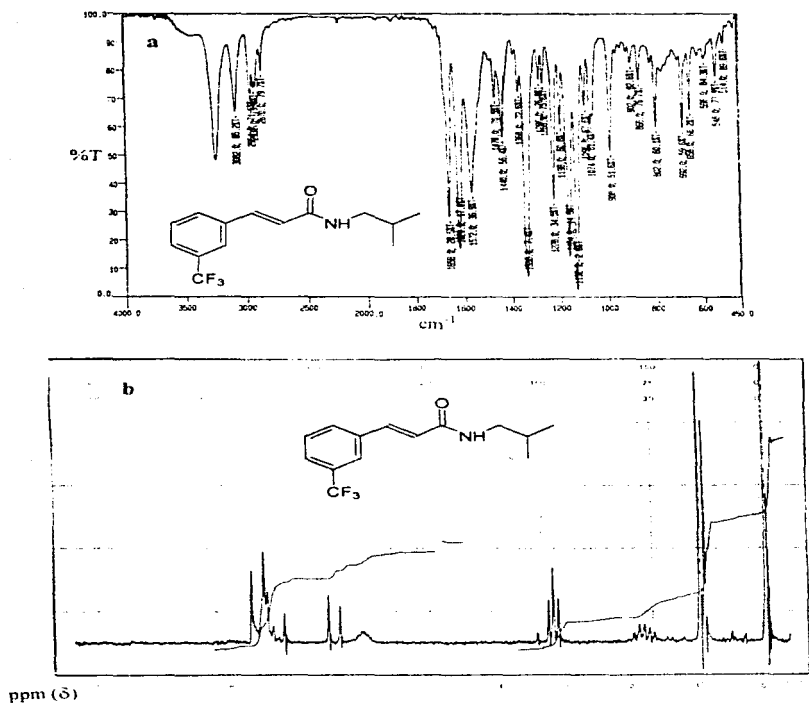
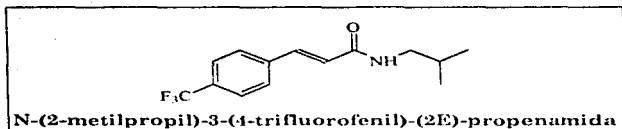


Fig. 4.8 Espectros de la *m*-trifluorometilisobutilanamida. a) Espectro de IR en pastilla de KBr. b) Espectro de RMN-¹H con CDCl₃ como disolvente.

4. Resultados y discusión



C₁₄H₁₆NOF₃	p-trifluorometilisobutilcinamamida
P.M.	271 g/mol
p.f.	129-131 °C
Rendimiento:	55 %
I.R. (ν_{\max} cm ⁻¹)	3296 (N-H) 3086 (C-H insaturado) 2962, (C-H saturado) 1658 (-CONH-) 1624, 1552 (aromático) 1164, 1122 (-C-F) 970 (-CH=CH- trans) 832 (sustitución para)
UV (λ_{\max} nm)	269
RMN (δ ppm)	7.6-6.45 (dd, 2H, J=16 Hz, trans olefinico) 7.55-7.2 (m, 4H, aromático) 5.95 (m, 1H, -CONH-) e mD ₂ O 3.2 (t, 2H, J= 8 Hz, -CH ₂ -) 1.8 (m, 1H, -CH<) 0.9 (d, 6H, J=6 Hz, -CH ₃)

4. Resultados y discusión

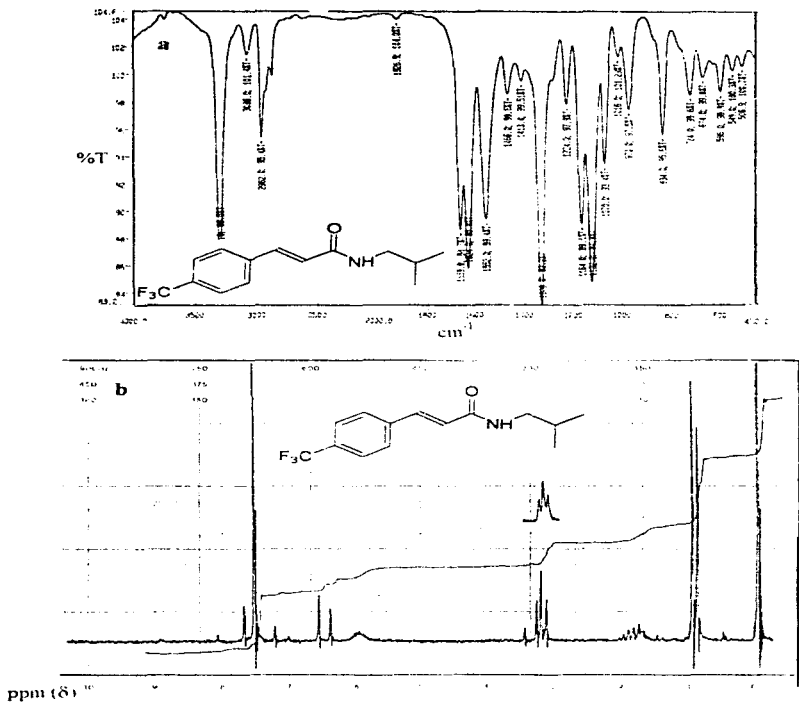
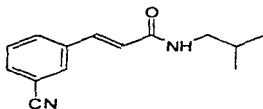


Fig. 4.9 Espectros de la *p*-trifluorometilisobutilmiamida. a) Espectro de IR en pastilla de KBr. b) Espectro de RMN-1H con CDCl₃ como disolvente



N-(2-metilpropil)-3-(3-nitrofenil)-(2E)-propenamida

$C_{14}H_{16}N_2O$	m-cianoisobutilcinamida
P.M.	228 g/mol
p.f.	152-153 °C
Rendimiento:	69 %
I.R. (ν_{max} cm^{-1})	3302 (N-H)
	3058 (C-H insaturado)
	2956 (C-H saturado)
	1656 (-CONH-)
	2232 (-C≡N)
	1656 (-CONH-)
	1622, 1540 (aromático)
	962 (-CH=CH- trans)
	804, 670 (sustitución para)
UV (λ_{max} nm)	309
RMN (δ ppm)	7.8-7.4 (m, 4H, aromático)
	7.3-6.5 (dd, J=16 Hz, trans olefínico)
	6.25 (m, 1H, -CONH-) e D_2O
	3.2 (t, 2H, J= 8 Hz, -CH ₂ -)
	1.8 (m, 1H, -CH<)
	0.9 (d, 6H, J=6 Hz, -CH ₃)

4. Resultados y discusión

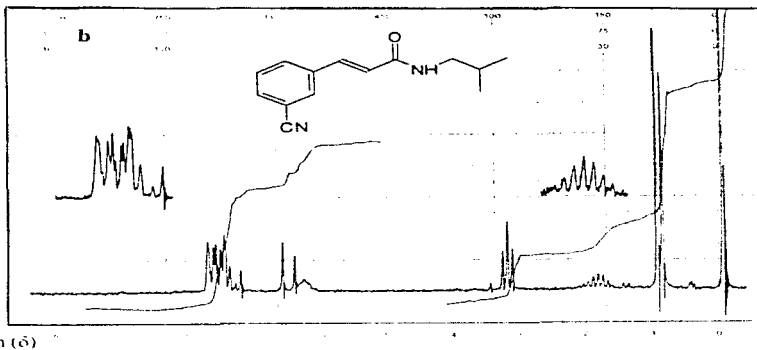
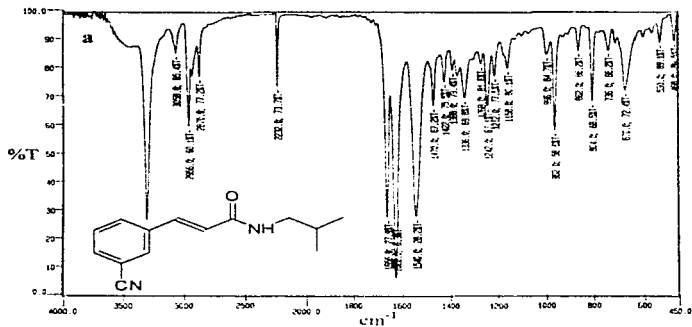
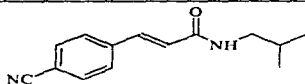


Fig. 4.10 Espectros de la *m*-cianoisobutylamida. a) Espectro de IR en pastilla de KBr. b) Espectro de RMN-¹H con CDCl₃ como disolvente.



N-(2-metilpropil)-3-(4-nitrofenil)-(2E)-propenamida

C₁₄H₁₆N₂O	p-cianoisobutilcinamamida
P.M.	228 g/mol
p.f.	127-128 °C
Rendimiento:	55 %
I.R. (ν_{max} cm ⁻¹)	3314 (N-H)
	3078 (C-H insaturado)
	2956 (C-H saturado)
	1658 (-CONH-)
	1624 1554 (aromático)
	974 (-CH=CH- trans)
	832 (sustitución para)
UV (λ_{max} nm)	285
RMN (δ ppm)	7.6-6.4 (dd, 2H, J=16 Hz, trans olefínico)
	7.55-7.2 (d, 4H, aromático)
	5.7 (m, 1H, -CONH-) e D ₂ O
	3.2 (t, 2H, J= 8 Hz, -CH ₂ -)
	1.7 (m, 1H, -CH<)
	0.9 (d, 6H, J=6 Hz, -CH ₃)

4. Resultados y discusión

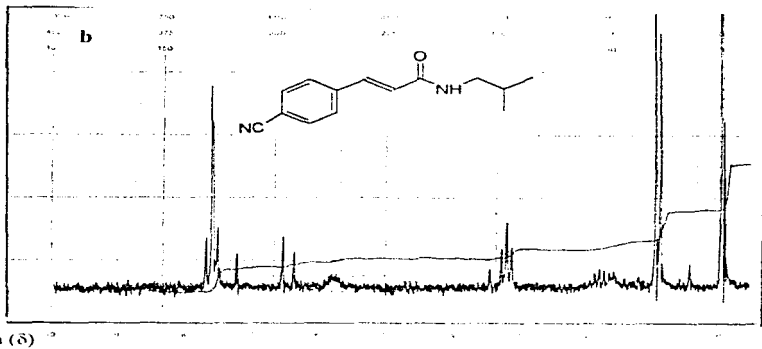
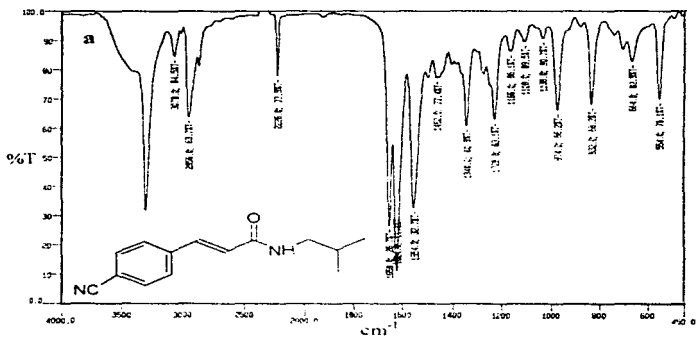
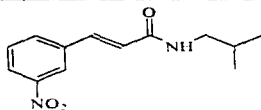


Fig. 4.11 Espectros de la *p*-cianobutil mandamida. a) Espectro de IR en pastilla de KBr. b) Espectro de RMN- ^1H con CDCl_3 como disolvente.



N-(2-metilpropil)-3-(3-nitrofenil)-(2E)-propenamida

$C_{14}H_{19}N_2O_4$	m-nitroisobutilcinamamida
P.M.	248 g/mol
p.f.	115-116 °C
Rendimiento:	50 %
I.R. (ν_{max} cm^{-1})	3306 (N-H)
	3076 (C-H insaturado)
	2946 (C-H saturado)
	1660 (-CONH-)
	1624, 1552 (aromático)
	1470, 1348 (-NO ₂)
	966 (-CH=CH- trans)
	816 (sustitución meta)
UV (λ_{max} nm)	263
RMN (δ ppm)	8.10-6.52 (dd, 2H, J=15Hz. trans olefínico)
	7.67 (m, 4H, J=6 Hz. aromático)
	5.96 (m, 1H, -CONH-) e D ₂ O
	3.20 (t, 2H, -CH ₂ -)
	1.83 (m, 1H, -CH<)
	0.95 (d, 6H, J=6 Hz. -CH ₃)

4. Resultados y discusión

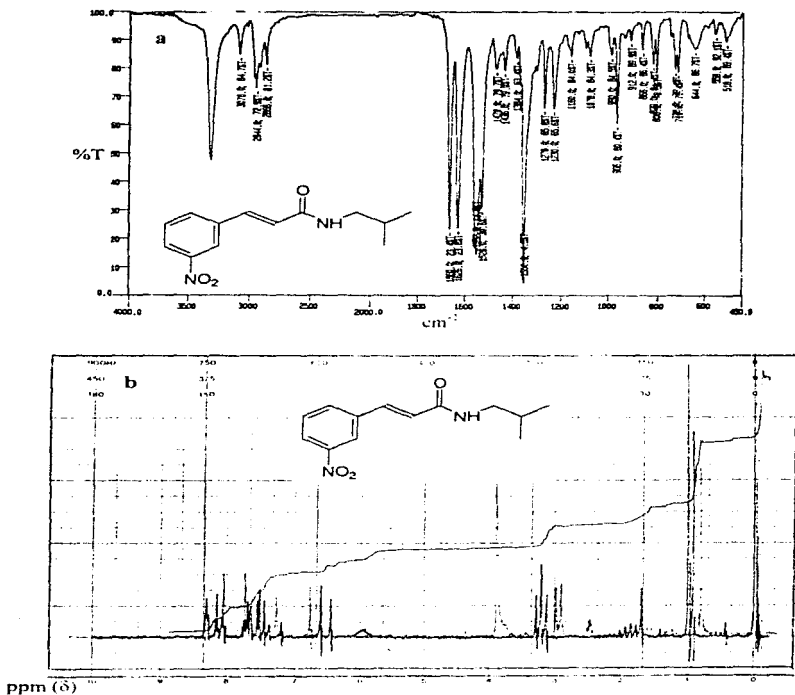
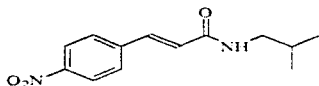


Fig. 112 Espectros de la *m*-nitroisobutylamamida. a) Espectro de IR en pastilla de KBr, b) Espectro de RMN- ^1H con CDCl_3 como disolvente.



N-(2-metilpropil)-3-(4-nitrofenil)-(2E)-propenamida

C₁₀H₁₁N₂O₃	p-nitroisobutileinamida
P.M.	248 g/mol
p.f.	152-153 °C
Rendimiento:	69 %
I.R. (ν _{max} cm ⁻¹)	3304 (N-H) 3088 (C-H insaturado) 2960,2874 (C-H saturado) 1656 (-CONH-) 1624,1560 (aromático) 1516,1346 (-NO ₂) 976 (-CH=CH- trans) 848 (sustitución meta)
UV (λ _{max} nm)	310
RMN (δ ppm)	8,22-7,75 (dd, 4H, J=9 Hz, trans olefínico) 7,46-6,80 (dd, 2H, J=15 Hz, aromático) 5,8 (m, 1H, -CONH-) e D ₂ O 2,98 (t, 2H, -CH ₂ -) 2,45 (t, 1H, -CH<) 0,90 (d, 6H, J=6 Hz, -CH ₃)

4. Resultados y discusión

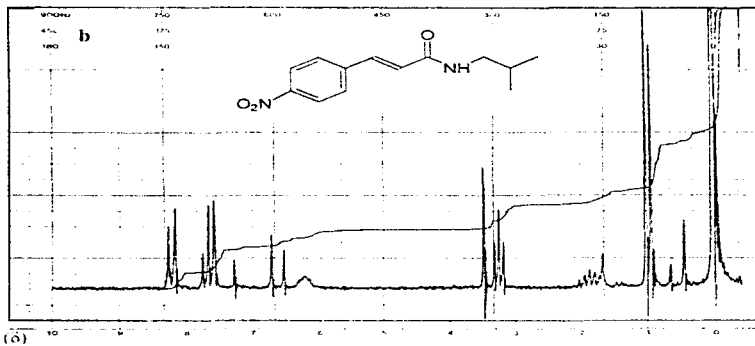
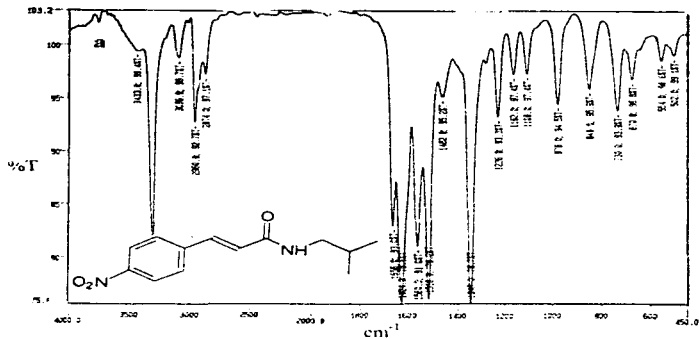


Fig. 4.13 Espectros de la *p*-nitrosobutylamamida. a) Espectro de IR en pastilla de KBr. b) Espectro de RMN- ^1H con CDCl_3 como disolvente.

FALTA PAGINA

No. 58

B. Resultados Electroquímicos

Se examinaron los estados redox de trece isobutileinamamidas sustituidas en las posiciones *meta* y *para*. Todos estos compuestos tienen en común un anillo aromático conjugado a una amida insaturada. Ellos difieren con respecto al sustituyente localizado en la posición 3 y 4. Estos análogos hicieron posible estudiar el efecto de los diferentes grupos funcionales presentes, sobre el potencial de reducción de los grupos electroactivos en los compuestos estudiados. Las propiedades voltamétricas de las N-isobutileinamamidas se estudiaron en medio aprótico polar de acetonitrilo en tetrafluoroborato de tetraetilamonio ($n\text{-Et}_4\text{NBF}_4$) 0.1 M, que es el medio más adecuado para la disolución completa de las amidas.

Los voltamogramas se obtuvieron midiendo la corriente i en el electrodo de trabajo como una función del potencial E (mV) vs Ag/AgNO_3 5 mM en acetonitrilo. El barrido del potencial se hizo en sentido negativo a velocidades de barrido de 10 a 9.000 mV/s.

El compuesto padre N-isobutileinamamida sin sustituir, en un experimento de VC en un barrido de -1400 hasta 2600 mV, mostró un pico catódico en -2384 mV (Fig. 4.14). La reacción es una reacción irreversible ya que al invertir el sentido en +2600 mV, no se encontró un pico anódico correspondiente al pico de reducción. Por lo que es evidente que hay reacciones químicas acopladas al proceso de reducción, es decir, el intermediario formado por la reacción de reducción, es una entidad sumamente reactiva que reacciona de inmediato en el medio para dar un producto electroquímicamente inactivo. Esto se comprobó porque al llevar el barrido hacia el potencial de +3000 mV, no apareció un pico anódico.

4. Resultados y discusión

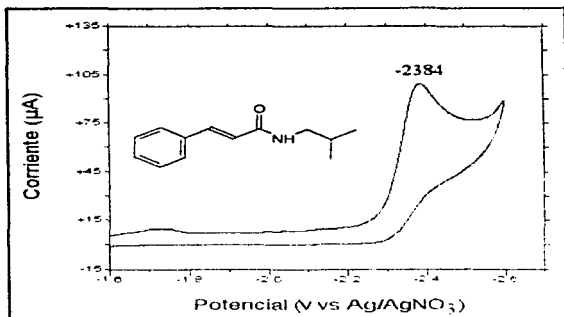


Fig. 4.14 Voltametría cíclica de la N-isobutilemamida, 1mM en n-Et₄NBF₄ 0.1M en acetonitrilo. Electrodo de trabajo C vítreo. Electrodo de referencia Ag/AgNO₃. Electrodo auxiliar platino. Velocidad de barrido 100 mV/s.

4. Resultados y discusión

Cuando a la N-isobutilcinamamida se le sustituyó con grupos donadores y atractores de electrones, se siguió observando un comportamiento irreversible para el sistema α,β -insaturado, pues no se encontró ningún pico anódico correspondiente al pico de reducción.

Cuando la sustitución se efectuó en las posiciones *meta* y *para* con grupos donadores de electrones, tales como metoxi y metilo, se encontró que el potencial de reducción de la amida α,β -insaturada, se corrió a potenciales más catódicos lo que concuerda con lo esperado, de que sustituyentes donadores de electrones hacen más difícil el proceso de reducción (Figs. 4.15 y 4.16). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.1.

El sustituyente metoxi en posición *para* mostró un potencial más catódico, $E_{red} = -2492$ mV, que el correspondiente compuesto sustituido en posición *meta*, $E_{red} = -2395$ mV, (Fig. 4.15b y 4.15a). Lo cual nos indica que el efecto donador de electrones en posición *para* es más directo que en la posición *meta*.

El sustituyente metilo en posición *para* presentó al igual que el sustituyente metoxi, un potencial catódico más negativo que el de la amida no sustituida, $E_{red} = -2449$ mV, y que el compuesto correspondiente en posición *meta*, $E_{red} = -2411$ mV, (Figs. 4.16b y 4.16a). Esto puede ser explicado por el efecto de hiperconjugación que es más directo en la posición *para* que en la posición *meta*.

Como se sabe, el grupo metoxi en posición *para*, es un grupo donador más eficiente que el grupo metilo, debido a que el oxígeno del grupo metoxi tiene pares de electrones no compartidos que puede donar por resonancia al sistema conjugado, a diferencia del grupo metilo cuyo efecto es debido, como ya se mencionó, a la hiperconjugación. El efecto de resonancia es más fuerte que el de hiperconjugación. Es por eso que el potencial de reducción para el

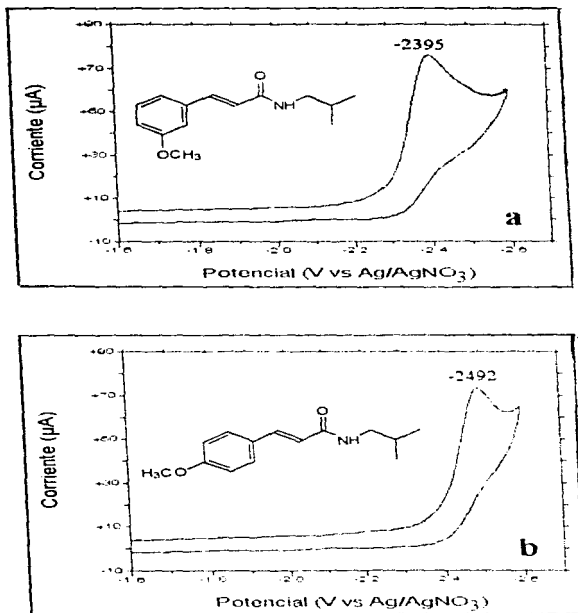


Fig. 4.15 Voltametría cíclica de a) n-metoxiisobutilenamamida y b) p-metoxiisobutilenamamida. 1mM en n-Et₄NBF₄; 0.1M en acetonitrilo. Electrodo de trabajo C vítreo. Electrodo de referencia Ag/AgNO₃. Electrodo auxiliar platino. Velocidad de barrido 100 mV/s.

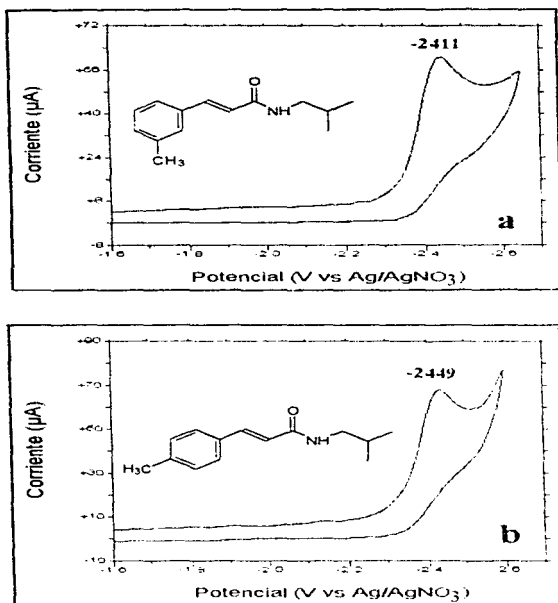


Fig. 4.16 Voltametría cíclica de a) m-metilisobutilcinamamida y b) p-metilisobutilcinamamida. 1mM en n-Et₄NBF₄, 0.1M en acetonitrilo. Electrodo de trabajo C vítreo. Electrodo de referencia Ag/AgNO₃. Electrodo auxiliar platino. Velocidad de barrido 100 mV/s.

Tabla 4.1 Relación de los potenciales de reducción^a con sus constantes σ de Hammett^[23] de las N-isobutilcinamidas.

Sustituyente	E^{red} (mV)	$\Delta E^{\text{red}(\text{b})}$	σ Hammett
m-OCH ₃	-2395	-11	0.12
p-OCH ₃	-2492	-106	-0.27
m-CH ₃	-2411	-27	-0.07
p-CH ₃	-2449	-65	-0.17
H	-2384	0	0
m-F	-2298	86	0.31
p-F	-2408	-24	0.06
m-CF ₃	-2238	146	0.43
p-CF ₃	-2196	188	0.54
m-CN	-2187	197	0.56
p-CN	-2028	356	0.66

^a estudiadas por Voltametría Cíclica en 1 mM en n-Et₄NBF₄ 0.1 M en acetonitrilo, electrodo de trabajo C vitreo, Electrodo de referencia Ag/AgNO₃, Electrodo auxiliar platino, Velocidad 100 mV/s.

^b $\Delta E^{\text{red}} = (E^{\text{red}})_X - (E^{\text{red}})_H$

compuesto *p*-metoxiisobutilcinamamida, es 43 mV más catódico que para el compuesto *p*-metil isobutilcinamamida.

En el compuesto *m*-metoxiisobutilcinamamida, los pares de electrones del oxígeno en posición *meta*, no pueden entrar en resonancia con el sistema α,β -insaturado de la amida, lo cual se refleja en un potencial de reducción más anódico ($E^{\text{red}} = -2395$ mV) que el compuesto *para* ($E^{\text{red}} = -2492$ mV). Comparando los compuestos *m*-metil y *m*-metoxiisobutilcinamamida, se observa que el *m*-metoxi mostró un potencial más anódico ($E^{\text{red}} = -2395$ mV) que el *m*-metil ($E^{\text{red}} = -2411$ mV), debido a que el oxígeno del grupo metoxi es considerablemente más electronegativo que el carbono del grupo metilo, y como consecuencia la atracción de electrones es mayor en el sustituyente metoxi.

De acuerdo a la literatura, los halógenos presentan un equilibrio entre la atracción de electrones por vía inductiva y la conjugación de electrones por efecto resonante. El flúor es considerablemente más electronegativo que el carbono. De acuerdo a Pauling^[11], la electronegatividad del flúor es de 4.0 unidades, lo que genera un momento dipolar en el enlace carbono-flúor como consecuencia de la atracción de electrones hacia el átomo del halógeno, por efecto $+I$. Sin embargo, los halógenos poseen también pares de electrones no compartidos que por resonancia, pueden deslocalizarse hacia el anillo bencénico. Como resultado de este efecto, el compuesto *p*-fluoroisobutilcinamamida mostró un potencial de reducción de -2408 mV, (Fig. 4.17b), siendo 24 mV más catódico que la *N*-isobutilcinamamida (ver tabla 4.1). En posición *meta*, los pares de electrones libres del flúor, aunque pueden entrar en resonancia con el anillo aromático, no entran en conjugación con la amida α,β -insaturada, por lo que en esta posición el sustituyente solo puede mostrar su efecto inductivo atractor de electrones. Esto da como consecuencia que el potencial de reducción del grupo amida

4. Resultados y discusión

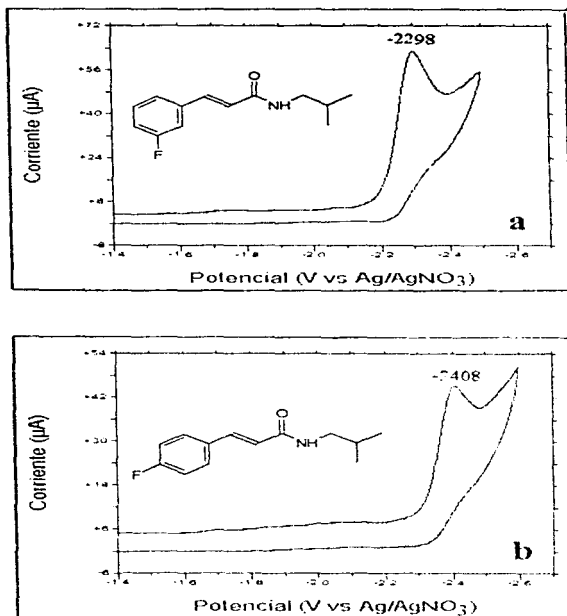


Fig. 4.17 Voltametría cíclica de a) m-fluoroisobutilcinamamida y b) p-fluoroisobutil cinamamida, 1mM en n-Et₄NBF₄ 0.1M en acetonitrilo. Electrodo de trabajo C vítreo. Electrodo de referencia Ag/AgNO₃. Electrodo auxiliar platino. Velocidad de barrido 100 mV/s.

α,β -insaturada en la *m*-fluoroisobutilcinamamida, esté en -2298 mV (Fig. 4.17a), 86 mV más anódico que el compuesto padre.

Cuando el compuesto padre es sustituido en las posiciones *meta* y *para* por grupos atractores de electrones tales como trifluorometilo y ciano, los potenciales de reducción para el sistema de la amida α,β -insaturada se corrieron hacia potenciales más anódicos. Tabla 4.1.

El grupo trifluorometilo en posición *para*, mostró un efecto atractor más fuerte, $E^{\text{red}} = -2196$ mV, (Fig. 4.18b), que en la posición *meta*, $E^{\text{red}} = -2238$ mV, (Fig. 4.18a). En la posición *meta* los orbitales *p* del flúor interaccionan con el sistema amida α,β -insaturada, aumentando la densidad electrónica sobre el sistema de la amida, haciendo que el potencial de reducción tenga un valor más negativo que el correspondiente derivado en posición *para*. Además, en la reducción de estos derivados se observa otro pico catódico, debido a la reducción del sustituyente trifluorometilo, dichos picos se observan en -2533 mV, para el compuesto en posición *meta* y de -2480 mV, para el correspondiente en posición *para*.

El sustituyente ciano en posiciones *meta* y *para*, mostró un efecto fuertemente atractor de electrones haciendo que el potencial de reducción para el compuesto *m*-cianoisobutilcinamamida sea $E^{\text{red}} = -2187$ mV, (Fig. 4.19a) y para el correspondiente compuesto en posición *para*, $E^{\text{red}} = -2028$ mV, (Fig. 4.19b). Como se puede observar sus picos de reducción se observaron 197 y 356 mV, respectivamente más anódicos que el potencial de la *N*-isobutilcinamamida sin sustituir. Se observó que el efecto atractor es mayor en la posición *para* que en la *meta*. En la posición *para*, el sustituyente ciano puede atraer electrones por resonancia, haciendo al centro electroactivo más deficiente de electrones, facilitando con ello la reducción de la amida α,β -insaturada. En la posición *meta* no se puede dar el

4. Resultados y discusión

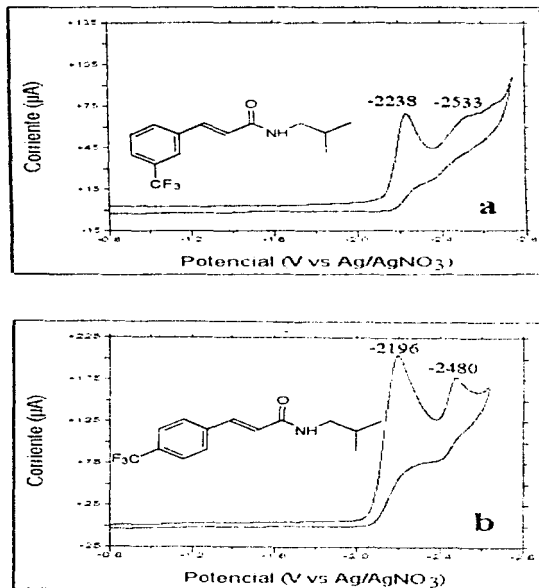


Fig. 4.18 Voltametría cíclica de a) *n*-trifluorometil-obutileinamida y b) *p*-trifluoro metilobutic.in.amamida. 1mM en $n\text{-Et}_4\text{NBF}_4$ 0.1M en acetonitrilo. Electrodo de trabajo C vitreo. Electrodo de referencia Ag/AgNO_3 . Electrodo auxiliar platino. Velocidad de barrido 100 mV/s .

4. Resultados y discusión

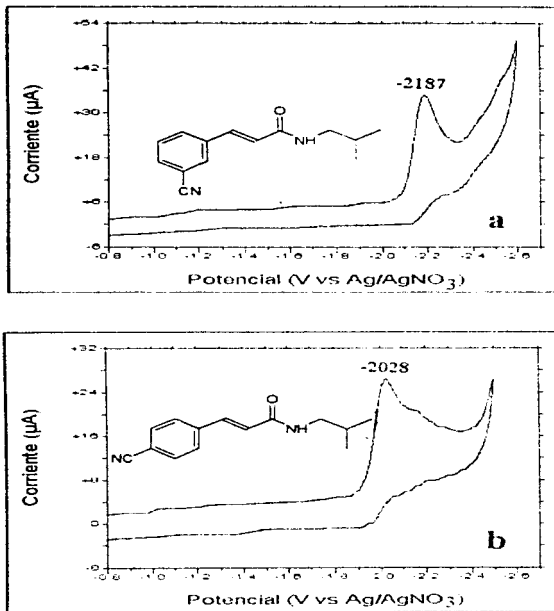
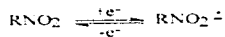


Fig. 4.19 Voltametría cíclica de a) m-cianoisobutilcinamamida y b) p-cianoisobutilcinamamida. 1mM en n-Et₄NBF₄ 0.1M en acetonitrilo. Electrodo de trabajo C vítreo. Electrodo de referencia Ag/AgNO₃. Electrodo auxiliar platino. Velocidad de barrido 100 mV/s.

efecto de resonancia y solo se le atribuye el potencial, a la electronegatividad del sustituyente ciano.

Con respecto a los compuestos nitro, el voltamograma cíclico de la *m*-nitroisobutilcinamamida mostró durante el primer barrido que se inició en 0 mV hacia un potencial negativo de -3000 mV, tres picos catódicos localizados en -1402, -1714 y -2244 mV (Fig. 4.20a).

Al invertir el sentido del potencial se encontró que el pico más catódico correspondiente a la amida α,β -insaturada, no mostró un pico anódico correspondiente, al igual que en los compuestos anteriores, la reacción de reducción es irreversible debido a que el (o los) intermediario(s) formado(s) durante el paso de transferencia del electrón dan lugar a reacciones químicas acopladas. Se hicieron otros dos voltamogramas cíclicos teniendo potenciales de cambio $E_{\lambda 1}$ de -1600 mV y $E_{\lambda 2}$ de -2200 mV. Estos barridos se hicieron en un intento de aislar el primer y segundo picos catódicos correspondientes a la reducción del grupo nitro y detectar la presencia de posibles picos anódicos asociados. Cuando se llevó a cabo el experimento de voltametría cíclica usando $E_{\lambda 1}$ (Fig. 4.20c) se observó durante el barrido inicial un pico catódico $E_{pc1} = -1410$ mV y un pico anódico de $E_{pa1} = -1348$ mV de igual tamaño ($i_{pc} \cong i_{pa}$) durante el barrido de regreso. La separación de los potenciales de pico $\Delta E_p = E_{pa1} - E_{pc1} = 62$ mV está cercano al valor $\Delta E_p = 56$ mV/n, característico de un sistema reversible¹⁰¹. Este resultado está de acuerdo al mecanismo propuesto¹⁻⁴ (Esquema 4.1) de la transferencia reversible de un solo electrón para la reacción:



(1)

(2)

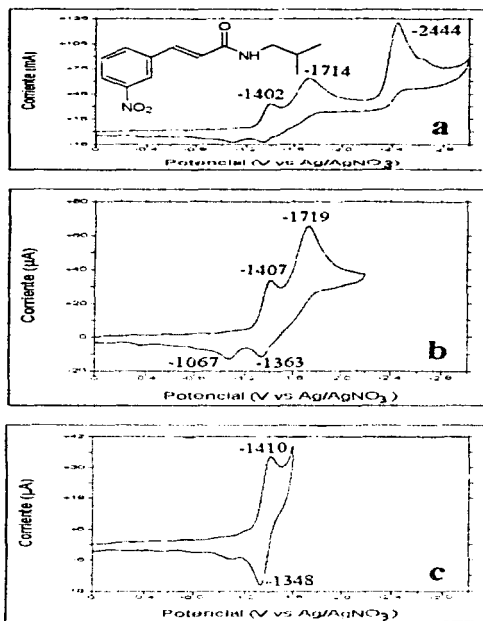


Fig. 4.20 Voltametría cíclica de la *m*-nitroisobutilcinamamida, 1mM en $n\text{-Et}_4\text{NBF}_4$ 0.1M en acetonitrilo. Electrodo de trabajo C vítreo. Electrodo de referencia Ag/AgNO_3 . Electrodo auxiliar platino. Velocidad de barrido 100 mV/s. a) $E_{\lambda 3} = -3000$ mV; b) $E_{\lambda 2} = -2200$ mV; c) $E_{\lambda 1} = -1800$ mV.

4. Resultados y discusión

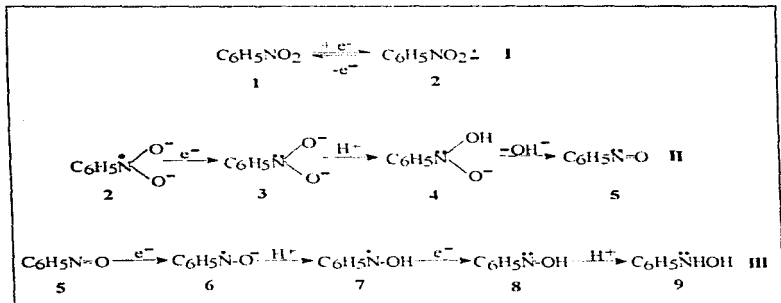
La identidad del anión radical del nitrobenzono encontrado en estudios de polarografía ha sido confirmada por espectroscopía de resonancia magnética de electrón^{1,27}.

Se calculó el potencial de media onda, $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$, correspondiente a la primera transferencia de electrón siendo de -1379 mV. El voltamograma obtenido cuando se hizo el barrido de 0 hasta E_{s2} (Fig. 4.20b) presentó además del pico en $E_{pa1} = -1407$ mV, un segundo pico catódico mas grande que el anterior, situado en -1719 mV. Este pico es característico de una reacción quasireversible. Esto se comprobó porque durante el barrido de regreso se encontraron dos pequeños picos anódicos, $E_{pa1} = -1363$ mV y $E_{pa2} = -1067$ mV asociados al pico E_{pc2} teniendo un $\Delta E_p \gg 56$ mV.

Los picos E_{pa1} y E_{pa2} se deben a la oxidación de los productos obtenidos del pico E_{pc2} como consecuencia de reacciones químicas acopladas a los intermediarios formados a ese potencial. Se ha descrito²⁷ que el pico E_{pc2} está asociado a una serie de complejas reacciones iniciadas por el anión radical $R\cdot NO_2^-$ 2 al correspondiente dianión RNO_2^{2-} 3 (Esquema 4.1). Este intermediario fuertemente básico sustrae rápidamente un protón de sus alrededores para producir la especie 4, la que rápidamente pierde un ion hidroxilo para producir nitrosobenceno 5. Finalmente 5 se reduce a fenilhidroxilamina 9. Los estudios hechos por Bard y sus colaboradores²⁷ acerca del comportamiento electroquímico del nitrobenzono y nitrosobenceno en amoníaco líquido apoyan la secuencia de pasos mencionados. Ellos encontraron que el dianión 3 es una especie con un tiempo de vida largo en ese disolvente, donde la transferencia de protones es lenta. Sin embargo cuando se adicionó alcohol isopropílico como donador de protones, el segundo

ESQUEMA 4.1

REDUCCION DE GRUPOS NITRO AROMATICOS



4. Resultados y discusión

el segundo pico obtenido por experimentos de voltametría cíclica, aumentó a una altura que corresponde a la transferencia de tres electrones cuando las reacciones mostradas en las ecuaciones II y III se iniciaron por protonación de 3 con isopropanol.

Como se puede observar E_{pe1} y E_{pe2} en la *m*-nitroisobutileinamamida, corresponden a la reducción del grupo nitro, ya que todos los compuestos poseen en común al grupo isobutileinamamida y solo varían en el sustituyente, lo que hace suponer que cualquier otro pico observado es debido a éste.

El pico catódico E_{pc1} situado en -2444 mV en la *m*-nitroisobutileinamamida se debe a la reducción de la amida conjugada con la doble unión, al igual que $E_{pc2} = -2595$ mV, en el compuesto *p*-nitroisobutileinamamida, figuras 4.20a y 4.21a. La reducción del grupo amida en los compuestos nitro se corrió a potenciales más negativos, en comparación con el compuesto padre, tentativamente debido al efecto donador de electrones del grupo hidroxilamina proveniente de la reducción del grupo nitro. El efecto es más fuerte en la posición *para* que en la *meta*.

C. Correlación de los resultados electroquímicos con la estructura de los compuestos.

Con el propósito de lograr una mayor comprensión del efecto de los sustituyentes sobre la reducción del sistema de la amida α,β -insaturada, se llevó a cabo la correlación de las constantes ρ de Hammett de los sustituyentes, con los potenciales de reducción de las *N*-isobutileinamamidas sustituidas, mediante la ecuación de Hammett-Zuman¹⁷.

$$\Delta E^{red} = \rho \sigma_x$$

4. Resultados y discusión

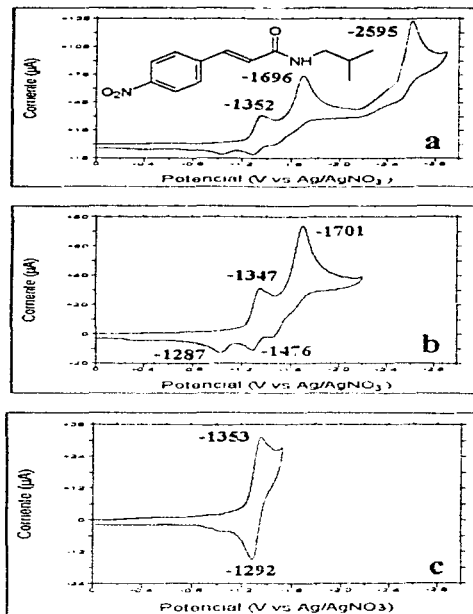


Fig. 4.21 Voltametría cíclica de la *p*-nitroisobutylmammamida, 1mM en $n\text{-Et}_4\text{NBF}_4$ 0.1M en acetonitrilo. Electrodo de trabajo C vitreo. Electrodo de referencia Ag/AgNO_3 . Electrodo auxiliar platino. Velocidad de barrido 100 mV/s. a) $E_{\lambda 1} = -3000$ mV; b) $E_{\lambda 2} = -2200$ mV; c) $E_{\lambda 1} = -1800$ mV.

donde $\Delta E^{\text{red}} = (E^{\text{red}})_{\text{x}} - (E^{\text{red}})_{\text{H}}$, que es la diferencia de potencial entre la N-isobutilcinamida α,β -insaturada sustituida y el compuesto padre de referencia, ρ es la constante de la reacción y expresa la susceptibilidad de la reacción al efecto del sustituyente, σ_{x} es la constante de Hammett correspondiente al sustituyente cuyos valores se obtienen de la bibliografía^[20].

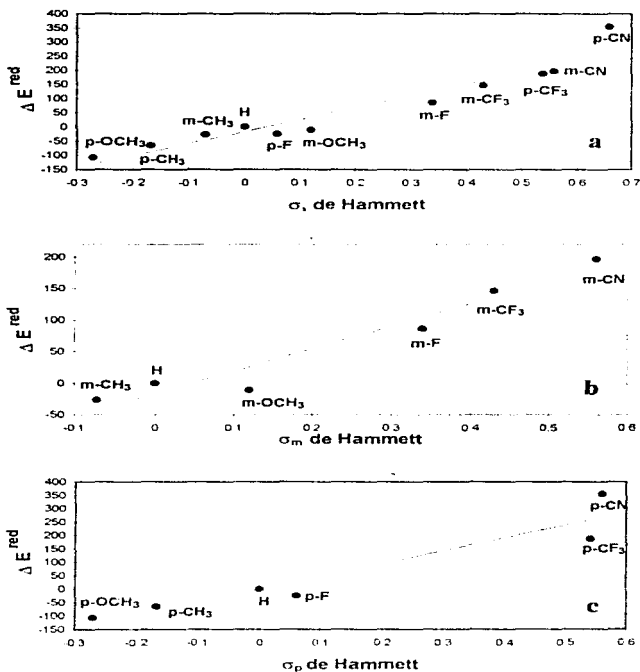
Para correlacionar la estructura con el potencial de reducción, se trazó la gráfica ΔE^{red} vs σ de Hammett para todos los compuestos estudiados, con excepción de los nitro, (gráfica 4.1a), obteniéndose una línea recta. Del análisis de regresión lineal realizado a los puntos de la gráfica, por el método de mínimos cuadrados, se observa un coeficiente de correlación $r = 0.95631$.

La pendiente de la gráfica es la constante ρ y es igual a 418.7329 mV, indicando que la reacción de reducción es susceptible al efecto de los sustituyentes^[27]. La correlación lineal demuestra que los sustituyentes son importantes para la estabilización del intermediario de reducción. El valor positivo para la constante de reacción ρ , confirma la formación de una carga negativa, en la molécula, durante el estado de transición.

Con el propósito de discernir cual efecto es más importante, el inductivo o el resonante, en la reacción de reducción del sistema de la N-isobutilcinamamida α,β -insaturada, se procedió trazar las gráficas de ΔE^{red} vs σ de Hammett, por separado para los compuestos con sustituyentes en la posición *para* y en posición *meta* (gráficas 4.1b y 4.1c).

Se hizo el análisis de regresión lineal por separado para la serie de compuestos sustituidos en posición *para* y para los respectivos en posición *meta* y se comparó con el análisis hecho anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 4.2.

4. Resultados y discusión



Gráfica 4-1 Relación de los potenciales de reducción (ΔE^{red} , mV) de las N-isobutil cinamamidas en $n\text{-Et}_4\text{NBF}_4$ 0.1 M en acetonitrilo, con las constantes a) σ , b) σ_m , c) σ_p , de Hammett de los sustituyentes. Los cambios en el potencial están expresados en relación al valor del potencial del compuesto padre no sustituido.

Tabla 4.2 Resultados de los análisis de regresión lineal de las gráficas ΔE^{red} vs σ Hammett.

	σ_x	σ_m	σ_p
$\rho = m$	418.7329	357.5316	453.8490
r	0.956316	0.970455	0.969754
b	-16.74386	-17.06561	-3.859363

El valor de 453.84 de la constante ρ obtenido para la gráfica σ_p , comparado con el valor de 357.5 para la gráfica de σ_m , muestra que el efecto de los sustituyentes en posición *para* es más importante para la estabilización del intermediario de reducción, que el efecto causado por los sustituyentes en la posición *meta*. El valor de la pendiente también nos habla de la susceptibilidad, hacia los sustituyentes, ésta resultó ser más baja para los compuestos sustituidos en *meta*, lo cual puede deberse a que en esta posición, los sustituyentes solo estabilizan al intermediario formado por efecto inductivo y como es conocido, este efecto es menos evidente que el efecto resonante.

Del análisis anterior se hace evidente que existe una estrecha correlación entre el potencial de reducción de los compuestos estudiados y el valor de la constante σ de Hammett (ver Tabla 4.1). Así, a sustituyentes donadores de electrones, que presentan un efecto $+R$, le corresponden valores negativos de σ de Hammett y el potencial de reducción del grupo electroactivo, se desplaza a potenciales más catódicos que el compuesto padre, para el cual $\sigma = 0.0$. Por el contrario, a sustituyentes atracciónes de electrones le corresponden valores positivos de σ y el potencial de reducción se desplaza a potenciales más positivos que el compuesto de referencia. De éste análisis se excluyeron a los compuestos nitro, debido a que, posiblemente el nitro se reduce a la hidroxilamina, (sustituyente donador de electrones), lo cual hace que tengan un ΔE^{red} muy grande, que no

corresponde a lo esperado de acuerdo al valor de su σ Hammett (ver Tabla 4.3).

Tabla 4.3 Relación de los potenciales de reducción^a de las *N*-isobutileinamamidas nitradas con algunos valores de las constantes σ Hammett^b.

Sustituyente	σ Hammett	E red (mV)	ΔE red b
m-NO ₂	0.71	-2444	-60
p-NO ₂	0.06	-2595	-211
m-NHOH	-0.04		
p-NHOH	-0.34		
m-NH ₂	-0.16		
p-NH ₂	-0.66		

^a estudiadas por Voltametría Cíclica en 1 mM en *n*-Et₄NBF₄ 0.1 M en acetonitrilo, electrodo de trabajo C vítreo. Electrodo de referencia Ag/AgNO₃. Electrodo auxiliar platino. Velocidad 100 mV/s.

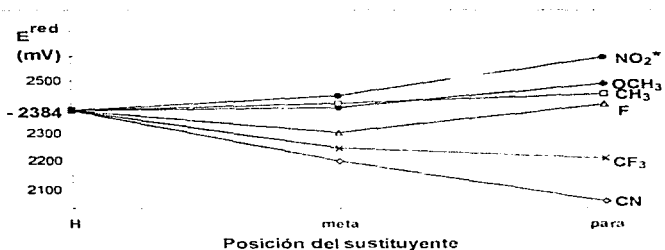
^b $\Delta E^{\text{red}} = (E^{\text{red}})_X - (E^{\text{red}})_H$

Utilizando los valores de la regresión lineal de la gráfica 4.1c y los datos de la Tabla 4.3, al extrapolar el valor del ΔE^{red} del compuesto *p*-NO₂, en la ecuación de Hammett correspondiente, se tienen que para un $\Delta E^{\text{red}} = -211$ mV, le corresponde un valor σ de Hammett de -0.45, lo que indica que efectivamente el grupo nitro se reduce a un sustituyente que dona electrones, posiblemente la hidroxilamina, lo cual provoca un desplazamiento en el potencial. Se aplicó el mismo criterio para la *m*-nitroisobutileinamamida, se observa que el ΔE^{red} es de -60 mV y corresponde a un valor de constante σ de -0.12, que es un valor para un sustituyente donador de electrones, al igual que en la *p*-nitroisobutileinamamida. Como se puede ver el desplazamiento de potencial es más marcado en la posición *para* que en la *meta*.

ESTA TESIS NO DEBE
VALER DE LA BIBLIOTECA

4. Resultados y discusión

Se puede ilustrar mejor la variación de los potenciales de reducción de las N-isobutilcinamidas, con respecto a la posición y tipo del sustituyente, al observar la gráfica 4.2, en donde se trazó la gráfica de potencial de reducción de los compuestos estudiados, en relación al potencial de reducción de la N-isobutilcinamida sin sustituir (2384 mV).



* Producto de reducción del grupo nitro

Gráfica 4.2 Potencial de reducción (E_{red}) como una función de la posición y del tipo de sustituyente en las N-isobutilcinamidas.

En esta gráfica se puede observar que la variación en los potenciales de reducción de las N-isobutilcinamidas, es más notable en la posición *para* que en la posición *meta*, debido al efecto resonante que se da solo en la posición *para*, así para los compuestos con sustituyentes atractores de electrones, el efecto $-R$ se nota al obtenerse un desplazamiento muy grande

4. Resultados y discusión

de potencial en relación al compuesto padre, lo mismo sucede con sustituyentes atractores de electrones que tienen efecto $+I$ en esta posición. La gráfica también ilustra el efecto del flúor como donador de electrones en posición *para* y atractor de electrones por efecto inductivo en posición *meta*. Además se puede observar ilustrativamente que el grupo nitró se comporta, como ya se había mencionado, como donador de electrones.

Por otra parte, los potenciales de reducción, como se ha observado, son muy sensibles a los cambios en la estructura y pueden también relacionarse con los cambios en los desplazamientos químicos en la resonancia magnética de los protones aromáticos de los sistemas estudiados. En la Tabla 4.1a y 4.1b, se ve que existe una relación muy clara entre los potenciales de reducción y los desplazamientos químicos.

Los compuestos con sustituyentes que se comportaron como donadores de electrones (con excepción del nitró), presentan un desplazamiento químico de sus protones aromáticos a más bajo campo, en relación con los de la *N*-isobutílenamamida sin sustituir, tanto en los compuestos con sustituyentes en posición *para* como en *meta*.

Tabla 4.1a. Relación de los potenciales de reducción^a de los compuestos en posición *meta*, con los desplazamientos químicos^b de los protones aromáticos de las *N*-isobutílenamamidas.

Sustituyente	E^{red} (mV)	δ (ppm)
m-OCH ₃	-2411	7.1
m-F	-2298	7.15
m-CH ₃	-2395	7.3
H	-2384	7.4
m-Cl	-2238	7.6
m-CN	-2187	7.65

Tabla 4.4b Relación de los potenciales de reducción^a de los compuestos en posición *para*, con los desplazamientos químicos^b de los protones aromáticos de las *N*-isobutilcinamamidas.

Sustituyente	E red (mV)	δ (ppm)
p-OCH ₃	-2492	7.2
p-F	-2408	7.25
p-CH ₃	-2449	7.3
H	-2384	7.4
p-CF ₃	-2196	7.5
p-CN	-2028	7.6

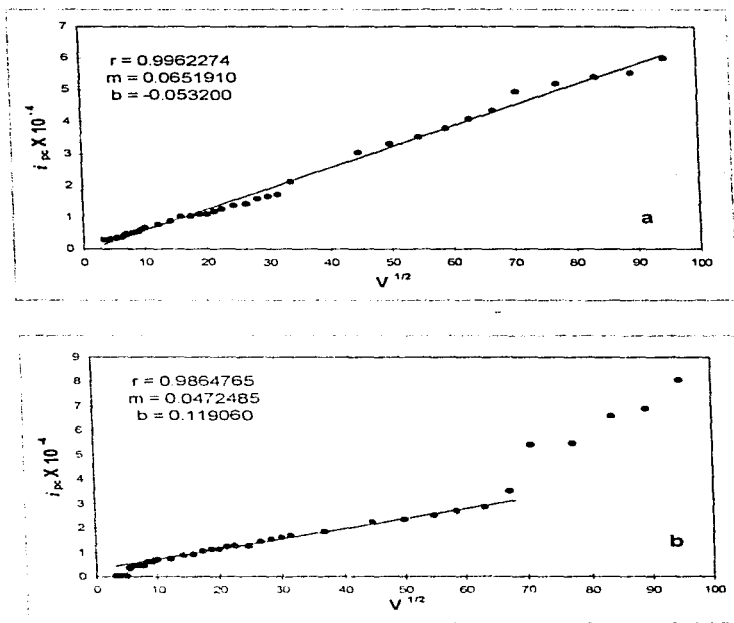
^a estudiadas por Voltametría Cíclica en 1 mM en n-Et₄NBF₄ 0.1 M en acetonitrilo, electrodo de trabajo C vítreo, Electrodo de referencia Ag/AgNO₃, Electrodo auxiliar platino. Velocidad 100 mV/s.

^b con respecto al TMS, usando cloroformo como disolvente.

Por otra parte, la reducción de las *N*-isobutilcinamamidas sustituidas, es un proceso controlado por difusión. El criterio para control de difusión es que la relación $i_p/v^{1/2}$ debe ser una constante¹⁻³ y además al graficar i_p vs $v^{1/2}$ se debe obtener una línea recta¹⁻³, éste último se tomó como criterio para ver si el transporte de masa se lleva a cabo por difusión.

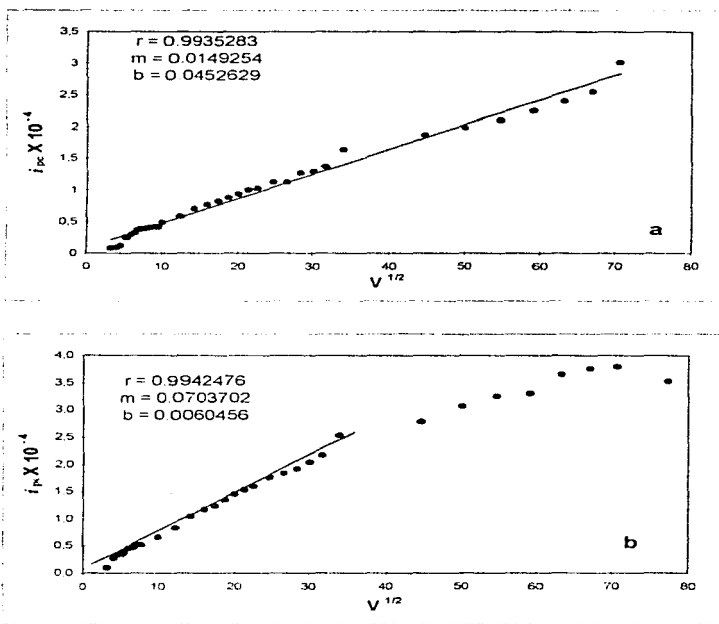
En los compuestos *m*-metoxisobutilcinamamida (gráfica 4.3a), *m*-metil isobutilcinamamida (gráfica 4.4a), *m*-fluorosisobutilcinamamida (gráfica 4.5a), *m*-trifluorometilisobutilcinamamida (gráfica 4.6a) y *m*-nitro isobutilcinamamida (gráfica 4.8a), se observó que el transporte de masa en el proceso de reducción en la superficie del electrodo, es controlado por difusión a todas las velocidades de barrido, es decir de 10 a 9000 mV. En el compuesto *m*-cianosisobutilcinamamida se observa transporte por difusión solo hasta la velocidad de 3500 mV.

Por otro lado, en los compuestos *para*, el proceso controlado por difusión a todas las velocidades lo presentó la *p*-nitroisobutilcinamamida, el resto de los compuestos, solo a bajas velocidades. Así el compuesto *p*-metoxisobutil cinamamida presentó comportamiento lineal hasta la velocidad de 5000 mV (gráfica 4.3b); la *p*-metilisobutilcinamamida hasta 1000 mV (gráfica 4.4b); la *p*-fluoroisobutilcinamamida hasta 3500 mV (gráfica 4.5b); la *p*-trifluorometilisobutilcinamamida hasta 1500 mV (gráfica 4.6b) y la *p*-cianoisobutilcinamamida hasta 3500 mV (gráfica 4.7b).



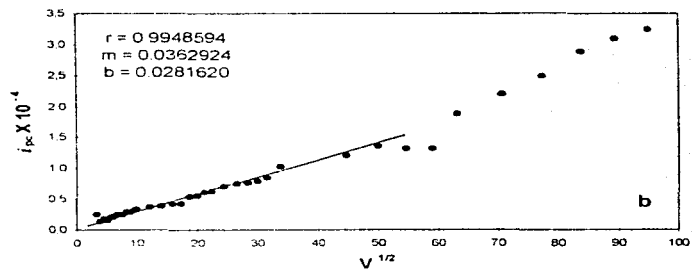
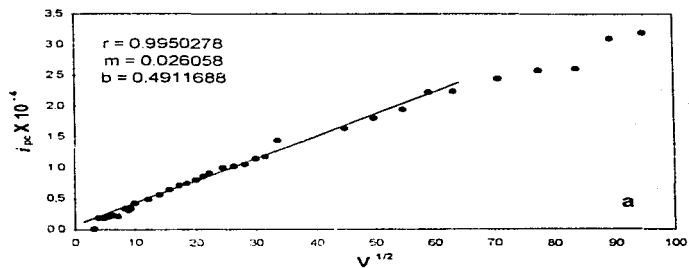
Gráfica 4.3 Corriente catódica (i_{pc}) vs raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$) para a) *m*-metoxiisobutilcinamamida, b) *p*-metoxiisobutilcinamamida.

4. Resultados y discusión



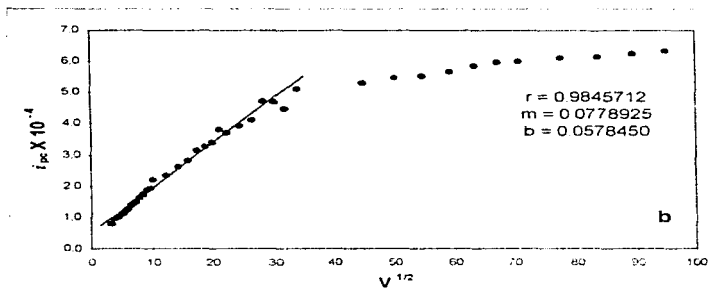
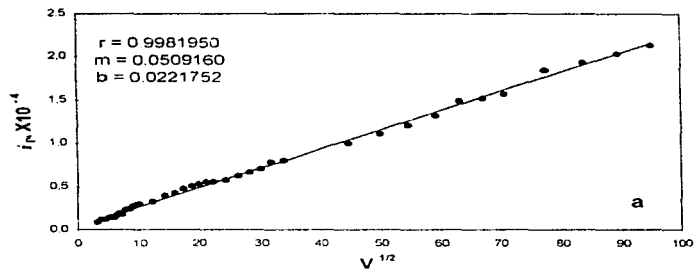
Gráfica 4.1 Corriente catódica (i_{pc}) vs raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$) para a) *m*-metilisobutilcinamamida, b) *p*-metilisobutilcinamamida.

4. Resultados y discusión



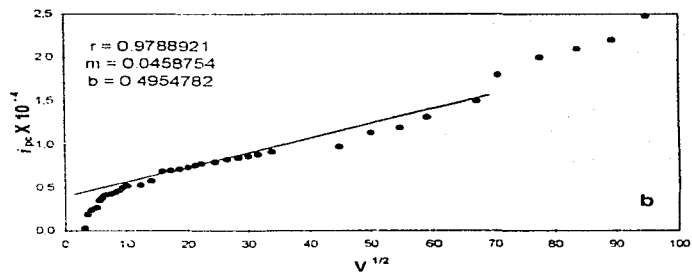
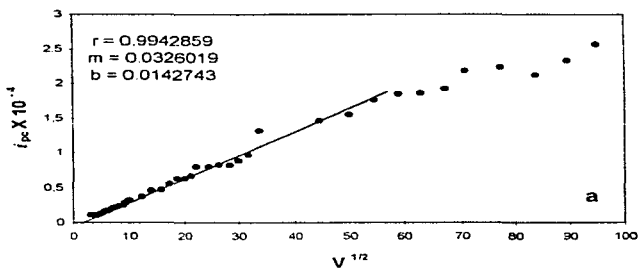
Gráfica 4.5 Corriente catódica (i_{pc}) vs raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$) para a) *m*-fluoroisobutilcinamamida, b) *p*-fluoroisobutilcinamamida.

4. Resultados y discusión



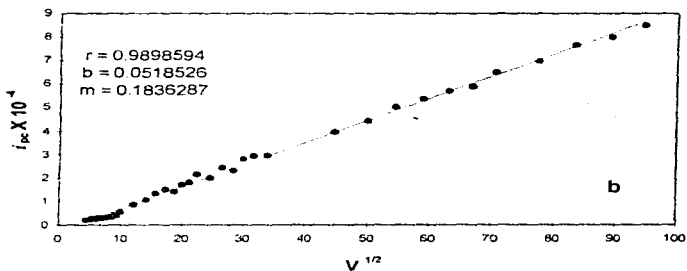
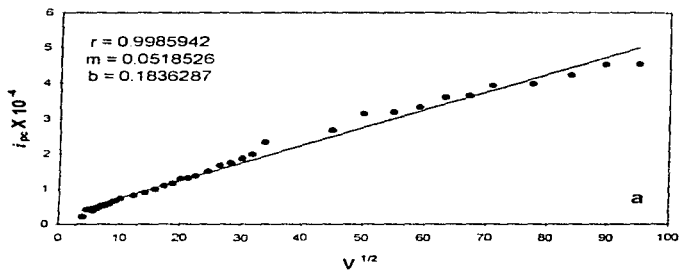
Gráfica 4.6 Corriente catódica (i_{pc}) vs raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$) para a) *m*-trifluorometilisobutílcinamamida, b) *p*-trifluorometilisobutílcinamamida.

4. Resultados y discusión



Gráfica 4.7 Corriente catódica (i_{pc}) vs raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$) para a) *m*-cianoisobutilcinamamida, b) *p*-cianoisobutilcinamamida.

4. Resultados y discusión



Gráfica 4.8 Corriente catódica (i_{pc}) vs raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$) para a) *m*-nitroisobutilcinamamida, b) *p*-nitroisobutilcinamamida.

CONCLUSIONES

Se llevaron a cabo la síntesis y el estudio electroquímico utilizando la técnica de voltametría cíclica, de trece N-isobutilcinamamidas sustituidas en las posiciones *meta* y *para* con sustituyentes donadores y atractores de electrones. Los voltamogramas obtenidos mostraron que el potencial de reducción del grupo amida α,β -insaturada, es muy sensible al tipo y posición del sustituyente en el anillo aromático de estos compuestos.

Se observó que para las N-isobutilcinamamidas sustituidas con sustituyentes donadores de electrones ($\text{CH}_3, \text{OCH}_3$), el potencial de reducción del grupo amida fue mas catódico en relación con el compuesto sin sustituir, en tanto que para los compuestos con sustituyentes atractores de electrones (CF_3, CN), el potencial de reducción fue mas anódico.

Se pudo ver el doble efecto, inductivo y de resonancia de un halógeno en el anillo bencénico. Cuando el flúor se encuentra en posición *meta*, se comportó como atractor de electrones provocando un potencial de reducción más positivo que el del compuesto padre, en cambio, al estar en posición *para* tuvo efecto como donador de electrones, dando como resultado un potencial de reducción mas negativo.

En los compuestos con el sustituyente nitro, el potencial de reducción de la amida se obtuvo a potenciales mas catódicos que el del compuesto padre, debido a la previa reducción del grupo nitro, atractor de electrones, a un sustituyente donador de electrones que es responsable del desplazamiento en el potencial.

Para un sustituyente determinado, el efecto inductivo o de resonancia se ve más marcado en la posición *para* que en la *meta*, lo cual provoca potenciales más anódicos si éste es atractor de electrones, o más catódicos, si es donador de electrones, en relación al compuesto padre.

La reducción de la amida α,β -insaturada es un proceso irreversible, puesto que no se encontró un pico de oxidación asociado al de reducción. Por otro lado, la reducción de las N-isobutilcinamamidas es controlada por difusión prácticamente a todas las velocidades de barrido de potencial, de acuerdo con las gráficas obtenidas.

La correlación mediante la ecuación de Hammett-Zuman, de las constantes σ de Hammett para los sustituyentes, en relación con sus potenciales de reducción, mostró un valor positivo para la constante de reacción ρ , corroborando que el proceso de reducción es facilitado por sustituyentes atractores de electrones.

Existe una relación muy directa entre el valor de las constantes σ de Hammett y el potencial de reducción para los compuestos estudiados, a sustituyentes donadores de electrones, le corresponden valores negativos de las constantes σ de Hammett y a sustituyentes atractores, valores positivos.

Se observó que los desplazamientos químicos de los protones aromáticos se ven afectados también por el tipo de sustituyente, así los protones de las moléculas con sustituyentes atractores de electrones, aparecen a campo más alto que los protones de las moléculas con sustituyentes donadores de electrones, en relación a la posición de la señal del compuesto padre.

Se confirmó la importancia de la voltametría cíclica como una técnica electroanalítica capaz de proporcionar información con la que pueden realizarse estudios que permiten correlacionar la estructura química y los potenciales ródox.

SUGERENCIAS

Para trabajos futuros se sugiere que se lleve a cabo la electrólisis a potencial controlado en los valores de potencial correspondientes a la reducción del grupo amida $\alpha\beta$ -insaturada y del grupo nitro, con el propósito de identificar a los productos obtenidos por reducción. Así mismo, probar biológicamente los compuestos estudiados para ver si existe en ellos actividad herbicida, para poder hacer la correlación estructura química-potenciales de reducción-actividad herbicida, además, hacer estudios de coeficientes de partición para ver cuáles de los compuestos obtenidos, pueden ser absorbidos por la membrana celular. Se propone también, completar la serie de compuestos estudiados sintetizando N-isobutílenamamidas con otros sustituyentes donadores de electrones y otros halógenos. Por último, para seguir haciendo estudios de correlación estructura química-potenciales de reducción, se sugiere sintetizar cinamamidas variando la estructura de la cadena de la amida.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Reyes, T.B., Navarrete, C.A., Sixtos, A.C., Aguirre, E.E., Jiménez, H.S., Estrada, L.E., *Revista mexicana de Ciencias Farmacéuticas*; **1991**, 21 (5), 30.
2. Crombi, L., *J.Chem.Soc.*; **1955** 1995.
3. Gregor, H., *Planta Médica*; **1984**, 50, 366.
4. Kubo, I., Matsumoto, T., Klocke, J.A., Kamikawa, T., *Experientia*; **1984**, 40, 340.
5. Achenbach, H., Fietz, W., *Planta Médica*; **1986**, 52, 12.
6. Mabayoje, A.O., *Planta Médica*; **1982**, 44, 54.
7. Kubo, I., Klocke, J.A., Matsumoto, T. & Kamikawa, T., *Chemical Abstracts*; **1984**, 101, 165474z.
8. Shuyu, W., Renli, L., Weiqin, L., Guiqi, W., Ping, L., Jingmwl, S., Yinquan, P., Haiyan, Y., Xuemin, G., *Chemical Abstracts*; **1986**, 105, 218297k.
9. Grivsky, E., *Chemical Abstracts*; **1983**, 98, 16431a.
10. Elliott, M., Farnham, A.W., James, N.F., Johnson, D.M., Pulman, D.A., *Pestic. Sci.*, **1987**, 18, 191.
11. Furniss, S.B., "Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry", 5^a edición Ed. Longman Scientific & Technical, New York, 1989, pp. 805, 1261.
12. Solomons, T.W.G., "Química Orgánica", 1^a reimpresión, Ed. Limusa, México, 1990, pp. 803.
13. Zabicky, J., "The Chemistry of Functional Groups, The Chemistry of Amides", Ed. Patai, The Interscience Publishers, 1970, Vol. 9, pp. 74-84.

14. Morrison, R.T. Boyd R.N., "Química Orgánica", 5ª edición, Ed. Addison-Wesley Iberoamericana, México, 1990, pp. 900-904.
15. Pine, H.S., Hendrickson, B.V., "Química Orgánica", 2ª edición, Mc Graw Hill, México, 1990, pp.327-328.
16. Willard, H.H., Merrit L.L., Dean, A.J., "Métodos Instrumentales de análisis", Grupo Editorial Iberoamericana, 1989, pp. 701-703.
17. Sawyer, D.T., Heineman, W.D., "Chemistry Experiments for Instrumental Methods", Jhon Wiley & Sons, New York, 1984, pp. 72-83.
18. Kissinger, P.T., Heineman, W.R., *J.Chem.Educ.*, 1983, 60(4), 702.
19. Fry, A.J., "Synthetic Organic Electrochemistry", Harper & Row, New York 1972, pp. 79-85.
20. Mabbott, G.A., *J.Chem. Educ.*; 1983, 60(9), 697.
21. Maloy, J.T., *J.Chem. Educ.*; 1983, 60(4), 285.
22. Ingold, C.K., "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", 2ª edición, Bell, London, 1969.
23. Isaacs N.S., "Physical Organic Chemistry", Harlow Essex: Longman, 1967, pp. 129-146.
24. Hammett, L.P., *J. Chem. Educ.*, 1966, 43,464.
25. Hansch, C., Leo, A., Taft, R.W., *Chemical Reviews*; 1991, 91(2), 165.
26. Wingrove, S.A., Caret, L.R., "Química Orgánica", Ed. Harla, México 1984, pp. 606.
27. Zumam, P., "Substituent Effects in Organic Polarography", Ed. Plenum Press, New York, 1967, pp. 31-32, 43.
28. Mundy, B.P., Ellerld, M.G., "Name reactions and reagents in organic synthesis", A. Wiley- Interscience publication, 1988, pp. 120-121, 158-159.
29. Hammerich, O., Svensmark, B., en "Organic Electrochemistry" Ed. Manuel M. Baizer, Marcel Dekler Inc., New York, 1991, pp. 295-297.

30. Coetzee, J.F., Cunningham, G.P., McGuire, D.K., Padmanabhan, G.R., *Anal. Chem.*, **1962**, 34(9), 1139.
31. Catálogo Bionalytical Systems Inc., West Lafayette, Indiana. Reprinted by permission.
32. Walden, P., Birr, E.J., *Phys. Chem.*, **1929**, 144A, 269.
33. Pine, H.S., Hendrickson, B.J., "Química Orgánica", 2ª edición, Mc Graw Hill, México, 1990 pp.233.
34. Pauling L. "The Nature of the Chemical Bond", 2ª edición, Cornell University Press, 1940, pp 58-69.
35. Bard, A.J., Faulker, L.R., "Electrochemical Methods Fundamentals and Applications", Wiley, New York, 1980.
36. Fry A. J., "Chemistry of Amino, Nitroso ans Nitro Compounds and their Derivatives", Ed. Patai, Wiley Winchester, U.K. Vol.8, pp. 319-337.
37. Geske, D.H., Maki, A.H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 2671.
38. Bard, A.J., Smith, W.H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 5203.
39. Evans, D.H., O'connel, K.M., Petersen, R.A., Kelly M.J., *J.Chem. Educ.*, **1983**, 60(4), 290.
40. Araya, L.M., Vargas, J.A., Costamagna, J.A., *Transition Met. Chem.*, **1986**, 11, 312.