



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

**Modificación estructural, mecanismo y efecto  
del sustituyente sobre la reducción electroquímica de  
N,3-difenil-2(E)-propenamidas N-sustituidas**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE :

**INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

**CUAUHTÉMOC CAMPOS CALDERÓN**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

1998

266607



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## JURADO ASIGNADO

Presidente: Miguel Saloma Terrazas  
Vocal: Silvia Lilia Tejada Castañeda  
Secretario: Martha Aguilar Martínez  
1er. Suplente Yolanda Frías Ruiz  
2do. Suplente Aurora de los Ángeles Ramos Mejía

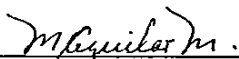
### Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 208, Departamento de Química Orgánica, Edificio B, Facultad de Química, UNAM.

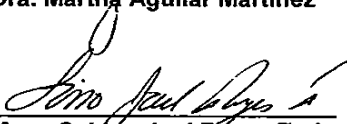
Laboratorio 110, Departamento de Físicoquímica, Edificio B, Facultad de Química, UNAM.

Laboratorio de Electroquímica, Instituto de Química, UNAM.

Asesora:

  
Dra. Martha Aguilar Martínez

Supervisor Técnico:

  
M. en C. Lino Joel Reyes Trejo

Sustentante:

  
Cuahtémoc Campos Calderón

# AGRADECIMIENTOS

Primeramente quiero agradecer a mi familia por todo el apoyo que siempre he recibido, especialmente de mis padres: María del Carmen Calderón y Roberto Campos.

Agradezco profundamente a la Universidad Nacional Autónoma de México por la educación y todas las oportunidades que me brindó.

Agradezco a los miembros del jurado por la revisión de esta tesis y especialmente a la Dra. Martha Aguilar M. y al M. en C. Lino Reyes por haber dirigido este trabajo.

A mis compañeros de laboratorio, particularmente a Karina Martínez y Rodrigo Cocina por su valiosa ayuda.

Finalmente a todas las personas que con su amistad han hecho mejor mi vida.

# CONTENIDO

<b>ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS</b>	I
<b>INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>I. ANTECEDENTES</b>	5
A. Propiedades de las cinamamidas	6
B. Síntesis de amidas	11
B1. Halogenuros de ácido	12
B2. Anhídridos de ácido	13
B3. Esteres	13
B4. Deshidratación de sales de amonio	14
B5. Hidratación de nitrilos	14
C. Electroquímica orgánica	15
C1. Electrólisis a potencial controlado	15
C2. Mecanismos de transporte de masa	17
C3. Voltamperometría cíclica	18
C4. Sistemas reversibles	24
D. Correlación estructura química-actividad	27
D1. Ecuación de Hammett	28
D2. Constante de reacción	30
D3. Efecto del sustituyente	31
D4. Ecuación de Hammett-Zuman	33

<b>2. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>33</b>
A. Equipos y reactivos	34
B. Síntesis de N,3-difenil-2(E)-propenamidas N-sustituídas	35
C. Estudio electroquímico	38
C1. Purificación de acetonitrilo	39
C2. Preparación del medio electrolítico	39
C3. Electrodo de trabajo	39
C4. Electrodo auxiliar	40
C5. Electrodo de referencia	40
D. Determinación de los potenciales rédox por voltamperometría cíclica	40
E. Electrólisis a potencial controlado	41
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>43</b>
A. Síntesis orgánica	44
B. Estudio electroquímico por voltamperometría cíclica	71
B1. Estudio de la reducción del grupo amida $\alpha,\beta$ -insaturado	71
B2. Efecto de los sustituyentes sobre la reducción electroquímica	73
C. Electrólisis a potencial controlado	94
C1. N,3-difenil-2(E)-propenamida	94
C2. N-(4nitro)fenil-3-fenil-2(E)-propenamida	97
D. Correlación estructura química-potenciales de reducción	104
<b>4. CONCLUSIONES</b>	<b>118</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>121</b>

# ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

$\sigma$	Constante de sigma de Hammett
$\rho$	Constante de reacción
$\delta$	Desplazamiento químico
$\mu$	Micras
$\nu_{\text{máx}}$	Frecuencia máxima de absorción
$^{\circ}\text{C}$	Grados centígrados
ccf	Cromatografía en capa fina
d	Doblete
dd	Doblete de dobles
D <sub>2</sub> O	Agua deuterada
E	Potencial
E <sub>λ</sub>	Potencial de cambio
E°	Potencial normal
E <sub>i</sub>	Potencial inicial
E <sub>1/2</sub>	Potencial de media onda
E <sub>pa</sub>	Potencial de pico anódico
E <sub>pc</sub>	Potencial de pico catódico
E <sub>red</sub>	Potencial de reducción
ΔE	Diferencia de potencial
IR	Infrarrojo
RMN- <sup>1</sup> H	Resonancia magnética nuclear de hidrógeno

<b>g</b>	<b>Gramos</b>
<b>G</b>	<b>Energía libre de Gibbs</b>
<b>H</b>	<b>Hertz</b>
<b>i</b>	<b>Corriente</b>
<b>C</b>	<b>Coulombio</b>
<b><math>i_{pa}</math></b>	<b>Corriente de pico anódico</b>
<b><math>i_{pc}</math></b>	<b>Corriente de pico catódico</b>
<b>M</b>	<b>Concentración molar</b>
<b>m</b>	<b>Multiplete</b>
<b>mL</b>	<b>Mililitro</b>
<b>mV</b>	<b>Milivoltio</b>
<b>mV/s</b>	<b>Milivoltios por segundo</b>
<b>p.f.</b>	<b>Punto de fusión</b>
<b>M</b>	<b>Peso molecular</b>
<b>ppm</b>	<b>Partes por millón</b>
<b>t</b>	<b>Triplete</b>
<b>TMS</b>	<b>Tetrametilsilano</b>
<b>UV</b>	<b>Ultravioleta</b>
<b>v</b>	<b>Velocidad de barrido</b>
<b>V</b>	<b>Voltios</b>
<b><math>v^{1/2}</math></b>	<b>Raíz cuadrada de la velocidad de barrido</b>
<b>VC</b>	<b>Voltamperometría cíclica</b>



# INTRODUCCIÓN

---

Las amidas son compuestos que exitosamente pueden ser utilizados como insecticidas de acuerdo a pruebas experimentales realizadas, es por ello que su estudio es de gran importancia para explorar nuevas fórmulas que ofrezcan mejores resultados que los insecticidas tradicionales. Las isobutilcinamamidas naturales y algunos compuestos estructuralmente similares han sido reconocidas desde hace algún tiempo como moléculas que presentan actividad insecticida, haciéndolas propicias como punto inicial para el desarrollo de insecticidas sintéticos. La estructura común asociada a la actividad biológica sobre estos compuestos naturales es el grupo amida, con el carbonilo unido a una cadena de al menos tres carbonos cíclicos y el nitrógeno unido a un átomo de carbono de un grupo simple, conteniendo arriba de diez carbonos, grupos aromáticos y algunos otros sustituyentes. Las isobutilcinamamidas tienen actividades biológicas diversas incluyendo antibacteriales, antimicrobianas, antiinflamatorias, anestésicas, inhibidoras de la germinación, así como actividad insecticida contra varias especies. Sin embargo, la investigación sobre la actividad herbicida de las amidas no es aún completamente conocida. Se sabe que la insaturación en el extremo no amida de la molécula o sobre el sistema aromático es un requerimiento para aumentar su bioactividad, siendo el grupo final R, alquilo o arilo, el grupo central un alqueno, dieno o polieno complejo. Es por ello que el presente trabajo expone la síntesis y estudio electroquímico de propenamidas aromáticas N-sustituidas con grupos atractores y donadores de electrones en posiciones *meta* y *para* con diferentes sustituyentes para poder conocer sus potenciales normales de reducción obtenidos por la técnica de

---

voltamperometría cíclica . Estos valores proporcionan información acerca de la facilidad del proceso de transferencia de electrones.

Se ha comprobado que existe una relación directa entre los potenciales redox de cinamamidas y su actividad biológica; siendo el estudio de los potenciales redox de gran ayuda para predecir su bioactividad y selectividad.

La aplicación de la ecuación de Hammett-Zuman permite conocer la susceptibilidad de la molécula a las modificaciones estructurales y los resultados obtenidos pueden posteriormente correlacionarse con estudios de actividad biológica.

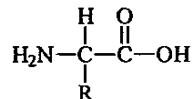
El estudio de las cinamamidas aromáticas resulta importante pues éstas pueden ofrecer mayor actividad que los compuestos comercialmente utilizados o compuestos ya reconocidos como agentes herbicidas. El profundizar en el conocimiento de las propenamidas aromáticas representa un avance en el comportamiento químico de estos compuestos y puede representar un beneficio a las comunidades agrícolas.

# CAPÍTULO I

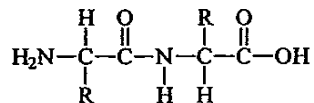
## ANTECEDENTES

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

En los sistemas bioquímicos las amidas asumen un papel único ya que las proteínas son moléculas lineales formadas por muchas subunidades amídicas. Las proteínas son elementos estructurales de las células, agentes activos y los principales constituyentes de las enzimas, origen de toda catálisis molecular. La estructura amida por tanto está presente en toda proteína, siendo la estructura elemental el  $\alpha$ -aminoácido:



el cual en su estructura posee una función amina y una función ácido carboxílico, dos aminoácidos pueden reaccionar formando una amida, que se denomina dipéptido:



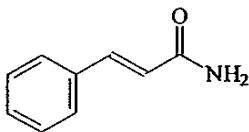
Dipéptido, dos  $\alpha$ -aminoácidos unidos por un enlace amida.

El dipéptido todavía presenta una función amino y una función ácido carboxílico. La reacción en cualquiera de los extremos puede formar un tripéptido, tres aminoácidos unidos mediante dos grupos amida. Si este proceso de formación de amidas continúa, se formaría un polímero de alto peso molecular, los polímeros de este tipo se denominan proteínas.

La importancia de las amidas en sistemas biológicos es un amplio campo de investigación, pues también se ha asociado la actividad herbicida con amidas aromáticas, como cinamamidas, estructuras cuyas propiedades son actualmente estudiadas por su diversidad de aplicaciones y bioactividad.

#### A. PROPIEDADES DE LAS CINAMAMIDAS

La cinamamida (1) es una estructura que posee un anillo aromático en el tercer carbono de un propeno y un nitrógeno trivalente unido a un grupo carbonilo en el primero, siendo por tanto un grupo funcional amida.

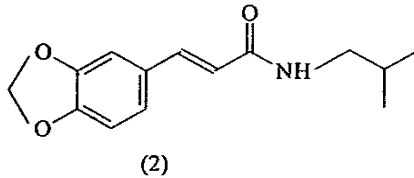


(1)

Cinamamida

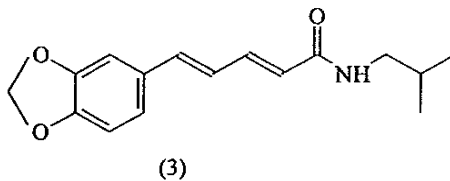
Algunos derivados de la cinamamida (3-fenil-2(E)-propenamida) muestran una variedad de propiedades farmacológicas, las cuales van desde actividades depresora del sistema nervioso central, sedante<sup>[5]</sup>, relajante muscular<sup>[6]</sup>, anticonvulsiva<sup>[7]</sup> hasta actividad antidepresiva<sup>[8]</sup>. Existen derivados como las N-isobutil propenamidas de tipo aromático y alifático que pueden encontrarse en plantas medicinales<sup>[9]</sup>.

El fagara macrophylla (Ruteaceae) es un árbol medicinal del este de África del cual se han aislado diferentes cinamamidas, la faragamida (2) es un importante derivado que inhibe el crecimiento de mosquitos.

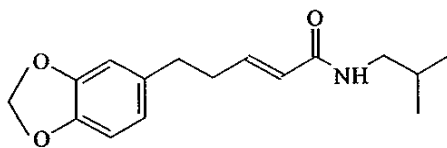


N-isobutil-3-(3,4-metilendioxfenil)-2(E)-propenamida

Otros derivados que presentan propiedades similares son la piperlongúmina (3), 4,5-dihidro-piperlongúmina(4), pellitorina (5) y N-isobutil-2(E),4(E) octadienamida (6).

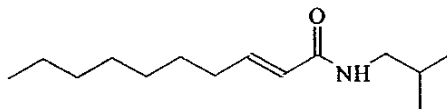


N-isobutil-5-(3,4-metilendioxfenil)-2(E),4(E)-pentadienamida



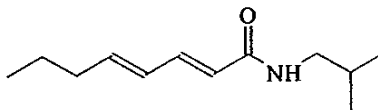
(4)

N-isobutil-5-(3,4-metilendioxiifenil)-2(E)-pentamida



(5)

N-isobutil-2(E)-decamida

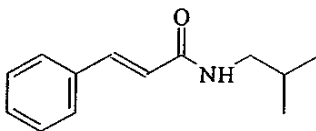


(6)

N-isobutil-2(E),4(E)-octadienamida

Los derivados 2 y 3 también pueden encontrarse en Piper amalago<sup>[10]</sup>. De la raíz de esta planta se aislaron 36 amidas, algunas de ellas con actividad antiinflamatoria. En 1984 Kubo<sup>[11,12]</sup> probó la actividad muscovicida de los compuestos 2, 3 y de la N-isobutil cimamamida (7) encontrando que el más efectivo fue el compuesto 2 contra *Biomphalaria Glabratus*.





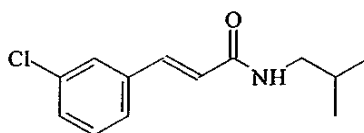
(7)

N-isobutil-2(E)-propenamida

Las N-piperazinilcinamamidas presentan actividad sobre el sistema cardiovascular, además algunos derivados de las cinamamidas son fungicidas y herbicidas. La falta de especificidad se atribuye a los diferentes tipos de sustituyentes presentes en el doble enlace entre los átomos de carbono, en el grupo fenilo o en el nitrógeno amidúrico de estas moléculas.

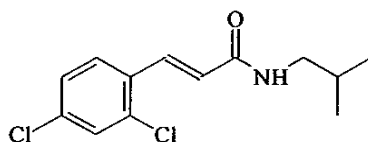
Se ha tratado de correlacionar la estructura de estos compuestos con la actividad farmacológica. En uno de los casos se estudiaron algunos derivados de (E)- y (Z)-N-alquil- $\alpha,\beta$ -dimetilcinamamidas. Todos los compuestos tuvieron actividad sobre SNC; generalmente esta era depresora para los isómeros E mientras que los isómeros Z siempre ocasionaron una estimulación marcada (convulsiones y temblores). Adicionalmente algunos isómeros E también presentaron actividad anticonvulsiva<sup>[14]</sup>.

La actividad anticonvulsiva<sup>[14]</sup> se atribuye a las halo y nitroamidas sustituidas, siendo las más activas, la N-isobutil-3-clorocinamamida (8) y la N-isobutil-2,4-diclorocinamamida(9).



(8)

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

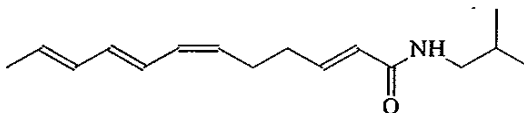


(9)

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

Otra propiedad que presentan es la de relajante muscular<sup>[15]</sup>. Se ha encontrado que los compuestos halosustituídos en posición meta presentan dicha actividad.

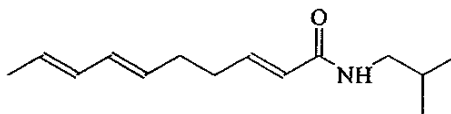
La actividad herbicida de cinamamidas es conocida solamente para algunos derivados, por ejemplo la  $\alpha$ -sanshool (10) extraída de la planta *Zanthoxylum Liebmannianum* originaria del valle de Tehuacán Puebla presenta una alta actividad insecticida a la mosca doméstica<sup>[14]</sup> y actividad larvicida en *Culex quinquefasciatus*<sup>[9]</sup>.



(10)

N-isobutil-2(E),6(Z),8(E),10(E)-dodecatetraamida

Jacobson<sup>[16]</sup> aisló de la raíz de *Heliopsis longipes*, una planta mexicana, un compuesto que llamó afinina (11), el cual resultó tóxico a la mosca doméstica y a las larvas del mosquito del género *Culex*.



(11)

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

Finalmente, es conocida desde hace mucho tiempo la actividad de las N-isobutilcinamamidas como insecticidas, pero fue hasta 1987 cuando Elliot<sup>[3]</sup> inició el estudio de la relación estructura-actividad insecticida de algunas cinamamidas.

## B.SINTESIS DE AMIDAS

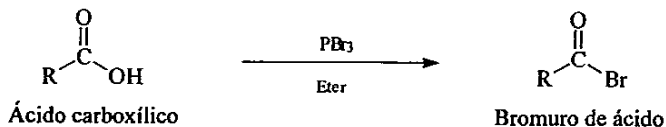
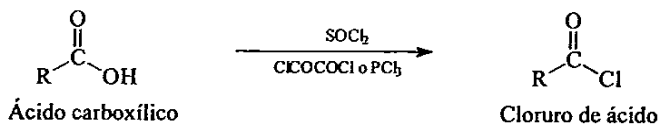
La síntesis de amidas ocurre de diversas maneras, a partir de halogenuros de ácido, anhídridos de ácido, ésteres, ácidos carboxílicos y sales de carboxilato. Todos estos métodos son descritos por un mecanismo de sustitución nucleofílica

**B1. Halogenuros de ácido.**

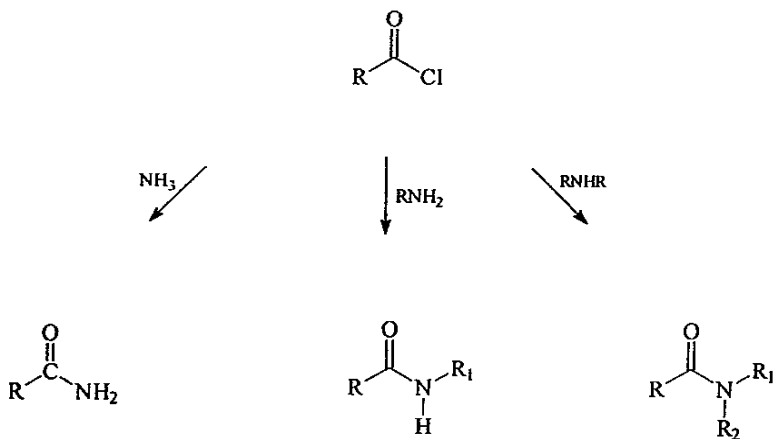
Los halogenuros de ácido se encuentran entre los derivados de los ácidos carboxílicos mas reactivos y por tanto pueden convertirse en una variedad de tipos de compuestos<sup>[19,20]</sup>.

Las amidas suelen obtenerse por la reacción del amoniaco, aminas monosustituidas o aminas disustituidas con cloruro de ácido. La ruta de síntesis para obtener la amida por este método es:

*Formación de halogenuro de ácido*

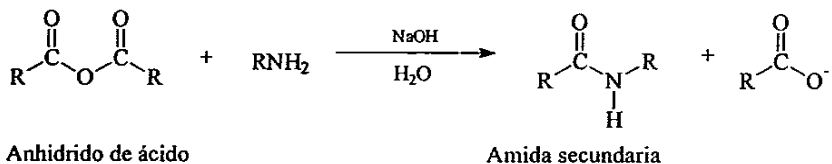
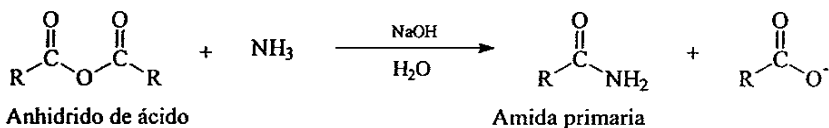


*Formación de amidas a partir del cloruro de ácido*



**B2. Anhídrido de ácido**

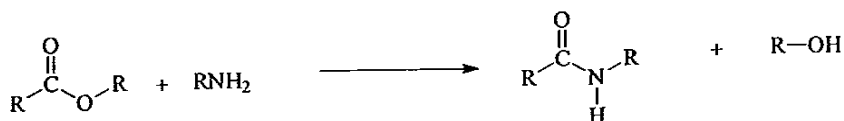
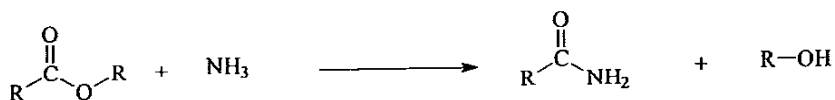
La química de los anhídridos de ácido es similar a la de los cloruros de ácido, aún cuando los anhídridos reaccionan más lentamente que los cloruros, ambos presentan los mismos tipos de reacción.



Una parte de la molécula de anhídrido actúa como grupo saliente en el paso de sustitución nucleofílica en el acilo y forma un anión carboxilato como subproducto. Por tanto, el uso de anhídrido es ineficiente y es preferible el uso de halogenuros de ácido para la síntesis de amidas.

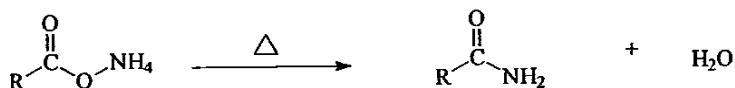
**B3. Esteres**

Los ésteres reaccionan con amoníaco y aminas mono- o disustituidas por sustitución nucleofílica en el acilo para producir amidas, este tipo de reacción es limitada en su aplicación debido a los bajos rendimientos y altas temperaturas de reacción.



#### B4. Deshidratación de sales de amonio

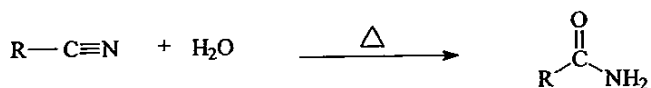
Las sales de amonio  $\text{R}-\text{COONH}_4$  de los ácidos carboxílicos, calentadas a 200-300°C pierden una molécula de agua produciendo amidas.



La reacción es reversible y ofrece un rendimiento promedio de 90% de la sal transformada. El tiempo de reacción es grande.

#### B5. Hidratación de nitrilos

Los nitrilos pueden calentarse en medio acuoso con soluciones alcalinas o ácidas para obtener amidas, sin embargo es difícil detener la reacción en el estado amida pues la hidratación continúa hasta la sal amoniaca.



---

Existe la alternativa de emplear agua oxigenada ligeramente alcalina y controlar la temperatura a 400-445°C para evitar la completa hidratación. Sin embargo, por este método solamente se pueden obtener amidas sin N-sustituyentes por lo que pocas veces se emplea.

### C. ELECTROQUÍMICA ORGÁNICA

La electroquímica posee múltiples aplicaciones siendo el estudio de compuestos orgánicos un amplio campo que permite relacionar propiedades estructurales con parámetros electroquímicos como intensidad de corriente-potencial mediante la aplicación de diferentes técnicas electroanalíticas.

El estudio de las reacciones químicas por métodos electroquímicos permite ampliar el conocimiento de las sustancias electroactivas y obtener un panorama completo de su comportamiento.

#### C1. Electrólisis a potencial controlado.

La electrosíntesis orgánica permite sintetizar compuestos que difícilmente podrían obtenerse por técnicas químicas simples, de esta manera la aplicación de la electroquímica permite obtener intermediarios estables dentro de un proceso de reducción u oxidación que involucre múltiples transferencias electrónicas.

La electrólisis a potencial controlado permite obtener compuestos en estados específicos de reducción u oxidación. Para esto es conveniente obtener con anterioridad la voltamperometría cíclica de dicho compuesto para conocer las condiciones de reacción adecuadas. La electrólisis a potencial controlado permite obtener una cantidad de

producto de oxidación y reducción suficiente para su caracterización y para posteriores estudios electroquímicos.

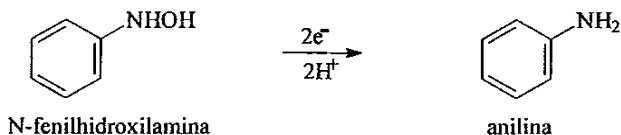
El diseño de la celda electroquímica es más crítico en la electrólisis a potencial controlado. La precisión, selectividad y resistencia al paso de corriente está determinada por la celda electroquímica<sup>[22]</sup>.

La electroreducción de los compuestos orgánicos, en particular los nitroderivados, es de naturaleza multielectrónica que además involucra una serie de intermediarios de tipo radical aniónico, por lo que sus mecanismos de reacción son complejos<sup>[18]</sup>.

La reducción electroquímica de nitroderivados conduce a una variedad de productos. La formación de anilinas a partir de compuestos nitroaromáticos es de particular interés. La selectividad de los procesos electroquímicos permite a menudo la reducción del grupo nitro en presencia de otro grupo potencialmente reducible<sup>[20]</sup>.

La reacción del nitrobeneno en medio aprótico a potencial controlado, produce un anión radical intermediario que ha sido detectado espectroscópicamente<sup>[34]</sup>. La adición de un segundo electrón forma el correspondiente dianión que, mediante una serie de pasos químicos y electroquímicos, conduce a la formación de la N-fenilhidroxilamina.

En solución débilmente ácida, la N-fenilhidroxilamina resulta a su vez reducida hasta anilina.





La electrólisis a potencial controlado permite por tanto la reducción de compuestos orgánicos, su selectividad hace posible la obtención de intermediarios que difícilmente podrían sintetizarse por otros procedimientos.

## **C2. Mecanismos de transporte de masa**

En cualquier proceso electroquímico se presenta el fenómeno de transferencia de masa siendo los principales mecanismos la migración, difusión y convección. El mecanismo de migración se origina por el movimiento de cargas eléctricas bajo la influencia de un campo eléctrico; el mecanismo de convección se manifiesta por la aplicación de una fuerza de perturbación ajena al sistema, por ejemplo agitación<sup>[21]</sup>. El mecanismo de difusión se presenta por el movimiento espontáneo inducido por un gradiente de concentración.

En algunos estudios electroquímicos es conveniente conocer bajo que mecanismo se comporta algún sistema, existen consideraciones experimentales para inducir el comportamiento de un proceso electroquímico. Para eliminar el transporte por convección es necesario mantener la solución en reposo y a temperatura constante. La eliminación del transporte por migración es un poco más delicada pero igualmente posible; si una sal inerte se adiciona a la solución en un exceso del 100% en relación a la concentración del material electroactivo, esta sal debe ser un compuesto estable que no interfiera con el proceso redox del compuesto en estudio y que ofrezca un amplio intervalo de potencial. Al adicionar alguna sal, llamada electrolito soporte, el campo eléctrico del electrodo se disipa sobre todos los iones de la solución y no solamente sobre el compuesto electroactivo, así el electrolito soporte disminuye el transporte migracional

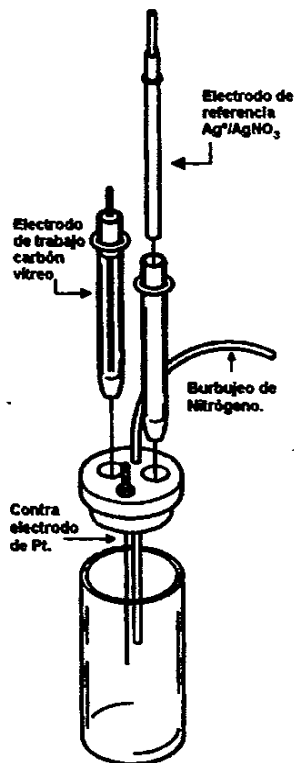
del material electroactivo a un nivel de 1%. De esta manera se logra que el mecanismo de difusión sea el que controle la transferencia de masa.

### C3. Voltamperometría Cíclica

La voltamperometría cíclica es quizá la técnica electroanalítica más versátil para el estudio de especies electroactivas y su efectividad resulta de su capacidad para observar rápidamente la reacción redox a través de un amplio intervalo de potencial<sup>[23]</sup>. 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<sup>[24]</sup>. La voltamperometría cíclica (VC) resulta ser muy útil para analizar soluciones diluidas tanto cualitativa como cuantitativamente, para compuestos orgánicos, inorgánicos y biológicos, para determinar parámetros termodinámicos de complejos ion-metal, sistemas de óxido-reducción y para el estudio cinético de las reacciones químicas acopladas.

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 el electrodo saturado de calomel (ESC) o un electrodo de plata/nitrato de plata (Ag/Ag<sup>+</sup>). El potencial de control, el cual se aplica a través de estos dos electrodos se considera una señal de excitación<sup>[25]</sup>. Los electrodos de trabajo empleados comúnmente son de disco de platino, gota de mercurio, oro y carbón vítreo.

La VC requiere de un generador de ondas para producir la señal de excitación, un potencióstato para aplicar esta señal a una celda electroquímica, un convertidor de corriente a voltaje para medir la corriente resultante, un registrador XY con un osciloscopio o una computadora conectada vía interfase para obtener el voltamperograma. El potencióstato asegura que el potencial del electrodo de trabajo no sea influenciado por las reacciones que tomen lugar<sup>[21]</sup>. El potencióstato aplica el potencial deseado entre el electrodo de trabajo y el de referencia.



*Figura 1.1 Celda electroquímica simple no dividida con arreglo de electrodos.*

La corriente requerida para sostener la electrólisis en el electrodo de trabajo circula entre éste y el electrodo auxiliar. Este arreglo evita que corrientes altas pasen a través del electrodo de referencia y puedan cambiar su potencial, esto minimiza los errores originados por caídas óhmicas a través de la solución por colocar el electrodo de referencia cerca de la superficie del electrodo de trabajo. El voltaje representa el producto de la corriente y de una resistencia no compensada( principalmente la resistencia en la solución entre los electrodos de referencia y de trabajo) la cual se disipa y no aparece a través de la interfase electrodo solución.

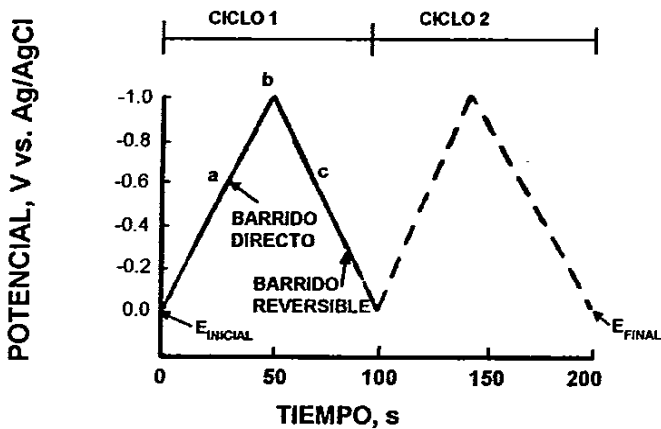


Figura 1.2. Señal de excitación para una VC. Potencial de onda triangular con cambios de potencial en 0.0 y -1.0V vs. Ag/AgCl.

La señal de excitación en VC es un barrido de potencial lineal en forma de onda triangular (figura 1.2). Esta señal de excitación barre el potencial del electrodo entre dos valores, llamados potenciales de cambio.

La señal de excitación ejemplificada consta de un primer barrido de potencial en dirección negativa, de 0.0 a  $-1.0\text{V}$  (contra el potencial del electrodo de referencia que se emplee), punto en el cual la dirección de barrido es invertida de  $0.0\text{V}$ . La velocidad de barrido, reflejada en la pendiente es de  $20\text{mV/s}$ . Un segundo ciclo esta indicado por la línea punteada, es posible realizar ciclos sencillos o múltiples.

La fuerza de reducción u oxidación del electrodo es precisamente controlada por el potencial aplicado. Como se muestra en la figura 1.3., el barrido de potencial en la dirección negativa hace del electrodo un reductor más fuerte, mientras que, el barrido de potencial hacia la dirección positiva lo hace un mejor oxidante.

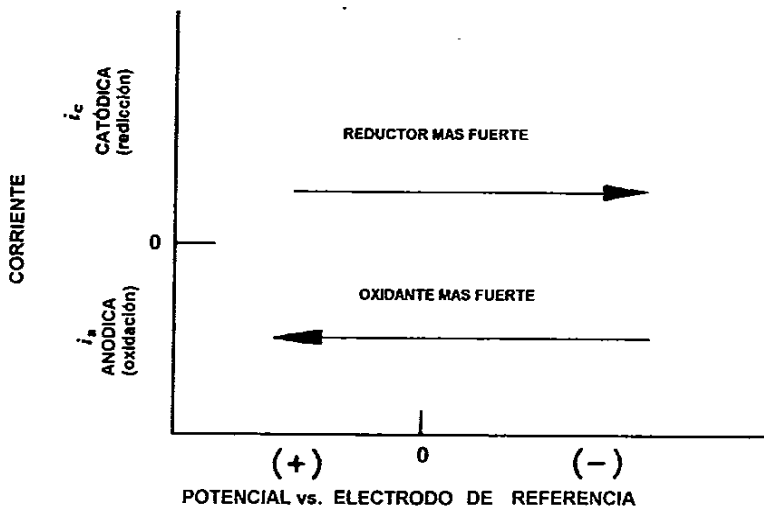


Figura 1.3 Ejes de potencial y corriente para VC.

Un voltamperograma cíclico (fig. 1.4) se obtiene midiendo la corriente del electrodo de trabajo durante el barrido de potencial. La corriente puede ser considerada como la señal de respuesta a la señal del potencial de barrido. El voltamperograma muestra la corriente (ordenada) contra el potencial (abscisa). Debido a que el potencial varía linealmente con el tiempo, el eje de las abscisas puede también considerarse como el eje del tiempo.

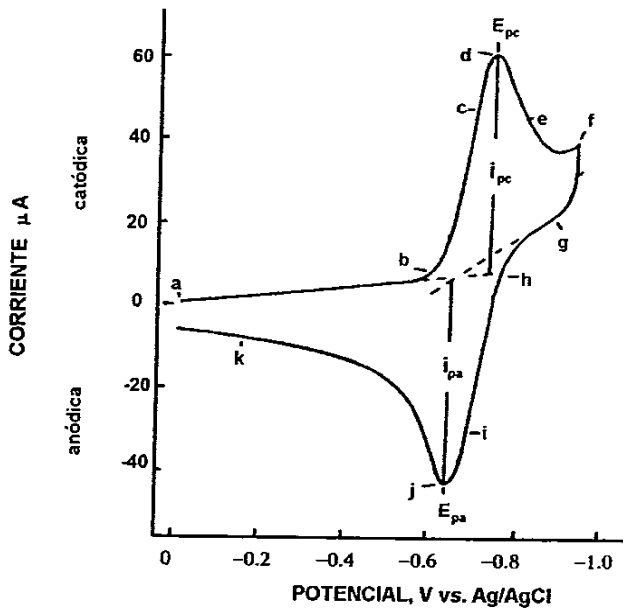


Figura 1.4 Voltamperograma cíclico típico.

El potencial inicial ( $E_i$ ) de 0.0V aplicado en (a) se elige donde aún no existe reacción, es decir donde no se presenta reducción alguna de la especie oxidada (O), es un punto de corriente nula. En la figura el barrido es en dirección negativa, cuando el potencial es lo suficientemente negativo para reducir a O resulta una corriente catódica, este potencial es exactamente la energía que requiere la molécula para su reducción y se manifiesta en (b) debido al proceso en el electrodo:



La corriente se incrementa rápidamente (b→d) hasta que la concentración de O en la superficie del electrodo es sustancialmente disminuida causando la corriente de pico (d). La corriente entonces decae (d→f) cuando se agota O en la solución que rodea a la superficie del electrodo debido a su conversión electrolítica hacia la especie R.

La dirección del barrido se cambia hacia potenciales positivos en -1.0V (f) para el barrido en la dirección contraria. Entonces el potencial es lo suficientemente negativo para reducir a O, así la corriente catódica continúa aunque el potencial se examina ahora en la dirección positiva. Cuando el electrodo es lo suficientemente oxidante, R el cual se ha acumulado en la superficie del electrodo, puede oxidarse a través del proceso en el electrodo:



Esta reacción origina la corriente anódica (j→k). La corriente anódica rápidamente se incrementa hasta que la concentración de R en la superficie disminuye, resultando la corriente de pico (j), es entonces cuando decae (j→k) debido a que la solución alrededor del electrodo está agotada de R. El primer ciclo finaliza cuando el potencial retorna a 0.0V.

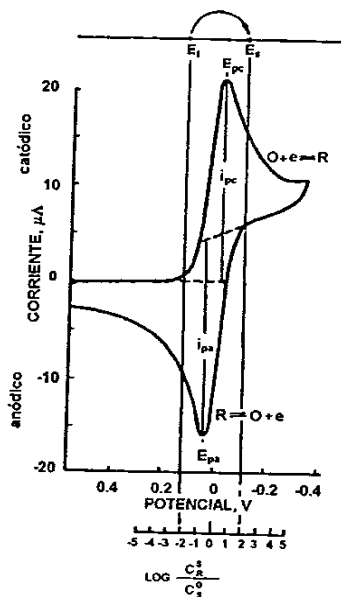


Figura 1.5 Parámetros electroquímicos en VC.

#### C4. Sistemas reversibles.

Las reacciones rédox en las cuales ambas especies intercambian rápidamente electrones con el electrodo de trabajo se conoce como un par electroquímicamente reversible. El potencial de media onda  $E_{1/2}$  para un par reversible se encuentra entre  $E_{pa}$  y  $E_{pc}$ :

$$E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$$

El número de electrones transferidos para una reacción reversible puede determinarse por la separación entre los potenciales de pico:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 56mV/n$$



Algunos sistemas presentan reversibilidad cuando el barrido de potencial es lento pero a altas velocidades de barrido, el  $\Delta E_p$  resulta mayor que  $56mV/n$ . La reversibilidad es por tanto un fenómeno que depende de la velocidad aplicada entre otros (material del electrodo, electrolito, disolvente, etc.)

Existen casos en los cuales los picos se encuentran marcadamente separados inclusive en muchas ocasiones no aparece el pico anódico. Estos son generalmente conocidos como sistemas totalmente irreversibles. La lenta transferencia electrónica entre el compuesto electroactivo y el electrodo da lugar a la irreversibilidad del proceso, lo cual se manifiesta en un incremento en la separación de potenciales de pico.

La corriente de pico para un sistema reversible se describe por la ecuación de Randles-Sevcik<sup>[26]</sup> para el barrido negativo del primer ciclo:

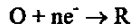
$$i_p = (2.687E5)n^{1/2}AD^{1/2}Cv^{1/2}$$

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 molar ( $mol/cm^3$ ) y  $v$  es la velocidad de barrido ( $V/s$ ). De acuerdo a esto  $i_p$  aumenta al incrementar  $v^{1/2}$  y es directamente proporcional a la concentración. Los valores de  $i_{pa}$  e  $i_{pc}$  serán idénticos para el caso de un par reversible simple.

$$i_{pa}/i_{pc} = 1$$

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 electrónico de las especies rédox con el electrodo de trabajo.

Suponiendo que el proceso en el electrodo es totalmente irreversible:



En el voltamperograma cíclico (fig. 1.6b) existe una ausencia total del pico de corriente anódica, esto es consistente con el bajo porcentaje de reoxidación de R e inclusive es una evidencia experimental de irreversibilidad.

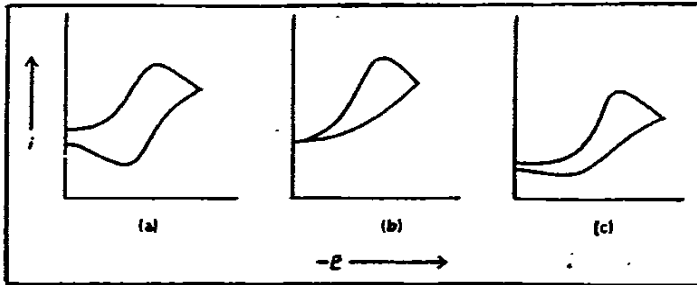


Figura 2.6 Voltamperogramas cíclicos típicos, a) proceso reversible, b) proceso irreversible, c) proceso cuasirreversible.

En el caso de procesos cuasirreversibles (fig2.6c) observamos la presencia de un pico anódico pero de tamaño mucho menor al pico catódico. En algunos casos es posible observar que a velocidades de barrido mas rápidas la altura relativa del pico anódico se incrementa hasta ser tan grande como la del pico catódico y a velocidades de barrido lentas el pico anódico puede llegar a desaparecer completamente. Es decir, el voltamperograma cíclico para un proceso cuasireversible puede llegar a tomar la forma de la figura 2.6a ó 2.6b a velocidades de barrido muy rápidas o muy lentas respectivamente. Este comportamiento generalmente se asocia con una reacción química subsecuente a la transferencia electrónica<sup>[27]</sup>.



Donde una fracción de R reacciona químicamente y no permanece disponible para su reoxidación durante el barrido inverso. Si la velocidad de barrido es muy rápida en relación a  $k_1$ , muy poca cantidad de R se perderá en la reacción subsecuente y parecería el caso reversible. Si la velocidad de barrido es muy lenta en relación a  $k_1$ , la reacción química ocurriría antes de que el barrido fuese invertido. Debido a que  $k_1$  puede eventualmente variar, es indispensable realizar voltamperogramas cíclicos utilizando un intervalo de velocidades de barrido tan amplio como sea posible para poder detectar si existe la presencia de reacciones químicas acopladas a la reducción electroquímica.

#### D.CORRELACIÓN ESTRUCTURA QUÍMICA –ACTIVIDAD

Los compuestos orgánicos son capaces de mostrar variación en la reactividad con respecto a diversos sustituyentes en un centro de reacción determinado, permitiendo un cambio en el carácter nucleofílico o electrofílico de la molécula.

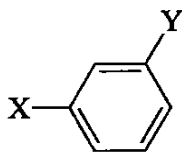
Sabiendo que una reacción polar consiste en la interacción entre un nucleófilo y un electrófilo, las demandas electrónicas de una reacción, es decir, los factores que facilitan o dificultan el proceso, se pueden ver como demandas causadas por donadores de electrones al centro nucleofílico y como demandas de atractores de electrones para un centro electrofílico. Una reacción responde a la perturbación electrónica dependiendo del efecto del sustituyente, del tipo de reacción y de sus demandas electrónicas<sup>[29]</sup>.

Existe una clasificación para los sustituyentes en relación al hidrógeno, el cual se ha asignado como el sustituyente cero, teniendo por tanto sustituyentes donadores y atractores de electrones.

#### D1. Ecuación de Hammett

En 1937 Hammett<sup>[29]</sup> determinó que la influencia electrónica de un sustituyente X puede ser entendida por el estudio de reacciones con derivados bencénicos en la cadena

Y:



donde el sustituyente se encuentra separado físicamente del sitio de reacción pero su influencia electrodonadora o electroattractora se transmite a través de la relativa polarización del sistema conjugado de electrones  $\pi$ .

La aproximación de Hammett se utiliza para hacer una reacción estándar de la evaluación del efecto del sustituyente considerando la disociación del ácido benzoico sustituido a 25°C en agua. La sustitución de un grupo electroattractor como el grupo nitro en la posición *para* del ácido benzoico provoca un incremento en la fuerza del ácido, mientras que los grupos electrodonadores como el grupo amino disminuyen esta fuerza.

Los sustituyentes en posición *orto* no son incluidos porque su proximidad al sitio de reacción produce interacciones estéricas que no se presentan en las posiciones *meta* y *para*<sup>[29]</sup>.

Es posible obtener una medida cuantitativa del efecto electrónico de cada sustituyente en relación al hidrógeno si se compara el  $\Delta G_x$  de las constantes disociadas de los ácidos benzóicos sustituidos ( $K_x$ ) con el  $\Delta G_H$  del compuesto padre, es decir el ácido benzóico, lo anterior puede ser expresado como:

$$\text{Efecto del sustituyente} = \Delta G_x - \Delta G_H = \sigma_x$$

donde  $\sigma_x$  es la constante del sustituyente. Los sustituyentes donadores de electrones se caracterizan por valores negativos de  $\sigma$  y los sustituyentes atractores por valores positivos. Se ha asignado el valor  $\sigma = 0$  al hidrógeno por ser el sustituyente de referencia. Existen tablas con valores de  $\sigma$  para una gran cantidad de sustituyentes<sup>[29]</sup>.

Escribiendo  $K_x/K_H = K_{rel}$  e introduciendo la constante de proporcionalidad  $\rho$  conocida como la constante de reacción, se tiene:

$$\text{Log } K_{rel} = \rho\sigma$$

Esta ecuación se conoce como la ecuación de Hammett y se cumple con mucha precisión para un gran número de reacciones que tienen lugar cerca del anillo aromático o con sustituyentes localizados en posición meta o para<sup>[29]</sup>.

Una correlación de este tipo, es una clara evidencia de que los cambios en la estructura producen cambios proporcionales en la energía de activación ( $\Delta G$ ) para dichas reacciones. Que pueden expresarse por medio de una línea recta que indica la relación de energía libre:

$$-\Delta G^\circ = -\Delta G^\circ_0 + 2.303 RT\rho\sigma$$

donde  $\rho$  es la constante de reacción y se obtiene como la pendiente de la recta.

## D2. Constante de reacción

La pendiente de la gráfica de Hammett de  $\log k$  vs  $\sigma$  es la constante de reacción  $\rho$ . Es una medida de la sensibilidad de una reacción al efecto electrónico de los sustituyentes, es una respuesta del efecto de los sustituyentes sobre la reacción química. De la definición se tiene que  $\sigma\rho = 1.00$  para la disociación del ácido benzoico en agua a 25°C. Esta reacción establecida como estándar permite conocer la susceptibilidad o demandas electrónicas de otras reacciones.

Un valor positivo de  $\rho$  significa que la reacción responde al efecto de los sustituyentes con la misma sensibilidad que la ionización del ácido benzoico; es decir la constante de equilibrio se incrementa por grupos electroattractores. Si  $\rho > 1$  la reacción es mas sensible al efecto de los sustituyentes que la disociación del ácido benzoico; si  $0 < \rho < 1$  los grupos electroattractores incrementan la velocidad o la constante de equilibrio pero en menor proporción que la disociación del ácido benzoico. Si  $\rho < 0$  la ecuación indica que los grupos electrodonadores incrementan la constante de reacción. Finalmente si el valor de  $\rho$  es pequeño significa que el mecanismo de la reacción involucra intermediarios radicales o un estado de transición cíclico con una pequeña separación de cargas.

Existen casos donde la pendiente de la gráfica  $\log k$  vs  $\sigma$  cambia abruptamente con la variación del sustituyente obteniéndose por tanto dos líneas rectas. Este comportamiento resulta usualmente por cambios en el mecanismo de reacción como respuesta a la variación de la demanda electrónica de los sustituyentes.<sup>[30]</sup>

### D3. Efecto del sustituyente

El efecto del sustituyente muestra la participación de varios factores. Así un sustituyente puede provocar una *distorsión o polarización* de la densidad electrónica en el sistema, tanto en el sustrato como en el producto de la reacción.

El mecanismo importante para la polarización (redistribución) de la densidad electrónica es el efecto de resonancia, también conocido como efecto mesomérico.

Por otra parte, los sustituyentes más electronegativos que un carbón aromático originan una carga parcial positiva en el carbón sustituido, mientras que los sustituyentes menos electronegativos causan el efecto opuesto. Este efecto genera dipolos que afectan el estado electrónico del sitio de reacción dependiendo de la orientación del dipolo y del signo de la carga que se forma en el sitio de reacción. Este es un efecto electrostático que opera a través del espacio y se denomina efecto de campo.

Otro posible mecanismo de interacción del sustituyente con el sitio de reacción es el efecto inductivo en el que la transmisión del efecto del dipolo procede a través de los enlaces. Este efecto se debe a la diferencia de electronegatividad entre el carbono y un heteroátomo al cual está unido y depende de la proximidad del sustituyente al centro de reacción.

#### D4. Ecuación de Hammett-Zuman.

Los efectos electrónicos de los sustituyentes sobre los potenciales de óxido-reducción también han sido estudiados mediante la aplicación de la ecuación de Hammett-Zuman<sup>[31]</sup> :

$$\Delta E_{1/2} = \rho_{\pi R} \sigma_X$$

donde  $\Delta E_{1/2} = (E_{1/2})_X - (E_{1/2})_H$ , es la diferencia de los potenciales de óxido-reducción entre el compuesto sustituido y el compuesto de referencia,  $\sigma_X$  es la constante del sustituyente y  $\rho_{\pi R}$  es la constante de la reacción.

La aplicación de la ecuación de Hammett-Zuman permite predecir los potenciales de medio pico para compuestos que aun no han sido estudiados y de igual manera permite conocer el valor de las constantes de los sustituyentes  $\sigma_X$  para compuestos que aun no han sido reportados. El signo de la constante  $\rho$  de la ecuación permite distinguir si el estado de transición involucra captura o donación de electrones en el sitio de reacción.

Para la aplicación de la Ecuación de Hammett-Zuman se deben obtener los potenciales rédox para una serie de compuestos bajo las mismas condiciones experimentales, todas las sustancias deben seguir el mismo mecanismo de reducción u oxidación. Debe procurarse comprender una amplia gama de sustituyentes con efectos atractores/donadores de electrones e incluir sustituyentes en posiciones *meta* y *para* recordando que la ecuación de Hammett-Zuman no describe exitosamente sustituyentes en posición *orto*.



## CAPÍTULO II

# DESARROLLO EXPERIMENTAL

## A. EQUIPOS Y REACTIVOS

**A1.Equipos.** Se usó un rotavapor Büchi RE120 para el secado del electrolito y la evaporación de las mezclas de reacción. Para revelar las placas de cromatografía en capa fina se utilizó la lámpara de luz ultravioleta Listed Insp & Meas EQ 399-J.Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Johns.

El recirculador de agua Fisher Scientific modelo 9101 se empleó para el enfriamiento de la columna en la destilación del acetonitrilo.

Los espectros de RMN se determinaron en un espectrógrafo Varian gemini 200 y UNITY-300. Los desplazamientos descritos en ppm están referidos al tetrametilsilano (TMS). Los espectros de masas se realizaron en un espectrómetro JEOL JSM-SX 102 A. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un espectrofotómetro FT-IR Perkin Elmer modelo 1605 en pastilla de KBr. Los espectros de ultravioleta se determinaron en un espectrofotómetro UV/VIS lambda 2 Perkin Elmer modelo 1605

La voltametría cíclica se llevó a cabo en un analizador electroquímico marca BAS 100 B/W de Bioanalytical System Inc. serie 696 conectado a una computadora Gateway 2000 modelo 40 X-33. Se empleó una celda electroquímica simple con arreglo de tres electrodos instalada en un Cell Stand BAS modelo C2.

La electrólisis a potencial controlado se realizó en un potencióstato/galvanostato marca PAR(Princeton Applied Research) modelo 173.

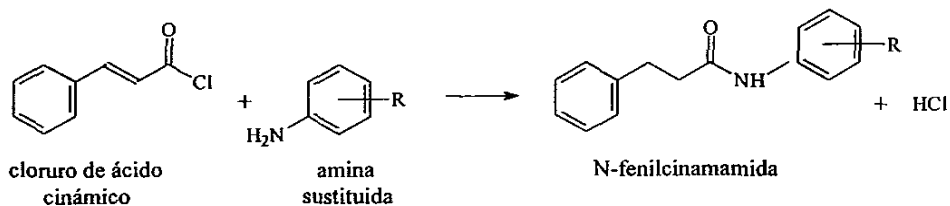
**A2.Reactivos.** El benceno utilizado como disolvente para la síntesis fue marca Merk® y se utilizó directamente, el cloruro de cinamoilo y todas las anilinas sustituidas fueron marca Aldrich.® El curso de las reacciones y la pureza de los productos se siguió por cromatografía en capa fina usando placas de aluminio recubiertas con gel de sílice 60 F<sub>254</sub> de Merk®.La alúmina con un tamaño de partícula de 0.05μ empleada en el pulido del electrodo de trabajo fue marca Buehler® Ltd. El cloruro de calcio granulado, el pentóxido y el acetonitrilo fueron marca Merk®. El perclorato de litio empleado como electrolito soporte fue marca Aldrich®. El nitrógeno de alta pureza para burbujear las soluciones fue marca Linde®.

## **B. SÍNTESIS DE N,3-DIFENIL 2(E)PROPENAMIDAS N-SUSTITUIDAS**

La síntesis se realizó de acuerdo a la técnica descrita por Elliott<sup>[3]</sup> (Figura 2.1).En un matraz de tres bocas se disolvieron en benceno anhidro 2.5 moles de amina por cada mol de cloruro de ácido cinámico, la reacción se mantuvo en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente siguiendo el avance de reacción por cromatografía en capa fina. Una vez terminada la reacción se extrajo con 5 porciones de 5mL de acetato de etilo, los extractos se combinaron y se lavaron con una solución de ácido clorhídrico al 5% hasta pH ácido, posteriormente se lavó con una solución de bicarbonato de sodio al 5% hasta pH básico, finalmente se agregó agua destilada hasta pH neutro. Se adicionó sulfato de sodio a la fase orgánica para eliminar trazas de humedad y el disolvente resultante se evaporó a presión reducida en un rotavapor, el producto final se recrystalizó con el par de disolventes adecuados.

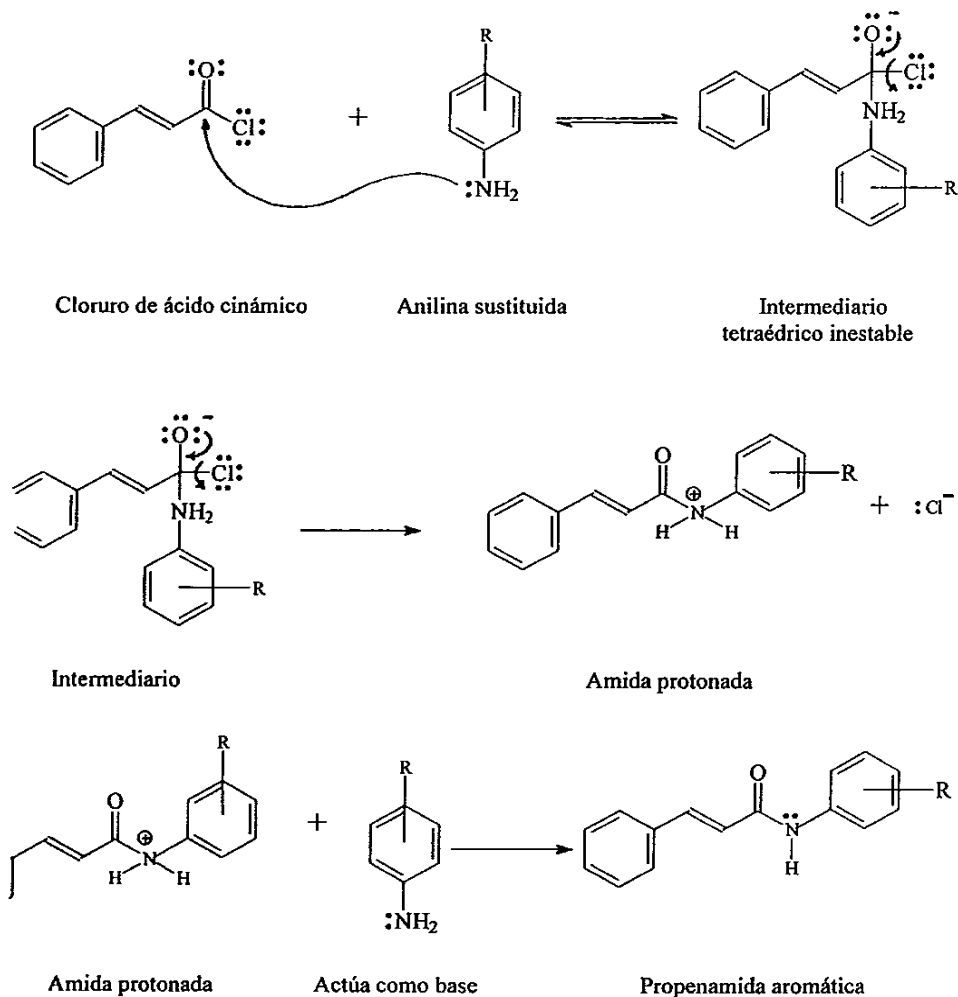
Los productos obtenidos se identificaron usando RMN-1H, IR, UV y espectrometría de masas.

## ESQUEMA DE SÍNTESIS



Compuesto	Sustiruyente R
1	H
2	<i>p</i> -etil
3	<i>m</i> -etil
4	<i>p</i> -metoxi
5	<i>p</i> -( <i>n</i> -hexil)
6	<i>m</i> -bromo
7	<i>p</i> -bromo
8	<i>p</i> -trifluorometil
9	<i>p</i> -acetil
10	<i>m</i> -nitro
11	<i>p</i> -nitro

Figura 2.1 Esquema de síntesis de *N*,3-difenil-2(*E*)-propenamidas *N*-sustituidas.

Figura 2.1 Esquema de síntesis de *N*,3-difenil-2(*E*)-propenamidas *N*-sustituidas.**Mecanismo de Reacción**

---

### C. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO

Para conocer el comportamiento electroquímico de las cinamamidas se aplicó la técnica de voltamperometría cíclica (VC), esta técnica electroanalítica permitió obtener los potenciales de reducción de los compuestos sintetizados. Para aplicar la VC fue necesario conocer el comportamiento electroquímico de las cinamamidas con diferentes electrolitos soportes, electrodos y disolventes, encontrándose que los mejores resultados fueron obtenidos bajo las siguientes condiciones experimentales:

#### C1. Purificación de acetonitrilo.

Para los estudios electroquímicos se utilizó acetonitrilo como disolvente. Debido a su alta constante dieléctrica, es excelente para disolver la mayoría de los compuestos orgánicos y además presenta un alto intervalo de potencial con varios electrolitos soporte<sup>[36]</sup>. El acetonitrilo se purificó de acuerdo a lo indicado en la bibliografía<sup>[37]</sup>. Dos litros de acetonitrilo se secaron sobre 200g de cloruro de calcio anhidro durante 24 horas, eliminando de esta manera gran parte de la humedad, posteriormente, se decantó y destiló el acetonitrilo sobre 35g de pentóxido de fósforo. Una vez terminada la destilación, se guardó inmediatamente en frascos sellados a los cuales se les agregaron 100g de malla molecular #3, previamente secada a 100°C, para eliminar la humedad que pudiera tomar del ambiente.

Existen diversos métodos de purificación de acetonitrilo para estudios electroquímicos<sup>[38]</sup>. Por ejemplo, Kolthoff, Bruckenstein y Chatooni<sup>[39]</sup> remueven impurezas al agitar por 24 horas 3 litros de acetonitrilo con 200g de alúmina activada y sucesivas agitaciones posteriores con cloruro de calcio. Posteriormente se agita durante

una hora con 10gramos de pentóxido de fósforo, dos veces y se destila. En tales condiciones reportaron un contenido de agua entre 2 y 7mM ( 1mM corresponde a 0.0018%).

### **C2. Preparación del medio electrolítico.**

Se utilizó como electrolito soporte al perclorato de litio en una concentración 0.1M en acetonitrilo anhidro. Previo a la preparación del medio electrolítico, el  $\text{LiClO}_4$  se recristalizó mediante la técnica de par de disolventes empleando mezclas de acetato de etilo-hexano como disolventes para la cristalización, se filtró al vacío y se secó en un rotavapor a 75°C, durante 12 horas. Posteriormente se disolvió en acetonitrilo. Ya preparado el medio se burbujeó durante 90 minutos con nitrógeno de alta pureza para eliminar el oxígeno que pudiera quedar disuelto en el medio electrolítico, simultáneamente se preacondicionó el electrodo de trabajo manteniéndolo en un potencial de +1.0V vs ESC durante 45 minutos<sup>[41]</sup>. El medio electrolítico ( $\text{LiClO}_4$ ) en acetonitrilo nos proporcionó un límite catódico de -3V y un límite anódico de 1.5V.

Para los compuestos con sustituyentes nitro, se realizaron también estudios utilizando  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  (tetrafluoroborato de tetraetilamonio) como electrolito soporte por describir mejor el sistema de reducción característico a los grupos nitro.

### **C3. Electrodo de trabajo.**

Como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de carbón vítreo, de 2 mm de diámetro con una área de 19.75mm<sup>2</sup>. Para el pulido del electrodo de carbón vítreo se siguió la técnica descrita en la literatura<sup>[41]</sup>, se preparó una pasta de alúmina (0.05μ) con agua destilada, el electrodo se frotó suavemente con movimiento circular durante uno o dos minutos, posteriormente se lavó con suficiente agua destilada y se secó con acetona,

---

resultando una superficie brillante y con terminado tipo espejo. Este procedimiento se repitió antes de registrar cada voltamperograma, para evitar que estos fueran modificados por algún depósito de material sobre la superficie del electrodo de trabajo.

#### C4. Electrodo Auxiliar.

Un alambre helicoidal de platino de 0.5mm de diámetro y 20cm de longitud se utilizó como electrodo auxiliar o contra electrodo.

#### C5. Electrodo de referencia.

Se empleó como electrodo de referencia el sistema  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ , el cual consistió en un alambre de plata sumergido en una disolución de nitrato de plata, en una concentración 5mM utilizando acetonitrilo como disolvente. El electrodo  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  es reversible en acetonitrilo [42].

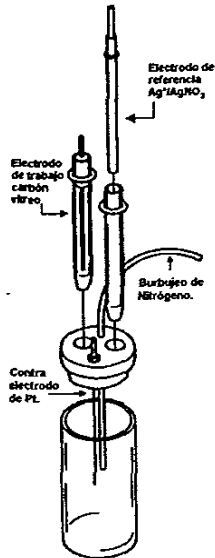


Figura 2.1 Celda electroquímica con sistema de electrodos



## D. DETERMINACIÓN DE LOS POTENCIALES DE REDUCCIÓN POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

Los potenciales de reducción de las N,3-difenil-2(E)-propenamidas se determinaron por voltamperometría cíclica en medio aprótico de  $\text{LiClO}_4$  0.1M en acetonitrilo.

Debido a que el sistema amida es electroactivo en la zona de reducción, los voltamperogramas cíclicos se realizaron en sentido negativo (catódico). Se trabajó a temperatura ambiente a velocidades de barrido desde 10 hasta 9000mV/s en una celda electroquímica no dividida.

Los voltamperogramas de todos los compuestos se obtuvieron midiendo la corriente (i) del electrodo de trabajo como una función del potencial E(V) vs Ag/AgNO<sub>3</sub>. Con el fin de establecer un sistema de referencia que considere las condiciones experimentales características de nuestro sistema, todos los potenciales rédox informados en este trabajo están referidos al par ferroceno/ferrocinio ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) de acuerdo a la recomendación de la IUPAC<sup>[43]</sup>. En las condiciones experimentales  $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 40\text{mV}$

## E. ELECTRÓLISIS A POTENCIAL CONTROLADO

La electrólisis a potencial controlado de la N-(4nitro)fenil-3-fenil-2(E)-propenamida se realizó en un Potenciostato/Galvanostato modelo 173, marca PAR

(Princeton Applied Research). Se procuró emplear las mismas condiciones de trabajo que las utilizadas en la determinación de los potenciales de reducción por voltamperometría cíclica.

El electrodo de trabajo utilizado fue una malla de carbón de 5.5cm por 7cm, el contraelectrodo empleado fue una cilindro de platino de 7cm de altura y 3.5cm de diámetro anexando tres alambres helicoidales de platino con una longitud de 20cm cada uno; se empleó como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgNO<sub>3</sub>.

La electrólisis se realizó en una celda electroquímica dividida empleando una celda de cerámica porosa de 8.5cm de altura y 4cm de diámetro. Se emplearon 100mL de una solución 0.1M de perclorato de litio en acetonitrilo anhidro; 500mg de N-(4nitro)fenil-2(E)-propenamida como materia prima a electrolizar, la electrólisis al igual que en VC se empleó nitrógeno de alta pureza marca Linde®, el cual sirvió para evitar que la solución se descompusiera y ayudó a la agitación de la solución

El transcurso de la transformación del material electrolizado se siguió por cromatografía en capa fina, una vez que terminó la electrólisis (1850 Coulombios pasados), la solución se concentró al vacío a temperatura ambiente. La separación del producto de electrólisis se realizó por cromatografía en columna del extracto usando un sistema de elución de hexáno-acetato de etilo y adicionalmente se purificó por cromatografía en placa fina con un sistema de elución 65-35% de hexáno-diclorometano. Los productos de electrólisis se almacenaron en refrigeración para evitar su descomposición.

El tiempo total para la transformación de la N-(4nitro)fenil-3-fenil-2(E)-propenamida fue de 39 horas.

## CAPITULO III

---

## SÍNTESIS ORGÁNICA

Se realizó la síntesis de once propenamidas aromáticas N-sustituidas. De acuerdo a la búsqueda bibliográfica en el *Chemical Abstracts* desde su primer volumen hasta la fecha, las siguientes propenamidas no han sido reportadas anteriormente, por lo que pueden considerarse nuevos compuestos:

1. N-(4-nhexil)fenil-3-fenil-2(E)propenamida
2. N-(4-etil)fenil-3-fenil-2(E)propenamida
3. N-(3-etil)fenil-3-fenil-2(E)propenamida
4. N-(4-aceti)fenil-3-fenil-2(E)propenamida
5. N-(4-trifluorometil)fenil-3-fenil-2(E)propenamida

Las moléculas sintetizadas se caracterizaron por las técnicas de Resonancia Magnética Nuclear de hidrógeno, Espectroscopía de infrarrojo, Ultravioleta y Espectrometría de masas. De igual manera se determinó el punto de fusión y rendimiento para cada uno de los compuestos. En las tablas 3.1 a 3.5 se presentan los resultados.

Tabla 3.1 Constantes Físicas de las propenamidas sintetizadas

Sustituyente	Peso Molecular	Punto de Fusión °C	Rendimiento %	Aspecto Físico
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	253	155-156	74.45	Cristales azules
<i>p</i> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	307	118-119	70.28	Cristales brillantes blancos
<i>p</i> -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	251	142-143	72.09	Cristales blancos
<i>m</i> -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	251	108-109	73.5	Cristales blancos
H	223	155-156	90.91	Polvo blanco
<i>p</i> -Br	301	195-196	69.96	Polvo ligeramente gris
<i>m</i> -Br	301	130-131	75.43	Cristales rosas
<i>p</i> -COCH <sub>3</sub>	265	200-201	87.53	Cristales brillantes blancos
<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	291	96-97	43.00	Cristales brillantes incoloros
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	268	168-169	56.25	Cristales brillantes amarillos
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	268	225-226	30.00	Polvo amarillo

Tabla 3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

-R	-NH-	-CONH-	AROMÁTICO	-CH- INSATURADO	-CH- SATURADO	NO <sub>2</sub>	Br	SUSTITUCIÓN <i>meta</i>	SUSTITUCIÓN <i>para</i>	-CF <sub>3</sub>	-CH=CH- <i>trans</i>
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	3306	1666,1296	1626, 1536	2830, 2948, 2990	3142				830		990
<i>p</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3330	1660,	1624, 1522	2852, 2922, 2958	3032				822		968
<i>p</i> -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3278	1660,1298	1624, 1536	2870, 2964	3052, 3112				832		976
<i>m</i> -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3266	1660,1294	1622, 1548	2964	3062, 3142			758			980
H	3266	1660,1298	1625, 1545								
<i>p</i> -Br	3261	1660,1288	1621, 1534		3056, 3111		846 864		846		979
<i>m</i> -Br	3296	1661,1298	1623,1531		3026, 3089		852 820	763			979
<i>p</i> -COCH <sub>3</sub>	3356	1674,1298	1622,1518	2996					818		976
<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	3328	1600	1631, 1529		3046						982
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	3352	1680,1272	1632, 1550		3024	1550 1354		734		1335 1163	976
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	3364	1694,1298	1632, 1542		3056	1500, 1324			848		994

Tabla 3.3 Espectrometría de Masas

-R	PICO BASE	ION MOLECULAR
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	131	253
<i>p</i> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	131	307
<i>p</i> -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	131	251
<i>m</i> -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	131	251
H	131	223
<i>p</i> -Br	131	301
<i>m</i> -Br	131	301
<i>p</i> -COCH <sub>3</sub>	131	265
<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	131	291
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	131	268
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	131	268

Tabla 3.4 Espectroscopía de Ultravioleta

-R	$\lambda$ máxima
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	302.10
<i>p</i> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	300.53
<i>p</i> -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	301.20
<i>m</i> -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	294.60
H	294.30
<i>p</i> -Br	300.44
<i>m</i> -Br	296.55
<i>p</i> -COCH <sub>3</sub>	315.93
<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	394.50
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	294.59
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	333.18

Tabla 3.5 Resonancia Magnética Nuclear

-R	Dd, 2H transolefínico	m, 9H Aromático	1H -CONH-	3H, -CH <sub>3</sub>	8H, -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	2H, -CH <sub>2</sub> -
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	7.8-6.5	7.3-7.7	7.95	s, 3.75		
<i>p</i> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	7.7-6.6	7.1-7.6	7.8	t, 2.6	1.3	0.9
<i>p</i> -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7.75-6.65	7.05-7.65	7.8	c, 2.55		1.15
<i>m</i> -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7.75-6.45	6.9-7.6	7.85	c, 2.55		1.15
H	7.7-6.60	7.05-7.9	7.8			
<i>p</i> -Br	7.7-6.60	7.1-7.8				
<i>m</i> -Br	7.9-6.7	7.3-8.1	10.05			
<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	7.7-6.7	7.25-7.9				
<i>p</i> -COCH <sub>3</sub>	7.85-6.70	7.3-7.85	10.55	s, 2.50		
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	7.90-6.80	7.40-8.22	10.40			
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	7.77-6.60	7.26-8.1	10.40			

En las figuras 3.1 a 3.11 se presentan los espectros de IR, RMN-1H y de Espectroscopía de masas para cada uno de los compuestos sintetizados.



**N,3-difenil-2(E)-propenamida**

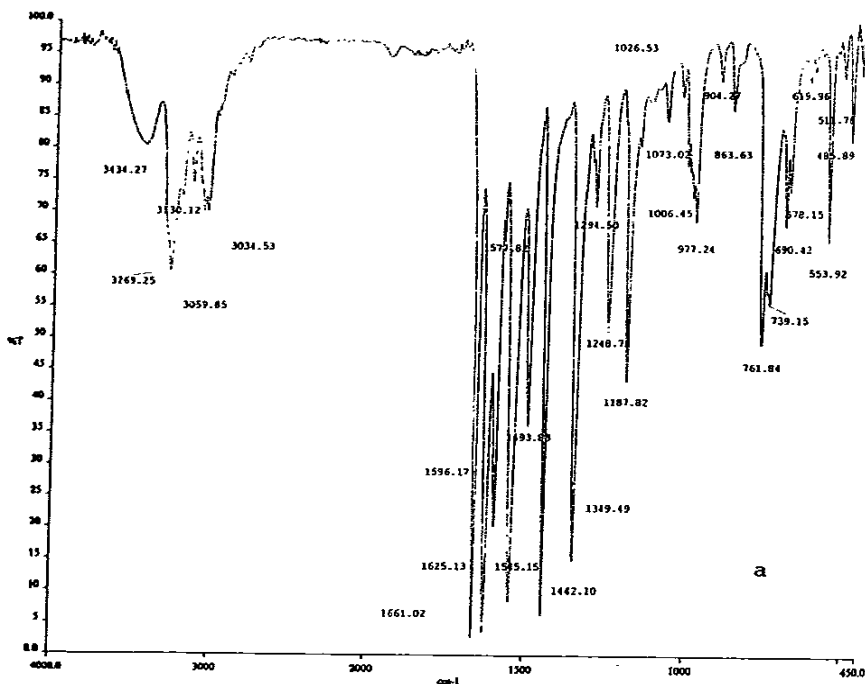
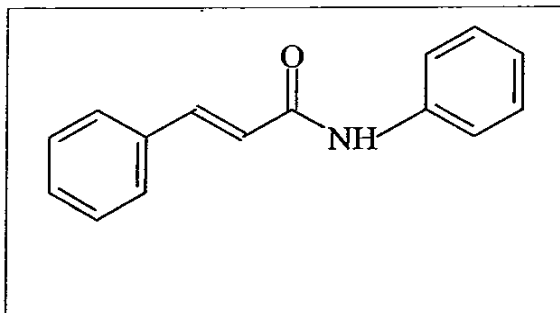


Figura 3.1 N,3-difenil-2(E)propenamida a) IR en pastilla de KBr.

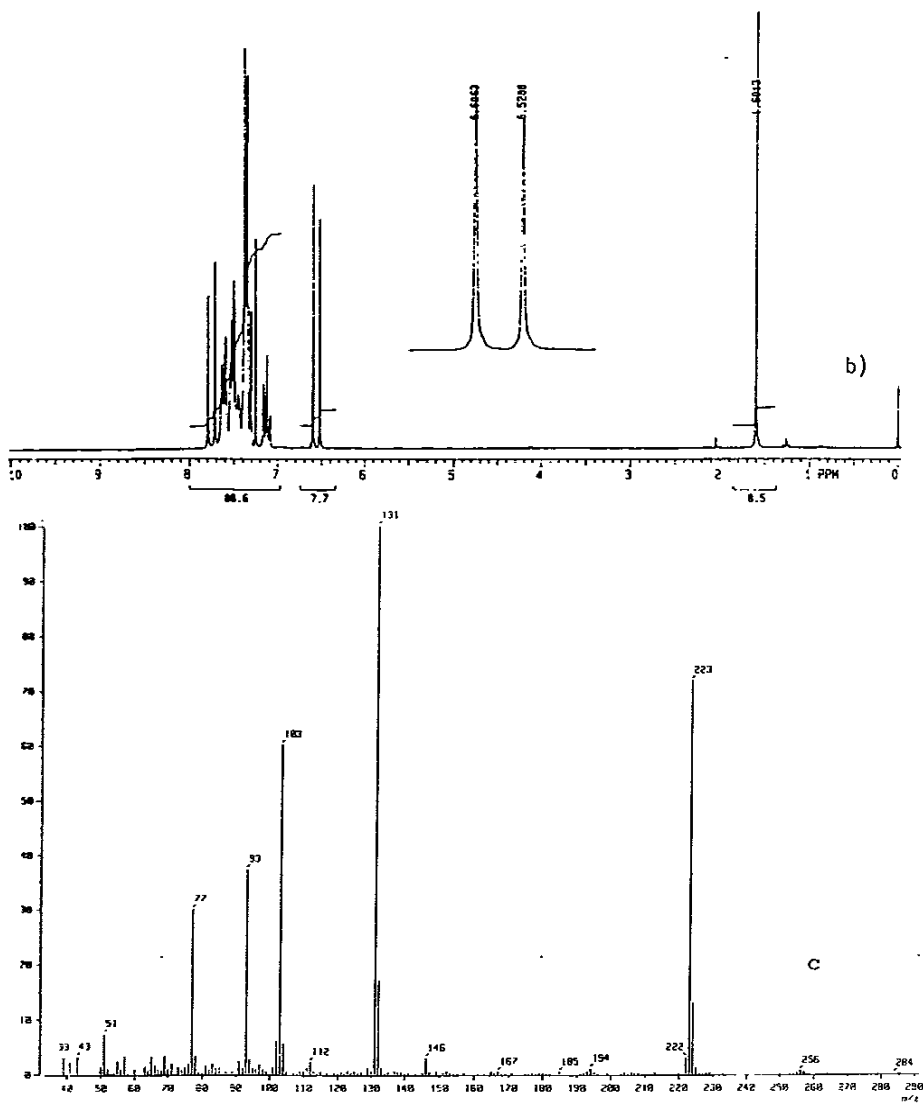


Figura 3.1 N,3-difenil-2(E)-propenamida b)  $\text{RMN-}^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  y c) EM

N-(4etil)fenil-2(E)-propenamida

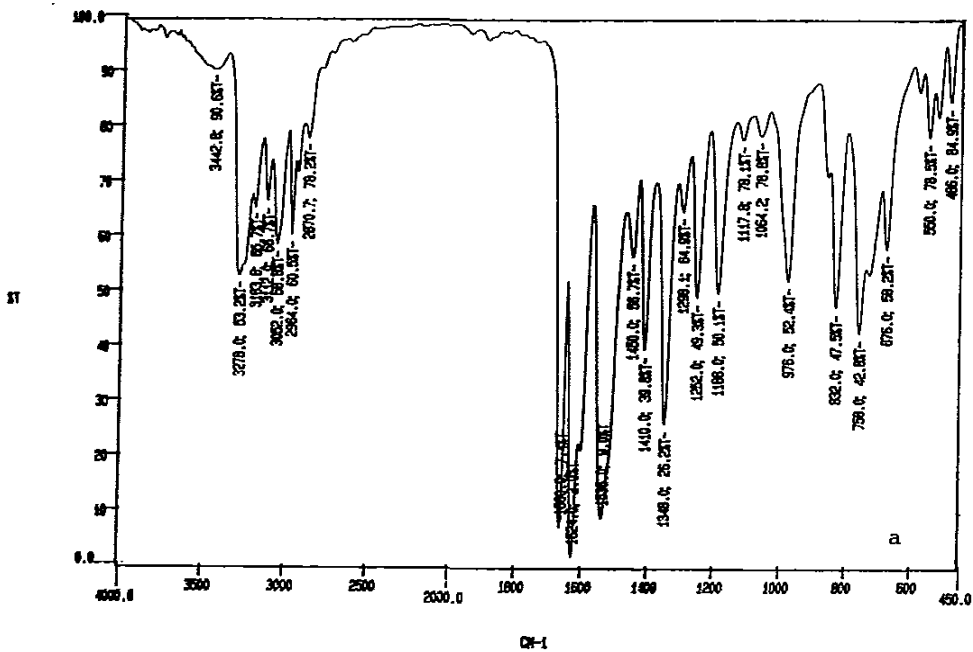
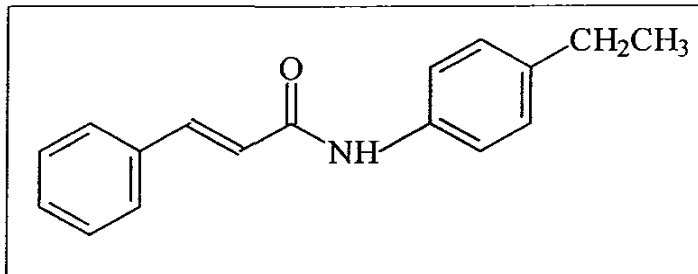


Figura 3.2 N-(4etil)fenil-3-fenil-2(E)-propenamida a) IR en pastilla de KBr

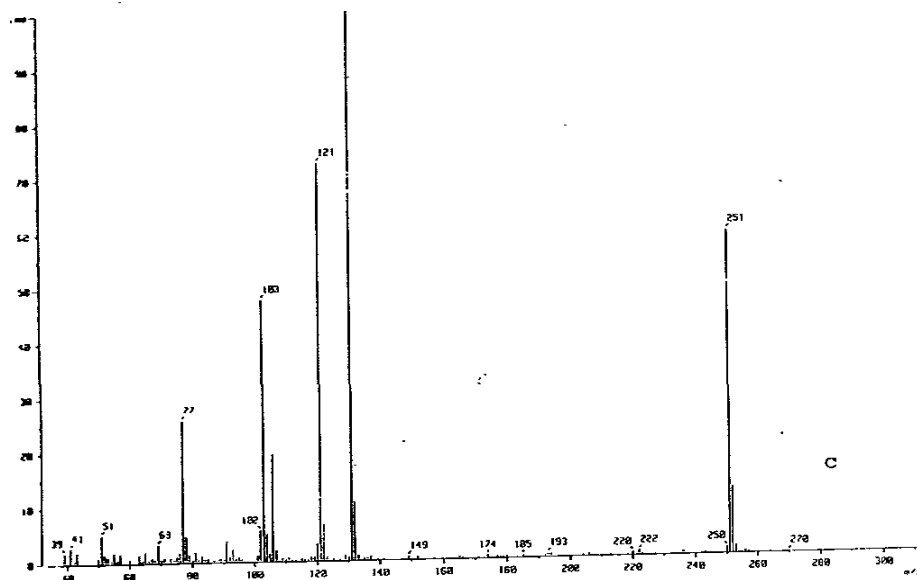
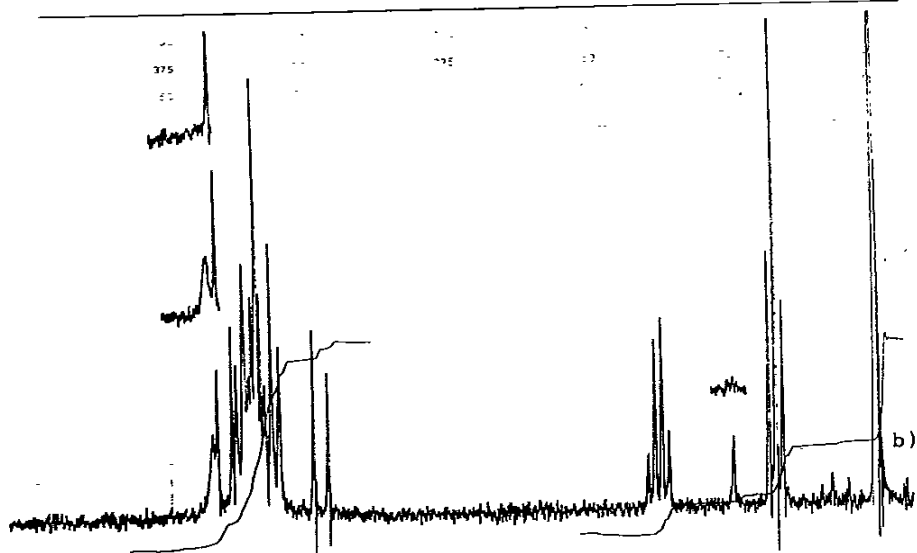


Figura 3.2 N-(4etil)fenil-3-etil-2(E)-propenamida b) RMN-<sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub> y c) EM

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

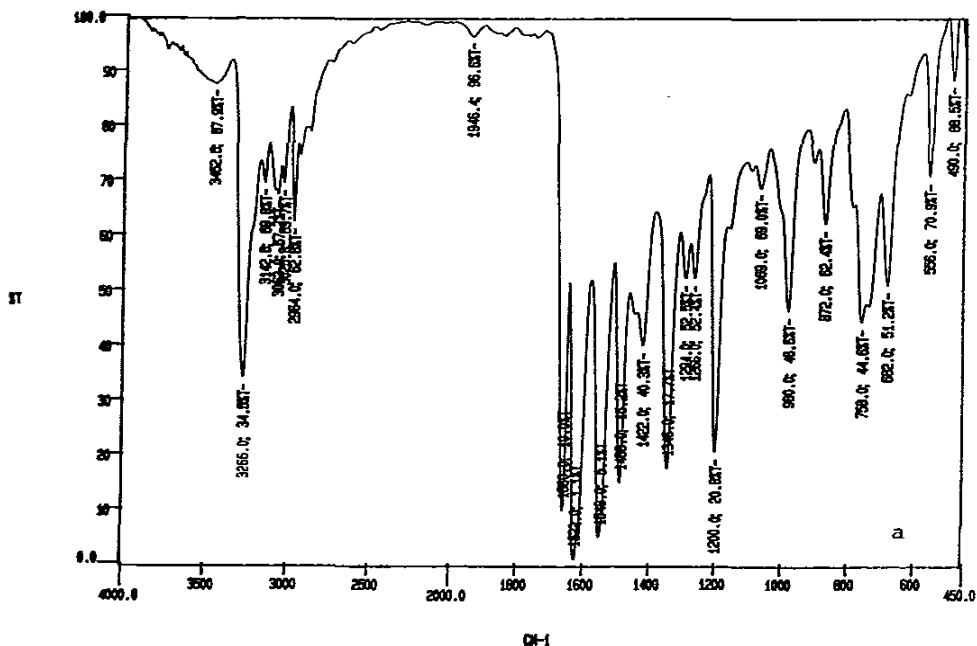
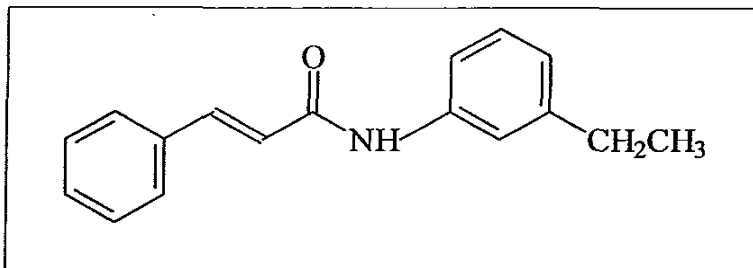


Figura 3.3 N-(3etil)-3-etil-2(E)-propenamida a) IR en pastilla de KBr

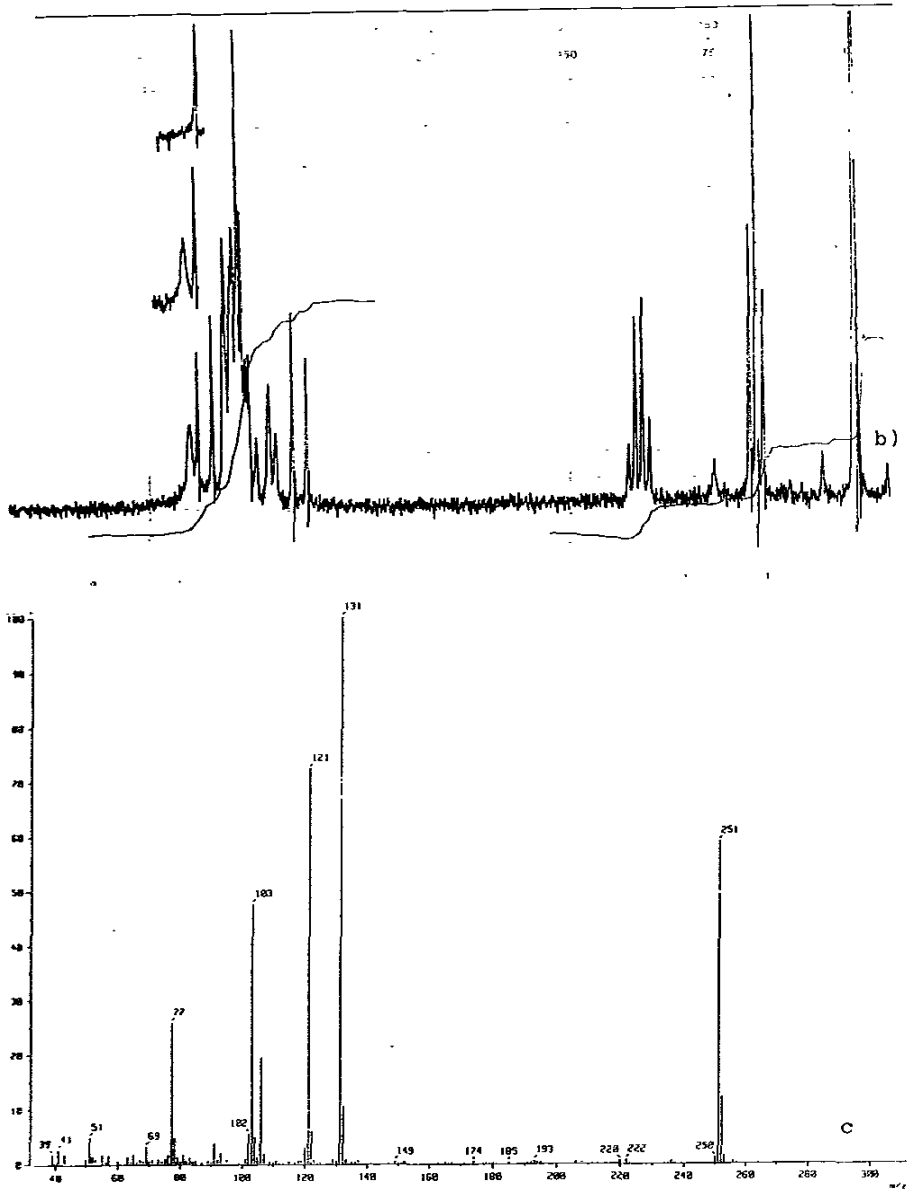


Figura 3.3 N-(3etil)fenil-3-fenil-2(E)-propenamida b) RMN-1H en CDCl<sub>3</sub> y c) EM

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

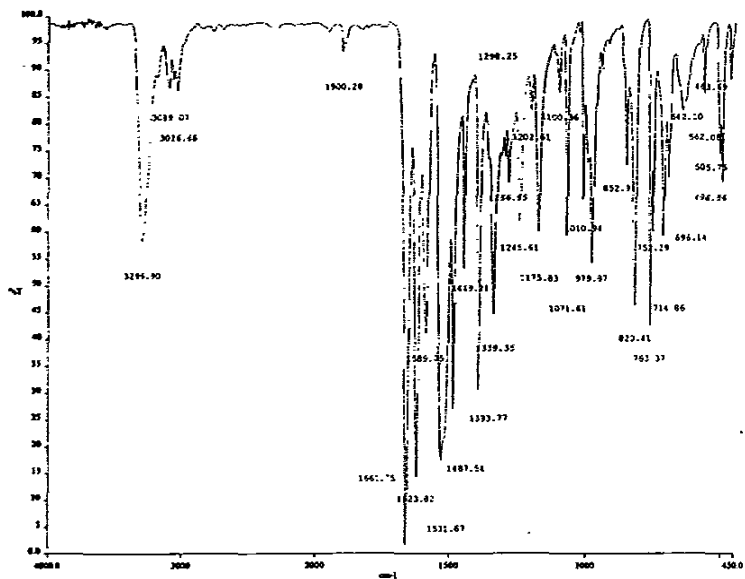
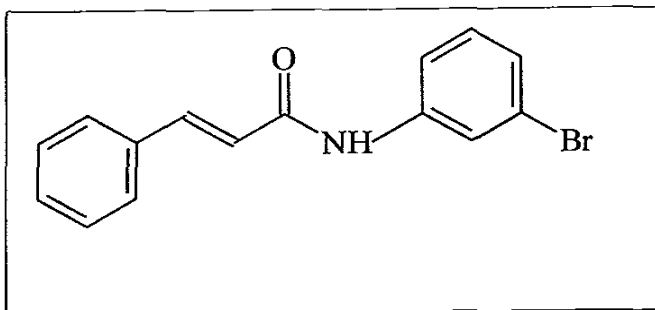


Figura 3.4 N-(3bromo)fenil-3-fenil-2(E)-propenamida a) IR en pastilla de KBr

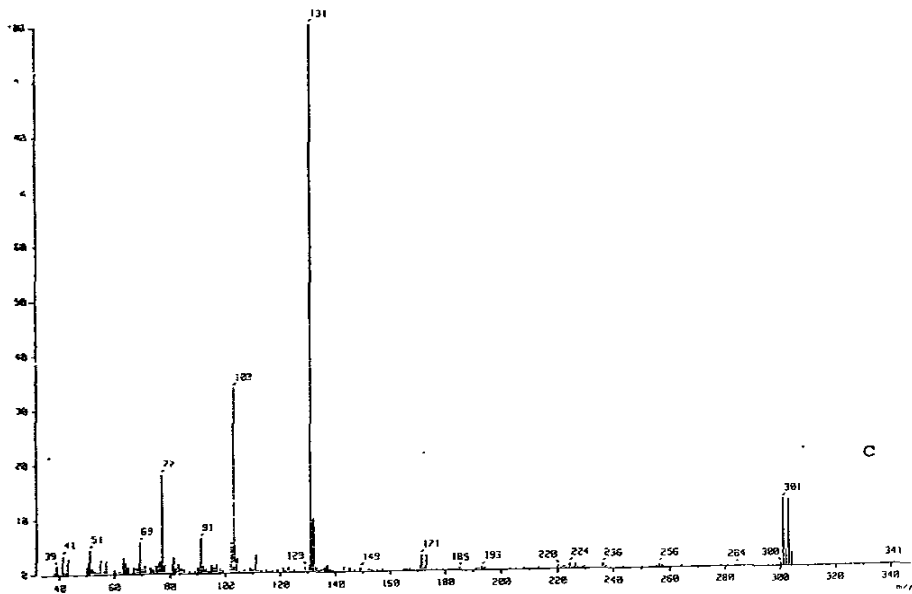
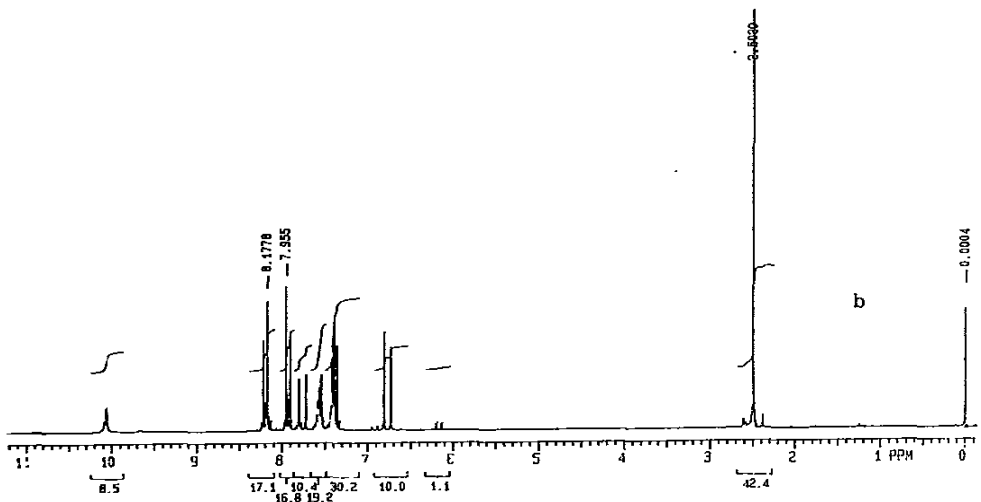


Figura 3.4 N-(3-bromo)fenil-3-fenil-2(E)-propenamida b) RMN-<sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub> y c) EM



**N-(4bromo)fenil-3-fenil-2(E)-propenamida**

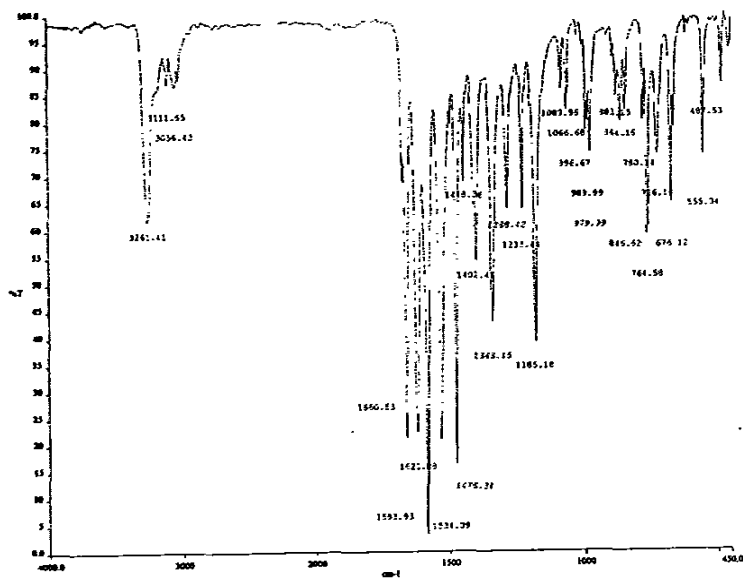
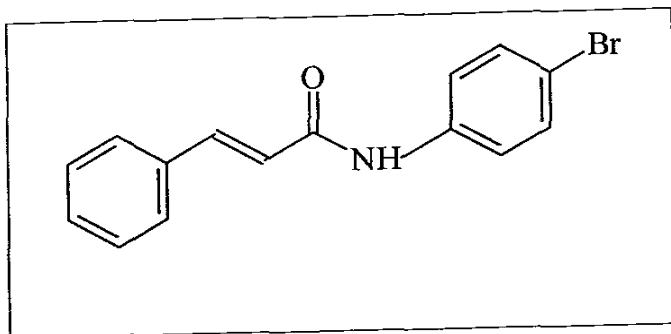


Figura 3.5 N-(4bromo)fenil-3-fenil-2(E)-propenamida a) IR en pastilla de KBr



**N-(4metoxi)fenil-3-fenil-2(E)-propenamida**

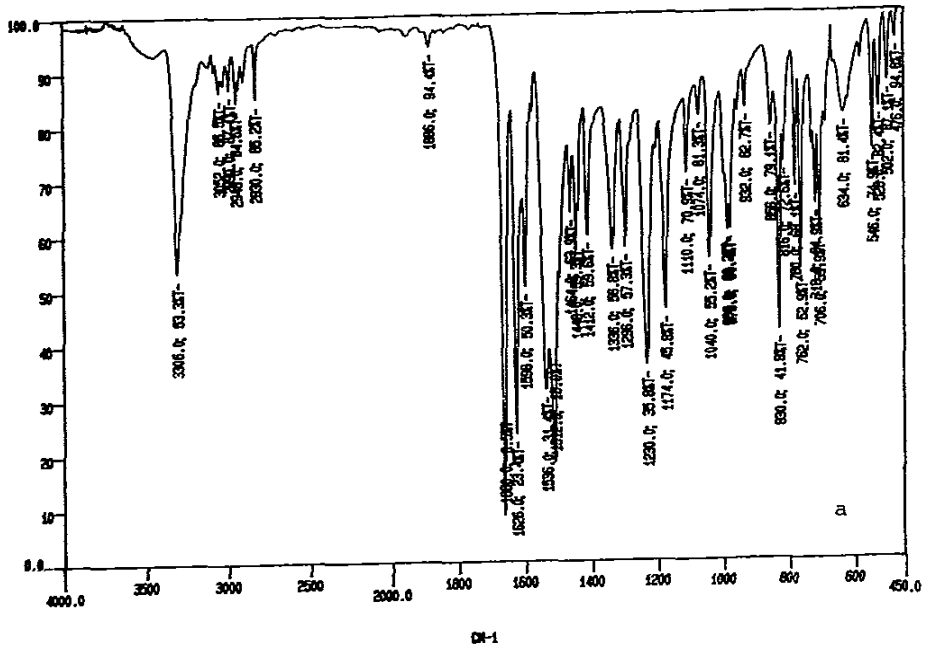
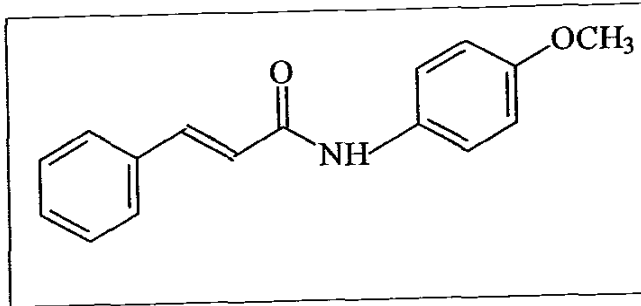


Figura 3.6 N-(4metoxi)fenil-3-fenil-2(E)-propenamida a) IR en pastilla de KBr

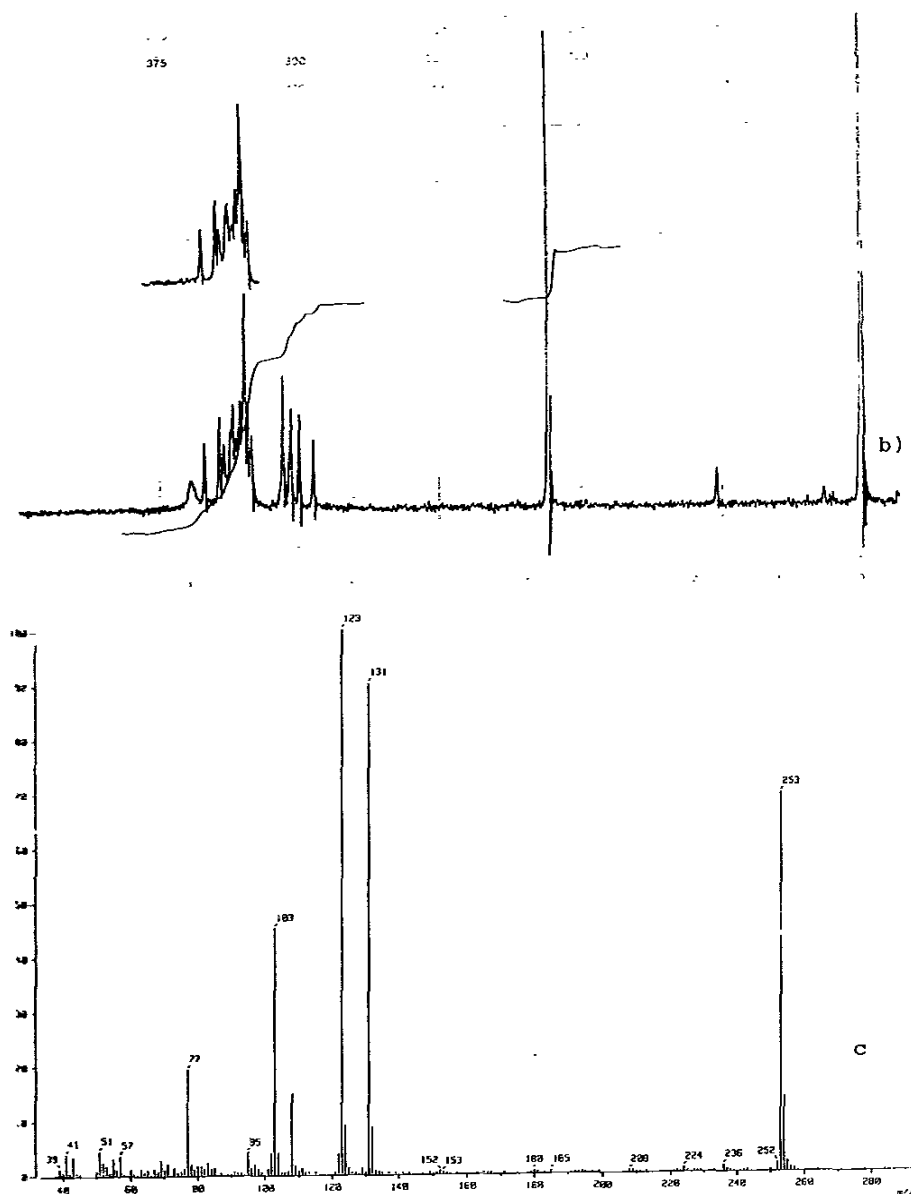


Figura 3.6 N-(4metoxi)fenil-3-fenil-2(E)-propenamida b) RMN- $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  c) EM

**N-(4hexil)fenil-3-fenil-2(E)-propenamida**

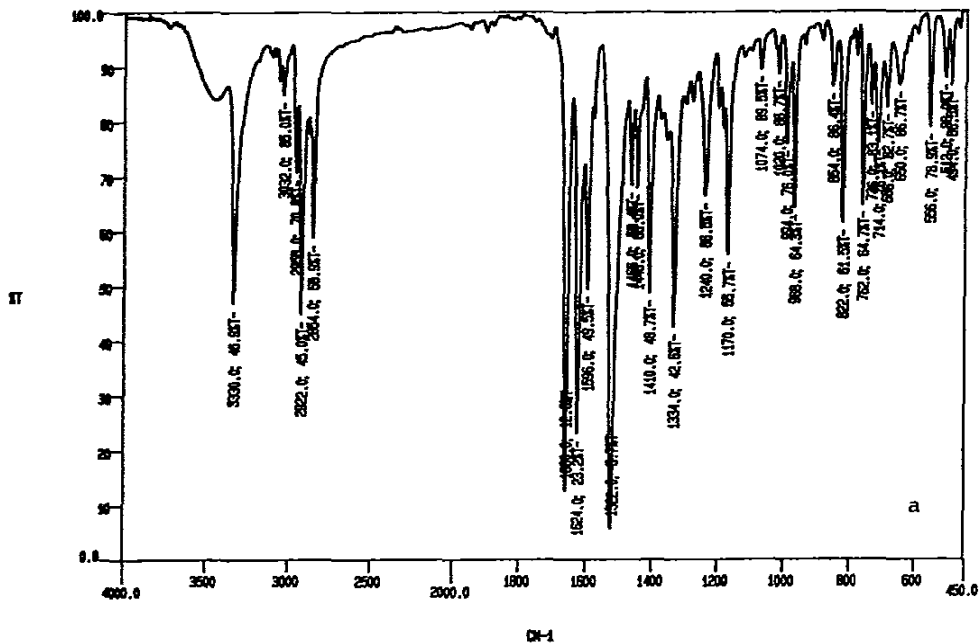
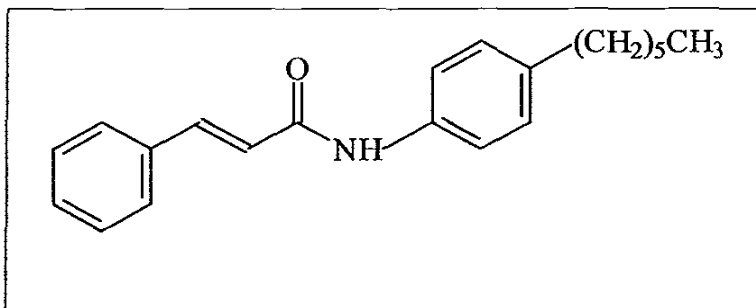


Figura 3.7 N-(4n-hexil)fenil-3-fenil-2(E)-propenamida a) IR en pastilla de KBr

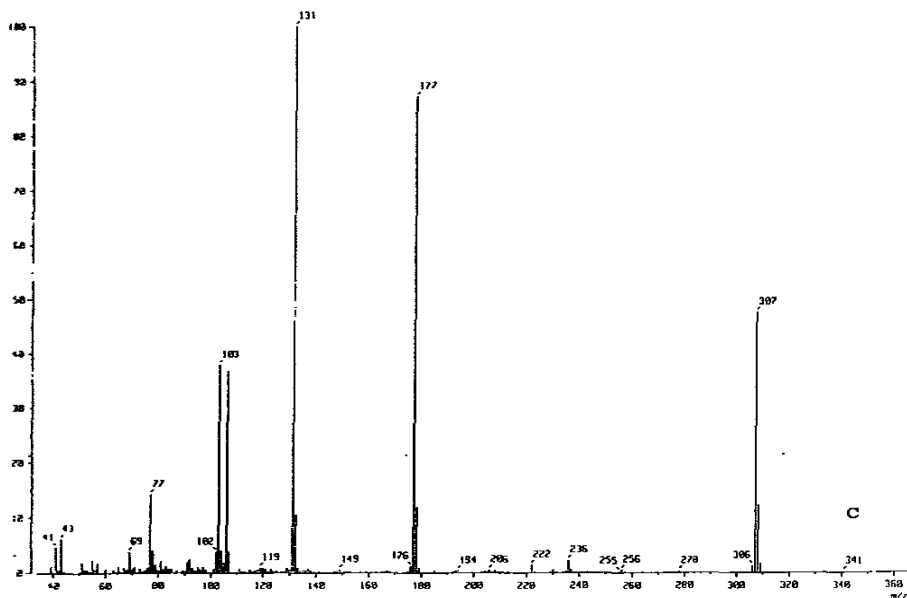
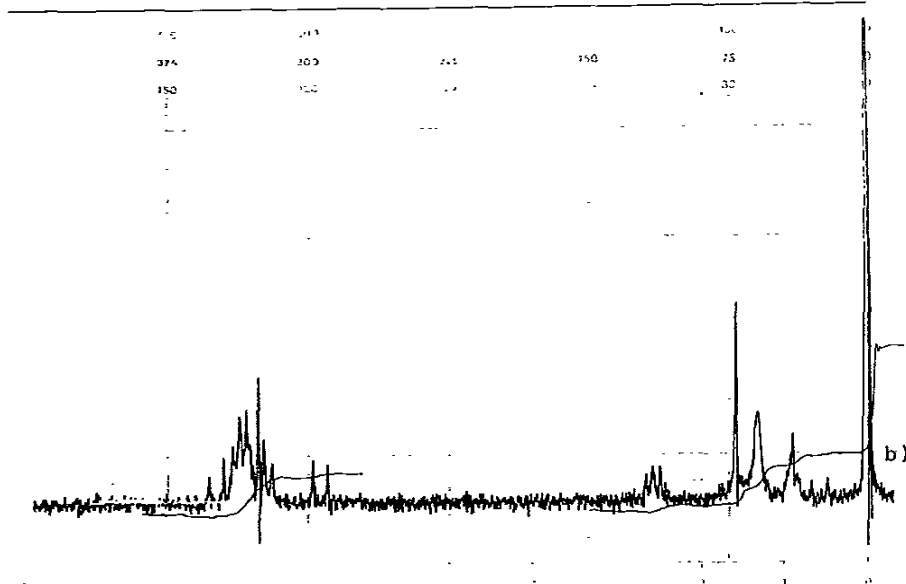


Figura 3.7 N-(4n-hexil)fenil-3-fenil-2(E)-propenamida a) IR en pastilla de KBr

**N-(3(trifluorometil)fenil)-3-fenil-2(E)-propenamida**

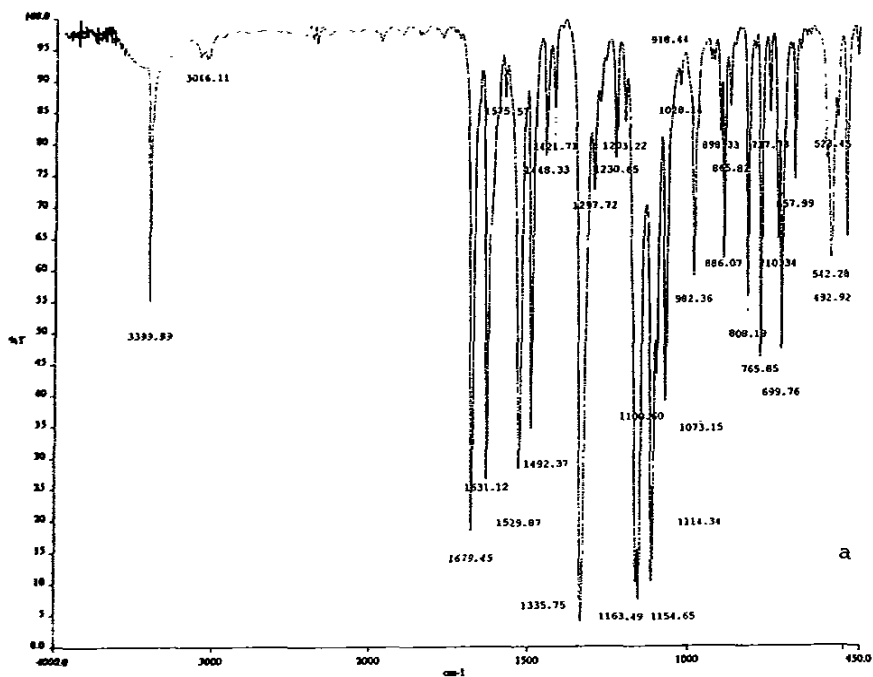
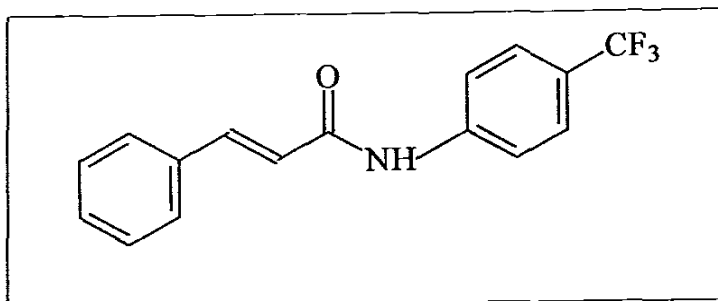
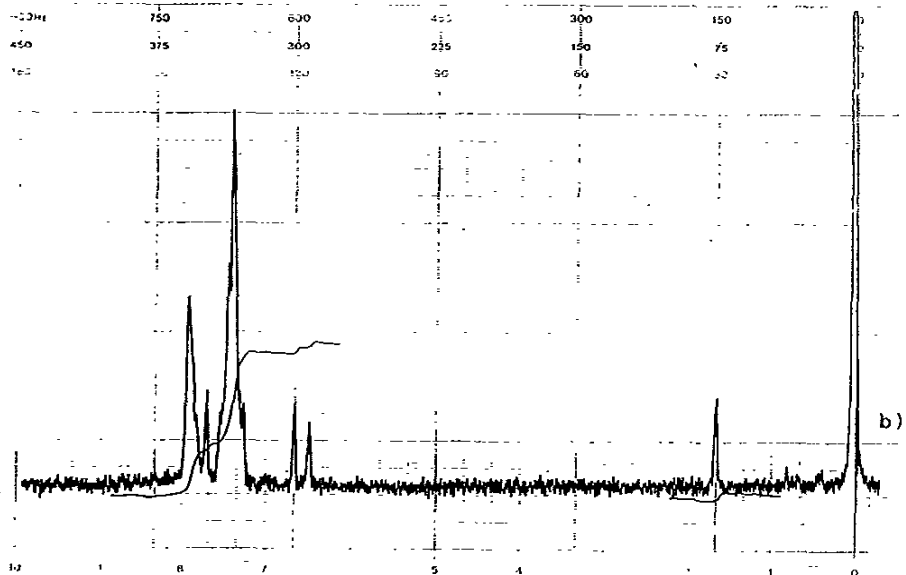
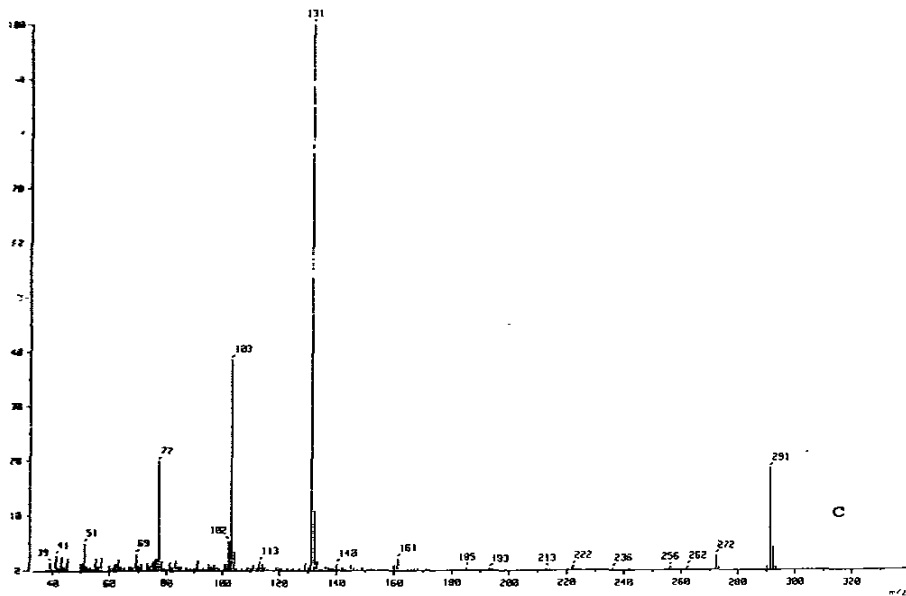


Figura 3.8 N-(3(trifluorometil)fenil)-3-fenil-2(E)-propenamida a) IR en pastilla de KBr



b)



c)

Figura 3.8 N-(4trifluorometil)fenil-3-fenil-2(E)-propenamida



**N-(4acetil)fenil-3-fenil-2(E)-propenamida**

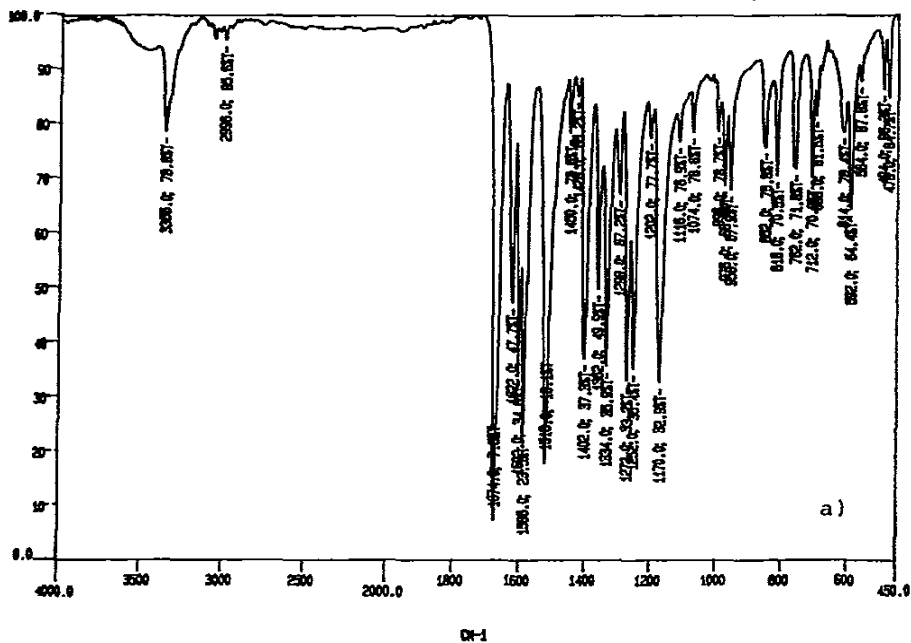
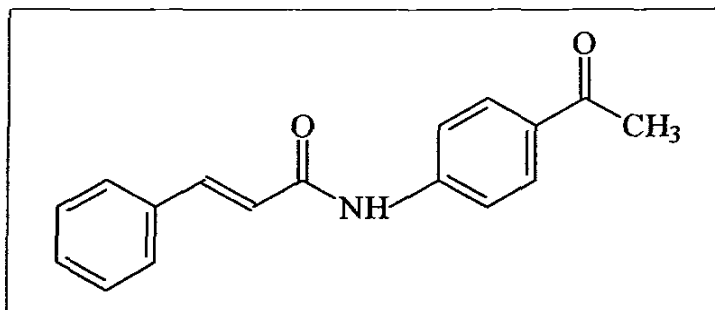


Figura 3.9 N-(4acetil)fenil-3-fenil-2(E)-propenamida a) IR en pastilla de KBr

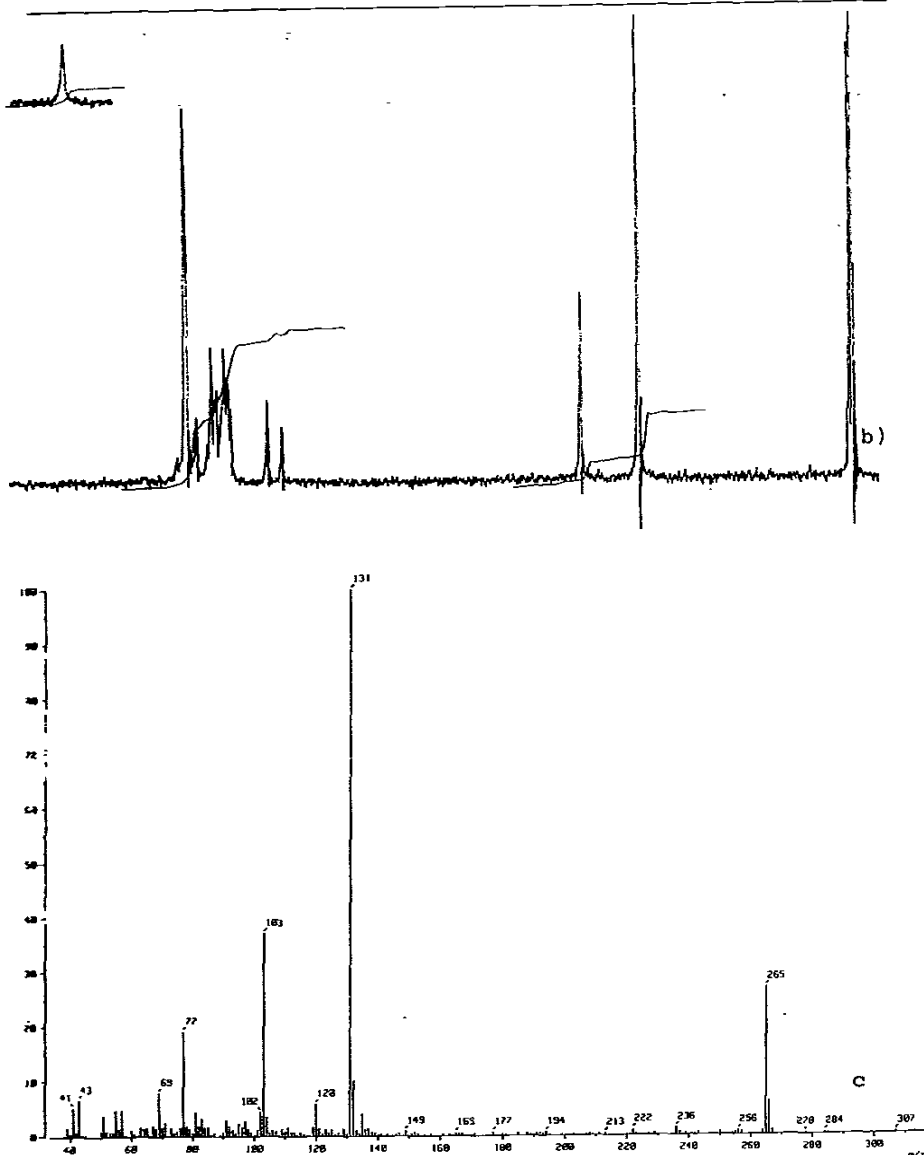


Figura 3.9 N-(4acetil)fenil-3-fenil-2(E)-propenamida b) RMN-1H en CDCl<sub>3</sub> y c) EM

N-(4nitro)fenil-3-fenil-2(E)-propenamida

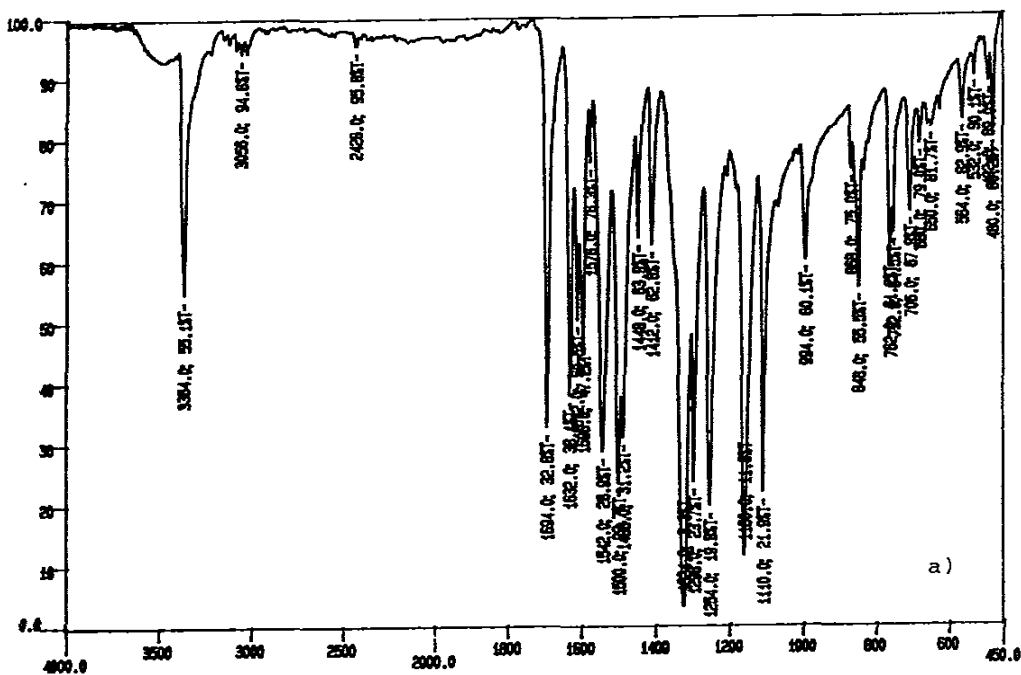
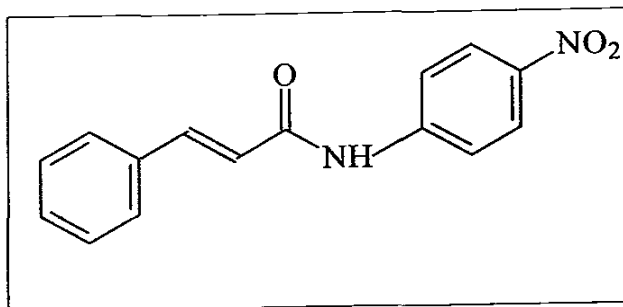


Figura 3.10 N-(4nitro)fenil-3-fenil-2(E)-propenamida a) IR en pastilla de KBr

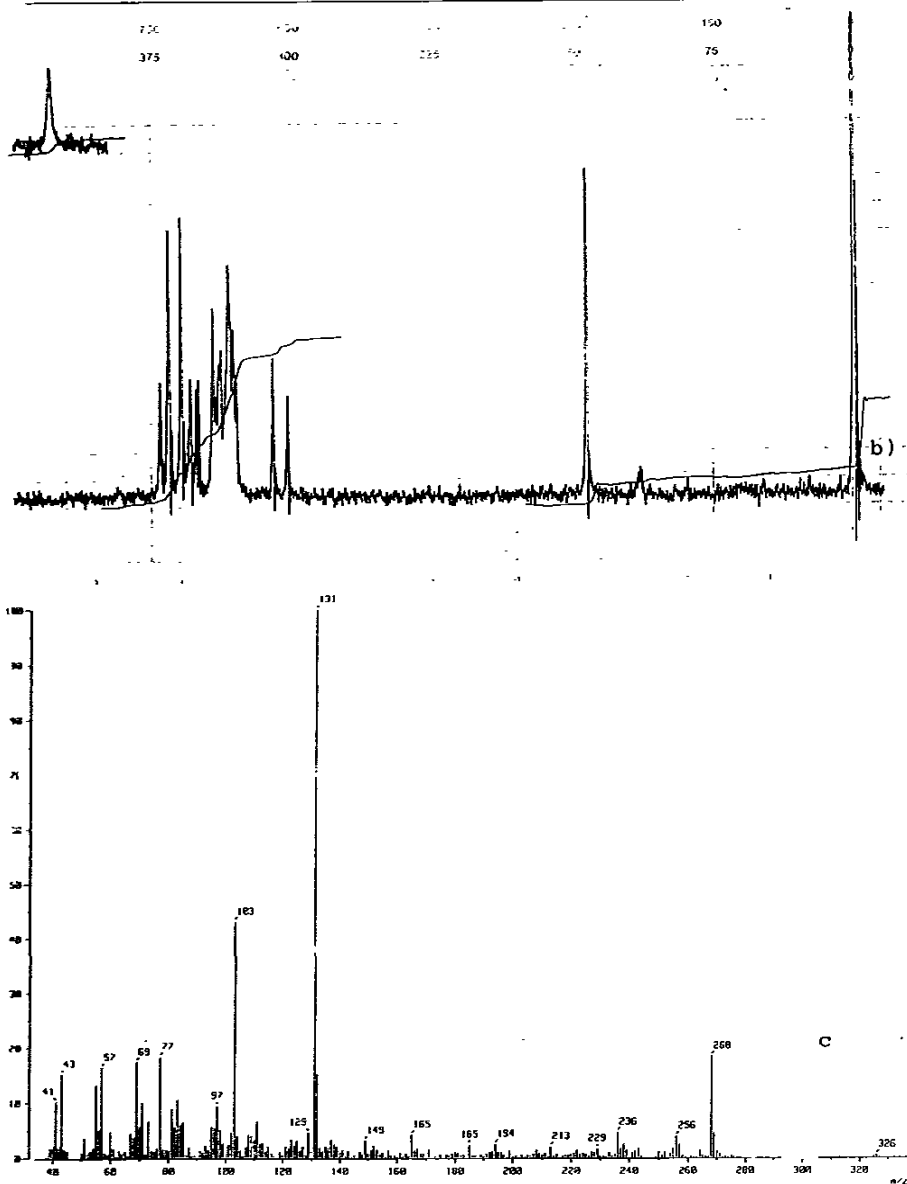


Figura 3.10 N-(4nitro)fenil-3-fenil-2(E)-propenamida b) RMN- $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  y c) EM

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

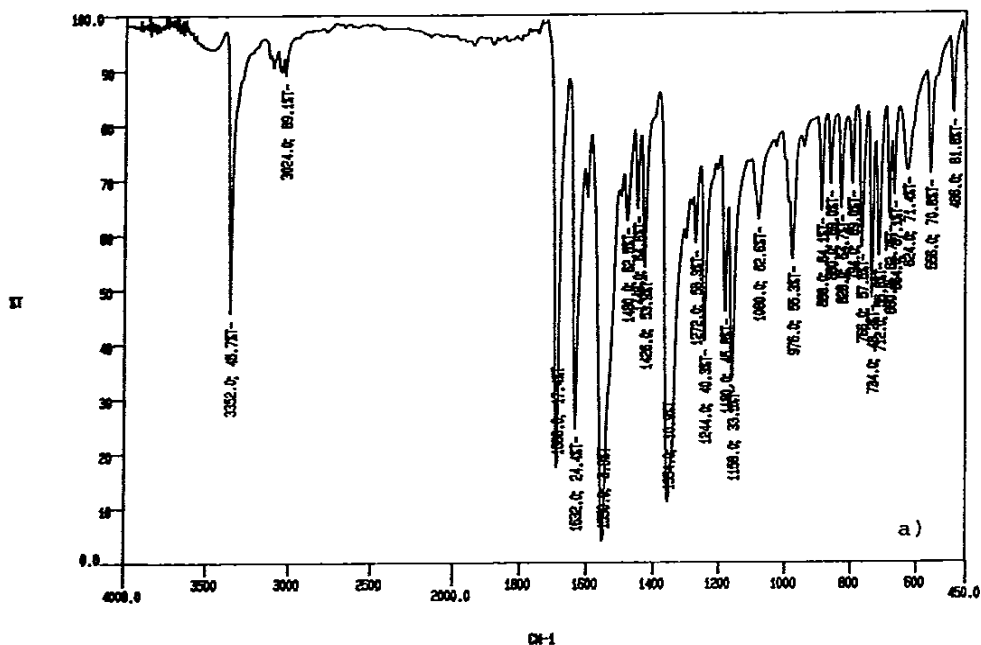
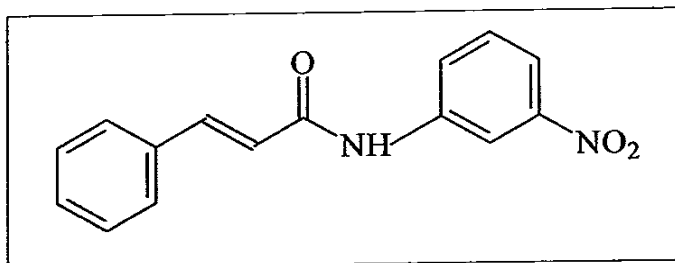


Figura 3.11 N-(3nitro)fenil-3-fenil-2(E)-propenamida a) IR en pastilla de KBr

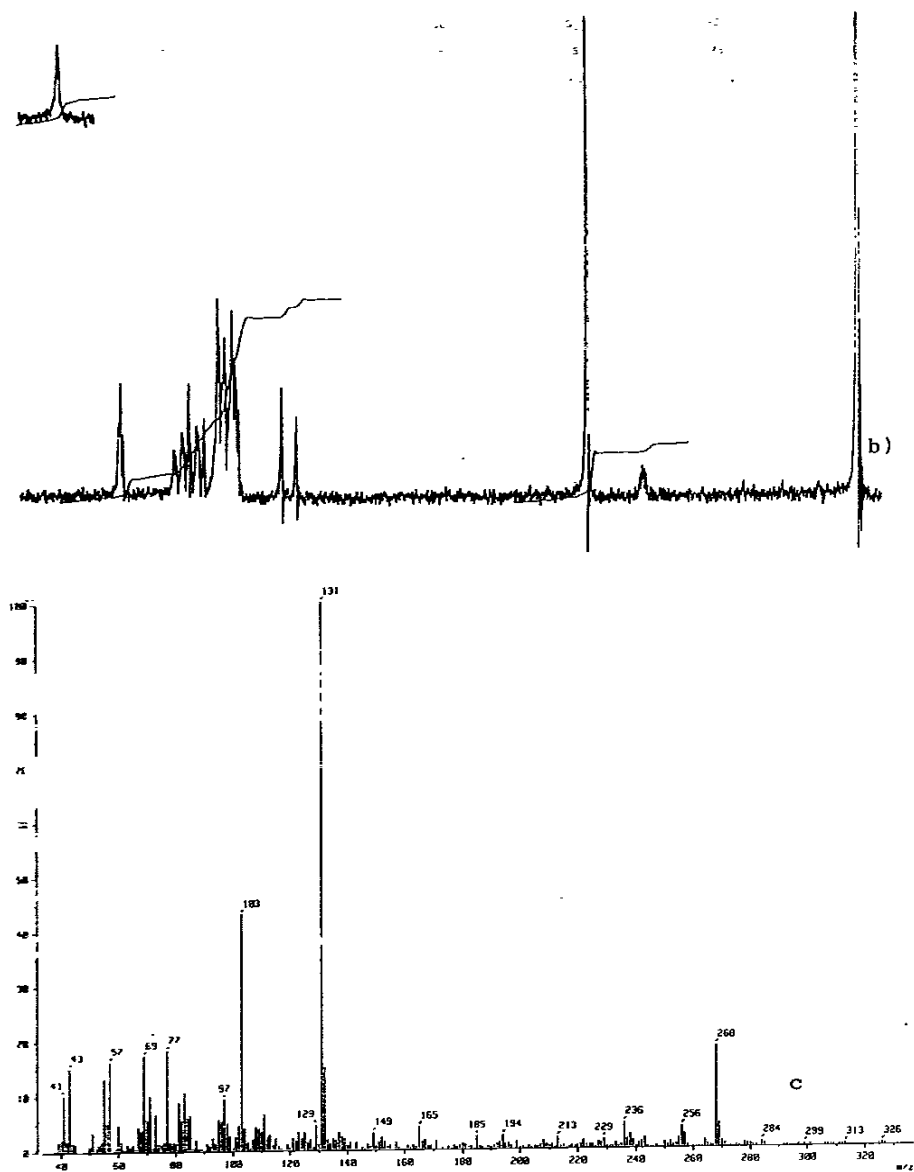


Figura 3.11 N-(3nitro)fenil-3-fenil-2(E)-propenamida b) RMN- $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  y c) EM

## RESULTADOS ELECTROQUÍMICOS

Se estudiaron los estados rédox de las once N,3-difenil-2(E)-propenamidas N-sustituidas. Todos estos compuestos presentan un anillo aromático sobre el nitrógeno de la amida y difieren únicamente en el sustituyente y posición de éste en el anillo aromático. El estudio de los potenciales de reducción de estos análogos permitió conocer el efecto de los diferentes grupos funcionales sobre el potencial de reducción del grupo electroactivo.

Para conocer su comportamiento electroquímico se empleó la voltamperometría cíclica en medio aprótico polar de acetonitrilo en perclorato de litio por ser éstas las mejores condiciones para los compuestos estudiados.

Los resultados electroquímicos se realizaron para conocer los potenciales de reducción de la serie de propenamidas sintetizadas; estos datos se correlacionaron con los valores de  $\sigma_X$  aplicando la ecuación de Hammett-Zuman. La electrólisis a potencial controlado para la N-(4nitro)fenil-3-fenil-2(E)propenamida se realizó para identificar el producto de reducción del grupo nitro bajo estas condiciones experimentales.

### **B1. Estudio de la reducción del grupo amida $\alpha,\beta$ -insaturado**

El estudio electroquímico se inició con la electrorreducción N,3-difenil-2(E)-propenamida, el compuesto sin sustituir. El voltamperograma cíclico (figura 3.12) se realizó a una velocidad de barrido de 100mV/s, en él se observa un solo pico de reducción en la zona catódica. Al invertir el sentido del potencial en  $E_\lambda = -2300\text{mV}$  puede notarse una ligera inflexión aproximadamente en  $-2000\text{mV}$ , por lo que es factible

considerar que se comporte como un sistema cuasirreversible. Sin embargo, al realizar la VC a diferentes velocidades de barrido no se observó un aumento en la corriente anódica (tamaño de pico anódico) por lo que la reducción electroquímica del compuesto padre es un proceso irreversible. En un estudio previo<sup>[49]</sup>, por electrólisis a potencial controlado de N,3-difenil-2(E)-propenamida, se identificó este pico con la reducción de la doble unión del grupo amida  $\alpha,\beta$ -insaturado.

El potencial normal de reducción de la N,3-difenil-2(E)-propenamida se localizó en  $E_{pc} = -2110\text{mV}$  y a partir de este valor se realizó el análisis del efecto de los sustituyentes sobre la reducción electroquímica de la amida  $\alpha,\beta$ -insaturada.

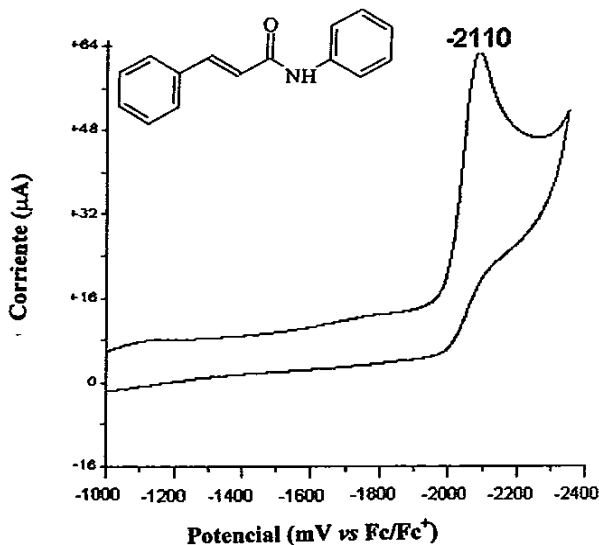


Figura 3.12 Voltamperometría cíclica de N,3-difenil-2(E)propenamida 1mM en  $\text{LiClO}_4$  0.1M en  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Electrodo de trabajo carbón vítreo. Electrodo auxiliar de platino. Velocidad de barrido 100mV/s.



---

Las condiciones experimentales de trabajo de todos los N-fenil derivados fueron exactamente las mismas para poder correlacionar los resultados mediante la ecuación de Hammett-Zuman.

## B2. Efecto de los sustituyentes sobre la reducción electroquímica

Al sustituir la N,3-difenil-2(E)-propenamida con grupos donadores y atractores de electrones, se observó que la reducción electroquímica de los derivados presentó también un comportamiento irreversible. Los sustituyentes estudiados son grupos electrodonadores, electroatractores y halógenos que por efecto inductivo atraen electrones y por resonancia aumentan la densidad electrónica en el centro de reacción. En algunos casos (-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, -Br) se realizó la síntesis del mismo sustituyente en posiciones *meta* y *para*, con ello se pudo conocer la importancia de la posición del sustituyente en la reducción electroquímica del grupo amida  $\alpha,\beta$ -insaturado.

Se pudo comprobar como los sustituyentes atractores de electrones facilitaron la reducción llevándola a potenciales menos negativos, mientras que los sustituyentes atractores la dificultaron, desplazando los potenciales de reducción a valores más negativos. En la serie de los N-fenil derivados estudiados se presentaron los efectos inductivos, de resonancia y de hiperconjugación.

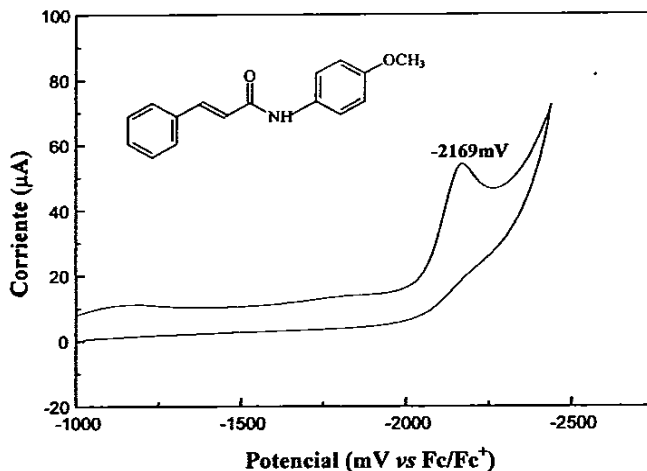


Figura 3.13. Voltamperometría cíclica de N-(4-metoxi)fenil-3-fenil-2(E)propenamida 1mM en LiClO<sub>4</sub> 0.1M en CH<sub>3</sub>CN. Electrodo de trabajo carbón vítreo. Electrodo auxiliar de platino. Velocidad de barrido 100mV/s.

Los sustituyentes donadores de electrones aumentaron la densidad electrónica en el grupo electroactivo provocando con ello que se necesite una mayor cantidad de energía para lograr su reducción. Esto fue evidente con el sustituyente metoxilo (figura 3.13). En el cual el potencial necesario para su reducción fue  $E_{pc} = -2169\text{mV}$  que corresponde a un valor de 59mV mas negativo que el potencial correspondiente al compuesto padre. El fuerte efecto que presenta el grupo metoxilo se atribuye a la resonancia por la cual el oxígeno puede ceder un par de electrones al anillo aromático causandole una mayor densidad electrónica la que se transmite al centro electroactivo a través del nitrógeno, el nitrógeno permite que el efecto del sustituyente sea percibido por el grupo electrorreducible ya ha sido observado experimentalmente y explicado con modelos

---

teóricos<sup>(30)</sup>. En la posición *para* el efecto donador de electrones del grupo metoxi predomina sobre su efecto atractor de electrones por efecto inductivo.

En el caso de las N,3-difenil-2(E)-propenamidas con el sustituyente etilo en las posiciones 3 y 4 presentaron un potencial mas catódico  $E_{pc}=-2140\text{mV}$  y  $E_{pc}=-2138\text{mV}$  respectivamente que el compuesto sin sustituir, lo que concuerda con lo esperado puesto que los sustituyentes donadores de electrones hacen mas difícil el proceso de reducción (figura 3.14). En ambos casos existe hiperconjugación. Si comparamos el efecto del sustituyente etilo en ambas posiciones con el grupo 4-metoxi observamos que la ausencia del oxígeno en el caso del sustituyente etilo provoca que la reducción sea menos difícil que cuando existe éste, lo cual se debe al efecto de resonancia provocado por el oxígeno del metoxi. El efecto de resonancia es mucho mas fuerte que el de hiperconjugación aún cuando el grupo alquilo presenta un carbono mas que el grupo metoxi.

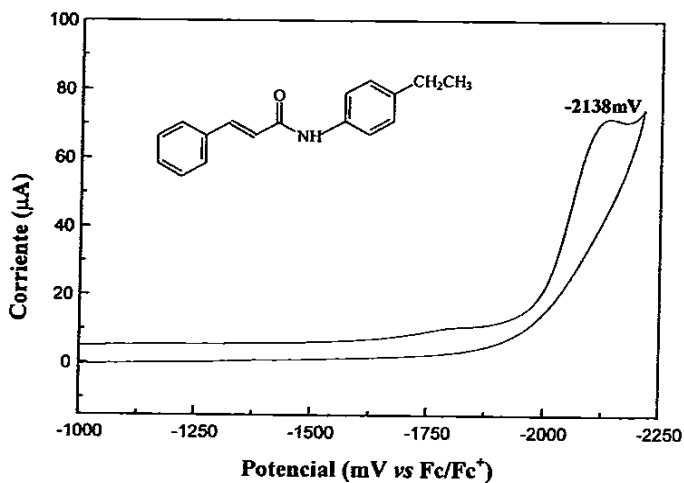
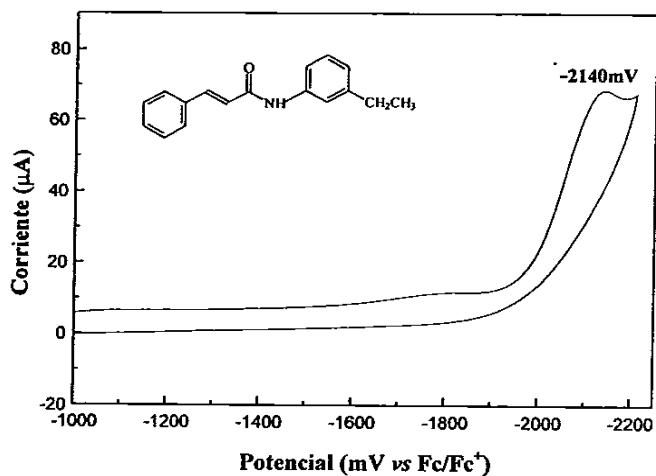


Figura 3.14 Voltamperometría cíclica de a) N-(3-etil)fenil-3-fenil-2(E)propenamida b) N-(4-etil) fenil-3-fenil-2(E)propenamida 1mM en LiClO<sub>4</sub> 0.1M en CH<sub>3</sub>CN. Electrodo de trabajo carbón vítreo. Electrodo auxiliar de platino. Velocidad de barrido 100mV/s.

El efecto del sustituyente p-(n-hexil) provoca que el potencial de reducción sea más catódico que el del compuesto padre, incluso que el sustituyente etilo en ambas posiciones, esto corresponde al hecho de que la hiperconjugación se ve favorecida por el aumento en la longitud de la cadena alifática, es decir mientras mas grande es la cadena alifática mas estable es el alcano y mayores oportunidades existen para la hiperconjugación. De igual manera el efecto estabilizador del p-(n-hexil) sobre la reducción es mas débil que el grupo metoxi, siendo igualmente el efecto de hiperconjugación considerablemente menor que el efecto de resonancia del sustituyente metoxi.

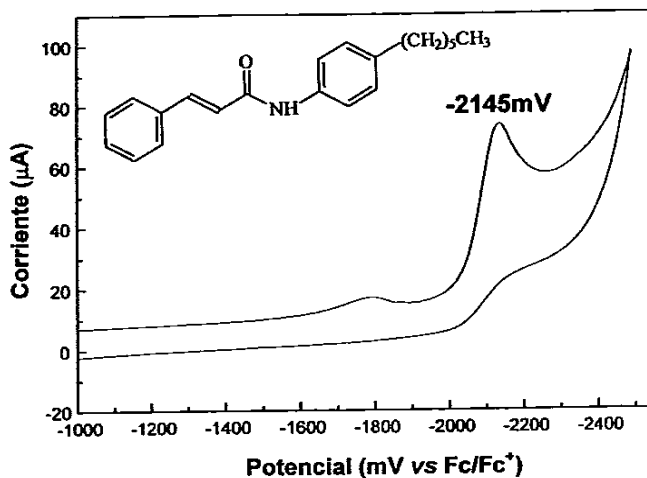


Figura 3.15 .Voltamperometría cíclica de N-(4-nhexil)fenil-2(E)-propenamida 1mm en LiClO<sub>4</sub> 0.1M en acetonitrilo. Electrodo de trabajo carbón vítreo. Electrodo auxiliar de platino. Velocidad de barrido 100mV/s.

Los halógenos son de particular interés por presentar una competencia entre el efecto inductivo y el de resonancia. El efecto inductivo se genera por la diferencia de electronegatividad entre el carbono y el halógeno, en este caso el bromo; el efecto de resonancia se manifiesta gracias a los pares electrónicos no compartidos del bromo que eventualmente puede donar al anillo aromático. Ambos efectos provocaron que el potencial de reducción de la N-(3-bromo)fenil-2(E)-propenamida y N-(4-bromo)fenil-2(E)-propenamida fuera mas anódico que el compuesto padre por 26mV y 6mV respectivamente (figura 3.13). La diferencia de potencial provocada por efecto exclusivo de la posición del sustituyente en el anillo aromático se manifiesta por que en posición 3 el bromo está imposibilitado para intervenir por efecto de resonancia actuando únicamente por efecto inductivo, mientras en posición 4 el efecto de resonancia predomina sobre el inductivo, causando que la reducción sea mas difícil que la correspondiente reducción en posición 3.

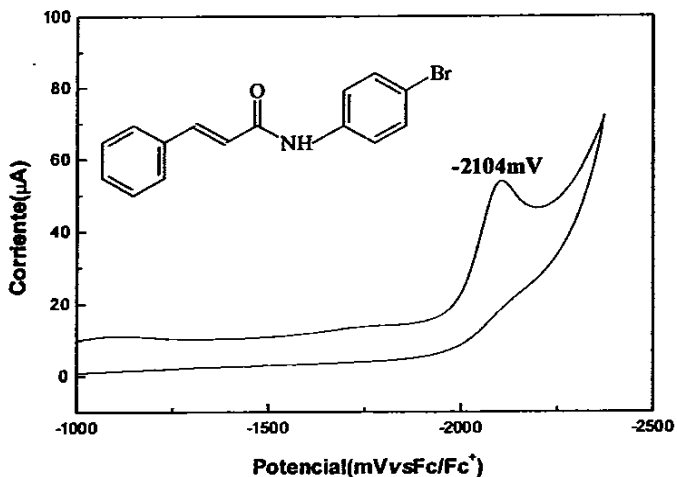
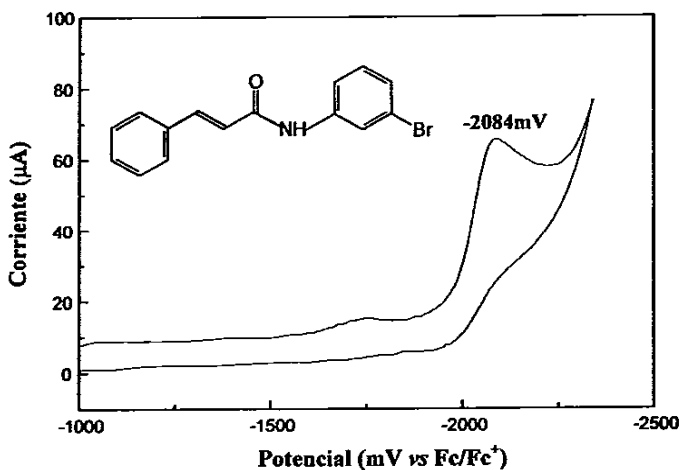


Figura 3.16 Voltamperometría cíclica de a) N-(3-bromo)fenil-3-fenil-2(E)propenamida  
 b) N-(4-bromo) fenil-3-fenil-2(E)propenamida 1mM en LiClO<sub>4</sub> 0.1M en CH<sub>3</sub>CN.  
 Electrodo de trabajo carbón vítreo. Electrodo auxiliar de platino. Velocidad de barrido  
 100mV/s.

El sustituyente trifluorometilo en posición 4 mostró un fuerte efecto atractor de electrones, desplazando el potencial de reducción del grupo amida  $\alpha,\beta$ -insaturado a potenciales mas anódicos, el potencial necesario para su reducción fue  $E_{pc1}=-2054\text{mV}$  que corresponde a 56mV menos negativos que el potencial del compuesto padre. El fuerte efecto del grupo trifluorometilo se atribuye al efecto inductivo atractor de electrones del sustituyente fluor el cual es el elemento mas electronegativo dentro de la tabla periódica, por lo que la presencia de tres sustituyentes fluor aumenta considerablemente el efecto inductivo. El voltamperograma (figura 3.17) muestra también la presencia de picos catódicos  $E_{pc2}=-2515\text{mV}$  y  $E_{pc3}=-2782\text{mV}$  correspondientes a la reducción del trifluorometilo.

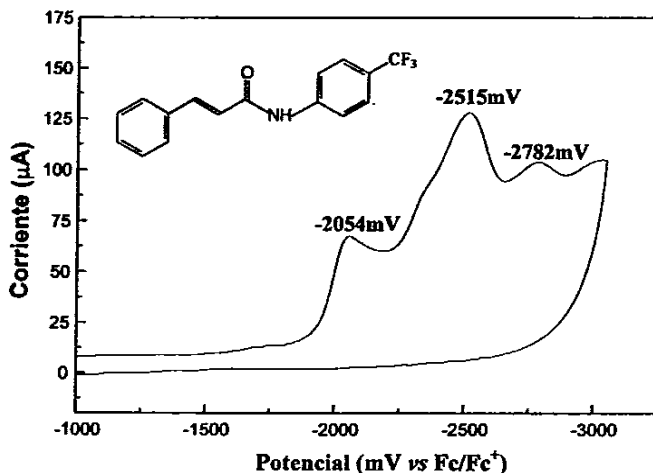


Figura 3.17 Voltamperometría cíclica de N-(4-fluorometil)fenil-3-fenil-2(E)propenamida 1mM en LiClO<sub>4</sub> 0.1M en CH<sub>3</sub>CN. Electrodo de trabajo carbón vítreo. Electrodo auxiliar de platino. Velocidad de barrido 100mV/s.



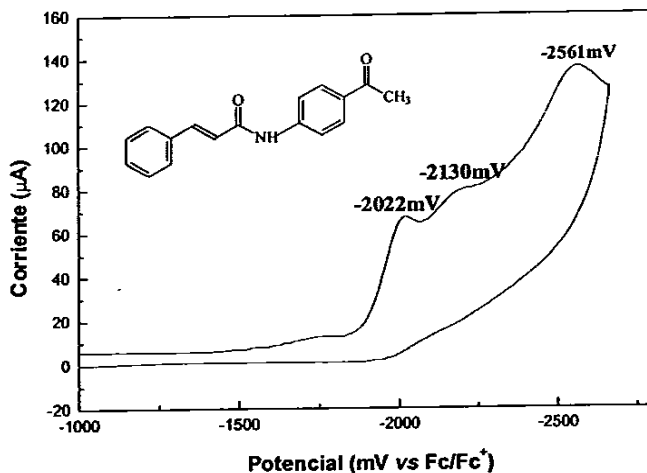


Figura 3.18 Voltamperometría cíclica de N-(4-acetil)fenil-3-fenil-2(E)propenamida 1mM en  $\text{LiClO}_4$  0.1M en  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Electrodo de trabajo carbón vitreo. Electrodo auxiliar de platino. Velocidad de barrido 100mV/s.

La presencia de diferentes especies electroactivas provoca múltiples potenciales de reducción característicos de cada sistema. El sustituyente acetilo actúa como un fuerte grupo atractor de electrones, reduciéndose adicionalmente a altos potenciales. El voltamperograma cíclico (fig. 3.18) muestra potenciales de reducción  $E_{pc1} = -2022\text{mV}$  y  $E_{pc2} = -2561\text{mV}$ , el desplazamiento del potencial de reducción del grupo amida  $\alpha,\beta$ -insaturado es 88mV más anódico con respecto a la N,3-difenil-2(E)-propenamida sin sustituir.

Al invertir el sentido del potencial se encontró que el pico más catódico correspondiente a la reducción del grupo acetil no mostró algún pico anódico asociado, lo cual está de acuerdo a su mecanismo de reducción (figura 3.19). Al igual que los



La reducción electroquímica de las propenamidas sustituidas con grupos nitro involucran también la reducción del grupo nitro. El voltamperograma cíclico de la N-(3-nitro)fenil-3-fenil-2(E)-propenamida a 100mV/s (fig 3.20) durante el primer segmento muestra la aparición de un pico catódico  $E_{pc1}=-2155\text{mV}$  que corresponde al primer paso dentro del proceso de reducción del grupo nitro. En este voltamperograma se observa también la presencia de una meseta que se atribuye a la secuencia de procesos dentro de la completa reducción del grupo nitro, finalmente se presenta la reducción de la doble unión en la amida  $\alpha,\beta$ -insaturada en  $E_{pc2}=-2198\text{mV}$ .

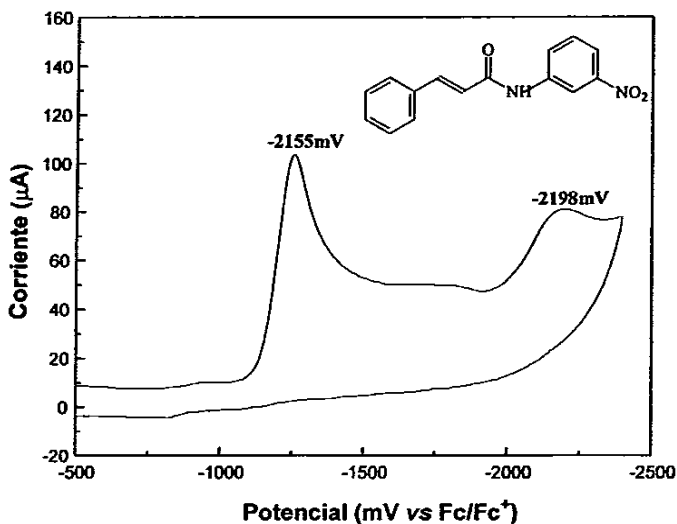


Figura 3.20 Voltamperometría cíclica de N-(3-nitro)fenil-3-fenil-2(E)propenamida 1mM en  $\text{LiClO}_4$  0.1M en  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Electrodo de trabajo carbón vítreo. Electrodo auxiliar de platino. Velocidad de barrido 100mV/s.

En el barrido de potencial del segundo segmento se encontró que no existen picos anódicos correspondientes, por lo que la reacción de reducción electroquímica es irreversible debido a que los intermediarios formados durante la transferencia de electrones dan lugar a reacciones químicas acopladas. Se hicieron otros dos voltamperogramas cíclicos teniendo potenciales de cambio  $E_{A1} = -1600\text{mV}$  y  $E_{A2} = -2000\text{mV}$ , estos barridos se realizaron con el propósito de aislar el primero y segundo pico (meseta) correspondiente a la reducción del grupo nitro y detectar la presencia de posibles picos anódicos asociados (figura 3.22).

Para mostrar que la reducción electroquímica del grupo nitro involucra más de un paso dentro del proceso de reducción, se presentan los voltamperogramas del N-(3-nitro)fenil-3-fenil-2(E)-propanamida a  $500\text{mV}$  (figura 3.21). En esta se puede apreciar como a mayores velocidades de barrido se define completamente un pico catódico correspondiente a subsecuentes pasos de reducción<sup>[34]</sup>, este resultado corresponde al mecanismo de reducción del grupo nitro (figura 3.21):

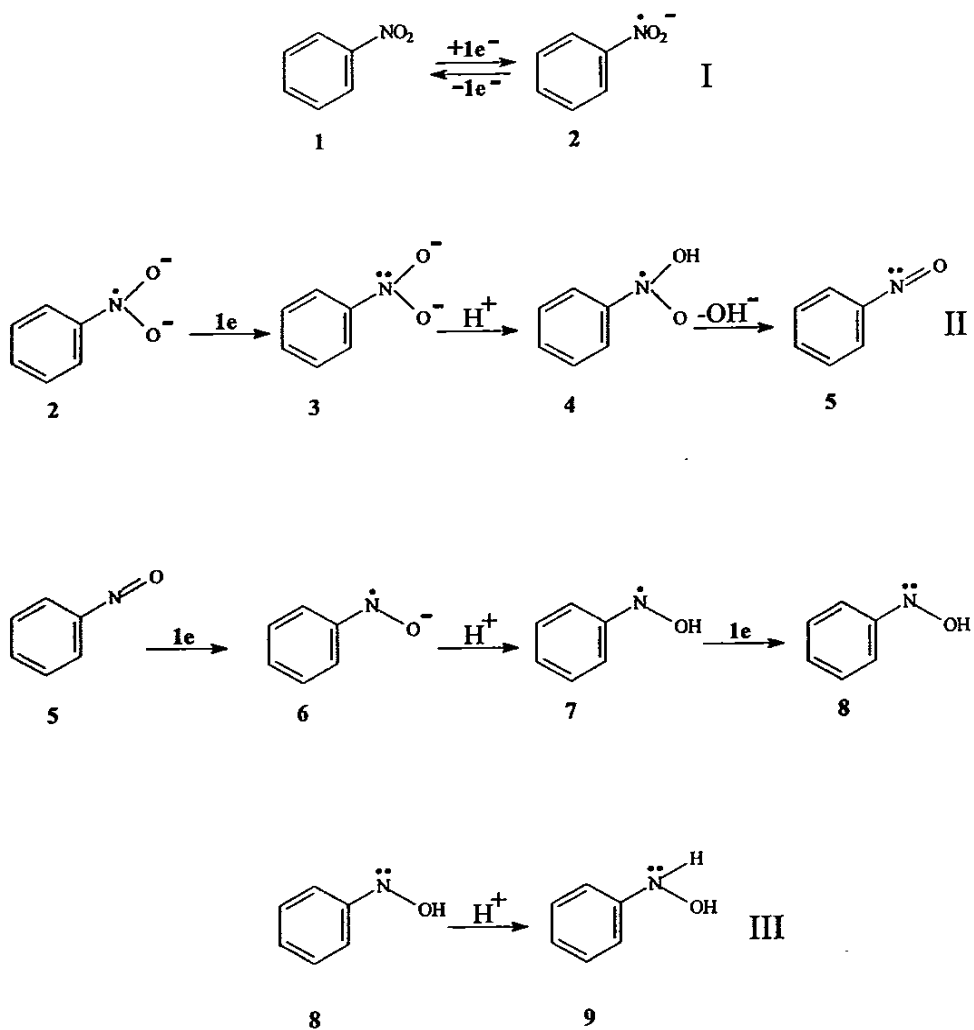


Figura 3.21 Mecanismo de reducción de compuestos nitro aromáticos.

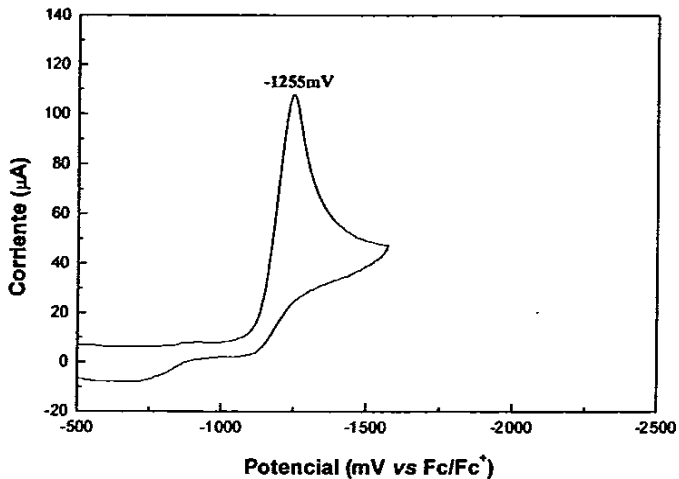
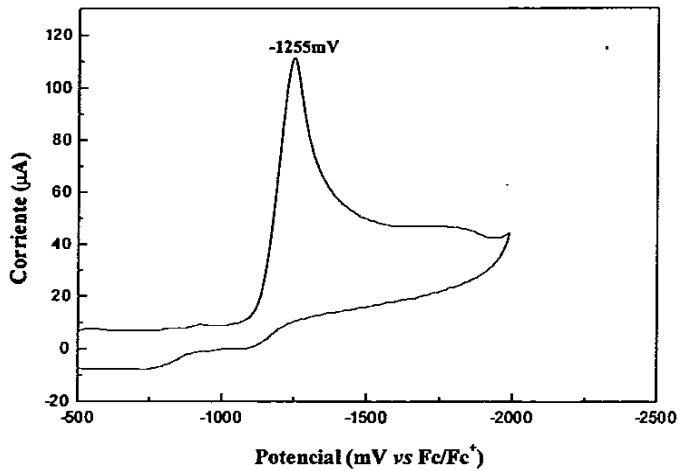


Figura 3.22 Voltamperometría cíclica de N-(3-nitro)fenil-3-fenil-2(E)propenamida a)  $E_{\lambda} = -2000\text{mV}$  b)  $E_{\lambda} = -1600\text{mV}$  1mM en  $\text{LiClO}_4$  0.1M en  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Electrodo de trabajo carbón vítreo. Electrodo auxiliar de platino. Velocidad de barrido 100mV/s.

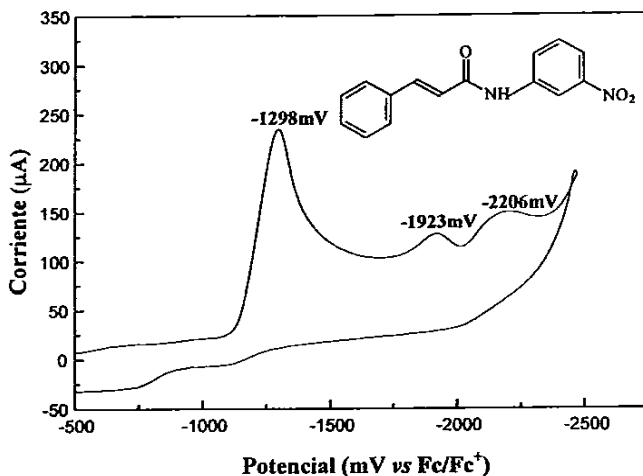


Figura 3.23 Voltamperometría cíclica de N-(3-nitro)fenil-3-fenil-2(E)propenamida 1mM en  $\text{LiClO}_4$  0.1M en  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Electrodo de trabajo carbón vítreo. Electrodo auxiliar de platino. Velocidad de barrido 500mV/s.

En los voltamperogramas cíclicos de la N-(3-nitro)fenil-3-fenil-2(E)-propenamida a 500mV/s se realizaron igualmente estudios con potenciales de cambio  $E_{\lambda 1} = -1800\text{mV}$  y  $E_{\lambda 2} = -2050\text{mV}$  (fig. 3.22), en ningún caso se presentaron picos anódicos asociados, lo que conduce a pensar que la reducción electroquímica ocurre de manera irreversible. Sin embargo si la reducción corresponde al mecanismo propuesto (figura 3.21) debe presentarse la primera transferencia electrónica como un paso reversible; con el fin de corroborar si el mecanismo propuesto describe la reducción electroquímica del grupo nitro, se empleó adicionalmente como electrolito soporte tetrafluoroborato de tetraetilamonio ( $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ ) para conocer el efecto de éste en los intermediarios químicos generados y en la reducción electroquímica.

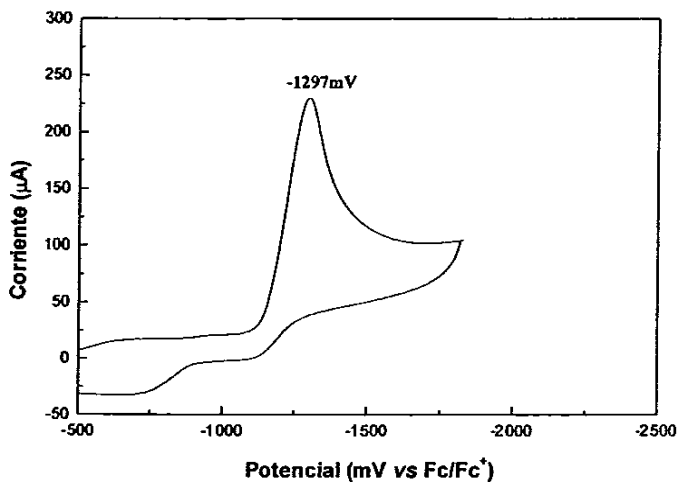
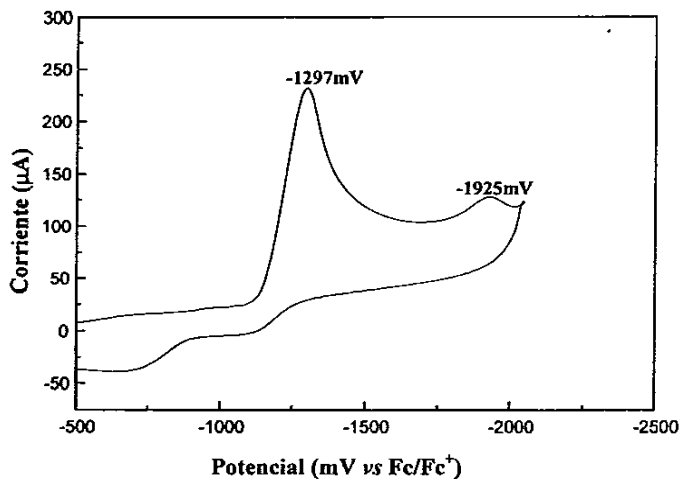


Figura 3.24 Voltamperometría cíclica de N-(3-nitro)fenil-3-fenil-2(E)propenamida 1mM en LiClO<sub>4</sub> 0.1M en CH<sub>3</sub>CN. Electrodo de trabajo carbón vitreo. Electrodo auxiliar de platino. Velocidad de barrido 500mV/s. a) E<sub>λ2</sub> = -2050mV; b) E<sub>λ1</sub> = -1800mV.



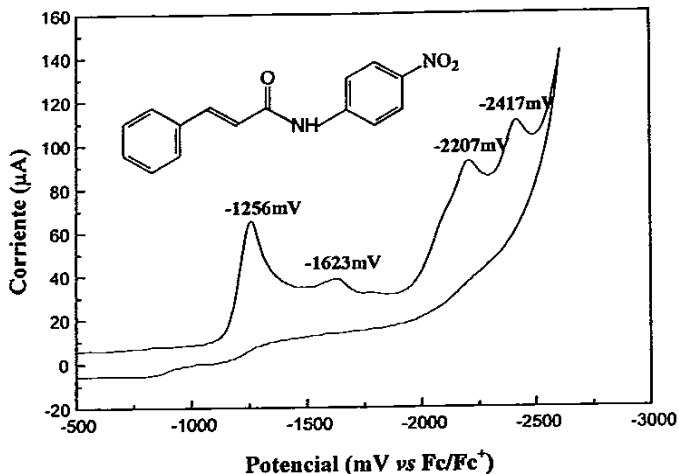


Figura 3.25a Voltamperometría cíclica de N-(4-nitro)fenil-3-fenil-2(E)propenamida 1mM en  $\text{LiClO}_4$  0.1M en  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Electrodo de trabajo carbón vítreo. Electrodo auxiliar de platino. Velocidad de barrido 100mV/s.

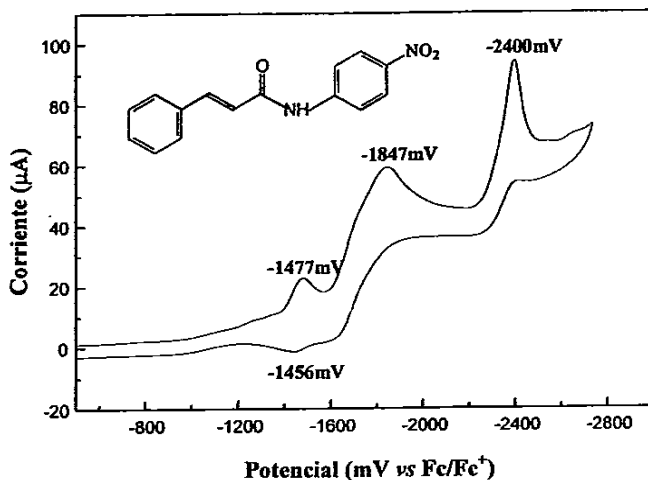
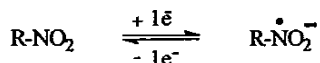


Figura 3.25b Voltamperometría cíclica de N-(4-nitro)fenil-3-fenil-2(E)propenamida 1mM en  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1M en  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Electrodo de trabajo carbón vítreo. Electrodo auxiliar de platino. Velocidad de barrido 100mV/s.

En la fig. 3.25a y 3.25b se presentan los voltamperogramas cíclicos de la N-(4-nitro)fenil-3-fenil-2(E)-propenamida, en ambos casos se emplearon los mismos electrodos, concentraciones, disolvente y parámetros experimentales; difiriendo únicamente en el electrolito soporte, ejemplificando con ello la importancia de éste en estudios electroquímicos de voltamperometría cíclica.

En la figura 3.25b se presentan tres picos catódicos localizados en  $E_{pc1} = -1477\text{mV}$ ,  $E_{pc2} = -18847\text{mV}$  y  $E_{pc3} = -2400\text{mV}$ , siendo los dos primeros atribuidos al grupo nitro, se puede observar que existe una diferencia considerable en el tamaño de pico catódico de los dos primeros. El primer pico corresponde a una transferencia monoeléctronica:



donde la presencia del anión radical (2) generado en estudios de polarografía, ha sido confirmado por espectroscopía de resonancia magnética de electrón<sup>[44]</sup>, mientras el segundo pico catódico corresponde a una transferencia de tres electrones siendo, por tanto, mayor al primero. Se ha descrito<sup>[35]</sup> que el pico  $E_{pc2}$  está asociado a una serie de complejas reacciones iniciadas por el anión radical (2) (Esquema 3.2) al correspondiente dianión (3), este intermediario fuertemente básico sustrae rápidamente un protón de sus alrededores para producir la especie (4), la que rápidamente pierde un ión hidroxilo para producir nitrosobenceno (5). Finalmente la especie (5) se reduce a N-fenilhidroxilamina (9). Los estudios realizados por Bard<sup>[35]</sup> sobre el comportamiento electroquímico del nitrobenzeno y nitrosobenceno en amoníaco líquido apoyan la secuencia de pasos descrita. Ellos encontraron que el dianión (3) es una especie con un tiempo de vida

relativamente largo en el disolvente, donde la transferencia de protones es lenta. Sin embargo, cuando adicionaron alcohol isopropílico como donador de protones el segundo pico obtenido por experimentos de voltamperometría cíclica mostró la transferencia de un electrón, este pico aumentó a una altura que corresponde a la transferencia de tres electrones cuando las reacciones mostradas en II y III se iniciaron por protonación de 3 con isopropanol.

Al emplear el  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  como electrolito soporte se observa que el mecanismo propuesto (figura 3.21) está en concordancia con los resultados electroquímicos. Los picos  $E_{pa1}$  y  $E_{pa2}$  se deben a la oxidación de los intermediarios producidos en la electroreducción. Al emplear  $\text{LiClO}_4$  se observó bajo estas condiciones la presencia de cuatro picos catódicos localizados en  $E_{pc1}=-1256$ ,  $E_{pc2}=-1623$ ,  $E_{pc3}=-2207$  y  $E_{pc4}=-2417\text{mV}$  (figura 3.25). El voltamperograma es notoriamente diferente porque el electrolito se manifiesta activamente en la reducción electroquímica, pues se forma eventualmente un ión-par entre el ión litio y el anión radical  $\text{R-NO}_2$  (2), dado que ambas especies son compatibles y poseen cargas opuestas, de esta manera se genera una especie relativamente estable en las inmediaciones de la superficie del electrodo.

La aparición de un pico catódico en  $E_{pc2}=-1623\text{mV}$  se debe igualmente a la estabilidad del ión generado que permite observar la reducción del grupo nitroso  $\text{R-N=O}$  (5). Con el propósito de estudiar las transferencias de carga del grupo nitro, separadamente de la reducción de la doble unión, se realizaron los tres voltamperogramas cíclicos para el N-(4nitro)fenil-3-fenil-2(E)-propenamida teniendo potenciales de cambio,  $E_{\lambda 3}=-2350$ ,  $E_{\lambda 2}=-1725$  y  $E_{\lambda 1}=-1600\text{mV}$  (fig. 3.26), en ningún caso se presentaron picos anódicos asociados, lo que confirma la formación del ion par.

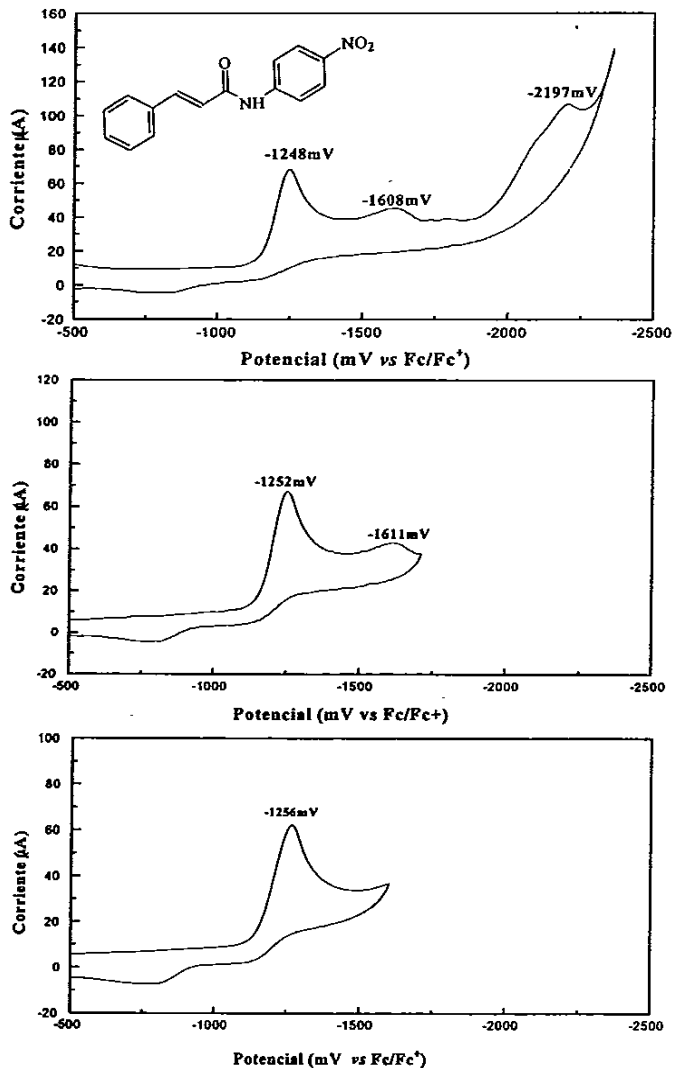


Figura 3.26 Voltamperometría cíclica de N-(4-nitro)fenil-3-fenil-2(E)propenamida 1mM en LiClO<sub>4</sub> 0.1M en CH<sub>3</sub>CN. Electrodo de trabajo carbón vítreo. Electrodo auxiliar de platino. Velocidad de barrido 100mV/s. a)  $E_{\lambda 3} = -2350$ ; b)  $E_{\lambda 2} = -1725$ ; c)  $E_{\lambda 1} = -1600$  mV.

En la Tabla 3.1 se presentan los potenciales de reducción de todos los compuestos estudiados electroquímicamente, incluyendo  $\Delta E^{\text{red}}$  y  $\sigma_X$  de Hammett.

Tabla 3.1 Potenciales de reducción de las *N*,3-difenil-2(*E*)-propenamidas y las correspondientes  $\sigma_X$  de Hammett de sus sustituyentes.

Sustituyente	Potencial de reducción $E^{\text{red}}$ (mV)	$\Delta E^{\text{red}}$	$\sigma_X$ de Hammett
<i>p</i> -metoxi	-2169	-59	-0.27
<i>p</i> -hexil	-2145	-35	-0.16
<i>p</i> -etil	-2138	-28	-0.15
<i>m</i> -etil	-2140	-30	-0.07
H	-2110	0.0	0.0
<i>p</i> -bromo	-2104	6.0	0.23
<i>m</i> -bromo	-2084	26	0.39
<i>p</i> -trifluorometil	-2054	56	0.54
<i>p</i> -acetil	-2022	88	0.50
<i>m</i> -nitro	-2198	-88	0.71
( <i>m</i> -hidroxilamina)			-0.04
<i>p</i> -nitro	-2417	-217	0.78
( <i>p</i> -hidroxilamina)			-0.31

#### C. ELECTROLISIS A POTENCIAL CONTROLADO

##### C1. N,3-difenil-2(E)-propenamida

El mecanismo de reducción de la N,3-difenil-2(E)-propenamida se conoció por lo reportado<sup>(49)</sup> en experimentos de electrólisis a potencial controlado para dicho compuesto. La electrólisis a potencial controlado permitió conocer el producto de reducción formado en los experimentos de VC y a partir de su caracterización conocer el mecanismo de reducción que sigue la serie de amidas sintetizadas. Los resultados indican la ruptura del doble enlace, formándose un radical libre sobre el carbono  $\beta$  al carbonilo, el cual al unirse a otra molécula idéntica forma un enlace sigma carbono-carbono; el carbono  $\alpha$  al carbonilo tomó un protón del medio electrolítico en ambas partes de la molécula, para producir así dos grupos metileno. El producto de la reducción electroquímica es por tanto una molécula carente de la doble ligadura unida a otra molécula idéntica, es decir un dímero.

La VC del producto de electrólisis no mostró ningún pico de reducción u oxidación, confirmando que el centro electroactivo en la serie de propenamidas aromáticas es la doble ligadura, la cual se pierde completamente por la reacción química del anión radical acoplada a la reducción electroquímica.

De esta manera el mecanismo de reducción electroquímico de la amida  $\alpha,\beta$ -insaturada es:

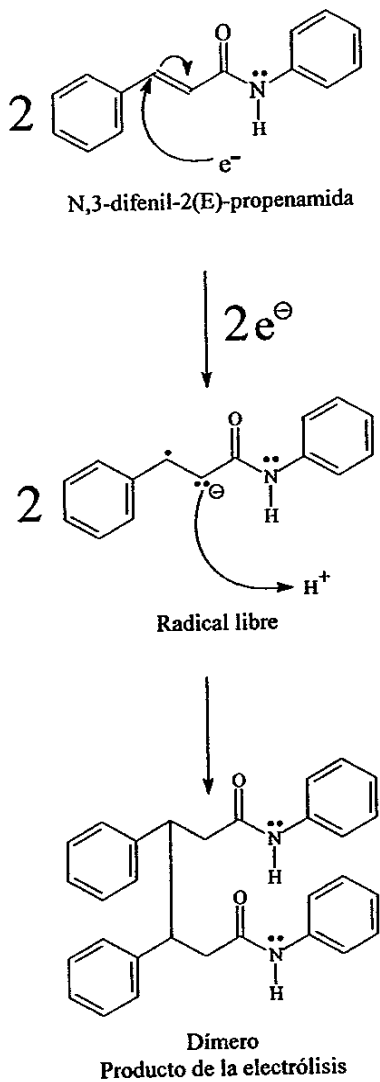


Figura 3.27 Mecanismo de reducción electroquímica del grupo amida de la *N*,3-difenil-2(*E*)-propenamida

Como se observó que la parte de la molécula que se redujo fue la doble unión, se puede inferir que la reducción tanto del fenilo como del grupo amido ocurren a potenciales mas negativos. Los grupos R-CO-R, H-CO-R, R-COOH, -COO-R, así como el grupo amida (-CONH-) presentan altos potenciales de reducción. En el caso de las N,3-difenil-2(E)-propenamidas estudiadas electroquímicamente, se observó que los grupos fenilo y amida N-sustituida influyen en la reducción del doble enlace, ya que la conjugación provocó que la carga formada al adicionarse un electrón a los carbonos del doble enlace fuera dispersada hacia el fenilo y hacia el grupo amido, la protonación del carbono  $\alpha$  se debe a que el electrón ataca a la doble unión en el carbono  $\beta$  al carbonilo, que es la posición mas desprotegida de la carga (mas electrofílica) como resultado de la polarización del grupo carbonilo. La unión carbono-carbono entre dos moléculas idénticas se debe a la alta reactividad que posee una molécula con un electrón desapareada (radical libre).

La VC de la N,3-difenil-2(E)-propenamida mostró solamente el pico del doble enlace unido al grupo amida en el intervalo de trabajo de 2.5 a -2.6V, esto indica que el potencial de reducción del grupo acilo se encuentra a un valor de potencial mayor a -2.6V.



### 2C. N-(4-nitro)fenil-3-fenil-2(E)-propenamida

La electrólisis a potencial controlado permitió realizar la reducción en cantidades mayores de la N-(4nitro)fenil-3-fenil-2(E)-propenamida. A partir de su voltamperograma cíclico se conocieron los potenciales de reducción y se asignó el potencial al cual se realizó la electrólisis. El producto de reducción permitió conocer cual es la especie responsable del efecto sobre la reducción electroquímica de la amida  $\alpha,\beta$ -insaturada.

De acuerdo al mecanismo propuesto de reducción de grupos nitro aromáticos<sup>[34]</sup> (figura 3.21) la electrorreducción condujo principalmente a la N-fenil hidroxilamina.

La identificación del producto de electrólisis se realizó con las técnicas de resonancia magnética nuclear, ultravioleta, espectroscopía de infrarrojo y espectrometría de masas.

Con base en los resultados (figura 3.31 a,b,c) pudo observarse la reducción del grupo nitro pues sus señales características de 1500 y 1324 $\text{cm}^{-1}$  no se presentan en el espectro de IR (figura 3.28 a), igualmente se observa que el grupo amida continua en la molécula por sus señales características en 3252, 1662 y 1240 $\text{cm}^{-1}$  en este mismo espectro se observaron las señales en 2924 y 2853 $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a un alcano saturado, lo que conduce a pensar que posiblemente la doble unión fue también reducida. La señal en 3252 $\text{cm}^{-1}$  puede atribuirse al grupo amina<sup>[47]</sup> (-NH-) presente en el grupo amida (-CONH-) y en el grupo hidroxilamina (-NHOH), probable producto de reducción del grupo nitro en medio aprótico; esta señal coincide para ambos grupos dado que cada uno presenta el grupo amina. La señal del hidroxilo del grupo hidroxilamina igualmente se encuentra sobrepuesta en 3252 $\text{cm}^{-1}$ .

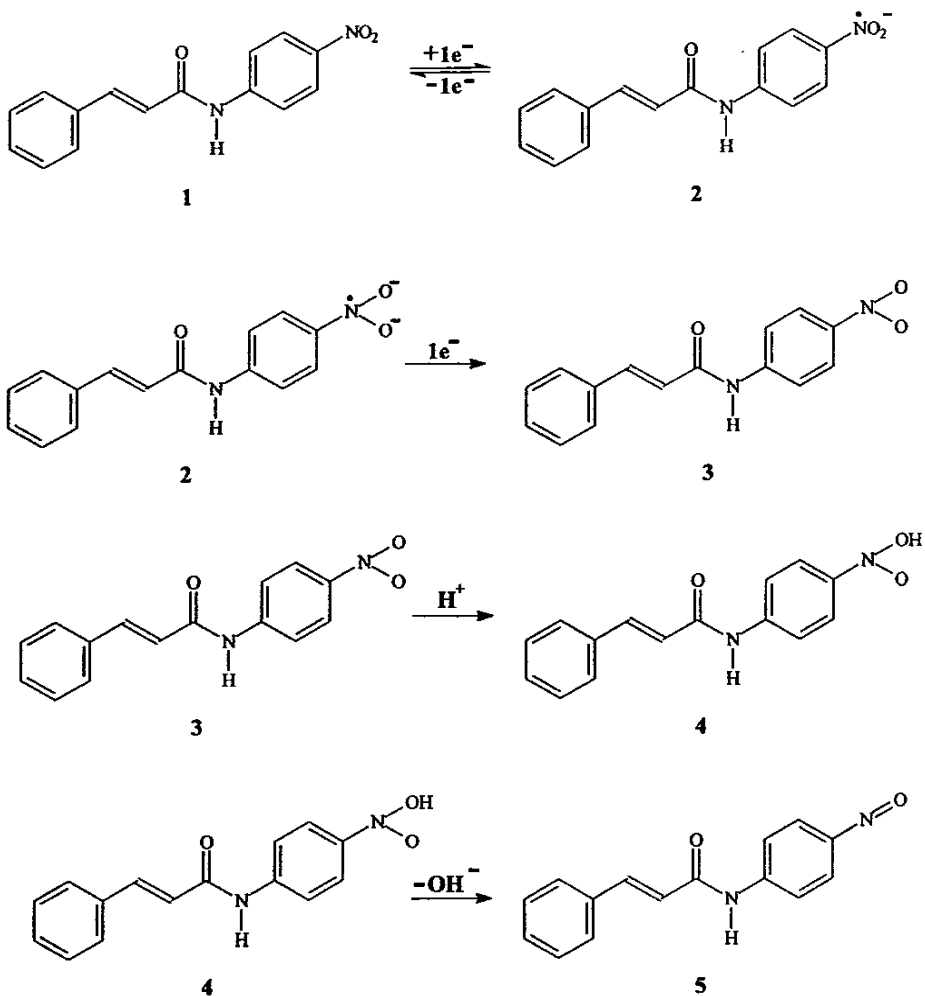
La presencia del grupo NHOH se manifiesta en el valor de longitud de onda de  $3200\text{cm}^{-1}$  de acuerdo a resultados experimentales reportados<sup>[48]</sup> por lo que la señal en  $3252\text{cm}^{-1}$  presente en el espectro de IR confirma la formación del grupo hidroxilamina.

En el espectro de RMN (figura 3.31 b) se observó la aparición de dos dobletes en 2.8ppm y 2.2ppm que corresponde a la formación de dos grupos metileno unidos a un grupo aromático y al carbonilo del grupo amida respectivamente. La ausencia del doblete atribuido a los hidrógenos del doble enlace de la molécula original confirma la reducción de la doble ligadura.

El peso molecular esperado si la molécula con el grupo nitro se redujo a la hidroxilamina es 256g/mol. En el espectro de masas se observó dicho peso molecular, lo que corroboró la reducción del doble enlace. En este caso los carbonos  $\alpha$  y  $\beta$  al carbonilo se saturaron con dos protones tomados del medio electrolítico. Aun cuando en el estudio electroquímico se emplearon condiciones apróticas existe una considerable cantidad de protones que puede estabilizar a los aniones-radical formados, generando un dímero en el carbono  $\beta$  al carbonilo con la adición de un protón en el carbono  $\alpha$  o saturando completamente los carbonos  $\alpha$  y  $\beta$ .

De acuerdo a los resultados experimentales el mecanismo de reducción electroquímico para la N-(4-nitro)fenil-3-fenil-2(E)-propanamida puede ser descrito por el mecanismo de reducción del nitrobenzeno (figura 3.29), aun así para el compuesto en estudio su mecanismo es:

## Mecanismo de electroreducción de la N-(4nitro)fenil-3-fenil-2(E)-propenamida



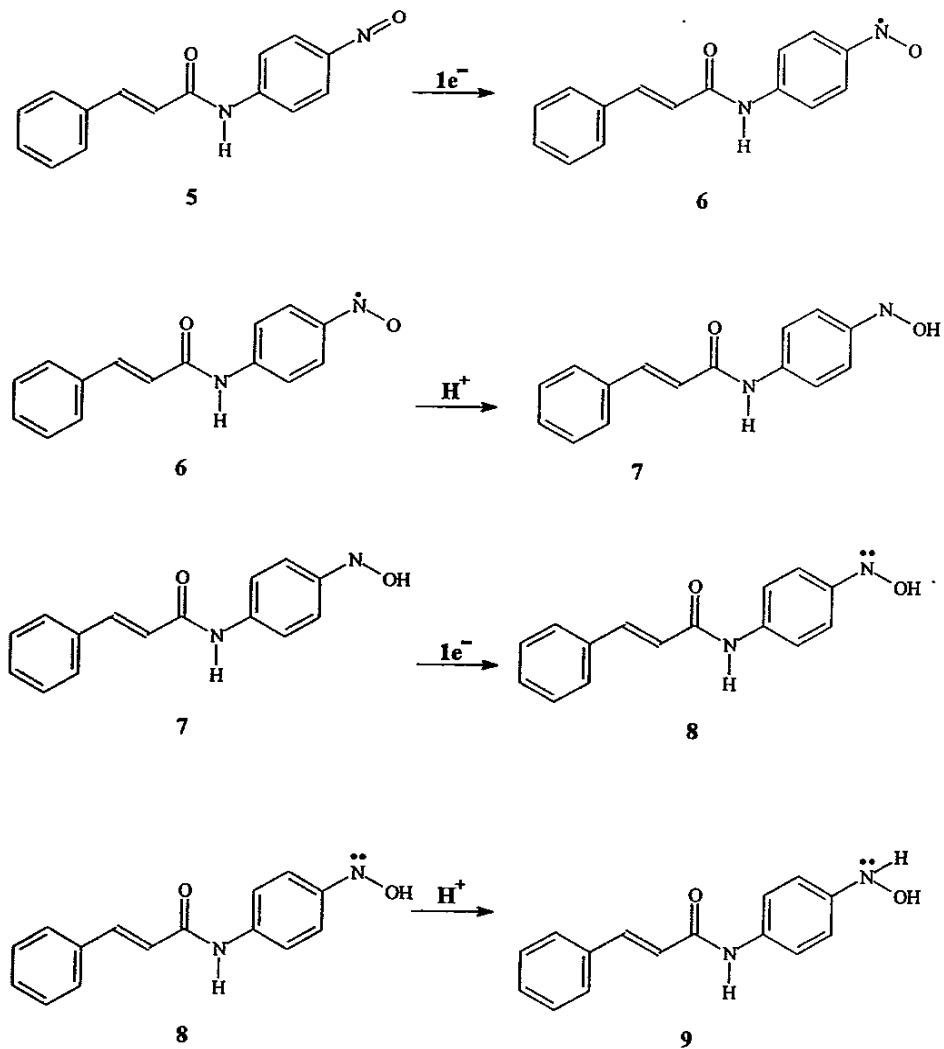


Figura 3.29 Mecanismo de electroreducción de la *N*-(4-nitro)fenil-3-fenil-2(*E*)-propenamida

Aislar el producto de reducción del grupo nitro resultó de gran importancia porque permitió comprobar el mecanismo de reducción para el grupo nitro adicionalmente al mecanismo de la amida  $\alpha,\beta$ -insaturada, así mismo el grupo nitro como un fuerte atractor de electrones se redujo a una especie donadora de electrones como la hidroxilamina, lo que modifica el efecto de éste sobre la reducción electroquímica del grupo amida  $\alpha,\beta$ -insaturado.

La transferencia de cuatro electrones generó la hidroxilamina, pero es aun posible reducir la hidroxilamina con la transferencia de dos electrones mas hasta la anilina, pero esto se logra en medios ricos en protones y a potenciales mas catódicos.

La selectividad de los procesos electroquímicos permitió aislar una especie estable en un estado de reducción que difícilmente podría obtenerse por procesos químicos tradicionales. La reducción del grupo nitro conduce a un gran número de productos y eventualmente hasta el estado mas reducido del grupo nitro, la amina, el proceso involucra una transferencia de seis electrones (figura 3.30).

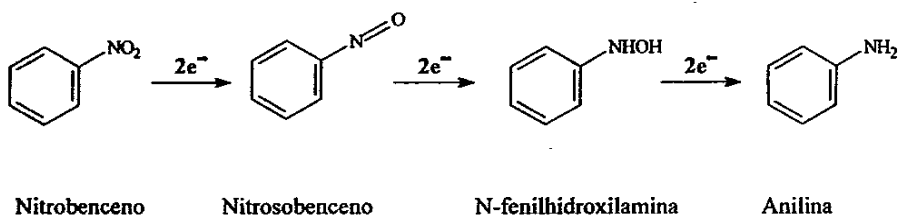


Figura 3.30

Producto de la electrólisis de N-(4nitro)fenil-3-fenil-2(E)-propenamida

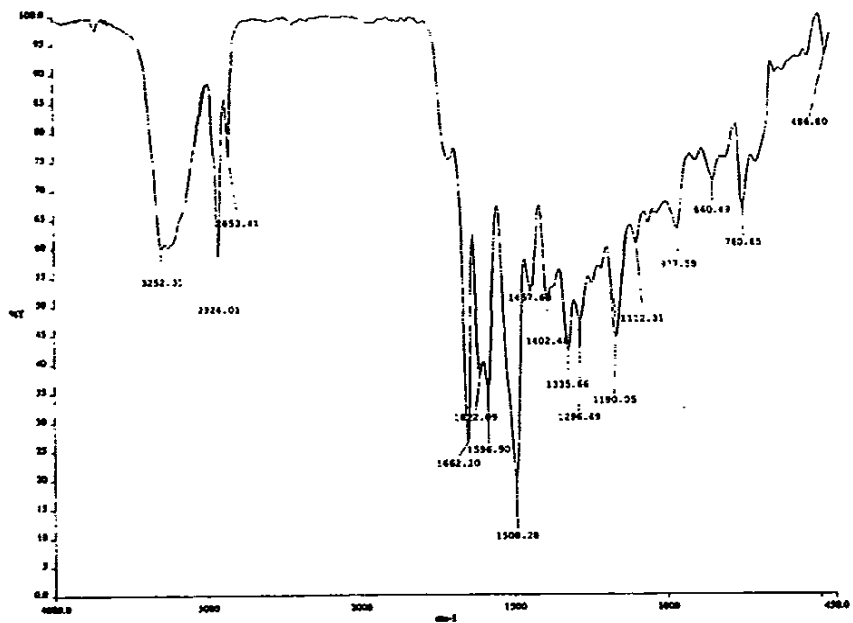
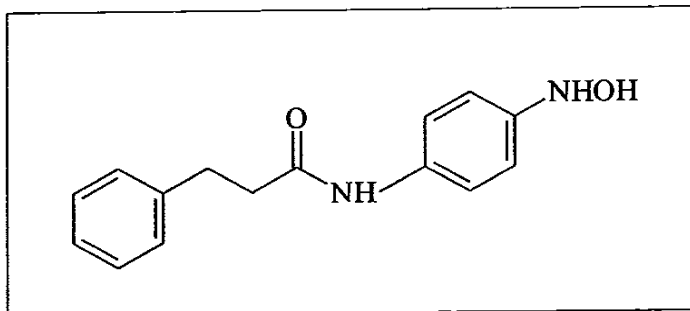
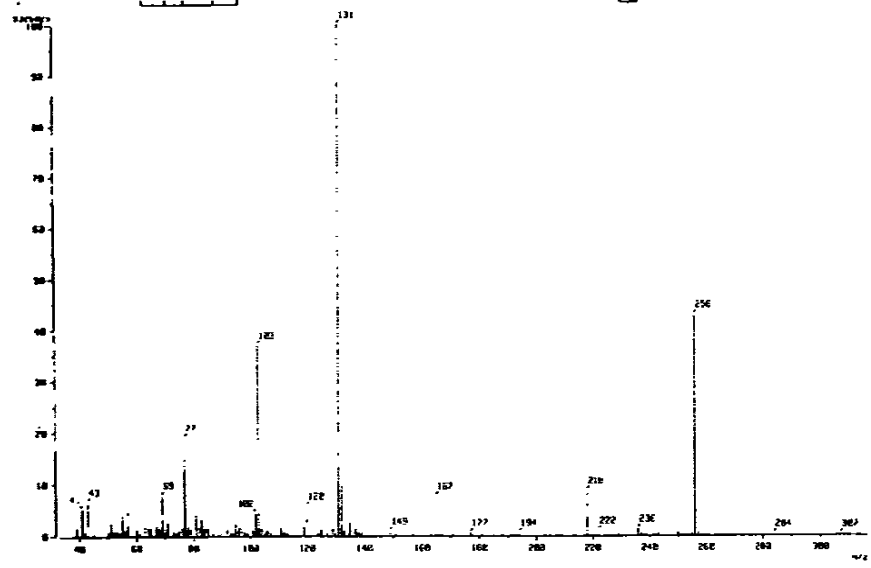
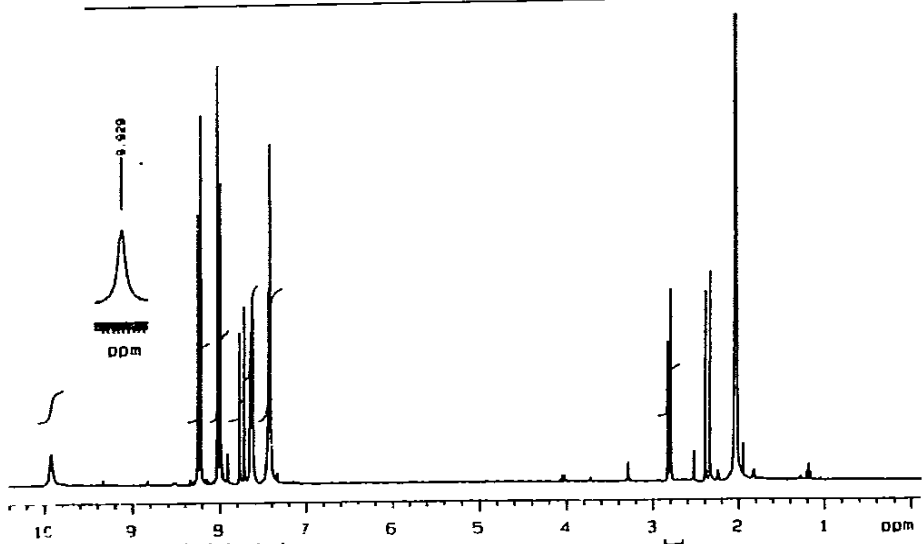


Figura 3.29 N-(4hidroxilamin)fenil-3-fenil-2(E)-propenamida

a) IR en pastilla de KBr.



Espectro 3.29 N-(hidroxilamin)fenil-3-fenil-2(E)-propenamida  
 b) RMN-<sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub> y c) EM

### C. CORRELACIÓN ESTRUCTURA QUÍMICA-POTENCIALES RÉDOX

La ecuación de Hammett-Zuman permitió correlacionar los potenciales de reducción de la serie de amidas monosustituidas en relación al compuesto sin sustituir. Aplicando la ecuación de Hammett-Zuman:  $\Delta E^{\text{red}} = \rho \sigma_X$  se realizó el análisis cuantitativo del efecto electrónico de los sustituyentes sobre la reducción del grupo amida. Mediante esta ecuación se determinó la susceptibilidad de la reacción al efecto de los sustituyentes, la constante  $\rho$  de reacción, como la pendiente de la gráfica  $\Delta E^{\text{red}}$  vs  $\sigma_X$  de Hammett. Los valores de  $\sigma_X$  se obtuvieron de la bibliografía<sup>[29]</sup>.  $\Delta E^{\text{red}}$  es la diferencia de potencial de reducción entre el compuesto sustituido y el compuesto sin sustituir.

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

Al graficar  $\Delta E^{\text{red}}$  vs  $\sigma_X$  de Hammett se obtuvo una línea recta con un coeficiente de correlación de 0.9508 (figura 3.32). Este resultado corrobora que la reducción electroquímica del grupo amida  $\alpha, \beta$ -insaturado se ve influenciada por los sustituyentes. La pendiente de la recta ( $\rho$ ) fue 146.07mv, indicando que la energía necesaria para la reducción es incrementada por grupos electrodonadores. El valor positivo de la constante de reacción ( $\rho$ ) indica que la reacción es promovida por una baja densidad de electrones en el centro de la reacción.

Los diez sustituyentes utilizados están localizados en el anillo aromático unido al nitrógeno, por lo que la conjugación no es directa hasta el doble enlace. Sin embargo, de acuerdo a los resultados electroquímicos dicho efecto se transmite a través del nitrógeno



provocando que el proceso de reducción electroquímica se vea influenciado directamente por efecto del sustituyente.

El valor de  $\rho$  es relativamente bajo porqué el sustituyente no está directamente unido al centro electroactivo, sino que se transmite a través del nitrógeno. Sin embargo, muestra con claridad que la electrorreducción de la doble unión se ve influenciada por el tipo y posición de los sustituyentes.

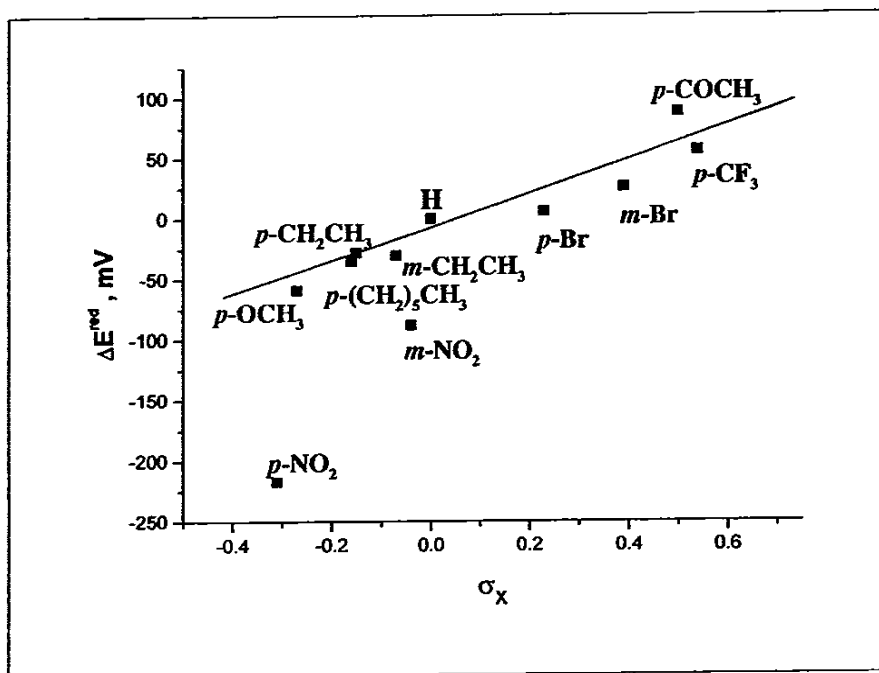
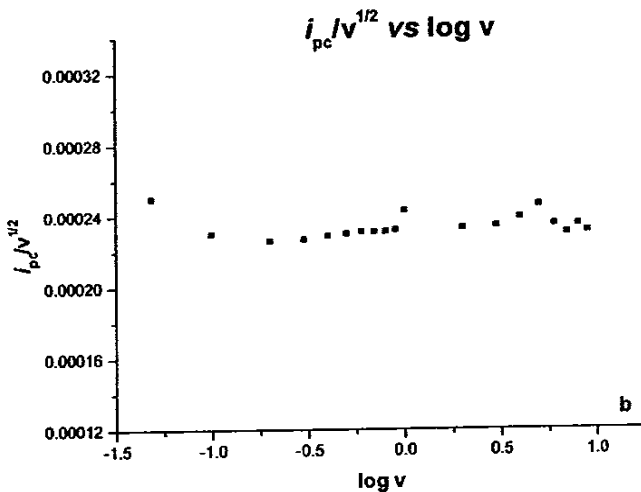
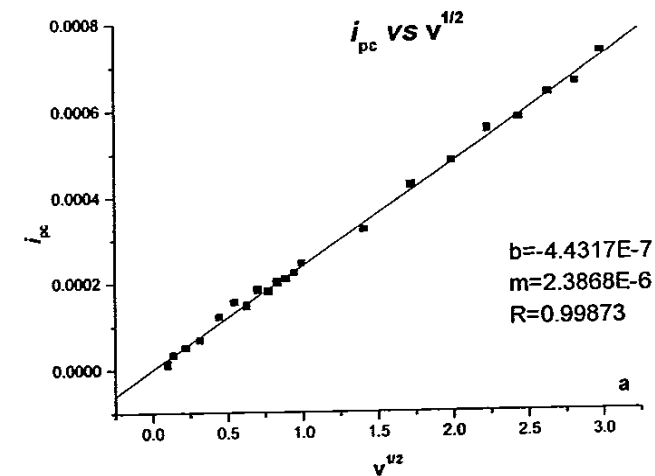


Figura 3.32 Relación de los potenciales de reducción ( $\Delta E^{\text{red}}$ , mv) de las N,3-difenil-2(E)-propenamidas en  $\text{LiClO}_4$  0.1M en  $\text{CH}_3\text{CN}$ , con las constantes  $\sigma_x$  de Hammett.

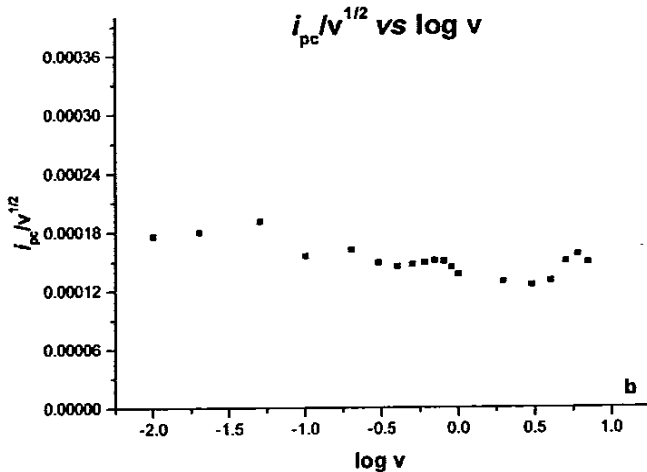
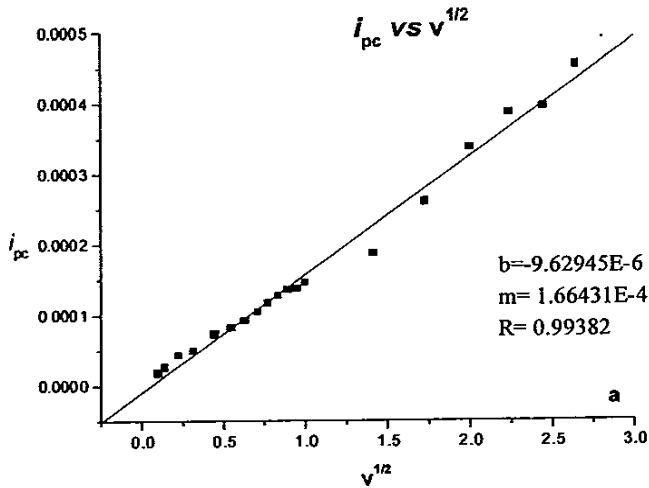
Debido a que el grupo nitro, siendo uno de los más poderosos grupos atractores de electrones, por electroreducción se transforma en el grupo hidroxilamina un fuerte electrodonador, la reducción de la doble unión en la N-(4-nitro)fenil-3-fenil-2(E)-propenamida se cambia a potenciales muy catódicos  $E_{pc} = -2417\text{mV}$  comparado con  $E_{pc} = -2110\text{mV}$  del compuesto padre. El que el valor de  $\Delta E^{\text{red}}$  para los derivados *m*-nitro y *p*-nitro se salga de la tendencia observada en los otros derivados se debe a que en estos se presentan las complicaciones arriba mencionadas (figura 3.32).

Dentro del estudio electroquímico es importante conocer el mecanismo de transporte de masa al electrodo, para ello se analizaron las gráficas  $i_{pc}$  vs  $v^{1/2}$  e  $i_{pc}$  vs  $\log v$ , el criterio para considerar el proceso de transferencia controlado por difusión es que la relación  $i_{pc}$  vs  $\log v$  debe ser una constante<sup>[45]</sup> y la relación  $i_{pc}$  vs  $v^{1/2}$  debe presentar una tendencia lineal<sup>[46]</sup>.

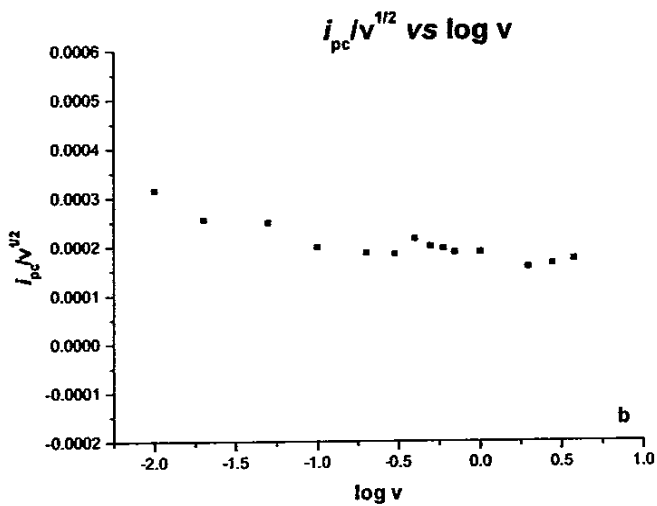
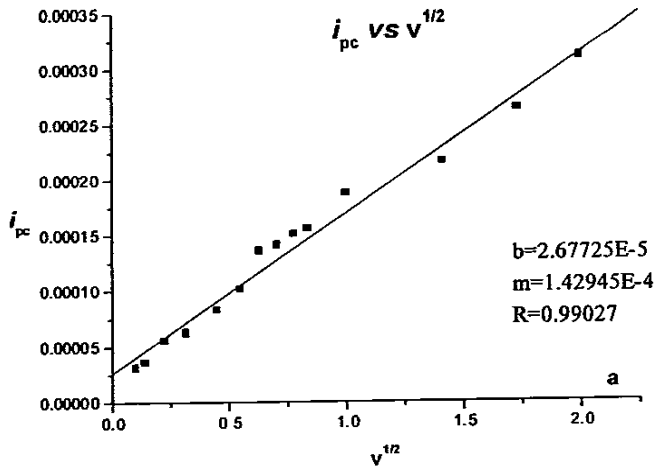
Las siguientes gráficas (figuras 3.33-3.44) demuestran que el transporte de masa ocurre por difusión en un intervalo de 10 a 9000mV/s para todos los compuestos sintetizados y estudiados electroquímicamente por la técnica de VC.



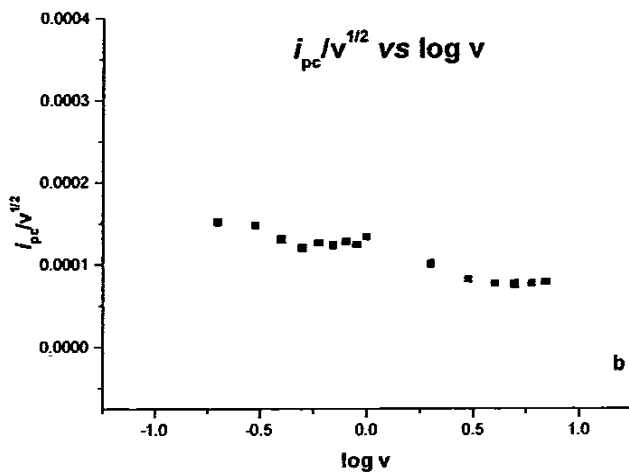
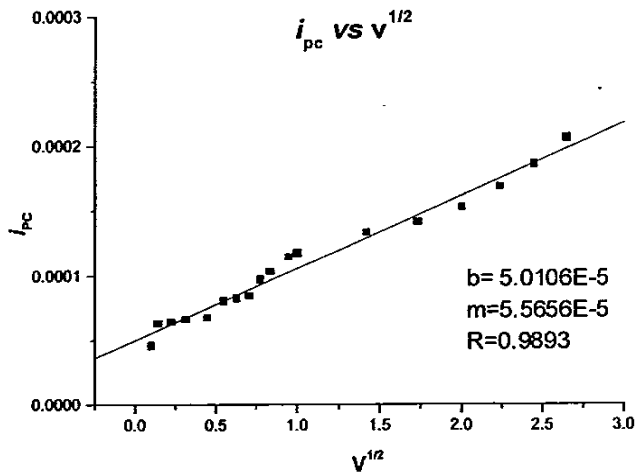
Gráfica 3.33 Función corriente a)  $i_{pc}$  vs  $v^{1/2}$ , b)  $i_{pc}/v^{1/2}$  vs  $\log v$  para N,3-difenil-2(E)propenamida.



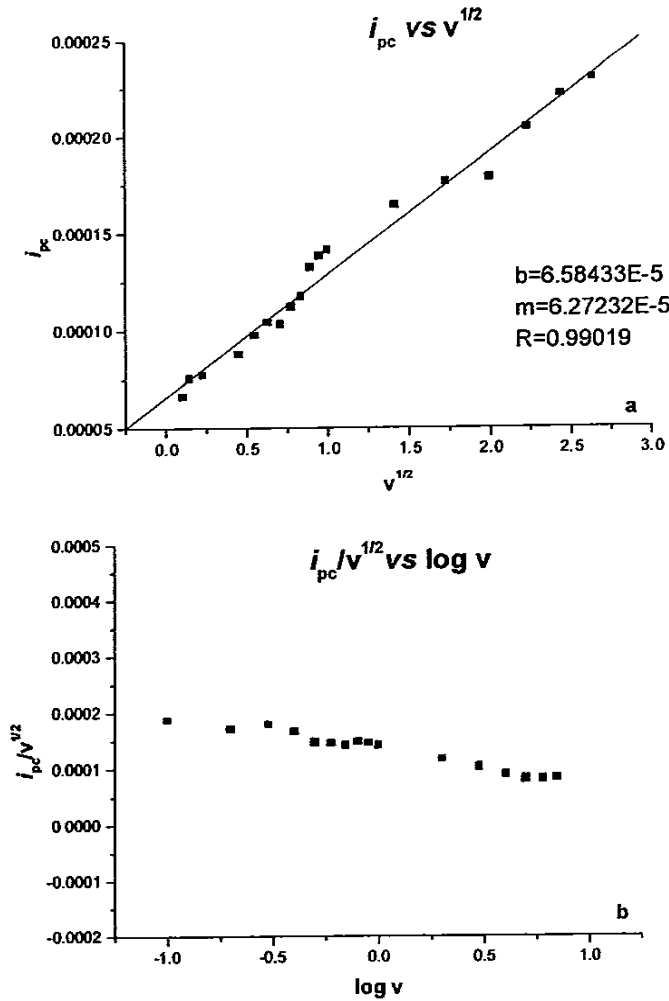
Gráfica 3.34 Función corriente a)  $i_{pc}$  vs  $v^{1/2}$ , b)  $i_{pc}/v^{1/2}$  vs  $\log v$  para N-(3-bromo)fenil-3-fenil-2(E)propanamida.



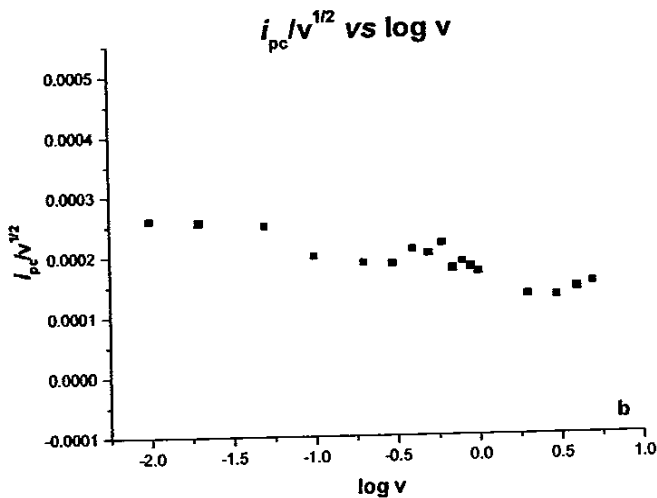
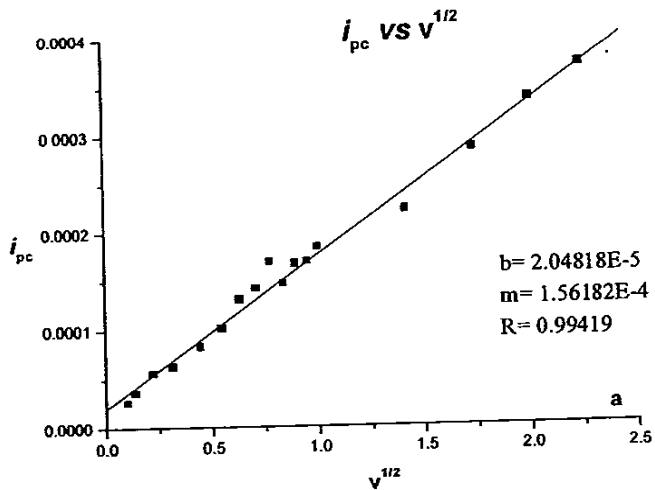
Gráfica 3.35 Función corriente a)  $i_{pc}$  vs  $v^{1/2}$ , b)  $i_{pc}/v^{1/2}$  vs  $\log v$  para N-(4-bromo)fenil-3-fenil-2(E)propenamida.



Gráfica 3.36 Función corriente a)  $i_{pc}$  vs  $v^{1/2}$ , b)  $i_{pc}/v^{1/2}$  vs  $\log v$  para N-(3-etil)fenil – 3-fenil-2(E)propanamida.

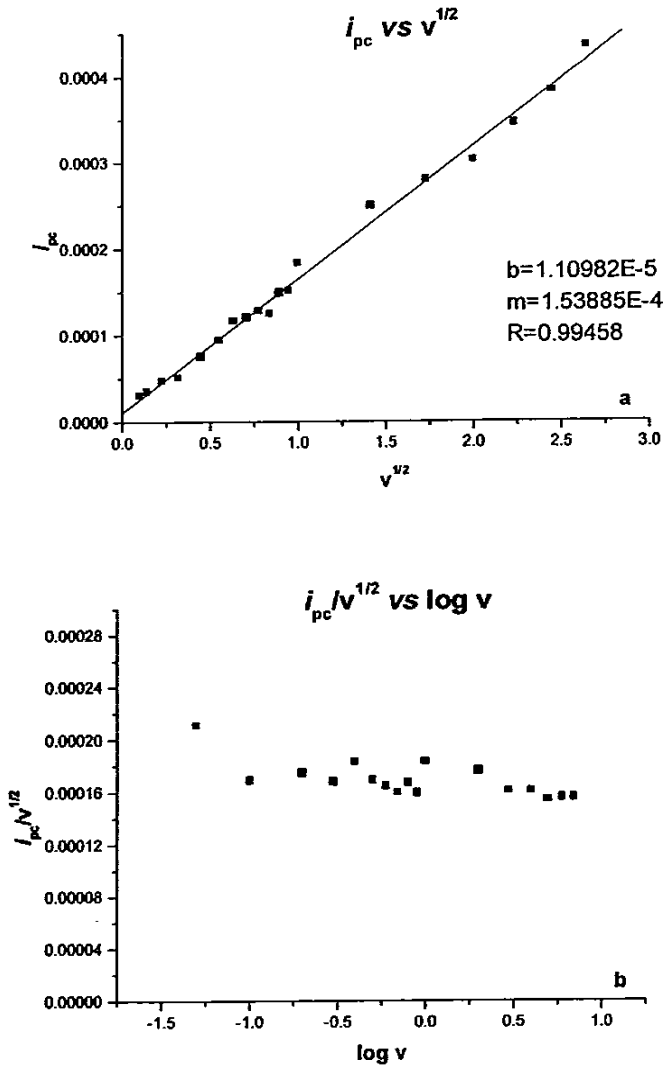


Gráfica 3.37 Función corriente a)  $i_{pc}$  vs  $v^{1/2}$ , b)  $i_{pc}/v^{1/2}$  vs  $\log v$  para N-(4-etil)fenil – 3-fenil-2(E)propenamida.

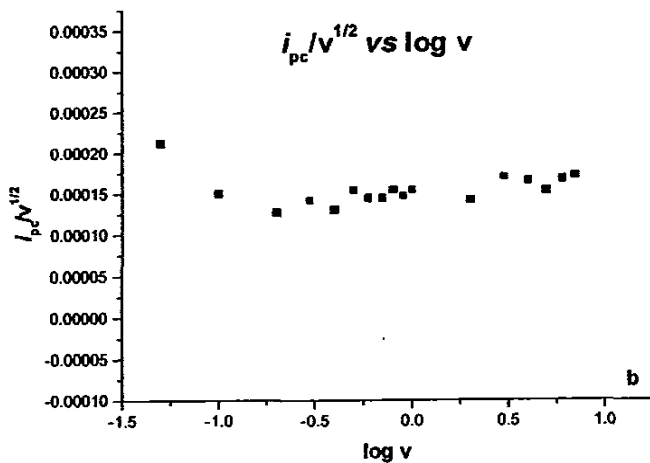
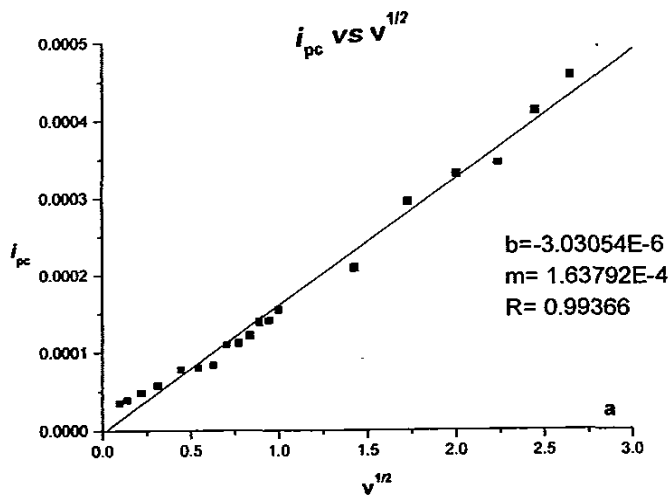


Gráfica 3.38 Función corriente a)  $i_{pc}$  vs  $v^{1/2}$ , b)  $i_{pc}/v^{1/2}$  vs  $\log v$  para la N-(4-trifluorometil)fenil-3-fenil-2(E)propenamida.

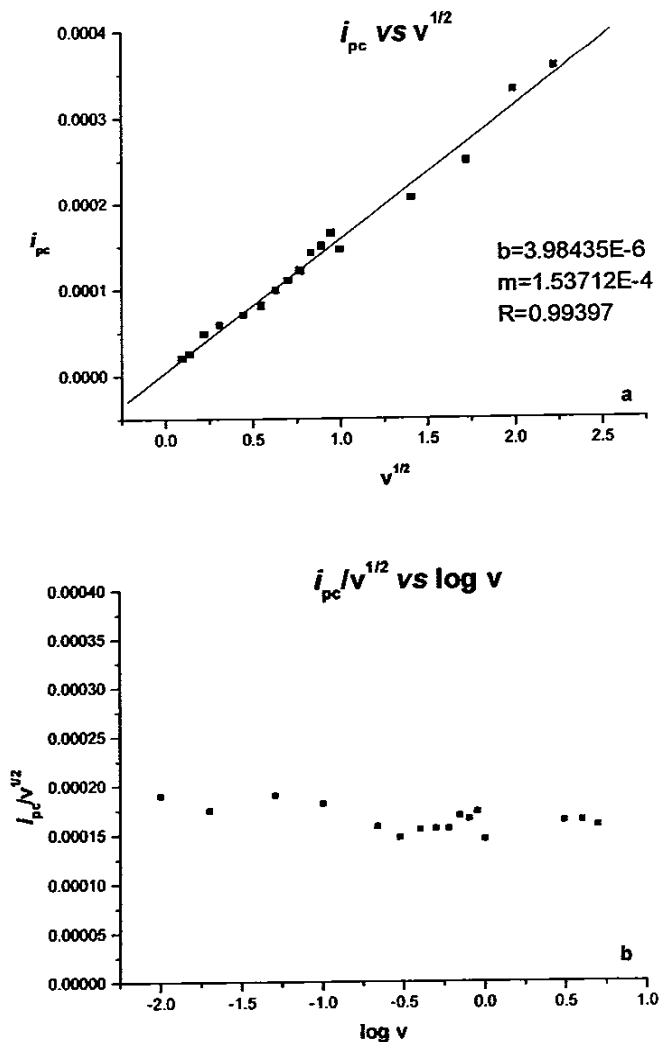




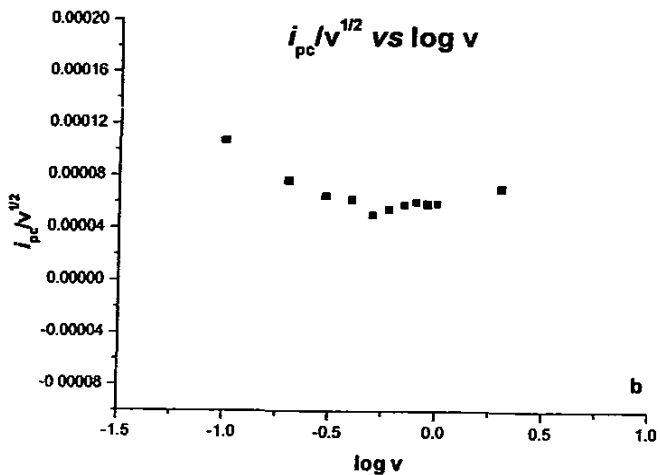
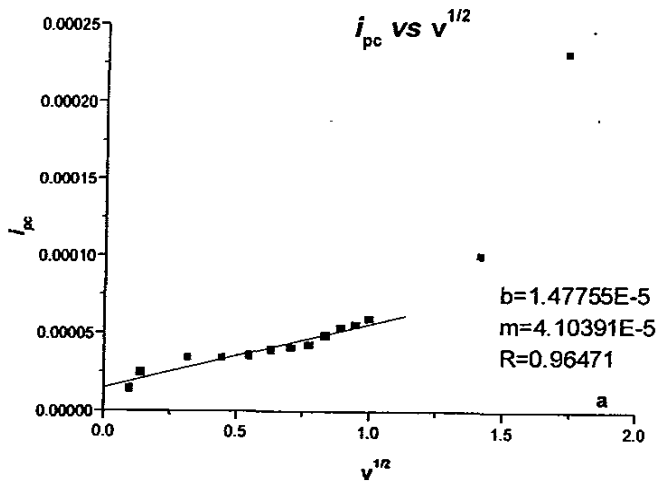
Gráfica 3.39 Función corriente a)  $i_{pc}$  vs  $v^{1/2}$ , b)  $i_{pc}/v^{1/2}$  vs  $\log v$  para N-(4-metoxi)fenil-3-fenil-2(E)propenamida.



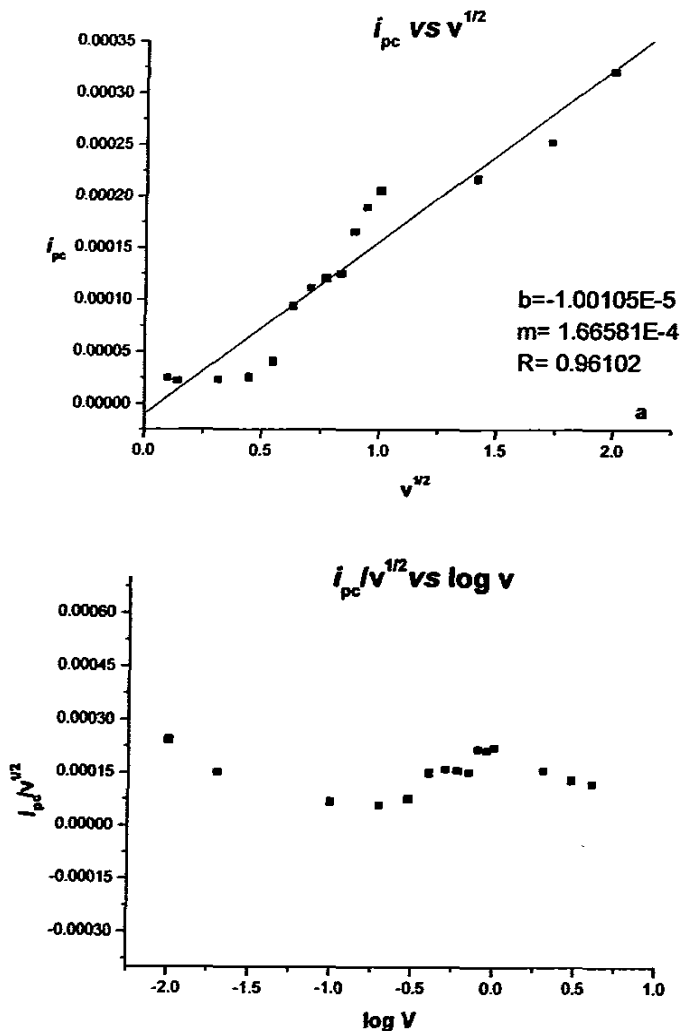
Gráfica 3.40 Función corriente a)  $i_{pc}$  vs  $v^{1/2}$ , b)  $i_{pc}/v^{1/2}$  vs  $\log v$  para N-(4-acetil)fenil-3-fenil-2(E)propanamida.



Gráfica 3.41 Función corriente a)  $i_{pc}$  vs  $v^{1/2}$ , b)  $i_{pc}/v^{1/2}$  vs  $\log v$  para N-(4-hexil)fenil-3-fenil-2(E)propenamida.



Gráfica 3.42 Función corriente a)  $i_{pc}$  vs  $v^{1/2}$ , b)  $i_{pc}/v^{1/2}$  vs  $\log v$  para N-(3-nitro)fenil-3-fenil-2(E)propenamida.



Gráfica 3.43 Función corriente a)  $i_{pc}$  vs  $v^{1/2}$ , b)  $i_{pc}/v^{1/2}$  vs  $\log v$  para N-(4-nitro)fenil-3-fenil-2(E)propenamida.

## **CONCLUSIONES**

---

Se realizó la síntesis de once N,3-difenil-2(E)-propenamidas sustituidas, cinco de las cuales no han sido previamente sintetizadas: N-(4-trifluorometil)fenil-3-fenil-2(E)propenamida, N-(4-hexil)fenil-3-fenil-2(E)propenamida, N-(4-etil)fenil-3-fenil-2(E)propenamida, N-(3-etil)fenil-3-fenil-2(E)propenamida y N-(4-acetil)fenil-3-fenil-2(E)propenamida. Se observó que el tiempo de reacción y el rendimiento de los compuestos depende del sustituyente en el anillo aromático.

Se llevó a cabo el estudio electroquímico en medio aprótico de los once compuestos sintetizados utilizando la técnica de voltamperometría cíclica.

Los potenciales de reducción de las N,3-difenil-2(E)-propenamidas mostraron ser sensibles al efecto de los sustituyentes. Se observó que los grupos electroattractores facilitaron el proceso de reducción electroquímica del grupo amida  $\alpha,\beta$ -insaturada, mientras que los grupos electrodonadores dificultaron el proceso.

En los compuestos con el sustituyente nitro, el potencial de reducción del grupo amida  $\alpha,\beta$ -insaturada se presentó a potenciales más catódicos en relación al compuesto padre, debido a la previa reducción del grupo nitro, atractor de electrones, a un sustituyente donador de electrones que es el responsable del efecto en la reducción electroquímica del grupo electroactivo.

La aplicación de la ecuación de Hammett-Zuman con los potenciales  $E^{red}$ , permitió conocer la susceptibilidad de la reducción de la doble unión conjugada al efecto de los sustituyentes. El valor positivo de la constante de reacción ( $\rho$ ) indica que la reacción es promovida por sustituyentes que disminuyen la densidad de electrones en el centro de reacción. El coeficiente de correlación indica que la habilidad aceptora de

---

electrones del sistema amida  $\alpha,\beta$ -insaturado está en relación lineal con la perturbación electrónica de los sustituyentes.

Se observó que aún cuando la transmisión directa del efecto de los sustituyentes se ve impedida por la presencia del nitrógeno entre el anillo aromático y el sistema  $\alpha,\beta$ -insaturado, la reducción electroquímica de todas las N,3-difenil-2(E)-propenamidas se ve influenciada por el tipo y posición del sustituyente en el anillo aromático unido al nitrógeno. Por lo que se puede concluir que el nitrógeno participa en la transmisión del efecto atractor o donador de electrones de los sustituyentes.

El producto de reducción obtenido en la electrólisis a potencial controlado de la N,3-difenil-2(E)-propenamida proporcionó la información necesaria para determinar el mecanismo de reducción electroquímica, dado que todos los sustituyentes presentan el mismo mecanismo se puede afirmar que la susceptibilidad de los potenciales de reducción se debe exclusivamente al efecto de los sustituyentes.

La electrólisis a potencial controlado de N-(4nitro)fenil-3-fenil-2(E)-propenamida corroboró la reducción del grupo nitro, siendo el producto de reducción el grupo hidroxilamina. Adicionalmente la caracterización del producto de electrólisis permitió comprobar el mecanismo de reducción electroquímica que sigue el grupo nitro.

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



## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Elliot, M., Janes, N.F., Protter, C., *Ann.Rev.Entomol*, 1978, 23, 443-469.
2. Elliot, M., *Chem.Ind.*, 1979, 757-768.
3. Elliot, M., Farnham, A.W., Janes, N.F. Jonhson, D.M. Pulman, D.A., Synthesis and Insecticidal Activity of Lipophilic Amides. Part 1. Introduction Survey and Discovery of an Active Synthetic Compound. *Pestic.Sci.*, 1987, 18, 191.
4. Zabicky, J., "The Chemistry of Functional Groups. The Chemistry of Amides". Ed. Patai S., The interscience Publishers, 1970, Vol 9, 74-84.
5. Van Heyningen, E., Brown, C.N., José, F., Henderson, J.K., Stark, P., *J.Med.Chem.*, 1966, 9, 675.
6. Baysat, M., Bouchele, A., Coeur, A., Grand, M., *Chim.Ther.*, 1973, 8, 202.
7. Lockard, J.S., Levy, R.H., DuCharme, L.L., Conydon, W.C., *Epilepsia*, 1979, 30, 339.
8. Houlihan, W. Sleep-Inducin N-Alkil-5-(m-(trifluoromethyl)phenyl)-5-hydroxy-2-pyrrolidinones and N-Alkyl-3-(trifluorometyl)cinnamamides, *J.Med.Chem.*, 1985, 28, 28-31.
9. Reyes, T.B., Navarrete, C.A., Sixtos, A.C. Aguirre. E.E. Jimenez, H.S., Estrada, L.E., *Revista mexicana de Ciencias Farmacéuticas*, 1991, 21(5), 30.
10. Achenbach, H., Fietz, W., *Planta Médica*, 1986, 52, 12
11. Kubo, I., Matsumoto, T., Klocke, J.A., Kamikawa, T., *Experientia*, 1984, 40, 340.
12. Kubo, I., Klocke, J.A., Matsumoto, T. & Kamikawa, T., *Chemical Abstracts*, 1984, 101, 165474z.

- 
13. Shuyo, W., Renli, L. Weiqin, L., Guiqi, W., Ping, L., Jimgmwl, S., Yinquan, P., Haiyan, Y., Xuemin, G., *Chemical Abstracts*, 1986, 105, 218297k.
  14. Balsamo, A., Barilí, P.L., Crotti P., Macchia, F., Pecchia, A., Structure-Activity Relationships in Cinnamamides. 1. Synthesis and Pharmacological Evaluation of Some (E) and (Z)-N-Alkyl- $\alpha,\beta$ -dimethylcinnamamides, *J.Med.Chem.*, 1975, 18(8), 842-45.
  15. Grivsky, E., *Chemical Abstracts*, 1983, 98, 16431a.
  16. Crombi, L. *J.Chem.Soc.*, 1955, 995.
  17. Greger, H., *Planta Médica*, 1985, 50, 366.
  18. C. Amatore, G. Capobianco, G. Farnia, G. Sandoná, J.M. Savéant, M.G. Severín, E. Vianello, *J.Am.Chem.Soc.*, 1985, 107, 1815
  19. McMurry, J., "Química Orgánica", 3a de. Grupo Editorial Iberoamericana., 1994, México.
  20. Pine, S.H., Hendrickson, B., Cram, D.J. Hammond, G.S., "Química orgánica" 4a edición, McGraw Hill, México, 1990, 1040-1041
  21. Maloy, J.T., *J.Chem.Soc.*, 1983, 60(4), 285.
  22. Jackson, E.H., "Techniques, Apparatus, and Analytical Applications of Controlled-Potential Coulometry", Ed. Harper & Row, 1975, Chapter 2, 54-58.
  23. Willard. H.H., Merrit L.L., Dean, A.J., "Métodos Instrumentales de Análisis", Grupo Editorial Iberoamericana, 1989, Chapter 3, 72-83.
  24. Sawyer, D.T., Heineman, W.D., "Chemistry Experiments for Instrumental Methods". John Wiley & Sons. New York, 1984, Chapter 4, 72-83.
  25. Kissinger, P.T., Heineman, W.R., *J.Chem.Educ.*, 1983, 60(4), 702.
-

- 
26. Fry, A.J., "Synthetic Organic Electrochemistry", Harper & Row, New York, 1972, Chapter 3, 24,79-85.
  27. Mabbott, G.A., *J.Chem.Educ.*, 1983, 60(9), 702.
  28. Ingold, C.K., "Structure and Mechanism in Organic Chemistry". 2a edition, Bell, London, 1969, Chapter XII, 798-802.
  29. Hammett, L.P., *J.Chem.Educ.*, 1966, 43, 464.
  30. M. Aguilar Martínez, I. Gonzalez, G. Cuevas, N.A. Macías Ruvalcaba, M. Jimenez and B. Lotina-Hennsen. *J.Org.Chem.* 1998 (enviado a publicación)
  31. Zuman, P., "Sustituent Effects in Organic Polarography", Ed. Plenum Press, New York, 1967. Chapter II y XII, 43,323-332.
  32. Salomons, T.W.G., "Química Orgánica", 1a reimpression. Ed. Limusa, México, 1990, 803.
  33. Mundy, B.P., Eller, M.G., "Name Reactions and Reagents in Organic Chemistry", A. Interscience Publication, 1988, 120-121.
  34. Fry, A.J., "Chemistry of Amino, Nitroso and Nitro Compounds and their Derivatives". Ed. Patai. Wiley Winchester, U.K., 1991, Vol 8, 319-337.
  35. Bard, A.J., Faulkner, L.R., "Electrochemical Methods Fundamentals and Applications", Wiley, New York, 1980. Chapter 9, 341-344, Chapter 10, 375-378.
  36. Hammerich, O., Svensmark, B., en "Organic Electrochemistry" Ed. Manuel M. Baizer, Marcel Dekler Inc., New York, 1991, 295-297.
  37. Coetzee, J.F., Cunningham, G.P., McGuire, D.K. Padmanaghan, G.R., *Anal.Chem.*, 1962, 34(9).1139.
-

- 
38. Perrin, D.D., Amarego, W.L.F. and Perrin, D.R., "Purification of Laboratory Chemicals"; 2<sup>nd</sup> Edition, Pergamon Press, 1980, Chapter 1 y 3, 4-9, 68:
39. Kolthoff, I.M., Bruckenstein, s. and Chantooni, M.K., *J.Am.Chem.Soc.*, 1961, 83, 3927
40. Pons, S. and Khoo, S.K., *Electrochim.Acta.*, 1982, 27, 1161.
41. Catálogo Bioanalytical Systems Inc., West Lafayette, Indiana. Reprinted by permission, 1991.
42. Walden, P., Birr, E.J., *Phys.Chem.*, 1922, 144A, 269.
43. Gritzner, G. and Küta L., *J.PureAppl.Chem.*, 1984, 4, 462.
44. Geske, D.H., Maki, A.H., *J.Amer.Chem.Soc.*, 1960, 82, 2671
45. Bard, A.J., Smith, W.H., *J.Amer.Chem.Soc.*, 1975, 97, 5203.
46. Evans, D.H., O'connel, K.M. Petersen, R.A., Kelly, M.J., *J.Chem.Educ.*, 1983, 60(4), 290.
47. Nakanishi, K. and Solomon, P., "Infrared Absorption Spectroscopy", 2<sup>nd</sup> edition, Ed. Holden-Day Inc., San Fransisco, 1977.
48. Pouchert, C.J. The Aldrich Library of IR spectra, Milwaukee, 2, 1893.
49. Martínez Mayorga Karina, Tesis de Licenciatura: Síntesis de N,3-difenil-2(E)-propenamida y sus N-fenilderivados. Estudio del efecto de los sustituyentes sobre la reducción electroquímica de la doble unión del grupo amida  $\alpha,\beta$ -insaturado y determinación de su mecanismo de reducción, UNAM, FQ, Agosto 1998.
-