



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

TESIS DOCTORAL

Título
Estudio del comportamiento fotoquímico y electroquímico de yodoalquenos
Autor/es
Héctor Felipe González Cruz
Director/es
Pedro José Campos García y Miguel Angel Rodríguez Barranco
Facultad
Facultad de Ciencias, Estudios Agroalimentarios e Informática
Titulación
Departamento
Química
Curso Académico

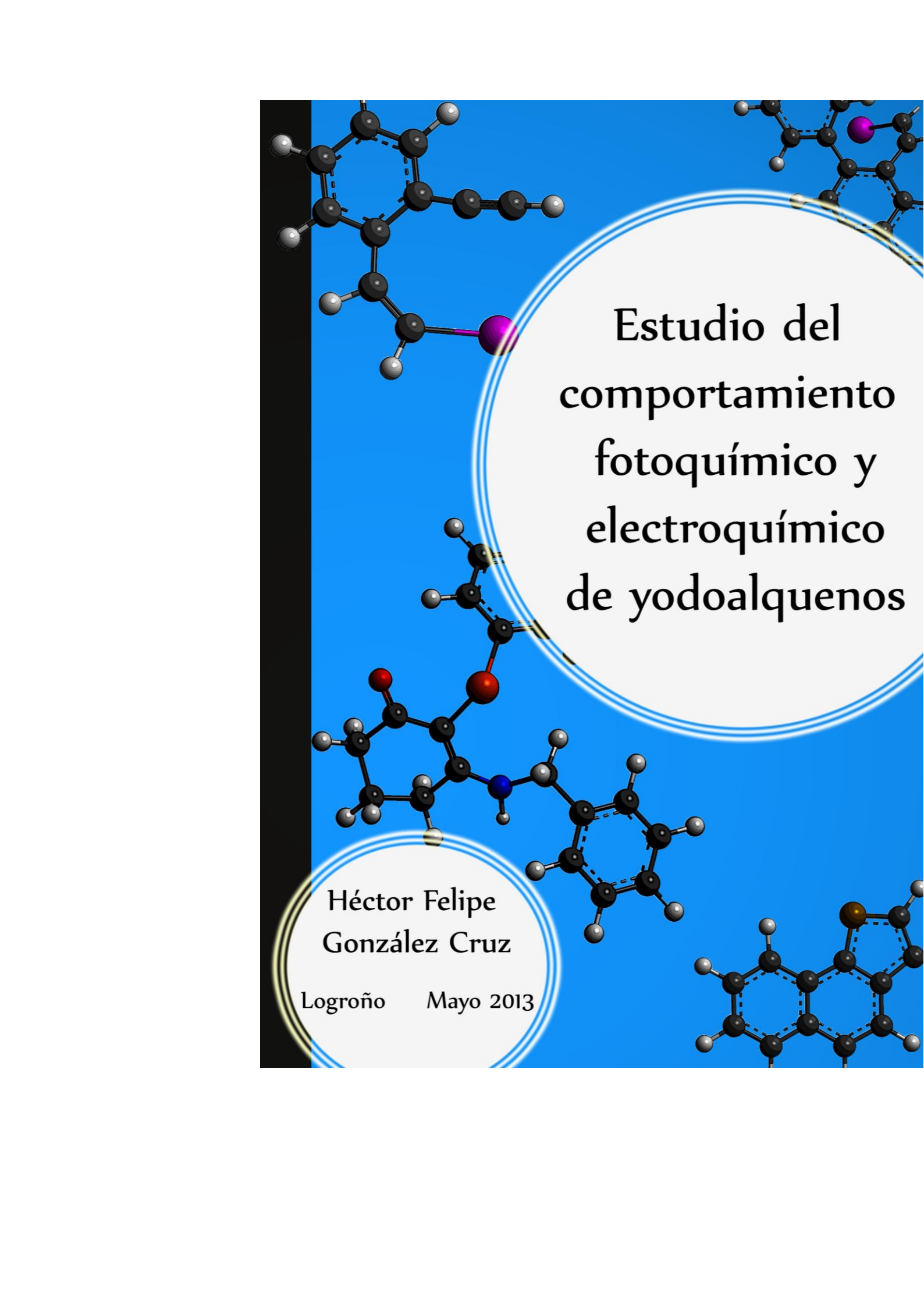


Estudio del comportamiento fotoquímico y electroquímico de yodoalquenos,
tesis doctoral

de Héctor Felipe González Cruz, dirigida por Pedro José Campos García y Miguel Angel Rodríguez Barranco (publicada por la Universidad de La Rioja), se difunde bajo una
Licencia

Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 3.0 Unported.
Permisos que vayan más allá de lo cubierto por esta licencia pueden solicitarse a los
titulares del copyright.

- © El autor
- © Universidad de La Rioja, Servicio de Publicaciones, 2014
publicaciones.unirioja.es
E-mail: publicaciones@unirioja.es



Estudio del comportamiento fotoquímico y electroquímico de yodoalquenos

Héctor Felipe
González Cruz

Logroño Mayo 2013



UNIVERSIDAD
DE LA RIOJA

CISQ

CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN SÍNTESIS QUÍMICA
UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

Universidad de La Rioja
Facultad de Ciencias, Estudios Agroalimentarios e Informática

Departamento de Química
Área de Química Orgánica

Centro de Investigación en Síntesis Química
Grupo de Fotoquímica Orgánica

TESIS DOCTORAL

Estudio del comportamiento fotoquímico y electroquímico de yodoalquenos

Memoria presentada en la Universidad de
La Rioja para optar al grado de Doctor
en Química, por

Héctor Felipe González Cruz

Mayo 2013

D. PEDRO JOSÉ CAMPOS GARCÍA, Catedrático de Química Orgánica del Departamento de Química de la Universidad de La Rioja,

y D. MIGUEL ÁNGEL RODRÍGUEZ BARRANCO, Catedrático de Química Orgánica del Departamento de Química de la Universidad de La Rioja,

CERTIFICAN:

Que la presente memoria, titulada “Estudio del comportamiento fotoquímico y electroquímico de yodoalquenos”, ha sido realizada en el Departamento de Química de la Universidad de La Rioja bajo su dirección por el Licenciado en Química HÉCTOR FELIPE GONZÁLEZ CRUZ y autorizan su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Logroño, mayo de 2013



Fdo. Pedro J. Campos García Fdo. Miguel Á. Rodríguez Barranco

A mis padres y hermano, por su apoyo en todo momento

A mis primillos y abuelos, por su alegría contagiosa y su cariño

A mi familia en general, gracias por animarme en todo momento

“Soy de las que piensan que la ciencia tiene una gran belleza. Un científico en su laboratorio no es sólo un técnico: es también un niño colocado ante fenómenos naturales que le impresionan como un cuento de hadas”

“No hay que olvidar que cuando se descubrió el radio, nadie sabía que resultaría útil en los hospitales. El trabajo era ciencia pura. Y esto es una prueba de que el trabajo científico no debe considerarse desde el punto de vista de la utilidad directa de la misma”

“La vida no es fácil, para ninguno de nosotros. Pero... ¡Qué importa! Hay que perseverar y, sobre todo, tener confianza en uno mismo. Hay que sentirse dotado para realizar alguna cosa y que esa cosa hay que alcanzarla, cueste lo que cueste”

Marie Curie (1867-1934)

“No pretendamos que las cosas cambien, si siempre hacemos lo mismo”. La crisis, es la mejor bendición que puede sucederle a personas y países, porque la crisis trae progresos. La creatividad nace de la angustia como el día nace de la noche oscura. Es en la crisis que nace la inventiva, los descubrimientos y las grandes estrategias. Quien supera la crisis se supera a sí mismo sin quedar superado. Quien atribuye a la crisis sus fracasos y penurias, violenta su propio talento y respeta más a los problemas que a las soluciones. La verdadera crisis, es la crisis de la incompetencia. El inconveniente de las personas y los países es la pereza para encontrar las salidas y soluciones. Sin crisis no hay desafíos, sin desafíos la vida es una rutina, una lenta agonía. Sin crisis no hay méritos. Es en la crisis donde aflora lo mejor de cada uno, porque sin crisis todo viento es caricia.

Hablar de crisis es promoverla, y callar en la crisis es exaltar el conformismo. En vez de esto, trabajemos duro. Acabemos de una vez con la única crisis amenazadora, que es la tragedia de no querer luchar por superarla.

Albert Einstein (1879-1955)

Agradecimientos

- ✓ Comunidad Autónoma de La Rioja, beca predoctoral FPI (Formación de Personal Investigador) disfrutada durante cuatro años.
- ✓ MEC, proyecto de investigación CTQ2011-24800 y CTQ2007-64197.
- ✓ Universidad de La Rioja, ayudas a las tesis doctorales (ATUR) y proyecto API11/20.

De modo especial, más allá de los agradecimientos reglamentarios, me gustaría dejar unas palabras para que nunca se olvide la participación en esta tesis doctoral de tantas personas que me ayudaron en el transcurso de estos años. Sé que no será fácil acordarme de todos, pero aún a riesgo de olvidar a alguien, me gustaría pagar mi deuda de gratitud con todas estas personas. Por ello, quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a:

Pedro y Miguel Ángel, por dirigir mis investigaciones, por sus consejos, pero sobre todo por la motivación y el apoyo recibido.

A Diego por guiarme en los primeros pasos en el laboratorio.

Al profesor Gonzalo Guirado de la Universitat Autònoma de Barcelona, por darme la oportunidad de trabajar en su grupo durante unos meses e introducirme en el mundo de la electroquímica.

A todos los compañeros que he tenido en el laboratorio, por hacer que el trabajo fuera más llevadero, en especial a Alegria y Anselmo por levantarme el ánimo en los momentos de bajón.

A los compañeros de mi otro laboratorio, por su disposición a ayudar en todo momento y en especial quiero agradecerle a mi compañero de fútbol sala, Víctor S., y a Víctor R. su apoyo en todo momento.

A los compañeros del grupo de electroquímica de la UAB, (Gemma, Belén, Marta, Sergio, Irene) por el trato recibido y por toda la ayuda que me brindaron.

A toda la gente del Departamento que ya sea en momentos puntuales o de una manera diaria me han ayudado.

Al servicio de laboratorios (Ernesto, Nines, Fernando), por los buenos consejos que me han dado y por la rapidez en su trabajo.

A toda mi familia y amigos, que siempre han estado cuando se les ha necesitado.

Índice

Resumen	I
Abstract	III
Abreviaturas	V
1.- Introducción	1
2.- Antecedentes bibliográficos	15
2.1.- Comportamiento fotoquímico del enlace C-X en haluros de vinilo	17
2.2.- Aplicaciones sintéticas de los haluros de vinilo	21
2.2.1.- Reacciones que transcurren una vez formado el radical alquenílico	21
2.2.2.- Reacciones que transcurren una vez formado el catión vinílico	25
3.- Objetivos	31
4.- Síntesis e irradiación de yodoalquenos	35
4.1.- Síntesis de compuestos yodados	38
4.1.1.- Introducción	38
4.1.2.- Síntesis e irradiación de 1,1-diyodoalquenos	39
4.1.3.- Síntesis de 1-yodoalquenos	40

a) Síntesis de 1-yodoalquenos, metodología Wittig	41
• Aldehídos preparados empleando acoplamiento con reactivos de Grignard	43
• Aldehídos preparados empleando reacción de Suzuki	44
• Aldehídos preparados empleando reacción de Sonoghasira	45
• Resto de aldehídos	47
b) Síntesis de yodoalquenos con un sustituyente en el carbono <i>beta</i> al yodo	51
c) Síntesis de yodoalquenos con un sustituyente en el carbono <i>alfa</i> al yodo	52
4.2.- Irradiación de yodoalquenos	53
4.3.- Estudio mecanístico	58
4.3.1.- Espectros de absorción	58
4.3.2.- Multiplicidad del estado excitado	60
a) Pruebas de desactivación	60
• Consideraciones previas	60
• Desactivación de tripletes	60
b) Luminiscencia	64
4.3.3.- Rendimiento cuántico	66
4.3.4.- Detección de especies intermedias	68
a) Influencia del disolvente	70

b) Captura del radical	72
4.3.5.- Mecanismo propuesto	74
4.4.- Parte experimental	76
4.4.1.- Síntesis de los aldehídos de partida	76
a) Aldehídos preparados empleando reacción de Grignard	76
b) Aldehídos preparados empleando reacción de Suzuki	77
c) Aldehídos preparados empleando reacción de Sonoghasira	79
d) Síntesis de otros aldehídos	81
4.4.2.- Síntesis de 1,1-diyodoalquenos	82
4.4.3.- Síntesis de los yoduros de vinilo	84
a) Síntesis de los yodoalquenos	85
b) Síntesis de los yoduros de vinilo con un sustituyentes en el carbono <i>beta</i> al yodo	92
c) Síntesis de los yoduros de vinilo con un sustituyentes en el carbono <i>alfa</i> al yodo	95
4.4.4.- Irradiación de los yoduros de vinilo	96
a) Procedimiento general de irradiación de yodoalquenos	97
b) Irradiación de yodoalquenos en presencia de un atrapador de radicales	102
4.4.5.- Pruebas mecanísticas	104

a) Irradiación de 10 en presencia de desactivadores de tripletes	104
b) Medidas de luminiscencia	106
c) Rendimiento cuántico	106
5.- Estudio electroquímico de yodoalquenos	109
5.1.- Introducción	112
5.1.1.- Historia de la electroquímica orgánica	114
5.1.2.- Comportamiento electroquímico del enlace C-X en haluros de vinilo	114
a) Estereoquímica de la reacción	117
5.2.- Estudio electroquímico	120
5.2.1.- Voltametría cíclica	122
5.2.2.- Cinética electroquímica de la reducción del enlace C-I en yoduros de vinilo	127
5.2.3.- Electrólisis a potencial controlado	134
5.2.4.- Mecanismo de reducción del enlace C-I en yodoalquenos	140
5.3.- Parte experimental	143
5.3.1.- Técnicas electroquímicas	143
a) Voltametría cíclica (VC)	143
• Metodología de trabajo	145
• Sustancia patrón	
b) Electrólisis	147

• Metodología general	147
• Metodología de trabajo en presencia de un electrófilo	152
c) Voltametría cíclica a alta velocidad	153
6.- Síntesis e irradiación de yodoenaminonas	157
6.1.- Introducción	158
6.2.- Síntesis de yodoenaminonas	161
6.2.1.- Preparación de las enaminonas de partida	162
6.2.2.- Yodación de las enaminonas	163
6.3.- Fotosustitución intermolecular de yodoenaminonas	165
6.3.1.- Espectros de absorción UV-VIS	165
6.3.2.- Fotosustitución de yodoenaminonas	167
6.4.- Comportamiento fotoquímico de los derivados de las enaminonas	172
6.4.1.- Espectros de absorción UV-VIS	172
6.4.2.- Lumiscencia	174
6.4.3.- Irradiación de sulfo- y selenoenaminonas derivadas de la ciclohexenona	176
6.5.- Estudio electroquímico de yodoenaminonas	177
6.5.1.- Voltametría cíclica	177
6.5.2.- Electrólisis a potencial controlado	180
6.6.- Parte experimental	182

6.6.1.- Síntesis de enaminonas 44 y 45	182
6.6.2.- Síntesis de yodoenaminonas	182
6.6.3.- Irradiación de yodoenaminonas	185
6.6.4.- Luminiscencia	191
6.6.5.- Prueba de fotoestabilidad	192
6.6.6.- Estudio voltamétrico de la yodoenaminona	192
7.- Conclusiones	193
8.- Consideraciones generales y técnicas de caracterización	199
8.1.- Consideraciones generales	201
8.1.1.- Reactivos y disolventes	201
8.1.2.- Técnicas analíticas e instrumentación diversa	202
Anexo A: Espectros de RMN del capítulo 4	207
Anexo B: Fundamentos de la electroquímica	229
Anexo C: Caracterización electroquímica capítulos 5 y 6	243
Anexo C.1.- Capítulo 5	245
Anexo C.2.- Capítulo 6	252
Anexo D: Espectros de RMN del capítulo 5	255
Anexo E: Espectros de RMN del capítulo 6	263

Resumen

Esta tesis doctoral se centra en el estudio del comportamiento fotoquímico y electroquímico de los yoduros de vinilo.

Los objetivos del trabajo se recogen en el capítulo 3 después de una breve introducción (capítulo 1) y unos antecedentes en los que se describe el comportamiento fotoquímico del enlace C-X en haloalquenos de vinilo y la reactividad fotoquímica de los mismos (capítulo 2).

En el capítulo 4, se detalla la síntesis estereoselectiva de una serie de yoduros de vinilo y se describe su reactividad en procesos de fotociclación intramolecular, lo que permite sintetizar diversos policarbociclos y poliheterociclos. Dentro de este capítulo, se estudia el mecanismo de la fotorreactividad de los yoduros de vinilo, por medio de técnicas experimentales (pruebas de desactivación, medida de rendimiento cuántico, medida de luminiscencia, atrapar los radicales o iones).

En el capítulo 5, se recogen brevemente los antecedentes sobre el comportamiento electroquímico de los enlaces C-X en haloalquenos y, a continuación, se estudia el mecanismo de ruptura electroquímica del enlace C-I en nuestros sistemas, empleando para ello

conjuntamente dos técnicas experimentales, la voltametría cíclica y la electrólisis.

En el capítulo 6, se describe el comportamiento fotoquímico de las yodoenaminonas y su participación en procesos de sustitución intermolecular que permiten formar enlaces con distintos átomos (Se, Br, S). También se examina la capacidad de los derivados seleno-sulfoenaminonas de la ciclohexenona sintetizados para actuar como protector solar.

En el capítulo 7, se recogen las conclusiones y en el 8, se detalla el instrumental empleado para realizar la caracterización estructural de los compuestos sintetizados y para los estudios mecanísticos.

Abstract

This dissertation is focused in the photo- and electrochemical behaviour of vinyl iodides.

The objectives of this work are summarized in chapter 3 after a brief introduction (chapter 1) and an overview of previous work in photochemistry of C-X bond in vinyl halides.

In chapter 4, the stereoselective synthesis and the reactivity in intramolecular photocyclization of many vinyl halides are described, obtaining several polycarbocycles and polyheterocycles. The photoreactivity mechanism of the vinyl iodides is studied by experimental methods such as quenching experiments, quantum yield determination, luminescence measurement and ion or radical trapping.

In chapter 5, a brief overview of the electrochemical behaviour of C-X bond in haloalkenes is shown. The mechanism of electrochemical C-I bond cleavage is studied employing two different experimental techniques such as cyclic voltammetry and electrolysis.

In chapter 6, the photochemical behaviour of iodoenaminones and its role in intermolecular substitutions are reported, procuring the formation of bonds with different atoms (Se, Br and S). The ability of

seleno- and thioenaminones derived from cyclohexenone to act as sunscreens is examined as well.

The conclusions of the dissertation are summarized in chapter 7. In chapter 8, material and methods employed in mechanistic and experimental studies are detailed.

Abreviaturas, acrónimos y siglas

A	absorbancia, amperios, área
Ar	arilo
Bu	butilo
c	concentración, cuatriplete
C	culombio
cm	centímetros
d	doblete
D	coeficiente de difusión
DISP	un mecanismo que consta de una reacción química interpuesta entre dos etapas de transferencia de carga, teniendo lugar la segunda transferencia electrónica en la disolución
DMF	dimetilformamida
eq	equivalentes
E	potencial
E°	potencial estándar de reducción
EC	mecanismo con una transferencia electrónica rápida seguida de una reacción química irreversible
EC₂	mecanismo con una transferencia electrónica rápida seguida de reacción química de dimerización irreversible
ECE	un mecanismo que consta de una reacción química interpuesta entre dos etapas de transferencia de carga,

	teniendo lugar la segunda transferencia electrónica en la superficie del electrodo
ECS	electrodo saturado de calomelanos
EDR	electrodos de disco rotatorio
E_i	potencial inicial
E_{pc}	potencial de pico catódico
E_p	moles de fotones por unidad de área y de tiempo
ESI(+)	electrospray con detección de ión positivo
ΔE_p	anchura de pico
F	faradio, factor F
GC-MS	cromatografía de gases acoplada a espectroscopia de masas
h	horas
hν	luz, fotones
I	intensidad
I_p	intensidad de pico
I_{pc}	intensidad de pico catódico
Ipy₂BF₄	tetrafluoroborato de bis(piridina)yodo(I)
J	constante de acoplamiento
k	constante de velocidad
k_s	constante de cinética estándar de transferencia electrónica
KN(TMS)₂	bis(trimetilsilil)amiduro de potasio
LDA	diisopropilamiduro de litio
m	metros, multiplete, masa
M	concentración molar
MAAs	aminoácidos derivados de las micosporinas

nm	nanometro
ns	nanosegundo
Nu	nucleófilo
Ac	acetilo
ppm	partes por millón
q	quintuplete
Q	carga eléctrica
RMN	resonancia magnética nuclear
Rto	rendimiento
s	segundos, singlete
S	superficie
S₀	estado fundamental (singlete)
S₁	estado excitado (singlete)
SCE	electrodo saturado de calomelanos
SEA	concentración de la sustancia electroactiva
t	tripleto, tiempo
t.a.	temperatura ambiente
T₀	estado fundamental (tripleto)
T₁	estado excitado (tripleto)
TBAF	fluoruro de tetrabutilamonio
TEABF₄	tetrafluoroborato de tetraetilamonio
THF	tetrahidrofurano
TMS	trimetilsilano
u.a.	unidades arbitrarias
UV-VIS	ultravioleta-visible
v	velocidad de barrido de potencial
vs.	versus

V	voltios, volumen
VC	voltimetría cíclica
W	watios
WE	Electrodo de trabajo
z	carga
Δ	calor
α	coeficiente de transferencia electrónica
ϵ	coeficiente de absorción molar (absortividad)
λ	longitud de onda
π^*	polarizabilidad
Φ_R	rendimiento cuántico
τ	tiempo de vida

1. Introducción

1

Introducción

“Después de haberse formado la Tierra, la atmósfera era muy diferente de la actual y no contenía oxígeno libre, sino hidrógeno y compuestos hidrogenados como metano y amoníaco.

La luz solar, los rayos y fuentes de calor como volcanes y materiales radioactivos pudieron haber hecho reaccionar estos compuestos, produciendo otros más complejos, que disueltos con minerales en océanos primitivos, habrían dado origen a gotas coloidales ricas en polímeros –como proteínas y ácidos nucleicos– y posteriormente a los primeros seres vivos.”

El origen de la vida, Alexander I. Oparin

La luz es una de las piezas claves en el puzzle de la vida, ya que juega un papel fundamental tanto en la generación de esta como

en la conservación de la misma. Tal y como propuso Alexander I. Oparin en su obra, *El origen de la vida* (1924) e independientemente John Burdon Sanderson Haldane en *The causes of evolution* (1932).

La luz participa en importantes procesos biológicos, entre los que se podrían destacar la fotosíntesis, la formación de la capa de ozono, la visión...

La fotosíntesis es un proceso metabólico que realizan algunas células de organismos autótrofos para sintetizar carbohidratos y liberar oxígeno. Es imprescindible para la vida en nuestro planeta ya que, a partir de la luz y la materia inorgánica, logra sintetizar materia orgánica. El proceso permite fijar el dióxido de carbono de la atmósfera y liberar oxígeno. En definitiva, la vida se mantiene gracias a la fotosíntesis, sin ella no habría plantas ni animales ni oxígeno. (Figura 1.1).

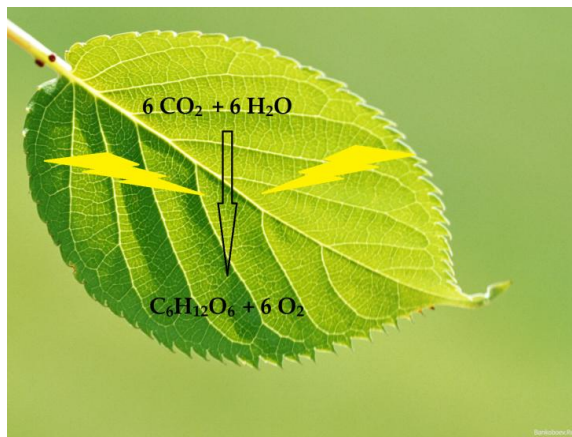


Figura 1.1

A unos 20 km de la superficie terrestre tiene lugar un proceso de suma importancia, el equilibrio de formación y destrucción del ozono. En este equilibrio, la luz ultravioleta de longitud de onda inferior a 242 nm es absorbida por el O_2 presente dando lugar al ozono; a su vez el ozono se destruye al absorber luz de longitud de onda inferior a 320 nm generando oxígeno, manteniendo constante la concentración de ozono. La capa de ozono, zona de la estratosfera con mayor concentración de ozono, actúa como filtro evitando que luz muy perjudicial para los seres vivos llegue a la superficie terrestre (Figura 1.2).

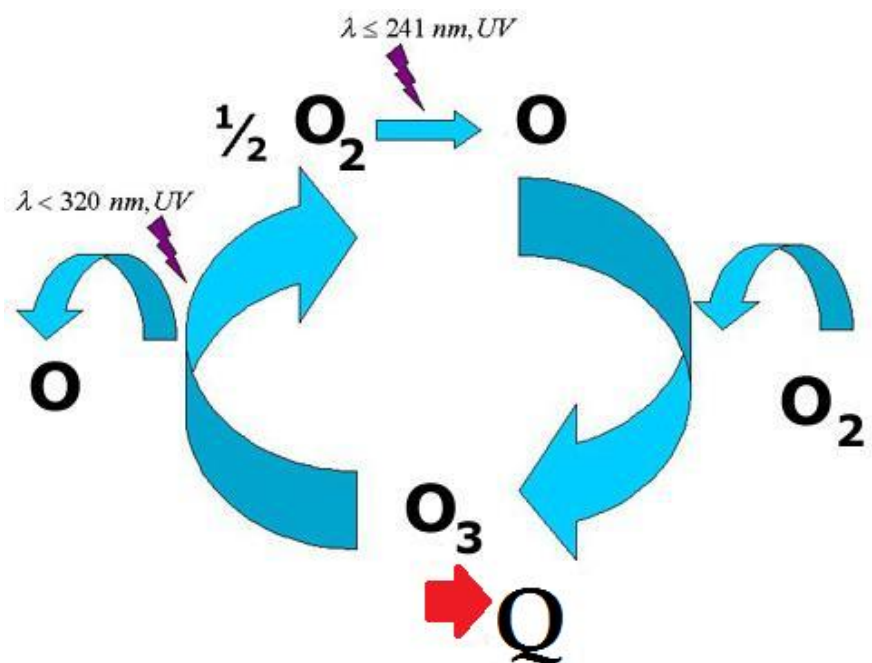


Figura 1.2

reacciones químicas activadas por radiación lumínica, se desarrolló una subdisciplina de la química, conocida como fotoquímica.

Desde hace unos 2300 años se tiene constancia de la aplicación de fotorreacciones por parte del ser humano. Alejandro Magno aprovechaba los cambios de color de tintes inducidos por la luz para coordinar los ataques de sus tropas durante las guerras, sin embargo el fotocromismo no fue redescubierto hasta 1876.¹

Conocida es también la helioterapia, o lo que es lo mismo el empleo de la luz con fines medicinales, siendo una práctica extendida en la Grecia Clásica, Soranus de Efeso (100 A.C), Antillo (200 A.C), prescribían la heliosis (acto de tomar el sol), como remedio contra la obesidad, asma, epilepsia... y también los romanos aprovecharon los efectos terapéuticos de la luz solar como atestiguan documentos de Plinio el Viejo.

Igualmente se conocen instrumentos diseñados con el objeto de emplear la luz del sol, como ejemplo el espejo mechero de Arquímedes.¹

Realmente los inicios de la fotoquímica, se pueden remontar a finales del siglo XVIII, gracias al trabajo de Scheele que fue el primero en observar el efecto de luz de diferentes longitudes de onda,

¹ H. D. Roth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1193.

sobre las sales de plata (que posteriormente formarían la base de la fotografía moderna).²

Posteriormente llegaron los primeros experimentos fotoquímicos en estado sólido (exposición a la luz solar de santonina), las primeras pruebas de que existe una dependencia de la longitud de onda para que tenga lugar la reacción, aportes realizados por Trommsdorff; la primera reacción de cicloadición [2+2], procesos de fotodimerización de estireno, antraceno, quinona... observados por Fritzsche y Lieberman; el empleo de disoluciones filtrantes por parte de Perkin; la fotoisomerización de olefinas descrita por Lieberman; el empleo de varios tipos de fuentes de luz artificial por uno de los pioneros de la fotoquímica Lieberman; encontramos a Klinger que puede ser considerado como el primero que empleo la fotoquímica como método de síntesis alternativa con su trabajo de fotoreducción de cetonas y aldehídos...¹

A comienzos del siglo XX, Planck propuso la hipótesis de que la energía asociada a la radiación electromagnética está formado por pequeños paquetes de energía llamadas cuantos. Esta ley se convirtió en una de las bases de la mecánica cuántica que posteriormente completaron Einstein y Bohr.

En 1905 Einstein basándose en la hipótesis de Planck, publicó un artículo revolucionario "*Heurística de la generación y conversión*

² J. Wisniak, *CENIC Ciencias Químicas* **2009**, 40, 165.

de la luz”, en el que enunciaba que la radiación electromagnética está formada por unidades discretas de luz que chocan con la materia a los que llamó fotones, dando una explicación sencilla al efecto fotoeléctrico.

El desarrollo de la mecánica cuántica fue fundamental para el avance de la fotoquímica, ya que permitió construir la base teórica en la que se cimenta la misma. Posteriormente llegaron las contribuciones de importantísimos fotoquímicos como Stern, Volmer, Jablonsky, Turro, y con ello una gran evolución de esta rama de la química, convirtiéndose en uno de los campos más activos de la ciencia en el último siglo.

Estos avances fueron claves para comprender gran parte de los fenómenos fotoquímicos y fotobiológicos, tales como la fotosíntesis, fijación de la vitamina D, niebla fotoquímica, la luz que emiten diversos animales (calamares gigantes, luciérnagas)... y con ello el desarrollo de una industria relacionada, como la fotográfica, el almacenamiento de energía solar y su consiguiente transformación en energía eléctrica, los protectores solares...

En el área concreta de la fotoquímica orgánica, el estudio del comportamiento de sistemas que poseen grupos carbonilo,³ alquenos³ en su estructura ha sido ampliamente estudiado a lo largo de los años.

³ *Specialist Periodical Reports: Photochemistry*, vol. 1-40, The Royal Society of Chemistry, London, (UK), 1970-2012. P. Klan, J. Wirz, *Photochemistry of Organic Compounds*, Wiley, Wilshire, 2009.

Sin embargo, el comportamiento fotoquímico del enlace imínico,⁴ ha sido mucho menos analizado, no siendo hasta 1970 cuando se comenzó a examinar.

Dentro de nuestro grupo se ha desarrollado como una de las principales líneas de investigación el estudio fotoquímico de las reacciones fotoquímicas de compuestos nitrogenados como iminas,⁵ azadienos⁶ e iminocarbenos de Fisher.⁷

Este tipo de procesos fotoquímicos permite abordar la síntesis de heterociclos nitrogenados. Así, si se genera un radical centrado en un átomo de nitrógeno, éste puede llevar a cabo una ciclación intramolecular sobre un enlace insaturado dando lugar a distintas estructuras nitrogenadas.⁸ Uno de los proyectos más reciente en nuestro grupo de investigación ha estado relacionado con este tema y

⁴ a) A. Padwa, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 37. b) A. C. Pratt, *Chem. Soc. Rev.* **1977**, 6, 63. c) P. S. Mariano, *Tetrahedron* **1983**, 39, 3845.

⁵ a) D. Sampedro, A. Soldevilla, P. J. Campos, R. Ruiz, M. A. Rodríguez, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 8331. b) M. Ortega, M. A. Rodríguez, P. J. Campos, *Tetrahedron* **2005**, 61, 11686. c) M. Ortega, M. A. Rodríguez, P. J. Campos, *Tetrahedron* **2004**, 60, 6475.

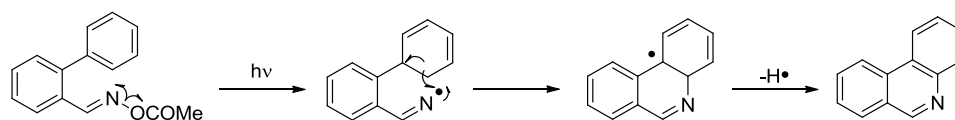
⁶ a) M. Marazzi, M. Blanco-Lomas, M. A. Rodríguez, P. J. Campos, O. Castaño, D. Sampedro, L. M. Frutos, *Tetrahedron* **2012**, 68, 730. b) P. J. Campos, M. A. Rodríguez, M. Caro, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 3575. c) P. J. Campos, E. Añón, M. C. Malo, M. A. Rodríguez, *Tetrahedron* **1999**, 55, 14079. d) P. J. Campos, C.-Q. Tan, M. A. Rodríguez, E. Añón, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 7195.

⁷ a) D. Sampedro, M. Caro, M. A. Rodríguez, P. J. Campos, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 6705. b) P. J. Campos, D. Sampedro, M. A. Rodríguez, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 4674. c) P. J. Campos, D. Sampedro, M. A. Rodríguez, *Organometallics* **2002**, 21, 4076.

⁸ a) A. G. Fallis, I. M. Brinza, *Tetrahedron* **1997**, 53, 17543. b) S. Z. Zard, *Synlett* **1996**, 1148. c) J. L. Esker, M. Newcomb, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1993**, 58, 1.

ha consistido en el estudio de los radicales iminilo generados por fotólisis de ésteres de oxima (Esquema 1.2-1.3).⁹

Reacción intramolecular

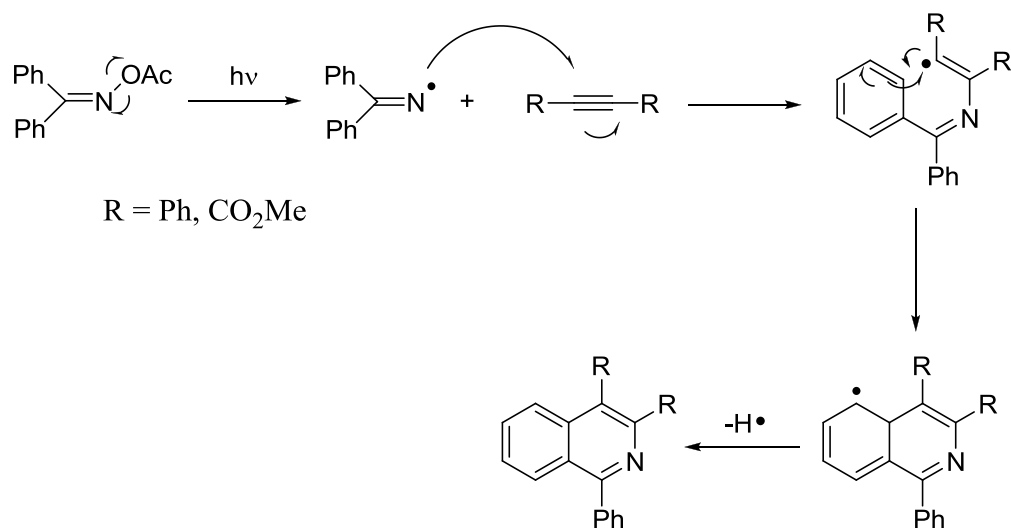


Esquema 1.2

La ruptura fotoquímica del enlace N-O del ester de oxima, genera un radical iminilo, la posterior adición de éste al anillo, forma el radical ciclohexadienilo, recuperando la aromaticidad mediante la pérdida de hidrógeno.

⁹ a) R. Alonso, *Tesis Doctoral*, Universidad de La Rioja, **2008**. b) R. Alonso, P. J. Campos, M. A. Rodríguez, D. Sampedro, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 2234. c) R. Alonso, P. J. Campos, B. García, M. A. Rodríguez, *Org. Lett.* **2006**, 8, 3521.

Reacción intermolecular

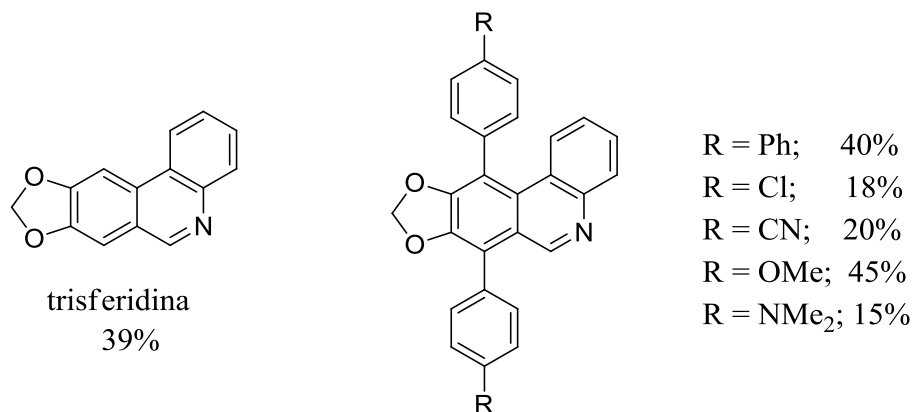


Esquema 1.3

La homólisis inducida por la luz del enlace N-O del ester de oxima, produce un radical centrado en el nitrógeno, la posterior adición a un sistema insaturado, forma el radical vinílico, que tras la adición al anillo y la pérdida de un átomo de hidrógeno recupera la aromaticidad del sistema.

Posteriormente a este trabajo se ha realizado otro que ha consistido en emplear estas reacciones para la síntesis de moléculas orgánicas que

presentan diversas aplicaciones, como alcaloides y sensores fluorescentes derivados de la trisferidina (Esquema 1.4).¹⁰

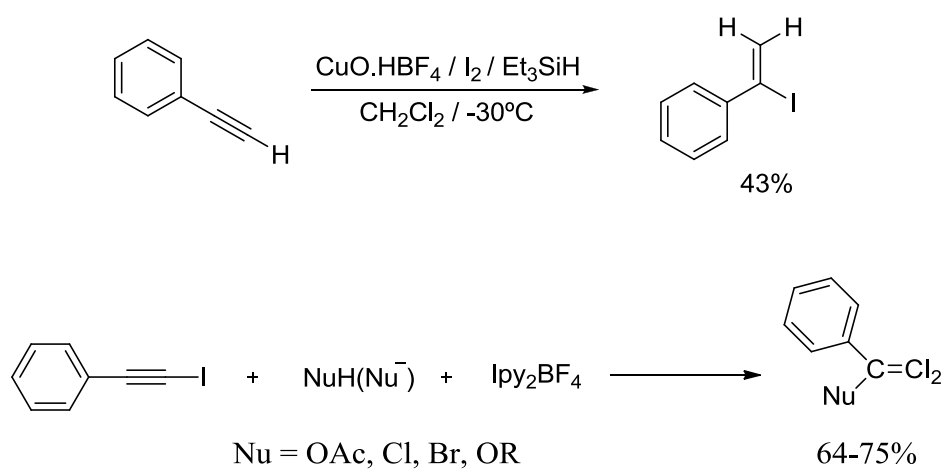


Esquema 1.4

Combinándolo con la experiencia del grupo en la síntesis de yododerivados (Esquema 1.5),¹¹ se decide comprobar el comportamiento fotoquímico del enlace C-I.

¹⁰ a) A. Caballero, P. J. Campos, M. A. Rodríguez, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 4631. b) A. Caballero, *Tesis Doctoral*, Universidad de La Rioja, **2012**. c) A. Caballero, P. J. Campos, M. A. Rodríguez, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 6357. d) R. Alonso, A. Caballero, P. J. Campos, M. A. Rodríguez, *Tetrahedron*. **2010**, *66*, 8828. e) R. Alonso, A. Caballero, P. J. Campos, D. Sampedro, M. A. Rodríguez, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 4469.

¹¹ a) P. J. Campos, B. García, M. A. Rodríguez, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6111. b) J. Barluenga, M. A. Rodríguez, P. J. Campos, G. Asensio, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5567.



Esquema 1.5

El objeto de este trabajo será aplicar la experiencia adquirida con estos sustratos, en el estudio de las reacciones fotoquímicas del enlace carbono-yodo en compuestos yodados (yodoalquenos y yodoenaminonas), complementando este estudio con la determinación de las propiedades y reactividad electroquímicas de estos sistemas.

2. Antecedentes

2.1.- Comportamiento fotoquímico del enlace C-X en haluros de vinilo

2.2.- Aplicaciones sintéticas de los haluros de vinilo

2

Antecedentes bibliográficos

2.1.- Comportamiento fotoquímico del enlace C-X en haluros de vinilo

En la década de los 60-70 del siglo pasado, aparecieron los primeros trabajos en los que se estudiaba la ruptura fotoquímica del enlace C-X en sistemas vinílicos. Reacciones de ciclación,^{1,2} de abstracción de hidrógeno,^{1,3,4} isomerización³ y todas ellas con un denominador común, se propone que transcurren a través de intermedios radicalarios, es decir, la absorción de luz por parte de la

¹ B. Šket, M. Zupan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1979**, 752.

² T. Kitamura, S. Kobayashi, H. Taniguchi, *Chem. Lett.* **1988**, 1637.

³ R. C. Neuman, G. D. Holmes, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 4317.

⁴ R. M. Wilson, T. J. Commons, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 2891.

molécula conduce a una ruptura homolítica del enlace C-X (Esquema 2.1).⁵



Esquema 2.1

En la misma época, el grupo del profesor Kropp, que había realizado múltiples estudios del fotocomportamiento del enlace C-X en sistemas alquílicos,⁶ publicó un trabajo en el que los intermedios de reacción eran especies iónicas. La explicación que propuso es que tenía lugar una ruptura homolítica del enlace y posteriormente una transferencia electrónica, formándose así el catión vinílico.⁷

En la actualidad a pesar de que es perfectamente conocida la fotólisis de los yodoalquenos, sigue existiendo controversia en torno al mecanismo de generación de cationes vinílicos, algunos autores proponen una ruptura heterolítica del enlace C-X.⁸

⁵ P. G. Sammes, *Photochemistry of the C-X group*, in *Chemistry of the Carbon-Halogen Bond*, Ed., Wiley, New York, **1973**, chap. 11.

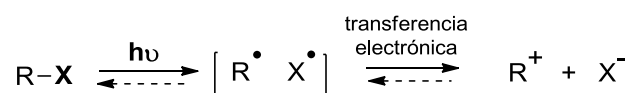
⁶ a) P. J. Kropp, T. H. Jones, G. S. Poindexter, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5420. b) P. J. Kropp, G. S. Poindexter, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7142.

⁷ S. A. McNeely, P. J. Kropp, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 4319.

⁸ a) F. I. M. van Ginkel, J. Cornelisse, G. Lodder, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4261. b) J. M. Verbeek, M. Stapper, E. S. Krijnen, J. D. Loon, G. Lodder, S. Steenken, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 9526. c) C. Galli, P. Gentili, A. Guamieri, S. Kobayashi, Z. Rappoport, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 9292.

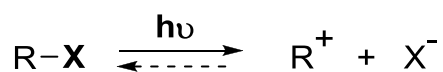
Por lo tanto, hay postulados dos posibles caminos que llevan a la formación del catión:

-Ruptura homolítica del enlace C-X y posterior transferencia electrónica (Esquema 2.2).



Esquema 2.2

- Heterólisis directa del enlace C-X (Esquema 2.3).



Esquema 2.3

Resumiendo, en la fotólisis de halogenuros de vinilo hay dos posibles especies intermedias reactivas, el radical y el catión. Dependiendo de las condiciones empleadas, disolventes y sustituyentes dentro del yoduro de vinilo se favorecerá un mecanismo u otro. En lo que están de acuerdo todos los autores, es en que se favorece la formación del intermedio iónico con el empleo de un disolvente polar prótico y si los sustituyentes en los carbonos α y β son dadores de densidad electrónica. Sin embargo existe cierta

controversia en relación a la influencia del grupo saliente, es decir, del halógeno. Según Verbeek⁹ y Kropp,^{7,10} existe una relación de la fortaleza del enlace C-X ($I-C < Br-C < Cl-C < F-C$) en el mecanismo, cuanto más débil es el enlace mayor es la proporción del catión vinílico; sin embargo Zupan¹ y Kitamura,¹¹ cuyos estudios proporcionan resultados opuestos, proponen que a mayor electronegatividad del halógeno, más favorecido esta la formación del intermedio iónico ($F > Cl > Br > I$).

Por otra parte, la absorción de luz por parte del cromóforo C-X, conlleva la ruptura del enlace, siendo mucho más factible la rotura cuanto más débil sea el enlace, por ello la mayor parte de los ejemplos encontrados usaban bromo y yodoalquenos como sustrato a irradiar.

⁹ J. M. Verbeek, M. Stapper, E. S. Krijnen, J. D. Loon, G. Lodder, S. Steenken, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 9526.

¹⁰ P. J. Kropp, S. A. McNeely, T. R. D. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6907.

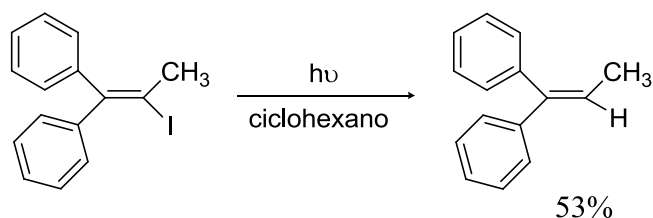
¹¹ a) T. Kitamura, S. Kobayashi. H. Taniguschi, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2323. b) T. Kitamura, S. Kobayashi. H. Taniguschi, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4755. c) T. Kitamura, S. Kobayashi. H. Taniguschi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2641.

2.2.-Aplicaciones sintéticas de los haluros de vinilo

Las posibles aplicaciones sintéticas derivadas de la fotoquímica de los haluros de vinilo, dependen de la especie reactiva intermedia generada tras su irradiación. Esto permite diferenciar dos grupos de reacciones características, en función del intermedio implicado.

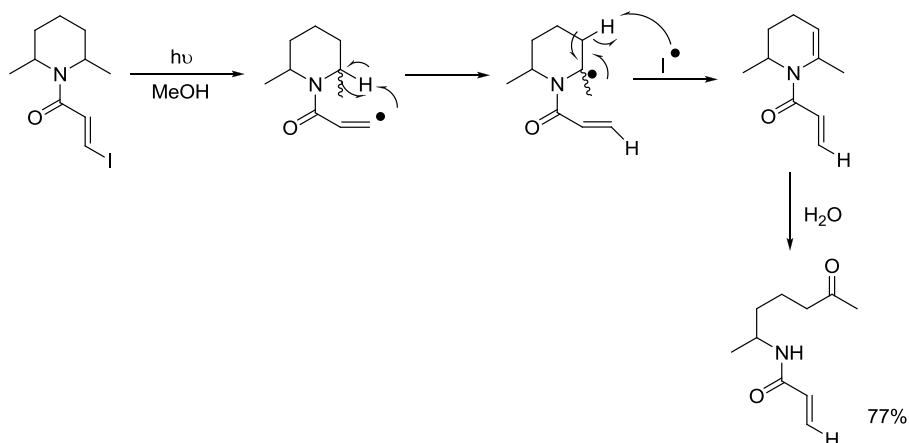
2.2.1.- Reacciones que transcurren una vez formado el radical alquénico:

Abstracción de un átomo de hidrógeno: es la típica reacción de los radicales vinílicos, en la que el átomo de haluro es sustituido por hidrógeno. Su principal aplicación es la reducción de los haloalquenos (Esquema 2.4).^{11a}



Esquema 2.4

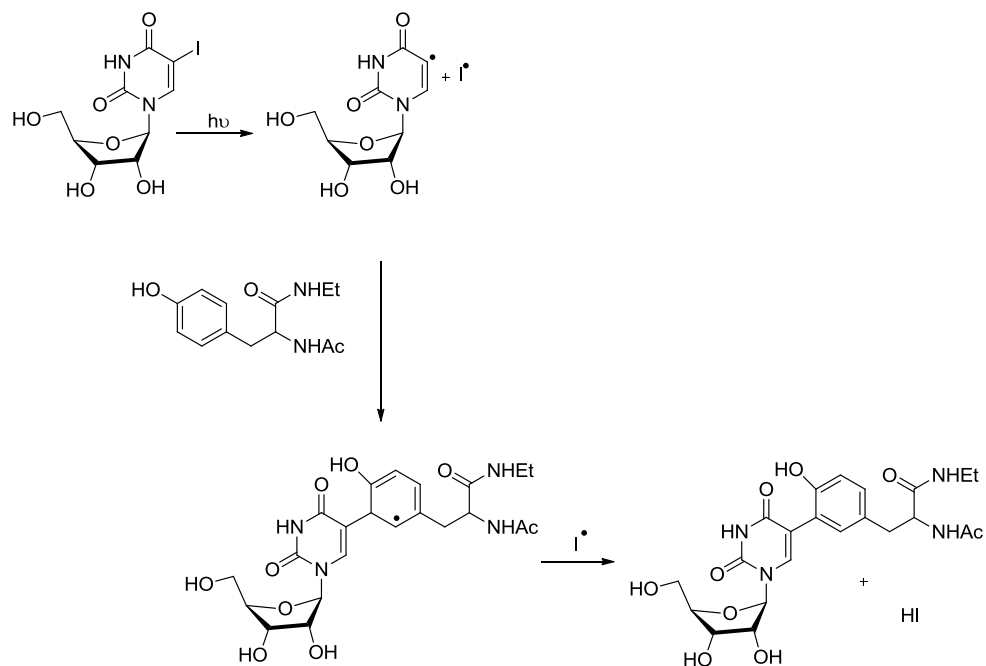
Otro ejemplo de la utilidad de esta reacción engloba la fotólisis de β -yodoacrilamidas (Esquema 2.5), la abstracción intramolecular de un átomo de hidrógeno y posterior hidrólisis de la enamina en la extracción.⁴



Esquema 2.5

Adición radicalaria intermolecular: es un método utilizado para la formación de enlaces C-C con buen rendimiento. Una de las aplicaciones de la reacción ha sido el estudio mecanístico de 5-yodouracilo, para su uso como cromóforo en procesos de fotoacoplamiento cruzado de nucleoproteínas (Esquema 2.6).¹²

¹² C. L. Norris, P. L. Meisenheimer, T. H. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5801.

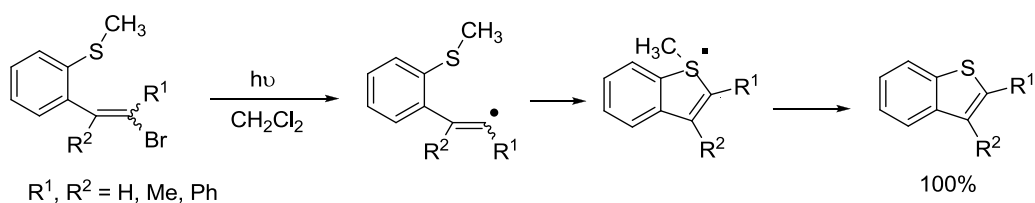


Esquema 2.6

Otras reacciones típicas de adición radicalaria, como la dimerización, han sido observadas en escasas ocasiones con haloalquenos.

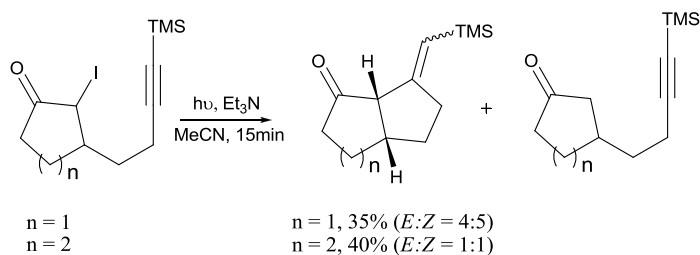
Ciclación intramolecular: la ciclación intramolecular por radicales, es una estrategia usada para generar una gran variedad de ciclos y heterociclos. Un ejemplo es el ataque intramolecular del

radical vinílico al azufre, para sintetizar de forma muy eficiente benzo[*b*]tiofenos (Esquema 2.7).²



Esquema 2.7

Otro ejemplo es la ciclación radicalaria intramolecular de α -yodoenonas por transferencia electrónica fotoinducida empleando trietilamina como iniciador (Esquema 2.8).¹³

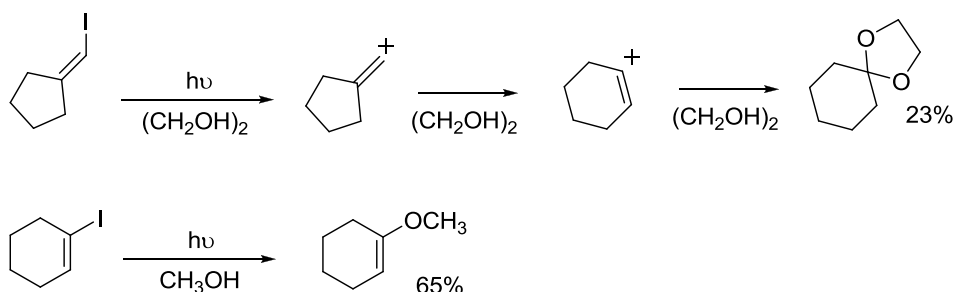


Esquema 2.8

¹³ C. K. Sha, K. C. Santhosh, C. T. Tseng, C.T. Lin, *Chem. Commun.* **1998**, 397.

2.2.2-Reacciones que transcurren una vez formado el catión vinílico:

Solvólisis: el empleo de disolventes polares próticos favorece la formación del catión vinílico. Estos disolventes tienen la capacidad de actuar como nucleófilos atrapando el catión, dando lugar a la sustitución del halógeno por el disolvente. Entre los principales disolventes utilizados están los alcoholes (como metanol, etanol), que llevan a la formación de éteres (Esquema 2.9).^{6,10,11a}



Esquema 2.9

Sustitución nucleófila unimolecular: es una reacción observada cuando hay presencia de nucleófilos en el medio. El catión generado tras la absorción de luz por parte del yodoalqueno sufre un ataque del nucleófilo que reemplaza al halógeno en su posición. Esta reacción principalmente se usa para funcionalizar alquenos y para la síntesis de

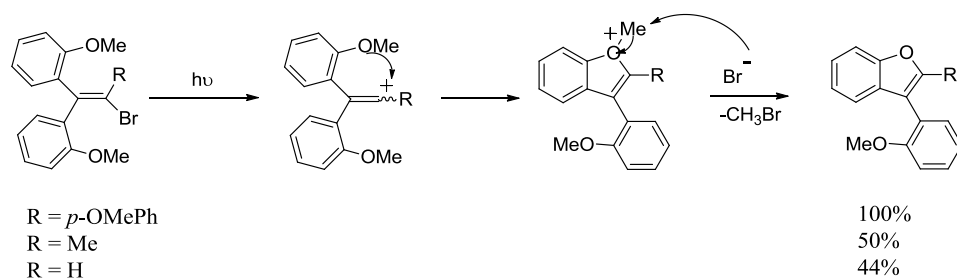
La rotura inducida por la luz del enlace C-Br, genera un catión centrado en el carbono, posteriormente se produce el ataque del nucleófilo anión azida, fotorreorganización con pérdida de nitrógeno formándose una 2*H*-azirina, posterior apertura del ciclo inducida por la luz, formando un iluro de nitrilo y finalmente tiene lugar la reacción 1,3-dipolar de este con un dipolarófilo para formar una pirrolina (Esquema 2.10).

Ciclación intramolecular: es una reacción de gran importancia sintética porque permite obtener varias clases de ciclos y heterociclos. La ciclación intramolecular vía iónica ha sido ampliamente estudiada por vía térmica,¹⁵ sin embargo, las dificultades para la formación del catión vinílico, provocaron la búsqueda de otras alternativas. Una de las opciones era el empleo de fotólisis de esos mismos compuestos, resultando ser una vía adecuada, al obtener muy buenos resultados en unas condiciones de reacción muy sencillas.

Entre los ejemplos de esta reacción, esta la síntesis de benzofuranos. En este trabajo se describe la importancia que tiene el sustituyente en el carbono α para evitar reacciones secundarias, así los mejores resultados son en presencia de arilo > alquilo > H (Esquema 2.11).¹⁶

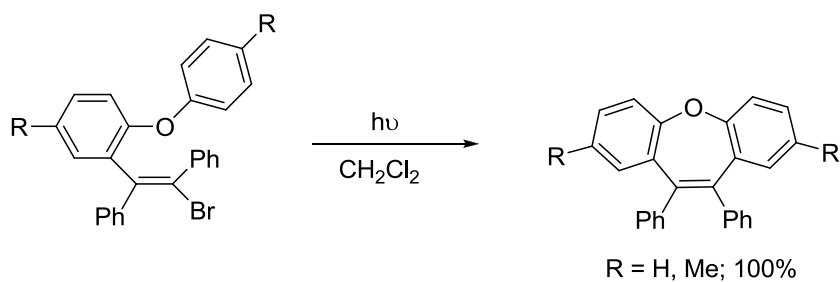
¹⁵ P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack, M., L. R. Subramanian. *Vinyl Cations*, Academic Press, New York, **1979**.

¹⁶ T. Suzuki, T. Kitamura, T. Sonoda, S. Kobayashi. H. Taniguschi, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5324.



Esquema 2.11

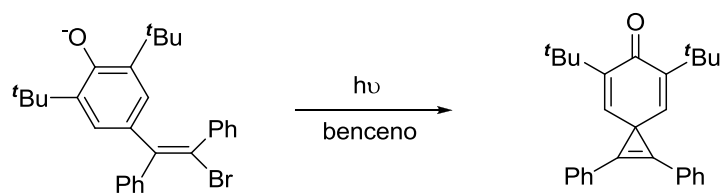
Otros ejemplos son la síntesis de dibenzo[*b,f*]oxepinas (Esquema 2.12)¹⁷ y la formación de espiro ciclopropanos (Esquema 2.13).¹⁸



Esquema 2.12

¹⁷ T. Kitamura, S. Kobayashi, H. Taniguschi, K. Hori, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6240.

¹⁸ T. Kitamura, T. Kabashima, H. Taniguschi, *Synthesis* **1982**, 393.



Esquema 2.13

3. Objetivos

3

Objetivos

Los objetivos que se pretenden abordar se pueden resumir en los siguientes apartados:

✓ Definir una estrategia sencilla y muy efectiva para sintetizar una amplia variedad de carbociclos y heterociclos a través de la formación de enlaces C-C; determinar las especies involucradas en el mecanismo de la reacción, radicales o iones, usando con esa idea técnicas fotoquímicas y electroquímicas; realizar un estudio mecanístico para determinar los estados excitados involucrados en la reacción de fotorruptura de enlace C-I en yoduros de vinilo.

✓ Caracterizar electroquímicamente los yoduros de vinilo sintetizados (obtener su potencial de reducción, potenciales de pico,

electrones implicados en la rotura del enlace...), realizar su electrólisis, determinar los productos formados y describir el mecanismo de ruptura del enlace C-I.

✓ Ampliar la utilidad de la fotorreacción, cambiando el tipo de sustrato a irradiar (yodoenaminona), con el objeto de comprobar la efectividad de la fotosustitución intermolecular de yodoenaminonas sobre moléculas diversas, con el objeto de formar enlaces con distintos átomos (Se, S...).

4. Síntesis e irradiación de yodoalquenos

4.1.- Síntesis de compuestos yodados

4.2.- Irradiación de yodoalquenos

4.3.- Estudio mecanístico

4.4.- Parte experimental

4

Síntesis e irradiación de yodoalquenos

En este capítulo se recogen la síntesis de diversos yodoalquenos, su comportamiento fotoquímico en el contexto de la ciclación y el estudio mecanístico de la fotorreacción. En primer lugar, se aborda un procedimiento general de síntesis para estos compuestos, incluyendo una serie de excepciones. Posteriormente, se recoge el comportamiento fotoquímico de los mismos, resaltando los productos de ciclación obtenidos y, finalmente, se realiza un estudio del mecanismo de la reacción, con el objeto de determinar las especies intermedias involucradas en el mismo.

4.1.- Síntesis de compuestos yodados

4.1.1.- Introducción

Los yoduros de vinilo o yodoalquenos son las moléculas orgánicas que se emplean en este capítulo, con el objeto de estudiar su comportamiento fotoquímico.

El primer paso, con el objeto de facilitar la posterior fotociclación, fue elegir la estructura común de los aldehídos de partida, que posteriormente se emplearon en la síntesis de los compuestos yodados. A tenor de los resultados obtenidos en una tesis anterior leída en el grupo, *Irradiación de aciloximas y su participación en procesos de ciclación intramolecular*,¹ se decidió emplear sustratos de partida similares, derivados del benzaldehído con un sistema insaturado en *orto* al aldehído (Figura 4.1).

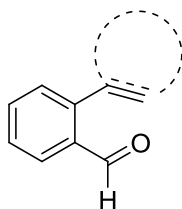


Figura 4.1

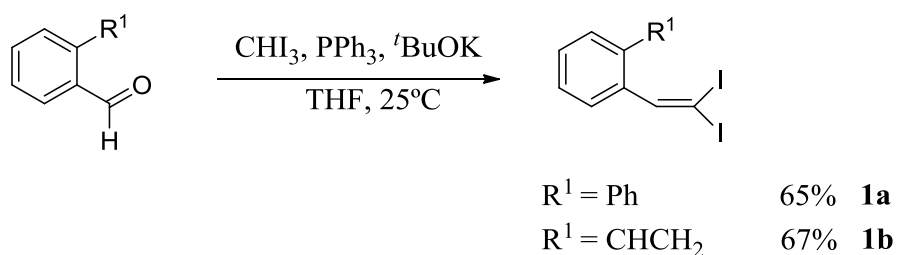
¹ R. Alonso, *Tesis doctoral*, Universidad de La Rioja, 2008.

Elegido el esqueleto de las moléculas a utilizar, el siguiente paso fue la preparación de los compuestos yodados.

4.1.2.- Síntesis e irradiación de 1,1-diyodoalquenos

El estudio se inició con el análisis del comportamiento fotoquímico de los derivados diyodados, un tipo de compuestos cuya síntesis era conocida en el grupo.²

Para la obtención de los compuestos diyodados, se parte del correspondiente aldehído al que se hace reaccionar con un iluro de fosforo, preparado *in situ* en el matraz tras la reacción de yodoformo, trifenilfosfina y *tert*-butóxido de potasio (Esquema 4.1).³



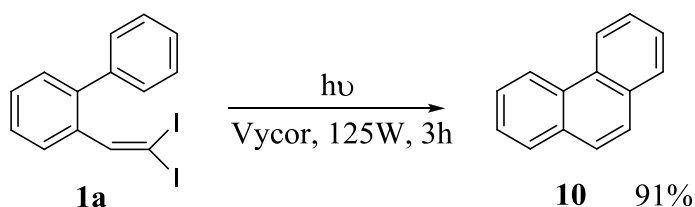
Esquema 4.1

A continuación se ensayó la fotorreacción de 2-(2,2-diyodovinil)bifenilo (**1a**), empleando un filtro Vycor y una lámpara de

² J. Barluenga, M. A. Rodríguez, P. J. Campos, G. Asensio, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5567.

³ a) B. Bonnet, Y.L. Gallic, G. Plé, L. Duhamel, *Synthesis* **1993**, 1071. b) P. Michel, A. Rassat, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8579.

125 W. El producto generado resulto ser el derivado de la ciclación intramolecular, fenantreno (**10**), con un 91% de rendimiento (Esquema 4.2).



Esquema 4.2

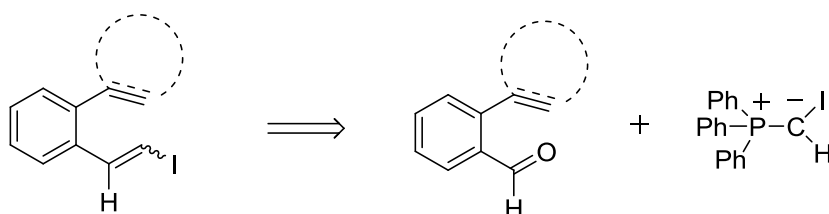
Este resultado era muy prometedor, ya que este procedimiento permite obtener el producto de fotociclación como único compuesto generado en la reacción, con un muy buen rendimiento, pero sin embargo, presenta un inconveniente, se rompen los dos enlaces C-I. Este hecho hizo que se replanteara cual era el mejor compuesto yodado a irradiar, no aporta nada tener dos I, si los dos se marchan y no se funcionaliza el ciclo formado, razón por la que se decide sintetizar los compuestos monoyodados y estudiar su comportamiento fotoquímico.

4.1.3.- Síntesis de 1-yodoalquenos

Comprobado que la reacción de fotociclación intramolecular tiene lugar, se procede a la síntesis de varios yodoalquenos.

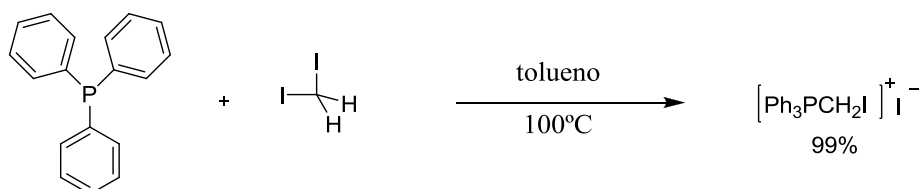
a) Síntesis de 1-yodoalquenos, metodología Wittig

Los yoduros de vinilo se preparan a partir del derivado del benzaldehído con un sistema insaturado en *orto*, por la reacción que tiene lugar entre la función aldehído y un iluro de fosforo (Esquema 4.3).



Esquema 4.3

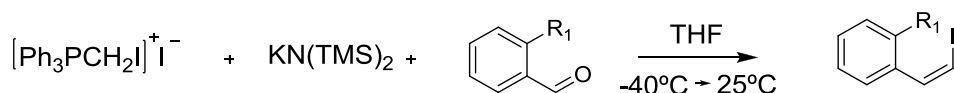
En primer lugar se sintetiza la sal de fosfonio, mediante la reacción de trifenilfosfina y diyodometano a reflujo de tolueno durante una noche (Esquema 4.4).⁴



Esquema 4.4

⁴ D. Seyferth, J. K. Heeren, G. Singht, S. O. Grun, W. R. Hughes, *J. Organomet. Chem.* **1966**, 5, 267.

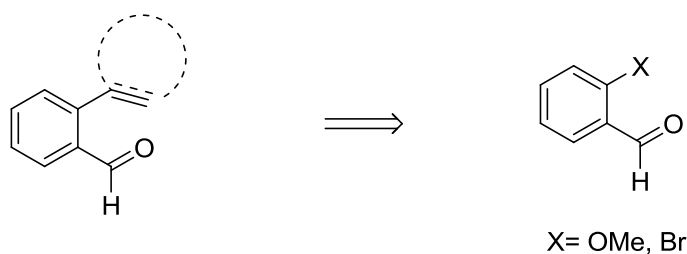
El siguiente paso consiste en añadir a la sal de fosfonio, a -40°C , una base ($\text{KN}(\text{TMS})_2$) para obtener el iluro de fosforo. Sobre ésta se añade el aldehído a -40°C y tras una rápida reacción se sintetiza el yodoalqueno con una alta estereoselectividad (95% *Z*) (Esquema 4.5).⁵



Esquema 4.5

A continuación se describe la preparación de los aldehídos empleados para sintetizar los yodoalquenos.

En primer lugar se propone un esquema retrosintético muy general (Esquema 4.6).



Esquema 4.6

⁵ G. Stork, K. Zhao, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 2173.

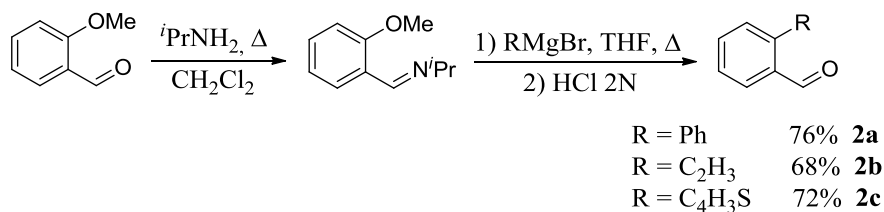
En todos los casos se parte de benzaldehído sustituido en *orto*, para posteriormente mediante una reacción de acoplamiento (Grignard, Sonoghasira, Suzuki) introducir en la estructura un sistema insaturado.

La diferencia en la síntesis radica en la reacción de acoplamiento empleada, por lo que agruparemos los compuestos carbonílicos preparados en función de esta.

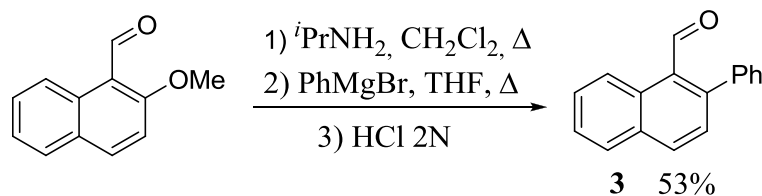
- *Aldehídos preparados empleando acoplamiento con reactivos de Grignard*

Para la síntesis de 2-fenil, 2-vinil y 2-tiofenilbenzaldehído se empleó una metodología usada previamente en el grupo de investigación.¹

El primer paso consiste en la formación de la imina a partir de 2-metoxibenzaldehído comercial e isopropilamina y el segundo consiste en realizar una reacción de acoplamiento añadiendo el reactivo de Grignard (bromuro de fenilmagnesio, bromuro de vinilmagnesio o bromuro de 2-tiofenilmagnesio) con el objeto de sustituir el grupo metóxido por el sistema insaturado y posterior hidrólisis de la imina empleando HCl 2 N para regenerar el aldehído (Esquema 4.7).

**Esquema 4.7**

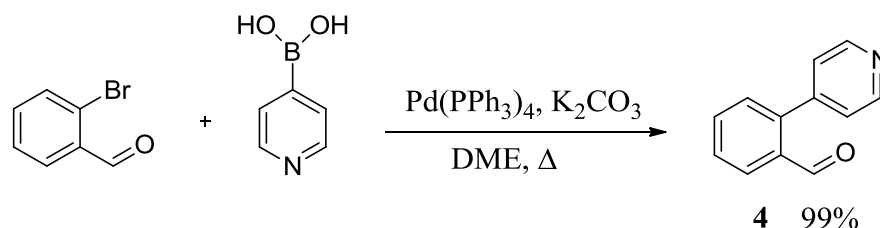
Empleando esta misma metodología se prepara 2-fenil-2-naftaldehído (**3**) (Esquema 4.8).¹

**Esquema 4.8**

- Aldehídos preparados empleando reacción de Suzuki

La síntesis de 2-piridinilbenzaldehído (**4**) se realizó partiendo del producto comercial 2-bromobenzaldehído mediante una reacción de acoplamiento de Suzuki empleando el ácido piridinil-4-borónico y tetrakis(trifenilfosfina)paladio (0) (Esquema 4.9).⁶

⁶ M. Murakami, S. Kadowaki, A. Fujimoto, M. Ishibashi, T. Matsuda, *Org Lett.* **2005**, 7, 2059.



Esquema 4.9

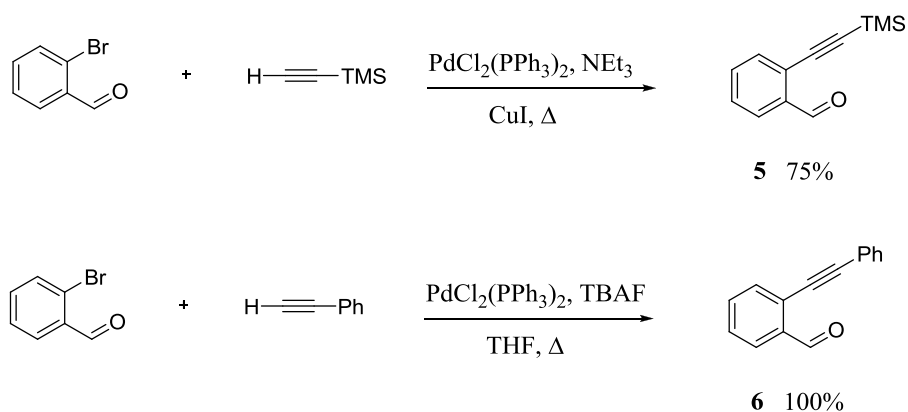
- Aldehídos preparados empleando reacción de Sonoghasira

En la preparación de 2-fenilacetileno-, 2-trimetilsililacetilenobenzaldehído se usó una metodología anteriormente empleada en el grupo, la reacción de Sonoghasira,¹ metodología muy usada para el acoplamiento de acetilenos a haluros de arilo.

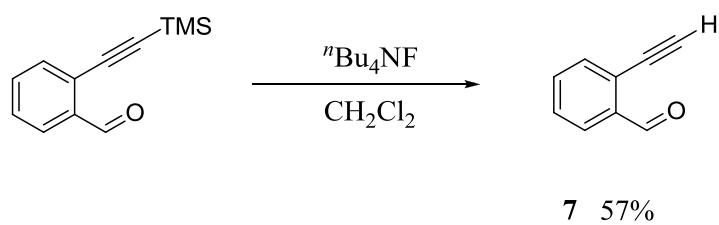
Se partió de 2-bromobenzaldehído comercial y mediante la reacción de acoplamiento de Sonoghasira, en diferentes condiciones de reacción dependiendo del acetileno terminal empleado (trimetilsililacetileno,⁷ fenilacetileno⁸), se obtuvieron los derivados del benzaldehído sustituidos por acetilenos en *orto* (Esquema 4.10).

⁷ K. Maeyama, N. Iwasawa, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1344.

⁸ Y. Liang, Y. Xie, J. Li, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 379.

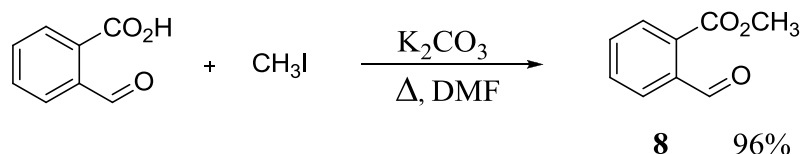
**Esquema 4.10**

También se preparó 2-etinilbenzaldehído (**7**) por tratamiento del compuesto **5** con fluoruro de tetrabutilamonio en diclorometano (Esquema 4.11).¹

**Esquema 4.11**

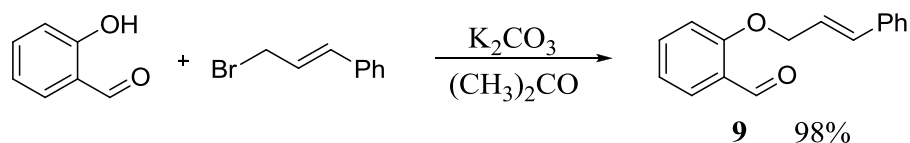
- Resto de aldehídos¹

Se sintetizó 2-formilbenzoato de metilo (**8**), mediante la esterificación con yoduro de metilo, del ácido 2-formilbenzoico comercial (Esquema 4.12).⁹



Esquema 4.12

La preparación de 2-(cinamiloxi)benzaldehído (**9**), se llevó a cabo partiendo del producto comercial 2-hidroxibenzaldehído, desprotonación del alcohol por acción de carbonato potásico y posterior reacción con 1-fenil-3-bromopropeno (Esquema 4.13).¹⁰



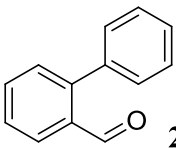
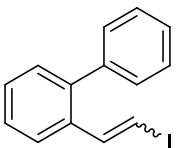
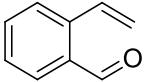
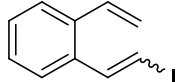
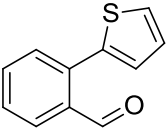
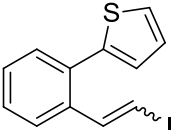
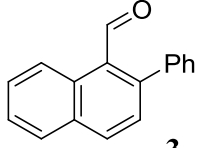
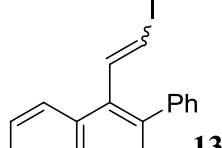
Esquema 4.13

⁹ A. Osaka, S. Nakajima, K. J. Maruyama, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 7355.

¹⁰ M. Trincado, *Tesis Doctoral*, Universidad de Oviedo, **2005**, p. 271.

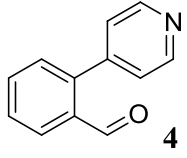
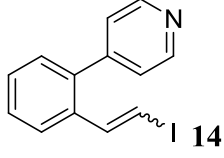
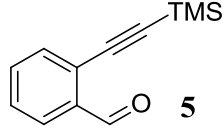
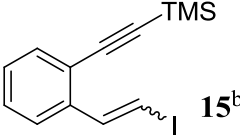
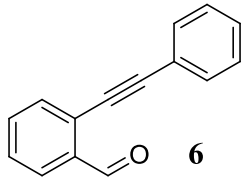
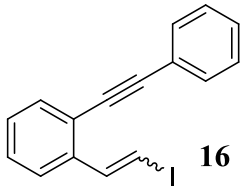
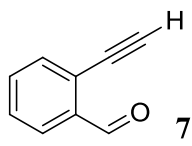
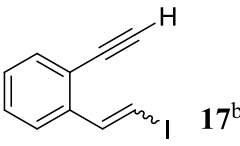
En la siguiente tabla se recogen los yoduros de vinilo sintetizados a partir de los aldehídos anteriormente descritos empleando la reacción de Wittig descrita en el Esquema 4.5 (Tabla 4.1).⁵

Tabla 4.1

Aldehído	Yoduro de vinilo ^a	Rto _{aislado}
 2a	 10	82%
 2b	 11	84%
 2c	 12	82%
 3	 13	70%

^a Se obtiene mayoritariamente un único estereoisómero (>95% Z)

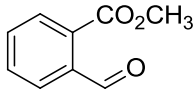
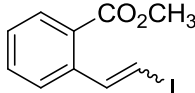
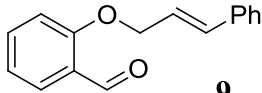
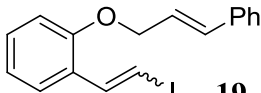
Tabla 4.1

Aldehído	Yoduro de vinilo ^a	Rto _{aislado}
 4	 14	58%
 5	 15^b	71%
 6	 16	59%
 7	 17^b	70%

^a Se obtiene mayoritariamente un único estereoisómero (>95% Z)

^b El resultado es una mezcla de estereoisómeros (Z:E≈60:40)

Tabla 4.1

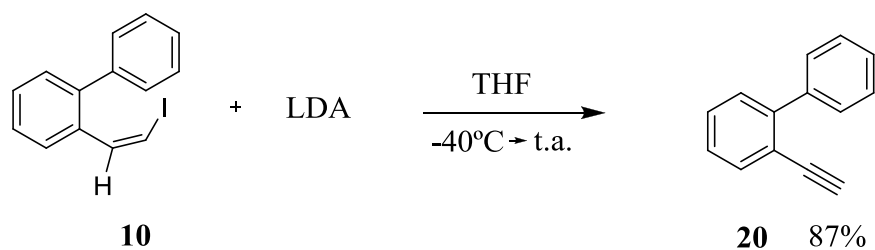
Aldehído	Yoduro de vinilo ^a	Rto _{aislado}
 8	 18	63%
 9	 19	82%

^a Se obtiene mayoritariamente un único estereoisómero (>95% *Z*)

Aparte de los yodoalquenos que se sintetizaron partiendo de los aldehídos anteriores, se generaron otros con diferentes características, radicando su diferencia en la introducción de un sustituyente en el alqueno, ya sea en el carbono en posición *beta* o *alfa* respecto al yodo.

b) Síntesis de yodoalquenos con un sustituyente en el carbono beta al yodo

La reacción entre (*Z*)-2-(2-yodovinil)bifenilo a -40°C con LDA, dio lugar a la formación del acetileno mediante una β -eliminación (**10**) (Esquema 4.14).¹¹

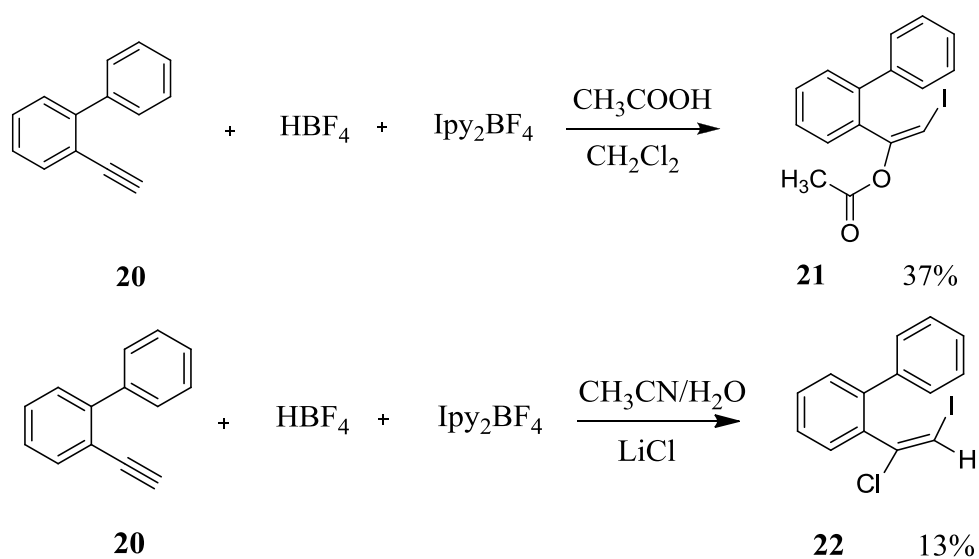


Esquema 4.14

A continuación la reacción del acetileno con tetrafluoroborato de bis(piridina)yodo(I), en presencia de un nucleófilo (ácido acético, cloruro de litio), nos permitió sintetizar este tipo de compuestos monoyodados con un sustituyente en el carbono β al yodo (Esquema 4.15).¹²

¹¹ T. J. Jackson, J.W. Herndon, *Tetrahedron* **2001**, 57, 3859.

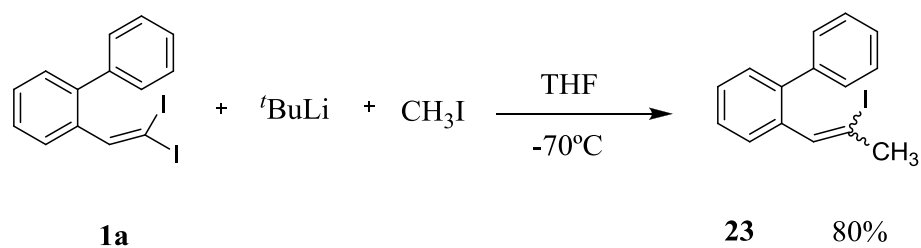
¹² J. Barluenga, M.A. Rodríguez, P.J. Campos, G. Asensio, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 3104.



Esquema 4.15

c) Síntesis de yodoalquenos con un sustituyente en el carbono alfa al yodo

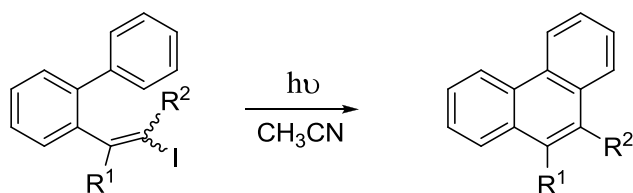
El (Z)-2-(2-yodopropenil)bifenilo (**23**) se sintetizó a partir del compuesto **1a**, al hacer reaccionar éste con $^t\text{BuLi}$, y posterior ataque del carbanión formado sobre yodometano (Esquema 4.16).²



Esquema 4.16

4.2.- Irradiación de yodoalquenos

Sintetizados una amplia variedad de yoduros de vinilo y conocido el resultado de la fotociclación de 2-(2,2-diyodovinil)bifenilo (**1a**) se espera que la absorción de luz por parte de los compuestos monoyodados, desencadene una reacción intramolecular que permita formar diversos ciclos (Esquema 4.17).



$\text{R}^1 = \text{H, Cl, COOCH}_3$

$\text{R}^2 = \text{H, CH}_3$

Esquema 4.17

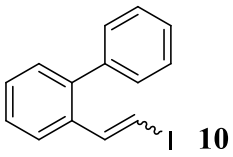
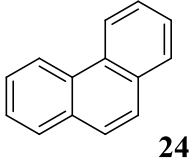
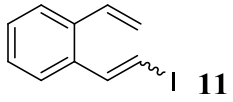
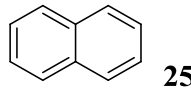
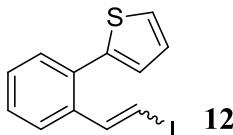
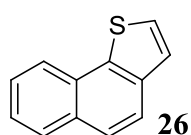
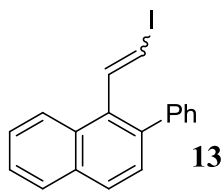
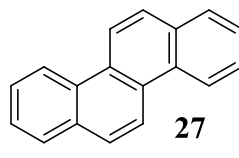
Antes de proceder a la irradiación, es necesario elegir el filtro adecuado para ésta, ya que el filtro se emplea para delimitar la longitud de onda de la radiación incidente, evitando de esta forma posibles reacciones secundarias asociadas a otras bandas observadas en los espectros ultravioleta-visible.

Los filtros empleados fueron Vycor (evita que la luz de longitud de onda inferior a 250 nm sea absorbida por el compuesto) y Pyrex (limita la luz incidente a longitudes de onda superiores a 290 nm), realizándose su elección una vez observado el espectro ultravioleta de cada una de las especies a irradiar (ver parte experimental y apartado 4.3.1).

A continuación se procedió a la irradiación de los yodoalquenos disuelto en acetonitrilo, empleándose en todos los casos una lámpara de Hg de media presión (125 W o 400 W de potencia) y el filtro más adecuado. La irradiación se mantuvo hasta observar mediante resonancia magnética de protón que se había consumido todo el reactivo de partida.

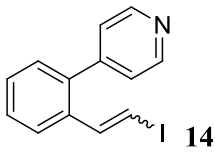
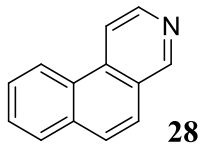
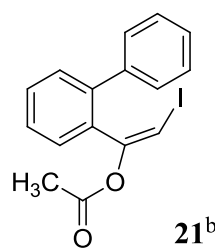
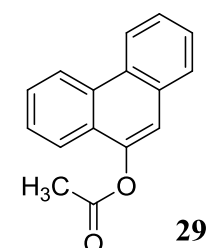
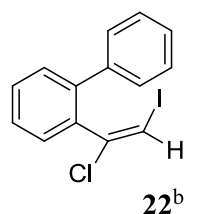
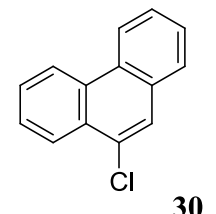
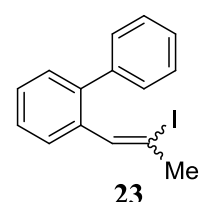
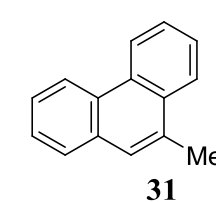
En la siguiente tabla se recogen los resultados de la irradiación, tiempo de la fotorreacción y el filtro empleado en cada caso (Tabla 4.2).

Tabla 4.2

Yoduro de vinilo ^a	Producto	Rto _{aislado}	Filtro/t
 10	 24	95%	Vycor/2h
 11	 25	86%	Vycor/2h
 12	 26	62%	Vycor/16h
 13	 27	80%	Pyrex/2h

^a Estereoisómero mayoritariamente Z (>95%)

Tabla 4.2

Yoduro de vinilo ^a	Producto	Rto _{aislado}	Filtro/t
 14	 28	94%	Pyrex/2h
 21^b	 29	97%	Vycor/2h
 22^b	 30	64%	Pyrex/1h
 23	 31	40%	Vycor/24h

^a Estereoisómero mayoritariamente Z (>95%)

^b Estereoisómero mayoritariamente E (>95%)

El resumen de la tabla anterior nos indica que las reacciones de fotociclación que tienen lugar, normalmente transcurren en unas 2 horas, con dos excepciones:

- El compuesto **12** fue irradiado durante 16 horas empleando una lámpara de 125 W y un filtro de Vycor, debido a la formación de un polímero sobre el reactor que absorbía la luz y, por lo tanto, no llegaba la radiación a la muestra.

- La irradiación del compuesto **23** se prolongó durante 24 horas debido a que el producto formado (**31**) absorbe a la misma longitud de onda y, por lo tanto, esa competencia en la absorción hizo que quedará reactivo de partida (**23**) sin reaccionar.¹³

Finalmente, observando los resultados recogidos en la tabla anterior, ha quedado demostrado que la fotorreacción de yodoalquenos permite la formación de anillos de seis miembros mediante la formación de un enlace C-C, siempre que el sustituyente en *orto* sea un anillo aromático o una olefina.

Con el resto de yodoalquenos sintetizados (**15 a 19**), se realizó la irradiación de manera análoga, sin embargo, tras la desaparición del producto de partida no se detectó la presencia del producto derivado de la ciclación intramolecular.

¹³ E. J. LaVoie, L. Tulley- Freiler, V. Bedenko, D. Hoffman, *Cancer Research* **1981**, *41*, 3441.

4.3.- Estudio mecanístico

El estudio completo de una reacción no es solo conocer el resultado de la misma, sino el mecanismo a través del cuál transcurre. Por ello, es de gran importancia conocer los intermedios implicados en el mismo y en el caso de una fotorreacción los estados excitados involucrados en el transcurso de la misma. Con ese objeto se realizó un estudio exhaustivo del mecanismo, empleando para ello técnicas experimentales (desactivación, medida del rendimiento cuántico, influencia del disolvente, búsqueda de intermedios...).

4.3.1.- Espectros de absorción

La interpretación de los espectros de absorción es un factor determinante para que la fotociclación tenga lugar de la forma más óptima, tal y como se expuso en la elección del filtro. Por ello, como la naturaleza de los estados excitados involucrados en la reacción fotoquímica se pueden deducir a partir de los datos de un espectro UV-VIS (ϵ , λ), se interpretaron los espectros ultravioleta-visible y se asignaron las transiciones correspondientes a las bandas.

En la bibliografía se asocia la ruptura del enlace C-I a una banda de absorción en torno a 245 nm y con un coeficiente de extinción en torno a 10^4 . A consecuencia de este coeficiente de extinción (ϵ) se asocia que la naturaleza del estado excitado

involucrado en la reacción fotoquímica que yoduros de vinilo diaril sustituidos es debida a una transición $\pi-\pi^*$.¹⁴

En la figura 4.2 se representa el espectro UV-VIS del compuesto **10** en acetonitrilo.

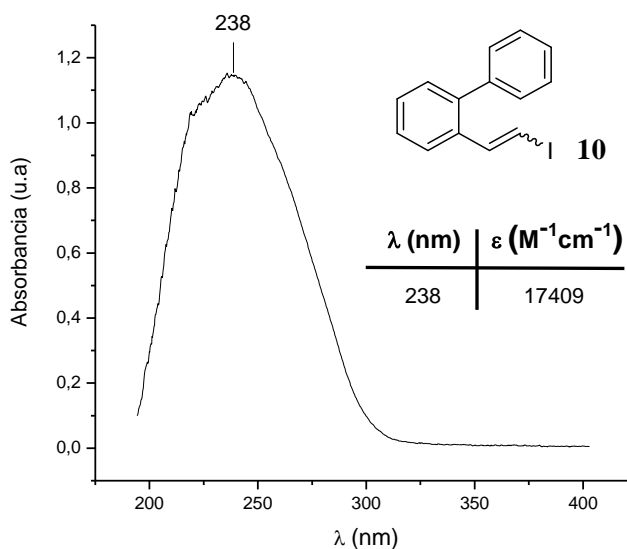


Figura 4.2

En la figura anterior se observa que tanto la longitud de onda (262 nm) como el coeficiente de extinción ($\log \epsilon = 4.2$) son similares a los que obtiene Kitamura en su artículo, por lo que se asigna la banda con máximo en 238 nm a una transición $\pi-\pi^*$.

¹⁴ T. Kitamura, S. Kobayashi, H. Taniguschi, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2323.

4.3.2.- Multiplicidad del estado excitado

Confirmada la naturaleza $\pi\text{-}\pi^*$ del estado excitado involucrado en la fotorreacción, el siguiente paso para racionalizar el mecanismo de ésta, fue dilucidar la multiplicidad del mismo, ya que la reacción puede evolucionar a través de un estado singlete (S_1) o triplete (T_1). Con este fin se realizaron una serie de experimentos de desactivación.

a) Pruebas de desactivación

- *Consideraciones previas*

El proceso de desactivación de estados excitados es fundamental en el estudio de una reacción fotoquímica.¹⁵ Se trata de un proceso de transferencia de energía que puede ser utilizado para estudiar el mecanismo de una reacción fotoquímica.

- *Desactivación de tripletes*

La desactivación consiste en la interacción entre una molécula en su estado excitado (C^*) con otra en estado fundamental (D), seguida de una posterior transferencia de energía, que provoca la relajación de la molécula excitada a su estado fundamental (D) acompañado del paso a un estado excitado de la otra molécula (C^*) (Esquema 4.18).

¹⁵ N. J. Turro, V. Ramamusthy, J. C. Scaiano, *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, University Science Books, Sausalito, **2010**, cap. 7, p. 383.

**Esquema 4.18**

Los experimentos de desactivación se realizaron a la vez, en las mismas condiciones, empleando para ello un reactor de carrusel (Figura 4.3), que permite irradiar varias muestras al mismo tiempo, lo que asegura que llega la misma radiación a todas las muestras. El carrusel consiste en una gradilla giratoria en la que se colocan unos tubos de cuarzo que contienen la muestra situándose en el centro la lámpara de mercurio.

**Figura 4.3**

En primer lugar se estudió la influencia del oxígeno molecular en la fotorreacción, ya que nos puede aportar información muy valiosa relacionada con el estado excitado involucrado en la misma. El oxígeno en estado fundamental es un triplete, mientras que en estado excitado presenta dos estados singletes de baja energía, cuya energía de excitación es de 23 y 38 kcal/mol respectivamente, pudiendo actuar como desactivador de tripletes en reacciones fotoquímicas.

Por lo tanto, moléculas con una energía de triplete superior a ese valor pueden ser desactivadas por el oxígeno (Esquema 4.19).



Esquema 4.19

Se procedió a irradiar el compuesto **10** disuelto en acetonitrilo en tres condiciones diferentes, en función de la presencia de oxígeno molecular.¹⁶ Se rellenaron tres tubos de cuarzo con disoluciones aproximadamente 0.01 M del compuesto **10**, una a la que se le paso un flujo de argón para eliminar el oxígeno disuelto, otra muestra saturada con oxígeno y la última muestra abierta al aire. Transcurridos 30 minutos, se evaporó el disolvente y empleando trimetoxibenceno como patrón interno se determinó la cantidad de yodoalqueno consumido y el porcentaje de producto formado.

¹⁶ S. L. Murov, I. Carmichael, G. L. Hug, *Handbook of Photochemistry*, 2nd ed. Marcel Dekker, New York, **1993**, cap.12, p. 283

En la tabla 4.3 se recogen los cocientes de las integraciones de las señales más características del compuesto **10** y el producto de la irradiación (**24**) frente a la integración de los grupos metoxi del patrón.

Tabla 4.3

Muestra	$I_{10}/I_{\text{patrón}}$	$I_{24}/I_{\text{patrón}}$
Disolución abierta al aire	0.062	0.020
Disolución desoxigenada	0.062	0.020
Disolución saturada en oxígeno	0.066	0.022

Como se puede observar en la tabla, los resultados obtenidos en las tres condiciones son similares, lo que indicaría que la presencia de oxígeno molecular no da lugar a la desactivación del proceso y, por lo tanto, es probable que la naturaleza del estado excitado involucrado en el proceso no sea triplete.

Como complemento al estudio anterior, se decidió estudiar el efecto de un desactivador de tripletes específico, el *cis*-piperileno. Se procedió a la irradiación en el carrusel de dos disoluciones en acetonitrilo del yodoalqueno **10**, en dos condiciones bien

diferenciadas. Una muestra desoxigenada tras burbujeo de argón y otra muestra desoxigenada en presencia de 10 equivalentes de piperileno. En este caso se realizó un seguimiento de la reacción empleando resonancia magnética nuclear de protón, no observándose influencia del piperileno en la evolución de la reacción respecto al tiempo; es decir, los dos experimentos terminaron en 7 horas, generando el carbociclo **24** con el mismo rendimiento.

Estos dos experimentos parecen confirmar que la reacción, transcurre a través de un estado excitado de naturaleza singlete.

b) Luminiscencia

Se conoce la luminiscencia como la emisión espontánea de radiación desde una especie excitada electrónica o vibracionalmente, mientras que el término fotoluminiscencia se refiere al caso particular en el que la excitación tiene lugar por absorción de fotones.

Dentro de la fotoluminiscencia se distinguen dos mecanismos de relajación, fluorescencia y fosforescencia. La fosforescencia se emplea para describir un proceso lumínico de larga duración, relacionado con un cambio de multiplicidad de spin, normalmente de triplete a singlete; sin embargo, la fluorescencia suele ser un proceso muy rápido, que normalmente consiste en una relajación de un estado singlete a otro de la misma multiplicidad.

Con el propósito de obtener alguna información relacionada con el estado de transición implicado en el mecanismo de la fotorreacción, se midió el espectro de emisión y excitación de una disolución $3 \cdot 10^{-5}$ M del compuesto monoyodado **10** en acetonitrilo (Figura 4.4).

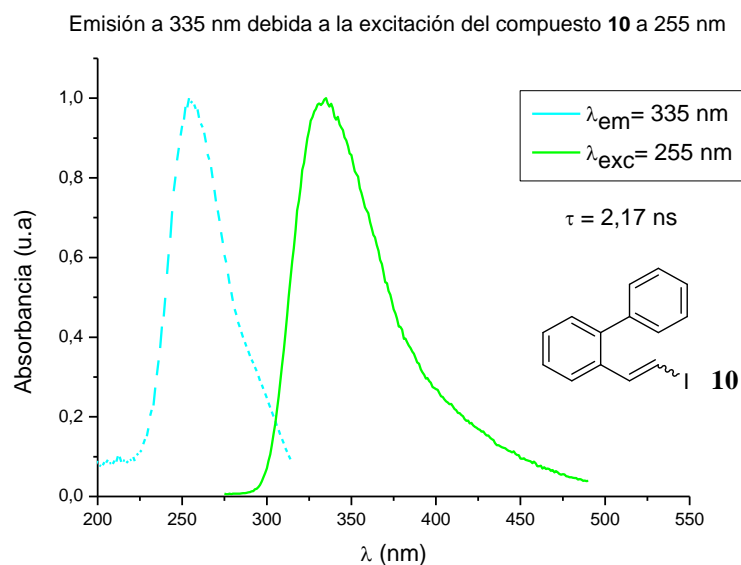


Figura 4.4

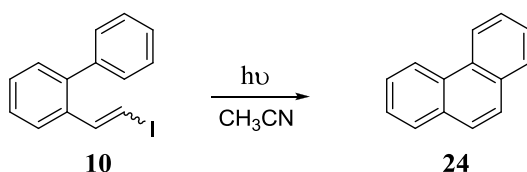
El tiempo de vida encontrado ($\tau = 2.17$ ns) sugiere que tiene lugar un proceso de fluorescencia, por lo que es una prueba más de que la naturaleza del estado excitado implicado en el mecanismo de la reacción no es un triplete y, por lo tanto, debe ser un singlete.

4.3.3.- Rendimiento cuántico

El rendimiento cuántico de la fotorreacción, Φ_R , se define como la cantidad de producto formado (en moles) por mol de moléculas excitadas.

$$\Phi_R = \frac{\text{cantidad (en moles) de producto formado}}{\text{cantidad (en moles) de fotones absorbidos}}$$

En nuestro estudio se calculó el rendimiento cuántico del proceso de fotociclación del compuesto **10** (Esquema 4.20).



Esquema 4.20

La cantidad de fotones absorbidos se determinó empleando un actinómetro químico. La irradiación del actinómetro, compuesto del que es conocido el rendimiento cuántico de su reacción, en las mismas condiciones que nuestra muestra, permite determinar el número de fotones absorbidos por la muestra por unidad de tiempo. A continuación, se irradia nuestra muestra en las mismas condiciones (longitud de onda, cubeta, temperatura), durante el periodo de tiempo necesario para obtener una cantidad adecuada de producto, evitando irradiar más tiempo del necesario, ante el riesgo de la posible

absorción de luz por parte del producto de la fotorreacción. El número de moléculas de producto **24** formadas se midió empleando la técnica de resonancia magnética nuclear de protón y empleando como patrón interno 1,3,5-trimetoxibenceno.

En nuestro caso empleamos como actinómetro *trans*-azobenceno y la reacción que estudiaremos será su fotoisomerización mediante medidas de absorción UV-VIS del modo descrito en la bibliografía.¹⁷

El experimento se realizó irradiando con un monocromador a 280 nm una disolución del compuesto **10** en acetonitrilo y otro de *trans*-azobenceno en metanol. Se preparó la disolución de *trans*-azobenceno de concentración tal que su absorbancia a 358 nm fuera aproximadamente igual a 1. A continuación se preparó una disolución del compuesto **10** ajustando la concentración para que la absorbancia a 280 nm fuese la misma que la del actinómetro. Misma absorbancia a 280 nm, mismos fotones absorbidos por unidad de tiempo.

El cálculo del número de fotones absorbidos por unidad de tiempo se realizó empleando la siguiente fórmula:

$$E_p(\text{moles de fotones} \times \text{cm}^{-2} \times \text{s}^{-1}) = [F(\lambda) \times \Delta A(358 \text{ nm})]/t(\text{s})$$

¹⁷ a) H. J. Khun, S. E. Braslavsky, R. Schmidt, *R. Pure Appl. Chem.* **2004**, 76, 2105.
b) ver ref 1, p. 199-200.

donde $\Delta A(358 \text{ nm})$ es la variación de absorbancia de la disolución de *trans*-azobenceno medida a 358 nm y $t(\text{s})$ el tiempo de irradiación en el que se produce el cambio. El factor F , depende de la longitud de onda empleada en la irradiación, tiene un valor de $4.60 \cdot 10^{-6}$ einstein $\times \text{cm}^{-2}$ a 280 nm.

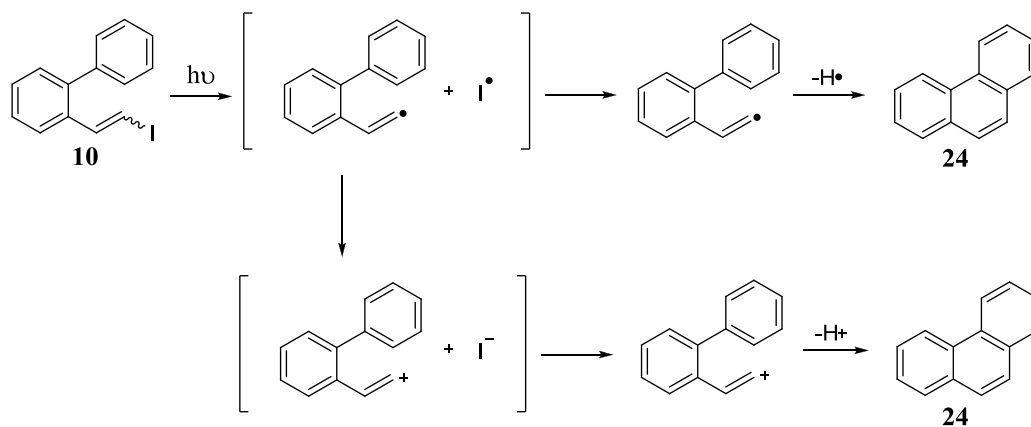
Con el valor de E_p , el área de la cubeta y el tiempo de irradiación de la muestra se calculan el número de fotones absorbidos. Por otro lado, el número de moles de fotones reactivos es igual al número de moles de producto **24** formado. Conocidos estos datos se puede calcular el rendimiento cuántico de la reacción.

El valor de rendimiento cuántico obtenido para la reacción de fotociclación del compuesto **10** fue de $\Phi_R = 0.085 \pm 0.005$. Este resultado indica que solamente el 8.5% de los fotones absorbidos por el compuesto dan lugar a la reacción fotoquímica para formar el compuesto **24**. Este valor se obtuvo irradiando a 280 nm, si se hubiera podido realizar en el máximo de absorción de la banda (238 nm), el rendimiento cuántico probablemente hubiera sido mayor.

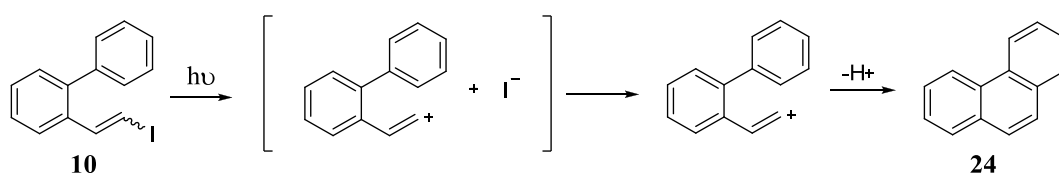
4.3.4.- Detección de especies intermedias

Como se comenta en el capítulo anterior la ruptura fotoquímica de un enlace C-I en yoduros de vinilo, puede transcurrir a través de una ruptura homolítica con la generación de intermedios radicales o a través de una ruptura homolítica y posterior transferencia electrónica para formar un catión vinílico como especie intermedia (Esquema

4.21). En la formación del catión existe controversia debido a que algunos autores proponen que tiene lugar una rotura heterolítica del enlace (Esquema 4.22).



Esquema 4.21



Esquema 4.22

Con el objeto de precisar el mecanismo de la reacción se procedió a la captura de ese intermedio.

a) Influencia del disolvente

Para determinar si la reacción transcurre a través de especies iónicas se procedió a irradiar el compuesto **10** empleando disolventes apróticos con diferente polaridad (hexano, tolueno, THF, acetonitrilo, diclorometano).

Se llevó a cabo la reacción de las muestras empleando un reactor de carrusel (Figura 4.3), irradiando todas éstas al mismo tiempo, en las mismas condiciones, misma concentración (0.01 M), empleando una lámpara de mercurio de 125 W y un filtro Vycor (Esquema 4.21 o 4.22).

Los resultados obtenidos son los recogidos en la siguiente tabla (Tabla 4.4).

Tabla 4.4

Disolventes	Rendimiento	Polaridad (π^*) ¹⁸
Diclorometano	83%	0.82
Acetonitrilo	81%	0.75
Tetrahidrofurano	56%	0.58
Tolueno	87%	0.54
Hexano	64%	-0.08

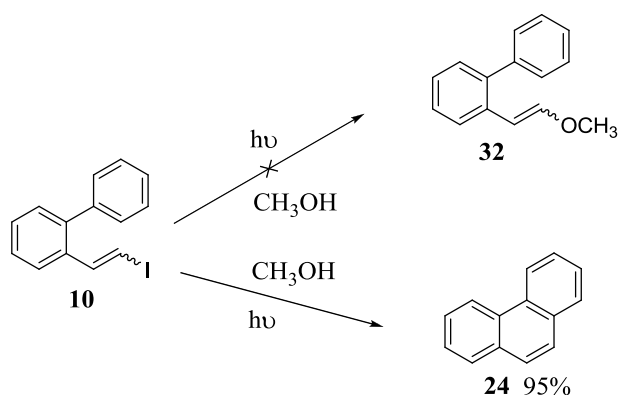
Como se puede observar en la tabla, no existe una clara influencia de la polaridad del disolvente en la reacción, ya que el mejor resultado se obtiene empleando tolueno. Lo que parece indicar que las especies intermedias cargadas no están involucradas en el mecanismo de la reacción.

Además, una reacción típica de especies iónicas es la reacción de solvólisis con disolventes polares próticos.¹⁹ Por ello, se irradió el compuesto **10** utilizando metanol como disolvente, ya que existe la posibilidad de atrapar el intermedio iónico mediante la formación del

¹⁸ C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. 2nd edition. VCH, Weinheim, 1990.

¹⁹ a) P. J. Kropp, T. H. Jones, G. S. Poindexter, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5420. b) P. J. Kropp, G. S. Poindexter, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7142.

metoxiderivado (**32**), sin embargo no se detecta, obteniéndose el carbociclo **24** (Esquema 4.23).



Esquema 4.23

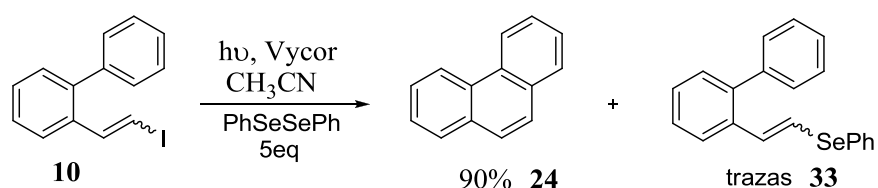
En conclusión, no se observa efecto del disolvente, lo que parece indicar que la reacción no transcurre a través de intermedios cargados.

b) Captura del radical

Con el objetivo de tener una prueba de que la reacción transcurre a través de un intermedio radical, se planteó la posibilidad de atraparlo mediante una reacción del radical con un compuesto que actúe como atrapador de radicales.²⁰

²⁰ a) L. W. Bieber, A. C. P. F. de Sa', P. H. Menezes, S. M. C. Goncalves, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 4597. b) G. A. Russell, H. Tashtoush, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1398.

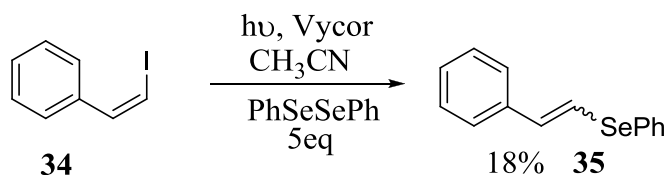
Se irradió a través de Vycor una disolución en acetonitrilo de 2-(2-yodovinil)bifenilo (**10**) en presencia de 5 equivalentes de difenildiseleniuro (atrapador de radicales), obteniendo trazas de un nuevo compuesto, en el que el yodo se ha sustituido por fenilselenio (**33**). Se observa la sustitución intermolecular en la que se atrapa el radical, sin embargo la reacción intramolecular debe ser muy rápida porque se obtiene mayoritariamente el producto de la ciclación (Esquema 4.24).



Esquema 4.24

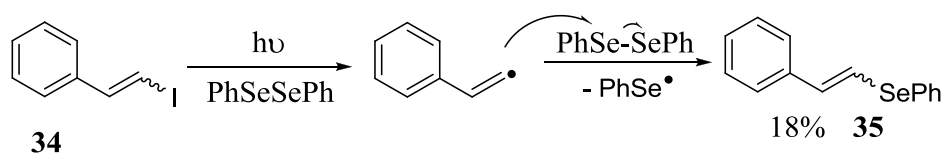
Por ello, para evitar la formación de fenantreno (**24**), o lo que es lo mismo evitar la reacción intramolecular, se sintetizó β -yodoestireno (**34**), mediante una reacción análoga a las recogidas en el apartado de síntesis de yodoalquenos por metodología Wittig, partiendo de benzaldehído (ver Esquema 4.5, $R_1 = H$).

La irradiación de **34** a través de Vycor con una lámpara de 125 W en presencia del atrapador de radicales, permitió obtener el alqueno sustituido por fenilseleniuro (**35**) (Esquema 4.25).



Esquema 4.25

La absorción de luz por parte del yodoalqueno induce a rotura homolítica del enlace C-I generando un radical centrado sobre el carbono y posteriormente la adición intermolecular de éste sobre el difenildiseleniuro proporciona el compuesto **35** (Esquema 4.26).



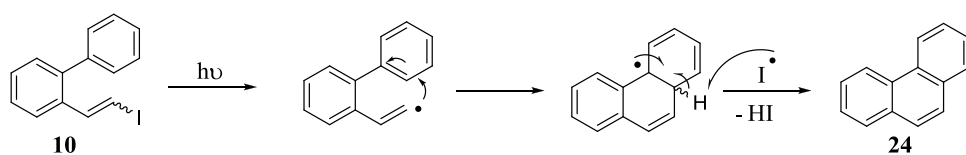
Esquema 4.26

4.3.5.- Mecanismo propuesto

Recopilando todos los resultados experimentales obtenidos y todas las pruebas que se han descrito en este capítulo, se propuso el siguiente mecanismo para la fotociclación de los yoduros de vinilo.

La absorción de irradiación por parte del compuesto yodado, genera una especie excitada singlete que evoluciona con una ruptura homolítica del enlace C-I, formación de un radical centrado en el carbono, posterior adición del radical al grupo fenilo formando un

radical ciclohexadienilo, pudiéndose recuperar la aromaticidad mediante la abstracción de un átomo de hidrógeno por otro radical. El carácter ácido de la disolución resultante y el color marrón de ésta concuerda con la formación de yoduro de hidrógeno y la presencia de trazas de yodo (Esquema 4.27).²¹



Esquema 4.27

²¹ Parte de los resultados están recogidos en el siguiente artículo: E. Campos-Gómez, P. J. Campos, H. F. González, M. A. Rodríguez, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 4292.

4.4.- Parte experimental

4.4.1.- Síntesis de los aldehídos de partida

a) Aldehídos preparados empleando reacción de Grignard

2-fenilbenzaldehído (2a), 2-vinilbenzaldehído (2b),

2-tiofenilbenzaldehído (2c) y 2-fenil-2-naftaldehído (3)

En primer lugar se sintetiza la isopropilimina de 2-metoxibenzaldehído (para **2a**, **2b**, **2c**) o 2-metoxi-1-naftaldehído (**3**) para, posteriormente, obtener los aldehídos buscados tras la reacción de acoplamiento tipo de Grignard de la isopropilimina del 2-metoxialdehído con el magnesiano correspondiente, bromuro de fenilmagnesio (**2a**, **3**), bromuro de vinilmagnesio (**2b**) y bromuro de 2-tiofenilmagnesio (**2c**).

A una disolución de 2-metoxialdehído (20 mmol) en 20 ml de diclorometano se le añade isopropilamina (20 mmol), se adiciona tamiz molecular y sulfato de sodio anhidro, para favorecer la eliminación de agua generada al evolucionar la reacción, y se calienta la mezcla a reflujo durante 2 horas. Tras finalizar la reacción se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida, obteniéndose la imina con un 95% de rendimiento.

Se disuelve la imina (20 mmol) en tetrahidrofurano anhidro y en atmósfera inerte. Posteriormente, a esta disolución se le adiciona gota a gota el magnesiano (30 mmol) correspondiente. Una vez preparada la mezcla se calienta a reflujo de tolueno durante unas 18 horas. Pasadas esas horas se lleva a temperatura ambiente, se le añaden 5 ml de agua seguido de 20 ml de ácido clorhídrico 2 N para hidrolizar la imina y se deja agitando durante dos horas. Transcurrido ese tiempo se extrae varias veces con diclorometano (3x25 ml) y la fase orgánica obtenida se seca con sulfato de sodio anhidro, se filtra y se evapora a presión reducida. El crudo de reacción se purifica por cromatografía de columna en gel de sílice empleando como eluyente una mezcla 8:2 de hexano/acetato de etilo.

La información estructural de 2-fenilbenzaldehído (**2a**), 2-vinilbenzaldehído (**2b**), 2-tiofenilbenzaldehído (**2c**) y 2-fenil-2-naftaldehído (**3**) aparece recogida en una tesis leída previamente en el grupo de investigación.¹

b) Aldehídos preparados empleando reacción de Suzuki

El compuesto **4** se sintetiza a partir del producto comercial 2-bromobenzaldehído mediante una reacción de acoplamiento tipo Suzuki, con ácido piridinil-4-borónico.⁶

Una mezcla de 2-bromobenzaldehído (1 mmol) y tetrakis(trifenilfosfina)paladio(0) (0.1 mmol) disuelta en 10 ml de 1,2-dimetoxietano se agita durante 20 minutos. A continuación, se añaden

sobre esta, carbonato de sodio (1 mmol) disuelto en la mínima cantidad de agua y ácido piridinil-4-borónico (2 mmol). La disolución resultante se calienta a 92°C durante una noche. Transcurrida la reacción, se extrae con éter (3x25 ml) y la fase orgánica obtenida se seca con sulfato de sodio anhidro, se filtra y se evapora a presión reducida. El crudo de reacción se purifica por columna cromatográfica con gel de sílice, empleando como eluyente una mezcla hexano/acetato de etilo (8:2).

2-piridinilbenzaldehído (4)

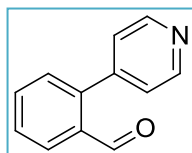
Sólido blanco

Formula empírica: C₁₂H₉NO

Rendimiento: 99%

Peso molecular: 183.21

Punto de fusión. 50-53°C



¹H RMN (CDCl₃): δ 7.28 (s, 2H), 7.36-7.39 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.50-7.55 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.62-7.67 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.98-8.01 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 8.66-8.67 (d, *J* = 4.5 Hz, 2H), 9.92 (s, 1H) ppm.

¹³C RMN (CDCl₃): δ 124.7, 128.3, 129.0, 130.3, 133.3, 133.9, 142.6, 145.8, 149.7, 191.1 ppm.

Masa exacta: ESI(+) (C₁₂H₉NO) calculada 184.0762, medida 184.0757.

c) Aldehídos preparados empleando reacción de Sonoghasira

En la preparación de 2-fenilacetileno (**6**) y 2-etinilbenzaldehído (**7**),⁸ se usa una metodología muy empleada para el acoplamiento de acetilenos a haluros de arilo, una reacción de acoplamiento de tipo Sonoghasira.

2-fenilacetilenobenzaldehído (6)

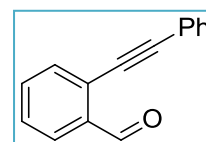
Una mezcla de 2-bromobenzaldehído (2 mmol), acetileno (2.4 mmol), fluoruro de tetrabutilamonio (6 mmol), cloruro de bistrifenilfosfinapaladio(II) (0.12 mmol) bajo atmósfera inerte, se agita a 80°C hasta el momento en el que se consume el reactivo de partida. Posteriormente, se lava la mezcla con agua y se extrae con éter (3x15 ml). La fase orgánica se seca con sulfato de sodio anhidro, se filtra y se evapora a presión reducida, obteniéndose **6** puro como un aceite naranja con 99% de rendimiento.

Aceite naranja

Formula empírica: C₁₅H₁₀O

Rendimiento: 99%

Peso molecular: 206.24



¹H RMN (CDCl₃): δ 7.39-7.45 (m, 4H), 7.47-7.66 (m, 4H), 7.94-7.97 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 10.665 (s, 1H) ppm.

¹³C RMN (CDCl₃): δ 84.9, 96.3, 122.3, 126.9, 127.2, 128.5, 128.6, 129.1, 131.7, 133.2, 133.8, 135.8, 191.7 ppm.

Masa exacta: ESI(+) ($C_{15}H_{11}O + H$) calculada 207.0810, medida 207.0904.

2-trimetilsililacetilenobenzaldehído (5)

Se prepara una disolución de 2-bromobenzaldehído (2 mmol) en 10 ml de trietilamina a temperatura ambiente, a esta se le añaden en este orden cloruro de bistrifenilfosfinapaladio(II) (0.2 mmol) disuelto en trietilamina, trimetilsililacetileno (2.2 mmol) y yoduro de cobre (I) (0.4 mmol). Se deja evolucionar la reacción y cuando termina, se evapora la trietilamina a presión reducida, se diluye en acetato de etilo y se filtra a través de celita. Finalmente, el crudo de reacción se purifica por cromatografía de columna con sílica empleando como eluyente una mezcla 9:1 de hexano/acetato de etilo.

2-etinilbenzaldehído (7)

A una disolución de 2-trimetilsililacetilenobenzaldehído (5) (0.5 mmol) en 10 ml de diclorometano a 0°C se le añade lentamente fluoruro de tetrabutilamonio en THF (0.6 mmol), y se deja evolucionar la reacción a esta temperatura durante 2 horas. Transcurrido ese tiempo se añaden 10 ml de agua y se extrae con diclorometano (3x10 ml). Las fases orgánicas se secan con sulfato de sodio anhidro, se filtra y se evapora a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía de columna en gel de sílice utilizando como eluyente una mezcla 9:1 de hexano/acetato de etilo.

La síntesis y la información estructural de 2-etinilbenzaldehído (7) y 2-trimetilsililacetilenobenzaldehído (5), aparecen recogidas en una tesis leída previamente en el grupo de investigación.¹

d) Síntesis de otros aldehídos¹

2-formilbenzoato de metilo (8)

Se prepara una disolución de ácido-2-formilbenzoico (3.35 mmol), yoduro de metilo (6.7 mmol) y carbonato potásico (1.8 mmol) en aproximadamente 10 ml de dimetilformamida. A continuación, se calienta a reflujo (173°C) durante una hora. Transcurrido ese tiempo, se vierten sobre la disolución 10 ml de agua y se extrae con diclorometano (3x10 ml). La fase orgánica se lava con 10 ml de agua, 10 ml de bicarbonato de sodio 5% y 10 ml de disolución saturada de cloruro de sodio. Posteriormente, la fase orgánica obtenida se seca con sulfato de sodio anhidro, se evapora a presión reducida y se obtiene el compuesto 8 sin necesidad de purificar.

2-(cinamiloxi)benzaldehído (9)

Se prepara una disolución de 2-hidroxibenzaldehído (4 mmol), 1-fenil-3-bromopropeno (6 mmol) y carbonato potásico (4.8 mmol) en aproximadamente 10 ml de acetona. Se deja agitando para que evolucione la reacción hasta que se observa la desaparición del reactivo de partida mediante cromatografía de capa fina de sílica. A continuación, se evapora la acetona a presión reducida, se adiciona

agua (10 ml) y se extrae con diclorometano (3x10 ml). Posteriormente, la fase orgánica obtenida se seca con sulfato de sodio anhidro, se evapora a presión reducida y se obtiene el compuesto **9**, sin necesidad de purificar.

La síntesis y la caracterización estructural de 2-formilbenzoato de metilo (**8**) y de 2-(cinamiloxi)benzaldehído (**9**) está recogida en una tesis anterior desarrollada en el grupo.¹

4.4.2.- Síntesis de 1,1-diyodoalquenos

La síntesis de estos compuestos yodados se lleva a cabo a través de una reacción de Wittig entre un iluro de fosforo y un aldehído.

Sobre una disolución de yodoformo (4.2 mmol) y trifenilfosfina (4.4 mmol) en 20 ml de tetrahidrofurano, se añade *tert*-butóxido de potasio (4 mmol) para formar el iluro de fósforo. A continuación se adiciona el aldehído (**2a** o **2b**) (2 mmol) disuelto en un poco de tetrahidrofurano y se deja la mezcla agitando durante una semana. Tras finalizar la reacción se añade 25 ml de disolución acuosa saturada de cloruro de sodio, se extrae con éter (3x25 ml) y la fase orgánica se seca con sulfato de sodio anhidro. La fase orgánica obtenida se filtra, para posteriormente evaporar a presión reducida y secar en bomba de vacío. El crudo de la reacción es finalmente purificado por cromatografía de columna en gel de sílice usando como

eluyente una mezcla 10:1 de hexano/acetato de etilo, obteniéndose los compuestos diyodados.

A continuación se facilitan la información estructural de los compuestos yodados sintetizados.

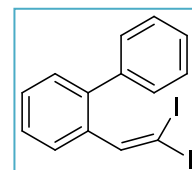
2-(2,2-diyodovinil)bifenilo (1a)

Aceite amarillo

Formula empírica: $C_{14}H_{10}I_2$

Rendimiento: 62%

Peso molecular: 432.04



1H RMN ($CDCl_3$): δ 7.37-7.51 (m, 9H), 7.88 (s, 1H) ppm.

^{13}C RMN ($CDCl_3$): δ 15.7, 127.4, 127.8, 128.5, 128.9, 129.3, 129.7, 130.1, 138.6, 140.1, 140.2, 152.2 ppm.

UV: λ 251 nm ($\epsilon = 22500 M^{-1} cm^{-1}$)

CG-EM (70 eV): m/z (intensidad relativa) 432(M, 4), 304 (M-I-H, 10), 178 (M -2I, 100).

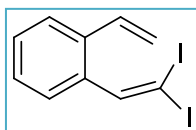
I-(2,2-diyodovinil)-2-vinilbenceno (**1b**)

Aceite amarillo

Formula empírica: C₁₀H₈I₂

Rendimiento: 67%

Peso molecular: 381.98



¹H RMN (CDCl₃): δ 5.37-5.41 (dd, *J* = 10.8, 1.2 Hz, 1H), 5.70-5.76 (dd, *J* = 17.4, 1.2 Hz, 1H), 6.73-6.79 (dd, *J* = 17.4, 10.8, 1H), 7.34-7.40 (m, 2H), 7.48-7.74 (m, 2H), 8.19 (s, 1H) ppm.

¹³C RMN (CDCl₃): δ 17.2, 116.6, 125.7, 127.7, 128.6, 132.0, 134.1, 135.1, 139.1, 151.2 ppm.

UV: λ 251 nm (ε = 28737M⁻¹ cm⁻¹)

4.4.3.- Síntesis de los yoduros de vinilo*a) Síntesis de los yodoalquenos*

La preparación de los yodoalquenos tiene lugar mediante una reacción de Wittig.⁵

En primer lugar, se disuelve trifenilfosfina (10 mmol) y diyodometano (13 mmol) en 10 ml de tolueno a temperatura ambiente. Posteriormente, esta mezcla es agitada a 100°C durante una noche. A continuación, se filtra la mezcla y se lava el sólido obtenido con tolueno. Secado el sólido, se prepara una suspensión bajo atmosfera de argón de este sólido (sal de fosonio, 1.25 mmol) en tetrahidrofurano anhidro (10 ml), se lleva a -40°C y a esa temperatura se añade

lentamente bis(trimetilsilil)amiduro de potasio (1.25 mmol, 1 M en THF). La mezcla se agita durante una hora a -40°C y pasada esta, se añade el aldehído (1 mmol) disuelto en una pequeña cantidad de tetrahidrofurano anhidro. Continúa la agitación de la mezcla a -40°C durante treinta minutos y a continuación se mantiene la agitación hasta que la disolución alcance la temperatura ambiente. Se añade hexano (20 ml) a la mezcla y se agita durante otros treinta minutos, se filtra con placa porosa y la disolución resultante se lava con una disolución acuosa saturada de cloruro de sodio (3x15 ml) y se extrae con hexano (3x15 ml). La fase orgánica obtenida se filtra, para posteriormente evaporar a presión reducida y secar en bomba de vacío. El crudo de la reacción es finalmente purificado por cromatografía de columna en gel de sílice usando como eluyente hexano, obteniéndose el compuesto monoyodado con alta estereoselectividad ($>95\%$ Z).

A continuación se proporciona la información estructural de los yoduros de vinilo obtenidos.

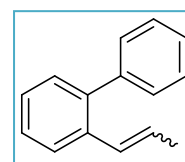
(Z)-2-(2-yodovinil)bifenilo (**10**)

Aceite amarillo

Formula empírica: $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{I}$

Rendimiento: 82%

Peso molecular: 306.14



^1H RMN (CDCl_3): δ 6.58-6.61 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.15-7.18 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.42-7.50 (m, 8H), 7.82-7.85 (m, 1H) ppm.

^{13}C RMN (CDCl_3): δ 82.2, 126.8, 127.2, 128.0, 128.3, 128.8, 129.6, 129.8, 135.4, 139.5, 140.3, 141.1 ppm.

Masa exacta: ESI(+) ($\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{I} + \text{Ag}$) calculada 412.9905, medida 412.8951.

UV: λ 238 nm ($\epsilon = 17409 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

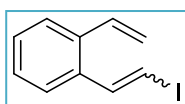
(Z)-1-(2-yodovinil)-2-vinilbenceno (II)

Aceite amarillo

Formula empírica: $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{I}$

Rendimiento: 84%

Peso molecular: 256.08



^1H RMN (CDCl_3): δ 5.35-5.38 (d, $J = 11.0$ Hz, 1H), 5.71-5.77 (d, $J = 18.0$ Hz, 1H), 6.73-6.76 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 6.79-6.88 (dd, $J = 17.5, 17.5$ Hz, 1H), 7.33-7.45 (m, 4H), 7.58-7.60 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H) ppm.

^{13}C RMN (CDCl_3): δ 84.4, 116.2, 125.6, 127.4, 128.3, 128.8, 134.3, 135.8, 136.2, 138.9 ppm.

UV: λ 241 nm ($\epsilon = 20116 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

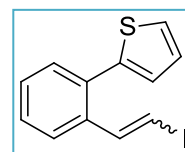
(Z)-2-[2-(2-yodovinil)fenil]tiofeno (**12**)

Aceite amarillo

Formula empírica: C₁₂H₉IS

Rendimiento: 82%

Peso molecular: 312.17



¹H RMN (CDCl₃): δ 6.56-6.59 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.01-7.04 (m, 1H), 7.07-7.08 (m, 1H), 7.25-7.35 (m, 4H), 7.46-7.49 (m, 1H), 7.63-7.66 (m, 1H) ppm.

¹³C RMN (CDCl₃): δ 83.2, 126.1, 127.3, 127.5, 127.7, 128.5, 129.5, 130.0, 133.5, 135.6, 139.7, 141.8 ppm.

Masa exacta: ESI(+) (C₁₂H₉IS + Ag) calculada 418.8521, medida 418.8515.

UV: λ 247, 280 nm (ε = 13009, 11157 M⁻¹ cm⁻¹)

(Z)-1-(2-yodovinil)-2-fenilnaftaleno (**13**)

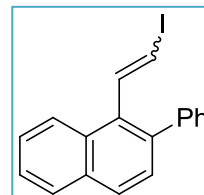
Sólido amarillo

Formula empírica: C₁₈H₁₃I

Rendimiento: 70%

Peso molecular: 356.20

Punto de fusión (°C): 95-98°C



¹H RMN (CDCl₃): δ 6.38-6.43 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.39-7.50 (m, 6H), 7.53-7.58 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.65-7.70 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.87-7.92 (m, 2H), 8.20-8.22 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H) ppm.

^{13}C RMN (CDCl_3): δ 83.2, 125.4, 126.0, 126.7, 127.1, 128.0, 128.1, 128.2, 128.2, 130.1, 131.1, 132.9, 133.5, 137.7, 141.3, 142.3 ppm.

Masa exacta: ESI(+) ($\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{I} + \text{Ag}$) calculada 463.0062, medida 462.9107.

UV: λ 217, 249, 297 nm ($\epsilon = 50256, 62180, 14359 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

(*Z*)-4-[2-(2-yodovinil)fenil]piridina (**14**)

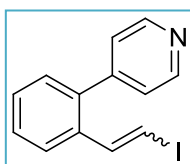
Sólido amarillo

Formula empírica: $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{IN}$

Rendimiento: 58%

Peso molecular: 307.13

Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$): 70-73 $^{\circ}\text{C}$



^1H RMN (CDCl_3): δ 6.60-6.63 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 7.08-7.11 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 7.36-7.59 (m, 5H), 8.62-8.67 (d, $J = 15$ Hz, 3H) ppm.

^{13}C RMN (CDCl_3): δ 83.9, 124.2, 124.4, 128.2, 128.6, 128.9, 129.3, 129.5, 134.2, 138.9, 149.5, 149.7, 151.0 ppm.

Masa exacta: ESI(+) ($\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{IN} + \text{H}$) calculada 307.9858, medida 307.9931.

UV: λ 235, 269 nm ($\epsilon = 23227, 13067 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

(Z:E=63:37)-2-(2-yodovinil)-1-(trimetilsililetinil)benceno (15)

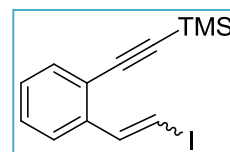
Aceite amarillo

Formula empírica: C₁₃H₁₅ISi

Rendimiento: 71%

(E 37% + *Z* 63%)

Peso molecular: 326.25



¹H RMN (CDCl₃) (*Z:E=63:37*): δ 0.291 [s, 18H (9*E*+9*Z*)], 6.70-6.72 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H *Z*), 7.02-7.07 (d, *J* = 13.5 Hz, 1H *E*), 7.26-7.62 [m, 8H (4*E*+4*Z*)], 7.87-7.92[m, 2H (1*E*+ 1*Z*)] ppm.

¹³C RMN (CDCl₃) (*Z:E=63:37*): δ *E* 0.04, 79.6, 100.0, 103.1, 123.4, 125.2, 127.5, 128.3, 128.8, 132.6, 143.3 *Z* 0.04, 81.6, 100.1, 103.0, 122.8, 127.8, 127.9, 128.0, 128.1, 132.8, 137.5 ppm.

Masa exacta: ESI(+) (C₁₃H₁₅ISi + Ag) calculada 432.9039, medida 432.9033.

UV: λ 246, 274 nm (ε = 29703, 18938 M⁻¹ cm⁻¹)

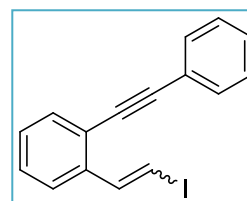
(Z)-1-(2-yodovinil)-2-(feniletinil)benceno (16)

Aceite marrón

Formula empírica: C₁₆H₁₁I

Rendimiento: 59%

Peso molecular: 330.16



^1H RMN (CDCl_3): δ 6.72-6.74 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.36 (m, 5H), 7.52-7.73 (m, 4H), 7.88-7.90 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H) ppm.

^{13}C RMN (CDCl_3): δ 81.9, 87.5, 94.7, 125.3, 127.8, 128.1, 128.4, 128.5, 131.6, 132.3, 132.6, 137.7, 138.7, 143.4 ppm.

Masa exacta: ESI(+) ($\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{I} + \text{Ag}$) calculada 436.8956, medida 436.8951.

UV: λ 249, 259 nm ($\epsilon = 35313, 29637 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

Observaciones: descompone al pasarlo por la columna cromatográfica.

(*Z:E=60:40*)-1-etinil-2-(2-yodovinil)benceno (**17**)

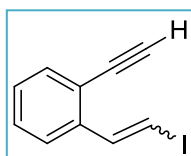
Aceite amarillo

Formula empírica: $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{I}$

Rendimiento: 71%

(*E* 40% + *Z* 60%)

Peso molecular: 254.07



^1H RMN (CDCl_3) (*Z:E=60:40*): δ 3.35 (s, 1H *Z*), 3.37 (s, 1H *E*), 6.71-6.74 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H *Z*), 6.99-7.04 (d, $J = 14.7$ Hz, 1H *E*), 7.29-7.62 (m, 8H (4*E* + 4*Z*)), 7.89-7.94 (m, 2H (1*E* + 1*Z*)) ppm.

^{13}C RMN (CDCl_3) (*Z:E=60:40*): δ *E* 81.2, 82.4, 121.7, 125.0, 127.9, 128.2, 128.3, 133.0, 133.2, 137.5 *Z* 81.5, 81.7, 120.0, 127.7, 128.1, 128.2, 129.1, 139.3, 139.5, 142.8 ppm.

UV: λ 239, 269 nm ($\epsilon = 16095, 10158 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

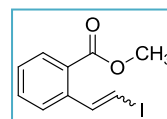
(Z)-2-(2-yodovinil)benzoato de metilo (**18**)

Aceite amarillo

Formula empírica: C₁₀H₉IO₂

Rendimiento: 63%

Peso molecular: 288.08



¹H RMN (CDCl₃): δ 3.08 (s, 3H), 6.60-6.63 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.41 (m, 2H), 7.54 (m, 1H), 7.72-7.74 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 8.00-8.02 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H) ppm.

¹³C RMN (CDCl₃): δ 52.1, 82.0, 128.0, 130.2, 130.6, 132.0, 139.4, 140.2, 144.1, 166.9 ppm.

Masa exacta: ESI(+) (C₁₀H₉IO₂ + Ag) calculada 394.8698, medida 394.8680.

UV: λ 208, 229, 253, 292 nm (ε = 21682, 18919, 12523, 7538 M⁻¹ cm⁻¹)

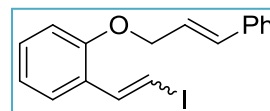
1-(cinamiloxi)-2-[(*Z*)-2-yodovinil]benceno (**19**)

Aceite incoloro

Formula empírica: C₁₇H₁₅IO

Rendimiento: 82%

Peso molecular: 362.20



¹H RMN (CDCl₃): δ 4.75-4.76 (d, *J* = 5.4 Hz, 2H), 6.44-6.49 (m, 1H), 6.64-6.67 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 6.74-6.80 (d, *J* = 16.2 Hz, 1H), 6.97-7.00 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.06-7.11 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.33-7.49 (m, 6H), 7.53-7.56 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.87-7.90 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H) ppm.

^{13}C RMN (CDCl_3): δ 69.0, 80.9, 112.1, 120.2, 124.4, 126.7, 128.0, 128.7, 129.0, 129.7, 130.2, 132.9, 135.0, 136.4, 155.9 ppm.

Masa exacta: ESI(+) ($\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{IO} + \text{Ag}$) calculada 468.9219, medida 470.9208.

UV: λ 214, 251, 284 nm ($\epsilon = 26858, 33872, 7272 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

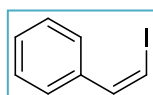
(Z)-(2-yodovinil)benceno (**34**)

Aceite amarillo

Formula empírica: $\text{C}_8\text{H}_7\text{I}$

Rendimiento: 90%

Peso molecular: 230.05



^1H RMN (CDCl_3): δ 6.59-6.62 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.34-7.43 (m, 4H), 7.66 (m, 2H) ppm.

^{13}C RMN (CDCl_3): δ 79.4, 128.2, 128.3, 128.4, 136.7, 138.6 ppm.

UV: λ 220, 255 nm ($\epsilon = 24040, 34500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

b) Síntesis de los yoduros de vinilo con un sustituyentes en el carbono beta al yodo

Se prepara una disolución del compuesto monoyodado **10** (1 mmol) en tetrahidrofurano bajo atmósfera de argón y se enfría a -40°C . A esa temperatura se añaden 2.5 equivalentes de diisopropilamido de litio (LDA, 2.5 mmol, disolución 1.8 M en THF) y se mantiene la agitación de la mezcla durante una hora y treinta minutos. A continuación se lleva la reacción a temperatura

ambiente. Posteriormente, se hidroliza la reacción con agua (25 ml), ácido clorhídrico 2 N (10 ml) y con 10 ml de disolución acuosa saturada de cloruro de sodio para a continuación extraer la parte orgánica mediante extracciones con éter (3x25 ml). La fase orgánica obtenida se evapora a presión reducida y se seca en la bomba de vacío. Se obtiene así 2-etinilbifenilo (aceite incoloro, 87%, **20**) cuya caracterización estructural esta descrita en la parte experimental del capítulo 5.

Con el acetileno (**20**) disponible se procede a la síntesis de los yoduros de vinilo funcionalizados.

(Z)-2-(1-acetoxi-2-yodovinil)bifenilo (21)

A una disolución de ácido acético (5 ml) en diclorometano (5 ml) se adiciona ácido tetrafluorobórico (2 mmol, ácido tetrafluorobórico en eter dietílico), el acetileno **20** (1 mmol) e Ipy₂BF₄ (1 mmol) a temperatura ambiente. La disolución se deja evolucionar y se realiza un seguimiento por cromatografía de capa fina. Consumido el acetileno **20** se hidroliza con agua (10 ml), se extrae con diclorometano (3x10 ml) y la fase orgánica se lava con una disolución acuosa al 5% de tiosulfato sódico (10 ml), se seca con sulfato de sodio anhidro, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida. El crudo de reacción obtenido se purifica mediante columna cromatográfica de silica, empleando como eluyente una mezcla 10:1 hexano/acetato de etilo.

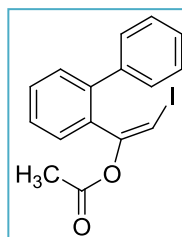
Sólido amarillo

Formula empírica: $C_{16}H_{13}IO_2$

Rendimiento: 37%

Peso molecular: 364.18

Punto de fusión (°C): 91-95°C



1H RMN ($CDCl_3$): δ 1.79 (s, 3H), 6.40 (s, 1H), , 7.40-7.47 (m, 8H), 7.64-7.67 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H) ppm.

^{13}C RMN ($CDCl_3$): δ 20.5, 70.8, 126.9, 127.4, 128.1, 128.4, 129.7, 130.1, 132.3, 133.5, 140.6, 141.1, 151.9, 168.0 ppm.

Masa exacta: ESI(+) ($C_{16}H_{13}IO_2 + Na$) calculada 386.9858, medida 386.9852.

UV: λ 210, 242 nm ($\epsilon = 18300, 12700 M^{-1} cm^{-1}$)

(E)-2-(1-cloro-2-yodovinil)bifenilo (**22**)

Se disuelve cloruro de litio (3.6 mmol) en 5 ml de una mezcla acetonitrilo/agua (4.1 ml:0.9 ml) y en el momento en que quede disuelto se le añade ácido tetrafluorobórico (2 mmol. ácido tetrafluorobórico en eter dietílico), el acetileno **20** (1 mmol) e Ipy_2BF_4 (1 mmol) a temperatura ambiente. La disolución se deja evolucionar y se realiza un seguimiento por cromatografía de capa fina. Terminada ésta se hidroliza con agua (10 ml), se extrae con diclorometano (3x10 ml) y la fase orgánica se lava con una disolución acuosa al 5% de tiosulfato sódico (10 ml), se seca con sulfato de sodio anhidro, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida. El crudo de reacción

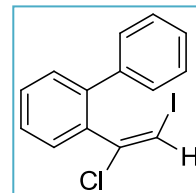
obtenido se purifica mediante columna cromatográfica de sílica, empleando como eluyente una mezcla 10:1 hexano/acetato de etilo.

Aceite amarillo

Formula empírica: $C_{14}H_{10}ICl$

Rendimiento: 13%

Peso molecular: 340.59



1H RMN ($CDCl_3$): δ 6.63 (s, 1H), 7.40-7.49 (m, 9H) ppm.

^{13}C RMN ($CDCl_3$): δ 77.5, 127.4, 127.5, 128.1, 128.8, 129.7, 129.9, 130.4, 134.8, 136.9, 140.1, 141.0 ppm.

Masa exacta: ESI(+) ($C_{14}H_{10}ICl+Ag$) calculada 446.8567, medida 446.8561.

UV: λ 227, 281 nm ($\epsilon = 26620, 5080 M^{-1} cm^{-1}$)

c) Síntesis de los yoduros de vinilo con un sustituyentes en el carbono alfa al yodo

Se disuelve 2-(2,2-diyodovinil)bifenilo (**1a**) (1.5 mmol) en 10 ml de tetrahidrofurano seco en atmósfera inerte y se lleva la disolución a $-70^\circ C$. Una vez enfriado, se adiciona gota a gota $tBuLi$ (4.5 mmol, 1.6 M en pentano) y se deja reaccionar durante treinta minutos a esta temperatura. A continuación, se añade yoduro de metilo (7.5 mmol) y se deja subir la temperatura hasta temperatura ambiente. Se hidroliza la reacción con agua (10 ml) y se extrae con diclorometano (3x10 ml). La fase orgánica se seca con sulfato de

sodio anhidro, se filtra y se evapora el disolvente orgánico a presión reducida. Se obtiene el yodoalqueno **23** sin necesidad de purificar.

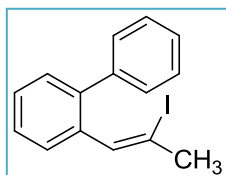
(*Z*)-2-(2-yodopropenil)bifenilo (**23**)

Aceite amarillo

Formula empírica: C₁₅H₁₃I

Rendimiento: 80%

Peso molecular: 320.17



¹H RMN (CDCl₃): δ 2.05 (s, 3H), 7.59–7.39 (m, 7H), 7.69 (d, *J* = 7.35 Hz, 1H), 7.78–7.76 (m, 2H) ppm.

¹³C RMN (CDCl₃): δ 4.6, 79.4, 88.9, 122.4, 127.1, 127.3, 127.9, 129.4, 129.5, 129.6, 133.3, 140.9, 143.6 ppm.

UV: λ 233, 254 nm (ε = 23715, 17600 M⁻¹ cm⁻¹)

4.4.4.- Irradiación de los yoduros de vinilo

Para irradiar se utiliza una lámpara de mercurio de media presión de 125 W con un filtro de Vycor (corta λ < 250 nm) o una lámpara de 400 W con un filtro de Pyrex (corta λ < 290 nm), dependiendo del espectro de absorción ultravioleta asociado a cada molécula yodada (tabla 4.5). Estas lámparas se encuentran rodeadas por el filtro dentro de un refrigerante, a través del cual circula agua o un baño recirculante de agua/metanol, que permite llevar a cabo la irradiación a una temperatura constante de unos 20°C. El montaje se

completa con un reactor de inmersión dentro del cual se coloca lo anterior y la disolución de yodoalqueno (Figura 4.5).

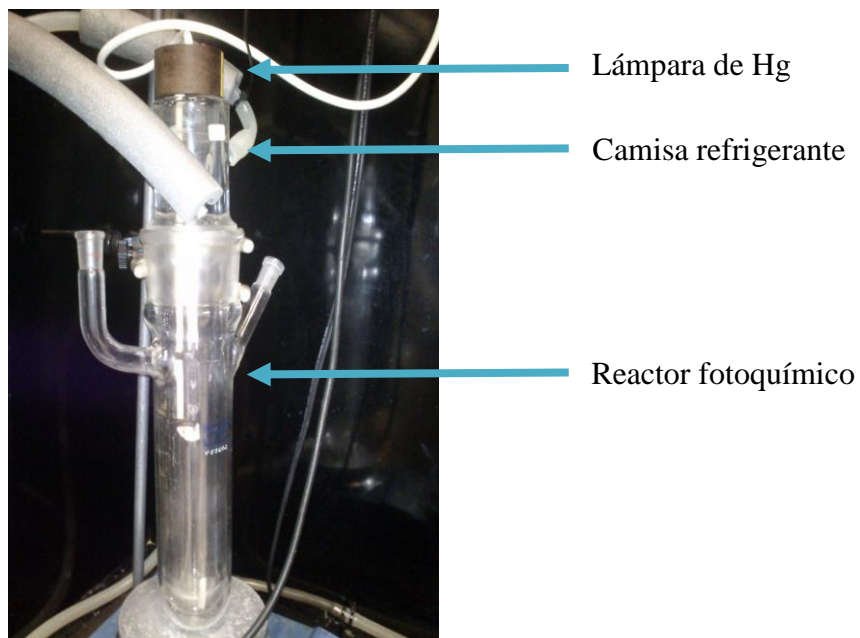


Figura 4.5

a) Procedimiento general de irradiación de yodoalquenos

Una vez elegida la lámpara de mercurio de media presión y el filtro (tabla 4.5), se prepara una disolución 5-10 mM de compuesto yodado en unos 90 ml de acetonitrilo anhidro en el reactor de inmersión y se desoxigena la mezcla burbujeando argón durante 15 minutos.

A continuación se enciende la lámpara y se irradia la muestra, siguiendo la evolución de la misma mediante el registro de espectros de resonancia magnética nuclear de protón. Transcurrida la fotorreacción se añaden 25 ml de disolución acuosa al 5% de tiosulfato sódico para lavar y se extrae varias veces con diclorometano (3x25 ml). La fase orgánica se seca con sulfato de sodio anhidro, se filtra y se evapora a presión reducida. En los casos en los que fuera necesario una purificación se emplea una columna cromatográfica con gel de sílice usando como eluyente hexano.

A continuación, en la siguiente tabla se recogen las lámparas y filtros empleados en función del compuesto yodado a irradiar (Tabla 4.5).

Tabla 4.5

Compuesto yodado	Lámpara	Filtro
1a	400W	Pyrex
10	125W	Vycor
11	125W	Vycor
12	125W	Vycor
13	400W	Pyrex
14	400W	Pyrex
15	400W	Pyrex

Tabla 4.5

Compuesto yodado	Lámpara	Filtro
16	400W	Pyrex
17	400W	Pyrex
18	125W	Vycor
19	125W	Vycor
21	125W	Vycor
22	400W	Pyrex
23	125W	Vycor
34	125W	Vycor

A continuación se recogen los productos de la fotociclación intramolecular de los yoduros de vinilo.

Fenantreno (24): producto comercial.

Producto generado con un rendimiento del 95%, tras la fotociclación intramolecular de **10**, en una irradiación con una lámpara de 400 W a través de un filtro Pyrex durante 2 horas.

Naftaleno (25): producto comercial.

Producto generado con un rendimiento del 86%, tras la fotociclación intramolecular de **11**, en una irradiación con una lámpara de 125 W a través de un filtro Vycor durante 2 horas.

Naftol[1,2-b]tiofeno (26)

Poliheterociclo sintetizado con un rendimiento del 62%, tras la fotociclación intramolecular de **12**, en una irradiación con una lámpara de 125 W a través de un filtro Vycor durante 16 horas. Descrito en bibliografía.²²

Observaciones: se separa el producto del polímero generado y de los restos del reactivo de partida mediante una columna cromatográfica de gel de sílice usando una mezcla 9:1 de hexano/acetato de etilo como eluyente.

Criseno (27): producto comercial.

Políciclo carbonado generado con un rendimiento del 80%, tras la fotociclación intramolecular de **13**, en una irradiación con una lámpara de 400 W a través de un filtro Pyrex durante 2 horas.

²² V. Mamane, F. Louërat, J. Iehl, M. Abboud, Y. Fort, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 10699.

Benzo[f]isoquinolina (28)

Poliheterociclo nitrogenado generado con un rendimiento del 94%, tras la fotociclación intramolecular de **14**, en una irradiación con una lámpara de 400 W a través de un filtro Pyrex durante 16 horas. Descrito en bibliografía.²³

Observaciones: se purifica el producto, mediante una columna cromatográfica de sílica usando hexano como eluyente.

Acetato de fenantren-9-ilo²⁴ (29)

Policiclo funcionalizado obtenido tras la fotociclación intramolecular de **21**, en una irradiación con una lámpara de 125 W a través de un filtro Vycor durante 2 horas.

Observaciones: se separa el producto, mediante una columna cromatográfica de sílica usando hexano como eluyente.

Clorofenantreno (30): producto comercial.

Policiclo carbonado funcionalizado sintetizado con un rendimiento del 64%, tras la fotociclación intramolecular de **22**, en una irradiación con una lámpara de 400 W a través de un filtro Pyrex durante 1 hora.

²³ V. Mamane, P. Hannen, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4556.

²⁴ N. Kim, K.Y. Yi, S.-E. Yoo, G. Kim, S.K. Park, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **2005**, *170*, 169.

Observaciones: se purifica el producto, mediante una columna cromatográfica de sílica usando hexano como eluyente.

9-Metilfenantreno (31): producto comercial.

Compuesto sintetizado con un rendimiento del 40%, tras la reacción fotoquímica de ciclación intramolecular de **23**, en una irradiación con una lámpara de 125 W a través de un filtro Vycor durante 24 horas.

Observaciones: la reacción se da por terminada antes de que el producto de partida este consumido, ya que el producto generado **31** absorbe a la misma longitud de onda y por lo tanto la reacción fotoquímica no avanza. Se purifica el compuesto de partida del producto, mediante una columna cromatográfica de sílica usando una mezcla 9:1 de hexano/acetato de etilo como eluyente.

b) Irradiación de yodoalquenos en presencia de un atrapador de radicales

A diferencia del procedimiento general, en este caso una vez preparada la disolución de yodoalqueno (**10** o **34**) en el reactor se le añaden 5 equivalentes de difenildiseleniuro, se borbotea y posteriormente se irradia. El tratamiento posterior fue equivalente, necesitando en este caso realizar una columna cromatográfica con gel sílice para eliminar del crudo el exceso de difenildiseleniuro.

A continuación se recoge la caracterización estructural de los productos asociados a la adición intermolecular de los yoduros de vinilo sobre el atrapador de radicales.

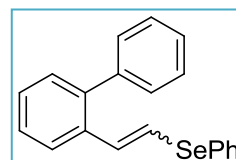
2-(2-(fenilseleno)vinil)bifenilo (33)

Compuesto sintetizado tras la reacción fotoquímica de adición intermolecular del yodoalqueno **10**, sobre difenildiseleniuro, en una irradiación con una lámpara de 400 W a través de un filtro Pyrex durante 6 horas.

Formula empírica: C₂₀H₁₆Se

Rendimiento: 0.1%

Peso molecular: 335.30



Masa exacta: ESI(+) (C₂₀H₁₆Se+Ag) calculada 442.9468, medida 442.9463.

Observaciones: se separa el producto, mediante una columna cromatográfica de sílica usando hexano como eluyente. Al obtener una cantidad tan pequeña dentro de otra fracción no se pudo separar y por lo tanto caracterizar completamente.

1-(fenilseleno)estireno (35)

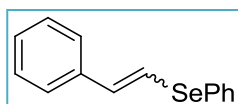
Compuesto sintetizado tras la reacción inducida por la luz de adición intermolecular del yodoalqueno **34**, sobre difenildiseleniuro, en una irradiación con una lámpara de 125 W a través de un filtro Vycor durante 6 horas.

Aceite amarillo

Formula empírica: C₁₄H₁₂Se

Rendimiento: 18%

Peso molecular: 259.20



¹H RMN (CDCl₃): δ 7.27-7.43 (m, 7H), 7.61-7.64 (m, 5H) ppm.

¹³C RMN (CDCl₃): δ 126.4, 127.7, 128.3, 128.4, 128.6, 129.1, 129.2, 129.3, 131.4, 132.9 ppm.

Masa exacta: ESI(+) (C₁₄H₁₂Se+Ag) calculada 366.9155, medida 366.9150.

Observaciones: se separa el producto del reactivo de partida en exceso y de otros compuestos no identificados, mediante una columna cromatográfica de sílica usando hexano como eluyente. No ha sido posible determinar la estereoquímica del compuesto con los espectros de resonancia magnética nuclear.

4.4.5.- Pruebas mecánicas:

a) Irradiación de 10 en presencia de desactivadores de tripletes:

Se prepara una disolución aproximadamente 0.01 M del compuesto **10** en acetonitrilo seco y esta se distribuye en tres tubos de cuarzo (20 ml). Las tres disoluciones se irradian en diferentes concentraciones de oxígeno por lo que es primordial poder burbujearlas, y estos tubos de cuarzo presentan la posibilidad de poder estar tapados con un septum que permiten el burbujeo de gas mediante

agujas, una larga, que llega hasta la disolución para entrada, y una corta para salida.

La primera disolución del compuesto **10** se burbujea durante 15 minutos con argón, con el objeto de desoxigenarla; la segunda disolución se burbujea con oxígeno durante 15 minutos, con el objeto de saturarla de oxígeno; y la tercera muestra se deja abierta al aire. Las muestras se colocan en el reactor de carrusel (Figura 4.3) y se irradian a través de vidrio Vycor con una lámpara de mercurio de media presión de 125 W durante 30 minutos. Transcurrido ese tiempo, se evaporan las muestras y se determina la cantidad de yodoalqueno consumido y el porcentaje de producto formado, mediante resonancia magnética nuclear de protón y empleando como patrón interno una disolución de 1,3,5-trimetoxibenceno.

Como complemento al estudio anterior se irradia una muestra en presencia piperileno, un conocido desactivador de tripletes. Para ello, se prepara otra disolución 0.01 M del compuesto **10** en acetonitrilo y se reparte en dos tubos de cuarzo. Las dos muestras se desoxigenan y a una de ellas se le adicionan 10 equivalentes de piperileno. Posteriormente se colocan en el carrusel y se irradian a través de vidrio Vycor con una lámpara de 125 W durante 7 horas. En este caso se realiza un seguimiento de la reacción empleando resonancia magnética de protón, no observándose influencia del piperileno en la velocidad de la reacción.

b) Medidas de luminiscencia

Se prepara una disolución $3 \cdot 10^{-5}$ M del compuesto monoyodado **10** en acetonitrilo desoxigenado y se introduce en un tubo de cuarzo. Las medidas se realizan a temperatura ambiente empleando un equipo Jobin-Yvo Horiba Fluorolog 3-22. Se excita a 255 nm de longitud de onda, donde absorbe el yoduro de vinilo. Los tiempos de vida media se mide utilizando un LED de $\lambda_{\text{exc}} = 280$ nm. Los rendimientos cuánticos de fluorescencia son inferiores al 1%, por lo que no fue posible medirlos.

c) Rendimiento cuántico¹⁷

El rendimiento cuántico de formación de **24** se determina usando una disolución de *trans*-azobenceno como actinómetro con una absorbancia cercana a 1 a 358 nm. En el siguiente paso, se prepara una disolución del yodoalqueno **10** en acetonitrilo ajustando la concentración para que su absorbancia a 280 nm coincida con el valor que presenta el actinómetro. Se irradia durante 15 minutos una muestra de *trans*-azobenceno y a continuación se registra de nuevo la absorbancia de la disolución a 358 nm. Posteriormente, se irradia durante cuatro horas una disolución 0.106 mM de **10** en acetonitrilo, que presenta el mismo valor de absorbancia que el actinómetro a 280 nm. Transcurrido ese tiempo, se evapora la disolución y se determina la cantidad de producto formado, mediante resonancia magnética

nuclear de protón y empleando como patrón interno una disolución de 1,3,5-trimetoxibenceno.

El cálculo del número de fotones absorbidos por unidad de tiempo se realizó empleando la siguiente fórmula:

$$E_p(\text{moles de fotones} \times \text{cm}^{-2} \times \text{s}^{-1}) = [F(\lambda) \times \Delta A(358 \text{ nm})]/t(\text{s})$$

donde $\Delta A(358 \text{ nm})$ es la variación de absorbancia de la disolución de *trans*-azobenceno medida a 358 nm y $t(\text{s})$ el tiempo de irradiación en el que se produce el cambio. El factor F , depende de la longitud de onda empleada en la irradiación, tiene un valor de $4.60 \cdot 10^{-6}$ einstein $\times \text{cm}^{-2}$ a 280 nm.

Con el valor de E_p , el área de la cubeta y el tiempo de irradiación de la muestra se calculan el número de fotones absorbidos. Por otro lado el número de moles de fotones reactivos es igual al número de moles de producto **24** formado. Conocidos estos datos se puede calcular el rendimiento cuántico de la reacción.

$$\Phi_R = \frac{\text{cantidad (en moles) de producto formado}}{\text{cantidad (en moles) de fotones absorbidos}}$$

5. Estudio electroquímico de yodoalquenos

5.1.- Introducción

5.2.- Estudio electroquímico

5.3.- Parte experimental

5

Estudio electroquímico de yodoalquenos

En este capítulo se recoge la caracterización electroquímica y electrólisis de los yodoalquenos más representativos del capítulo anterior. En primer lugar, se realiza la caracterización electroquímica de los mismos y, posteriormente, se recoge su comportamiento electroquímico y los productos generados tras su electrólisis. Por último, se realiza un estudio del mecanismo de la reacción, procurando capturar los intermedios generados.

5.1.- Introducción

5.1.1.- Historia de la electroquímica orgánica

El origen de la electroquímica orgánica tuvo lugar en la primera mitad del siglo XIX, impulsado por el invento de la pila en 1800 por Alessandro Volta y las aplicaciones de ésta desarrolladas posteriormente, como la electrólisis. La primera electrosíntesis orgánica fue realizada 30 años después por Faraday quien electrolizó una solución de acetato y obtuvo un gas, el etano. Unos años más tarde, Kolbe desarrolló esa reacción orgánica muy empleada en la actualidad, que consiste en la descarboxilación electrolítica de un ácido carboxílico en medio básico vía oxidación anódica, en el cual se forma el alcano dímero de los sustituyentes del carboxilo originales. Posteriormente se produjo un auge, muchos grupos (Elbs, Gattermann, Haber, Tafel...) se dedicaron a emplear esta técnica en deshalogenación de compuestos, reducción de nitrocompuestos, aunque los resultados obtenidos no invitaban al optimismo, al presentar éstas síntesis mezclas de productos.¹

A finales del siglo XIX, Fritz Haber, conocido principalmente por ser el primero en desarrollar la síntesis de amoníaco, publicó una recopilación de su trabajo de reducción electroquímica de

¹ H. Lund, *J. Elec. Soc.* **2002**, 149, S21.

nitrocompuestos en etapas, radicando la importancia de este trabajo en el empleo de unas celdas electroquímicas similares a las actuales y lo que es más importante, a la aplicación de un potencial controlado (sin conocerse el potencióstato) que daba solución a las mezclas de productos consiguiendo que el proceso fuese selectivo. Por lo que se puede afirmar que esta publicación y el desarrollo de esta metodología de trabajo fue un paso de gigante para esta rama de la química.²

En los primeros compases del siglo XX, continuaron los avances gracias a los aportes de importantes investigadores como Arrhenius, Nerst, van't Hoff que interpretaron y sistematizaron conceptos, base de las teorías sobre las que se sustenta la electroquímica; y a Heyrovský con el descubrimiento de la polarografía, que permitió el desarrollo de la voltamperometría, técnicas electroanalíticas que a partir de los años 40 se empezaron a aplicar en electroquímica orgánica.

También, en los años 40 llegó la primera aplicación industrial de la electrosíntesis orgánica, la fluoración electroquímica de sustratos orgánicos.

Ya en la segunda mitad del siglo XX, la electrosíntesis orgánica sufrió un considerable progreso, en parte gracias al desarrollo de una amplia instrumentación como los potencióstatos y a la

² J. T. Stock, *J. Chem. Educ.* **1988**, 65, 337.

aparición de programas de simulación (Digisim);³ alcanzando uno de sus mayores éxitos con la síntesis industrial de adiponitrilo, compuesto intermedio en la manufactura del nailon, una de las fibras sintéticas más empleadas en la actualidad.

En los próximos años, la electroquímica orgánica puede jugar un papel muy importante para el desarrollo de la química verde, captación de dióxido de carbono del aire, desarrollo de baterías de larga duración...

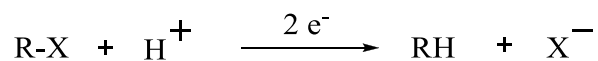
5.1.2.- Comportamiento electroquímico del enlace C-X en haluros de vinilo

El estudio electroquímico de la rotura de enlaces C-X ha sido analizado desde el siglo XIX, sin embargo la mayor parte de esos estudios engloban haluros de alquilo y de arilo, estando mucho menos examinado el comportamiento electroquímico de los haloalquenos y haloalquinos.

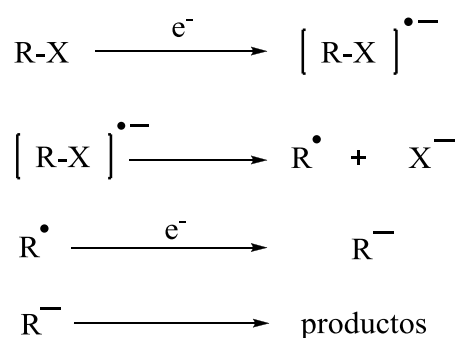
Generalmente los derivados halogenados se reducen empleando 2 electrones, evolucionando al hidrocarburo correspondiente cuando están en presencia de hidrógenos abstraibles. (Esquema 5.1).⁴

³ J. T. Stock, *Electrochemistry, Past and Present*, ACS Symposium Series 390, Washington, **1989**, cap. 1.

⁴ J. Sease, F. G. Burton, S. L. Nickol, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2595.

**Esquema 5.1**

En el caso concreto de los haluros de vinilo el mecanismo correspondiente a la reducción se desgrana en el siguiente esquema. (Esquema 5.2).⁵

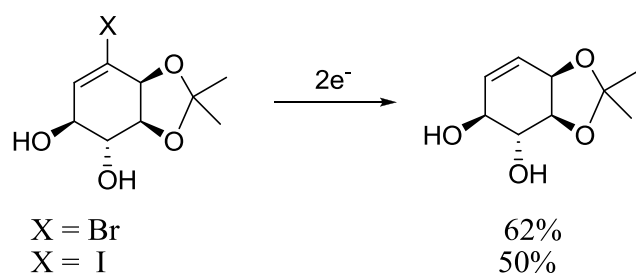
**Esquema 5.2**

Como se observa en el esquema anterior la reducción por dos electrones de estos sistemas transcurre en varias etapas. Una primera etapa de reducción de este sustrato que evoluciona al correspondiente radical anión. Posterior ruptura a alta velocidad del enlace carbono-

⁵ a) H. Lung, O. Hammerich, *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker, New York, **2001**, p. 349. b) L. L. Miller, E. Rienken, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 3359.

halógeno, generando así, el correspondiente radical que es más fácilmente reducible que el sustrato de partida y, por tanto, sufre una segunda transferencia electrónica que da lugar al anión, que seguirá evolucionando para formar los productos.

Entre los ejemplos encontrados en la bibliografía de reducción de este tipo de sistemas, destaca la reducción selectiva del enlace C-X en la síntesis de inositol, un poliol presente en las membranas plasmáticas con importantes funciones biológicas tales como orientación de los nervios, orientación del potencial de membrana... (Esquema 5.3).⁶

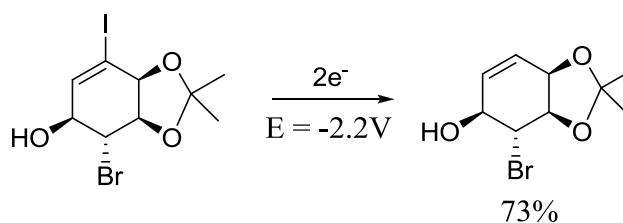


Esquema 5.3

En esta misma publicación aparece recogido un ejemplo de deshalogenación selectiva. Presentes dentro de la molécula un yoduro de vinilo y un bromuro, consiguen romper selectivamente el enlace carbono-yodo, sin que se altere el enlace carbono-bromo (Esquema 5.4). Lo que demuestra que a igualdad de condiciones, la naturaleza

⁶ T. Hudlicky, C. D. Claeboe, L. E. Brammer, J. L. Koroniak, G. Butora, I. Ghiviriga, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4909.

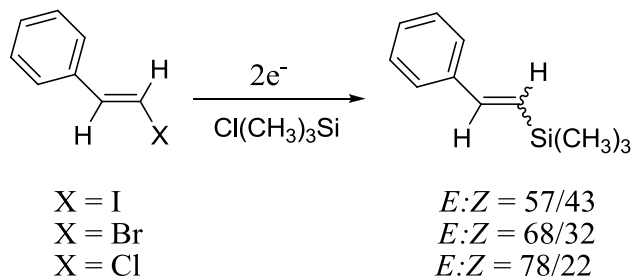
del halógeno hace que la facilidad para reducir el enlace varía en el siguiente orden (I > Br > Cl > F).



Esquema 5.4

a) Estereoquímica de la reacción

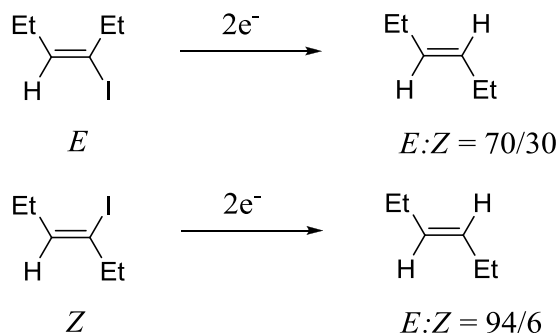
En otros trabajos, se observa la influencia de la rotura del enlace C-X en la estereoquímica del producto generado. En el trabajo de Kawagata, se recoge la estereoquímica de los compuestos generados tras la electrólisis de haluros de vinilo (Esquema 5.5).⁷



Esquema 5.5

⁷ J.Yoshida, K. Muraki, H. Funahashi, N. Kawabata, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3996.

hexeno, el más estable de los isómeros al existir entre los sustituyentes un menor impedimento estérico cuando se sitúan en *trans* (Esquema 5.7).⁸



Esquema 5.7

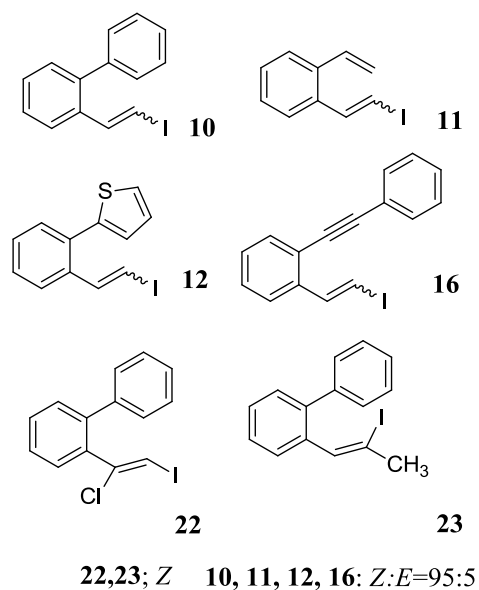
Como conclusión, parece que esta metodología permite llevar a cabo la deshalogenación selectiva de haluros de vinilo con la ventaja incluida de que no es necesario el uso de grandes cantidades de disolventes y de reactivos tóxicos.

⁸ A. J. Fry, M. Mitnick, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 6207.

5.2.- Estudio electroquímico

Tal y como se ha comentado en el apartado anterior, el comportamiento electroquímico de los haloalquenos no ha sido estudiado en profundidad, solamente se conoce el mecanismo de su reducción y una serie de aplicaciones sintéticas. En nuestro caso se pretende aprovechar esta técnica para realizar el estudio voltamétrico de una variedad de compuestos yodados, más concretamente varios de los recogidos en el capítulo 4, y obtener información del mecanismo de la reacción química asociada a la transferencia electrónica.

Los compuestos monoyodados elegidos fueron una serie de sistemas, con características diferentes, con el objeto de poder determinar si existe un patrón de comportamiento común frente a la reducción. Los yoduros de vinilo empleados se recogen en la siguiente figura (Figura 5.1).

**Figura 5.1**

Entre los yodoalquenos recogidos en la figura, tenemos estructuras que presentan una diferencia en el tipo de sistema insaturado en la posición *orto* del anillo (alqueno, alquino, heterociclo aromático y un anillo bencénico) y el resto difieren en la presencia de sustituyentes en la olefina.

Una vez se eligieron los sistemas se procedió a realizar el estudio.

5.2.1.- Voltametría cíclica (VC)

La voltametría cíclica es una técnica electroanalítica de gran importancia en el estudio de reacciones redox y en el estudio de mecanismos de reacción (ver anexo B). Ésta se basa en aplicar un barrido de potencial al electrodo de trabajo tanto en el sentido directo como en el inverso y registrar la respuesta (intensidad de corriente), obteniendo un voltagrama (curva I-E) del que se puede extraer información (Figura 5.2).

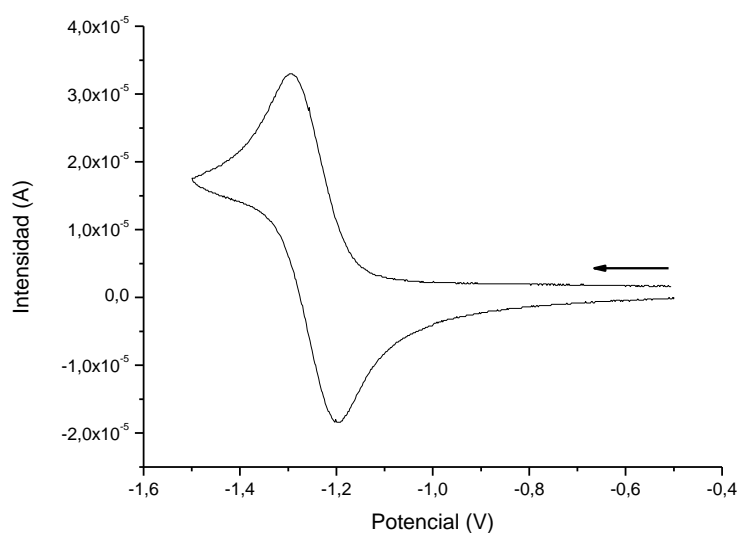


Figura 5.2- Barrido catódico a 0.5 V/s de la fluorenona (sustancia empleada como patrón, ver pag 141).

En nuestro caso, se llevaron a cabo los barridos de potencial a diferentes velocidades ($v = 0.1-0.3-0.5-0.7-1$ V/s) de todas las estructuras recogidas anteriormente, empleando las mismas condiciones de trabajo, es decir, disolución milimolar de yodoalqueno, usando como disolvente acetonitrilo de alta calidad y bajo contenido en agua en presencia de un exceso de tetrafluoroborato de tetraetilamonio (TEABF_4) a temperatura ambiente (25°C). En relación a los electrodos se emplearon siempre los mismos para la VC; un electrodo de referencia (electrodo de calomelanos), un electrodo de trabajo (electrodo plano de carbono vítreo) y un contraelectrodo (disco de platino). La celda electroquímica y los electrodos usados, así como la descripción del método aparecen ampliamente recogidos en la parte experimental.

Los voltagramas obtenidos para las especies yodadas en un barrido a 0.5 V/s de velocidad se recogen en la siguiente figura (Figura 5.3).

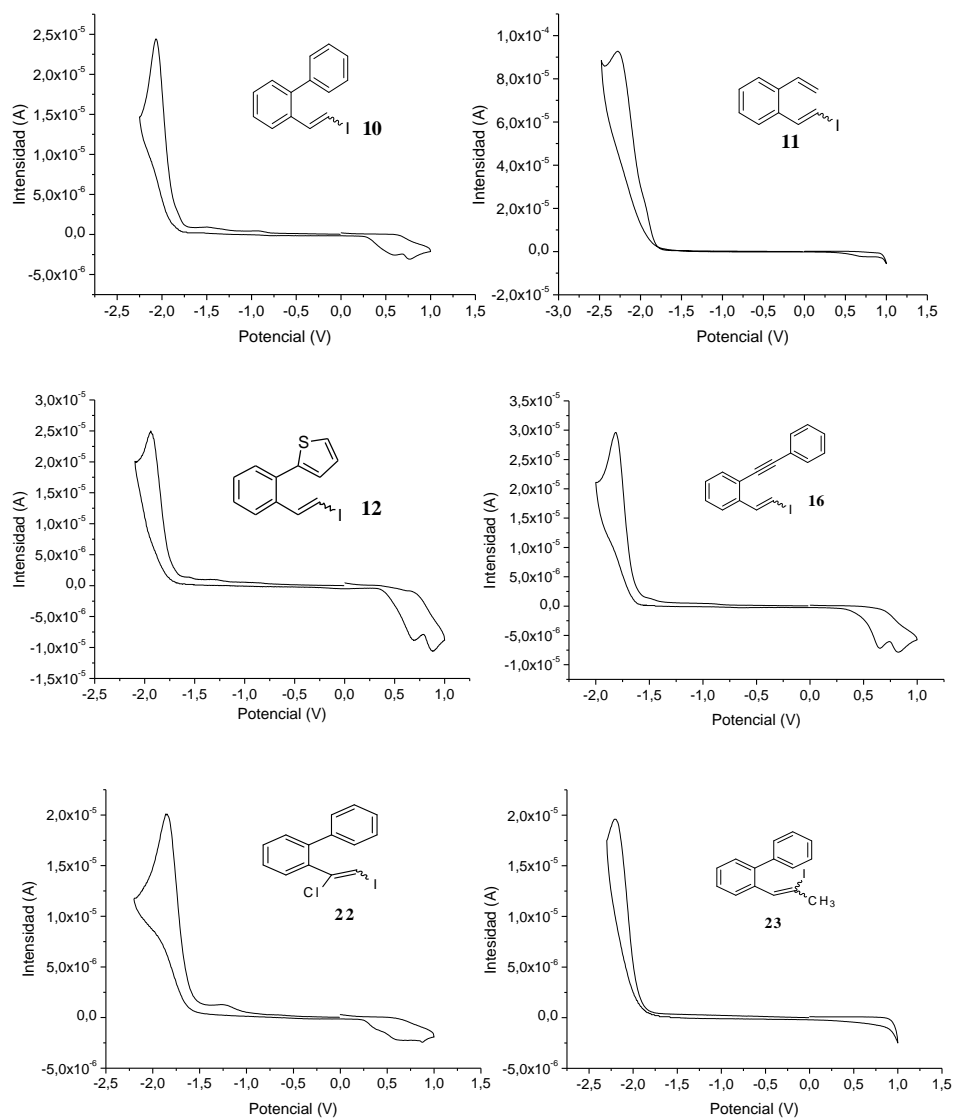


Figura 5.3.- Barrido catódico a velocidad 0.5 V/s.

Como se puede observar en la figura, todos los voltagramas son similares. La curva I-E (intensidad-potencial) característica de la reducción de una disolución de cualquiera de estos sistemas, presenta una onda irreversible de reducción en torno a -2 V, dependiendo de las características del yodoalquenos empleados. La interpretación de las curvas nos permite determinar el valor de la función de corriente ($I_{pc}/(c \cdot v)^{1/2}$), parámetro muy importante porque es empleado junto a la anchura de pico de la onda (ΔE_p), para determinar el número de electrones implicados en el proceso de reducción por comparación con el valor obtenido para una sustancia patrón (*anexo B*), en todos estos casos los valores obtenidos implican la participación de 2 electrones. Además, en el barrido catódico de vuelta se puede observar las ondas irreversibles correspondientes a la oxidación del yoduro a yodo, lo que permite confirmar que la onda irreversible de reducción observada en torno a -2 V corresponde a la rotura del enlace C-I.

Por otro lado, se registraron diferentes curvas I-E a distintas velocidades ($v = 0.1-0.3-0.5-0.7-1$ V/s), para obtener un mayor número de valores que permitan concluir indudablemente que la onda de reducción corresponde a una transferencia electrónica que consume 2 electrones.

En la siguiente tabla se recogen los valores medios de la función de corriente, anchura de onda y potencial de pico catódico, que se obtuvieron al realizar voltagramas a distintas velocidades de barrido para los sistemas elegidos (Tabla 5.1).

Tabla 5.1

Yodoalqueno	E_{pc} (V)/SCE	ΔE_p (mV)	$I_{pc}/(c \cdot \nu)^{1/2}$ ($\mu\text{A}/\text{mM} \cdot (\text{V} \cdot \text{s}^{-1})^{1/2}$)
10	-2.056 ± 0.026	108 ± 6	4.86 ± 0.070
11	-2.281 ± 0.031	219 ± 14	12.02 ± 1.71
12	-1.957 ± 0.013	101 ± 6	5.58 ± 0.29
16	-1.810 ± 0.019	100 ± 7	4.54 ± 0.19
22	-1.849 ± 0.021	130 ± 10	5.22 ± 0.021
23	-2.186 ± 0.025	147 ± 5	7.55 ± 0.062

Revisando la tabla, si tomamos como referencia el compuesto **10**, se observa un desplazamiento de la onda de reducción hacia potenciales más negativos para los compuestos **11** y **23**; teniendo el caso contrario para el **12**, **16** y **22**. Este hecho se puede relacionar con la estabilidad relativa del anión generado en la reducción del enlace carbono-yodo, una mayor estabilidad implica que la formación este menos impedida, por lo que el potencial a aplicar será menor. La

presencia de heteroátomos (grupos aceptores de densidad electrónica, compuestos **12** y **22**) o el sistema fenilacetiluro (deslocaliza la carga por efecto resonante, yodoalqueno **16**) actúan estabilizando la carga negativa, originada en la reducción, de manera más eficiente que el compuesto **10**, por ello presentan unos potenciales de pico catódico menos negativos. De la misma forma la presencia del grupo fenilo (**10**) permite una mayor deslocalización por efecto resonante de la carga negativa que una olefina (**11**), por ello existe una mayor facilidad de reducción. En el caso del compuesto **23**, la diferencia reside en la presencia de un metilo en el carbono en el que se forma el anión, el metilo es un grupo dador de densidad electrónica por efecto inductivo, no aceptor, por lo que no estabiliza el anión formado, lo que explica que sea necesario aplicar un potencial más negativo para formarlo.

Resumiendo, para estos sistemas se puede confirmar la existencia de un patrón de comportamiento similar, presentando un potencial de pico catódico o potencial de reducción de la onda en torno a -2 V, implicando en este proceso de reducción el consumo de 2 electrones.

5.2.2.- Cinética electroquímica de la reducción del enlace C-I en yoduros de vinilo

El estudio por voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido de potencial permite establecer una serie de parámetros cinéticos y termodinámicos asociados a la transferencia electrónica de

reducción del enlace C-I en sistemas vinílicos. Este análisis realizado para todos los yodoalquenos anteriores permitió obtener los parámetros electroquímicos asociados al estudio cinético, sin embargo no se profundizó lo suficiente como para obtener información del mecanismo de la reacción, de los parámetros termodinámicos, ni de la velocidad de la reacción. En este apartado se pretende abordar una interpretación de los resultados en profundidad para unas disoluciones del compuesto **16**, completado con voltagramas medidos a alta velocidad y una simulación con Digisim. Los resultados que se obtuvieron son extensibles al resto de sistemas, por ello solamente se realizan para este yoduro de vinilo.

El estudio se realizó para diferentes disoluciones del compuesto **16**, en acetonitrilo, utilizando tetrafluoroborato de tetraetilamonio como electrolito de fondo y electrodo de carbono vítreo como electrodo de trabajo. Se recogieron los voltagramas correspondientes a varias velocidades ($v = 0.1-0.3-0.5-0.7-1$ V/s).

La media de los valores obtenidos se recoge en la siguiente tabla (Tabla 5.2).

Tabla 5.2

Yodoalqueno	E_{pc} (V)/SCE	ΔE_p (mV)	$I_{pc}/(c \cdot \nu)^{1/2}$ ($\mu\text{A}/\text{mM} \cdot (\text{V} \cdot \text{s}^{-1})^{1/2}$)
16	-1.810 ± 0.019	100 ± 7	4.54 ± 0.19

El valor del coeficiente de transferencia electrónica (α), se puede calcular a partir de ΔE_p , mediante la siguiente fórmula:

$$\Delta E_p = 1.857 \cdot \frac{RT}{\alpha F} \xrightarrow{\text{condiciones de trabajo}} \alpha = \frac{47.197}{100} = 0.47197$$

Por otro lado, para comprobar el valor calculado de α se estudió la dependencia de E_{pc} vs. $\log \nu$ para todos los valores obtenidos en el estudio cinético (Figura 5.4).

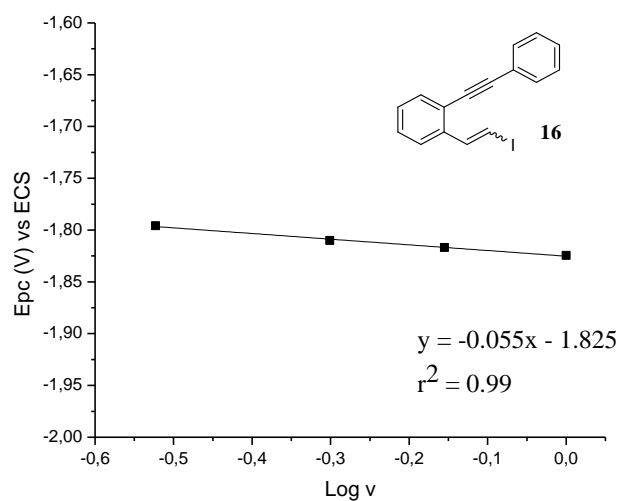


Figura 5.4

La pendiente de la recta $\left(\frac{\partial E_p}{\partial \log v}\right)$ tiene un valor de -0.05472, esto permite confirmar el valor de α del compuesto **16** en acetonitrilo (≈ 0.5), indicando que la transferencia electrónica para la reducción es lenta. Este parámetro cinético se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$\frac{\partial E_{pc}}{\partial \log v} = \frac{-0.0296}{\alpha} = -0.05472$$

$$\alpha = 0.5409$$

Por otra parte, no se observa dependencia de E_{pc} vs. $\log c$, por ello se puede confirmar que la reacción química asociada es de primer orden (Tabla 5.3).

Tabla 5.3

E_{pc} (V)	$\log c$	c (mM)
-1.78	0.498	3.15
-1.78	0.7824	6.06
-1.81	0.975	9.45

Para completar el estudio cinético, como la reversibilidad de la onda es accesible en nuestro sistema experimental de trabajo, se

emplearon tanto técnicas experimentales, como técnicas de simulación.

El empleo de una estación electroquímica de barrido ultrarrápida permite obtener la reversibilidad experimentalmente, determinando un potencial de reducción estándar (E°) de -1.74 V a una velocidad de barrido de 10 V/s como se observa en la siguiente figura (Figura 5.5).

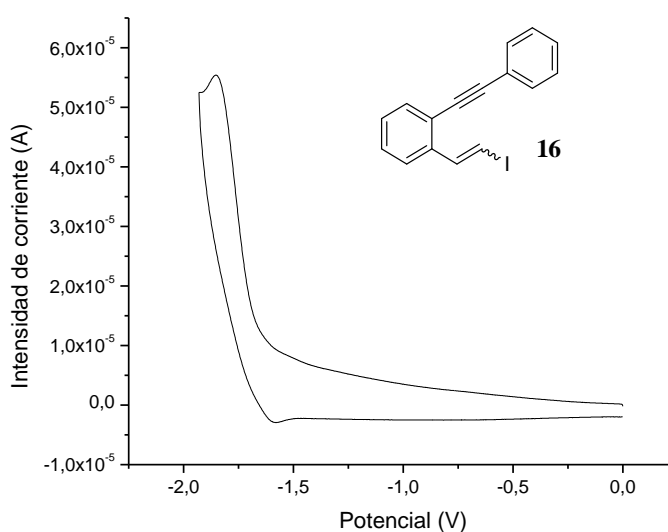


Figura 5.5.- Barrido a velocidad 10 V/s.

Se complementa el estudio cinético empleando técnicas de simulación (Digisim) utilizando los valores obtenidos a velocidades de barrido desde 0.5 V/s hasta 1 V/s y basándonos en la velocidad a la

que se alcanza la reversibilidad mediante técnicas experimentales. La figura muestra el voltograma obtenido por simulación a 15 V/s para una concentración 3.15 mM, observándose, a esta velocidad de barrido, el inicio de la reversibilidad de la onda de reducción del compuesto (Z)-1-(2-yodovinil)-2-(feniletinil)benceno (**16**) (Figura 5.6).

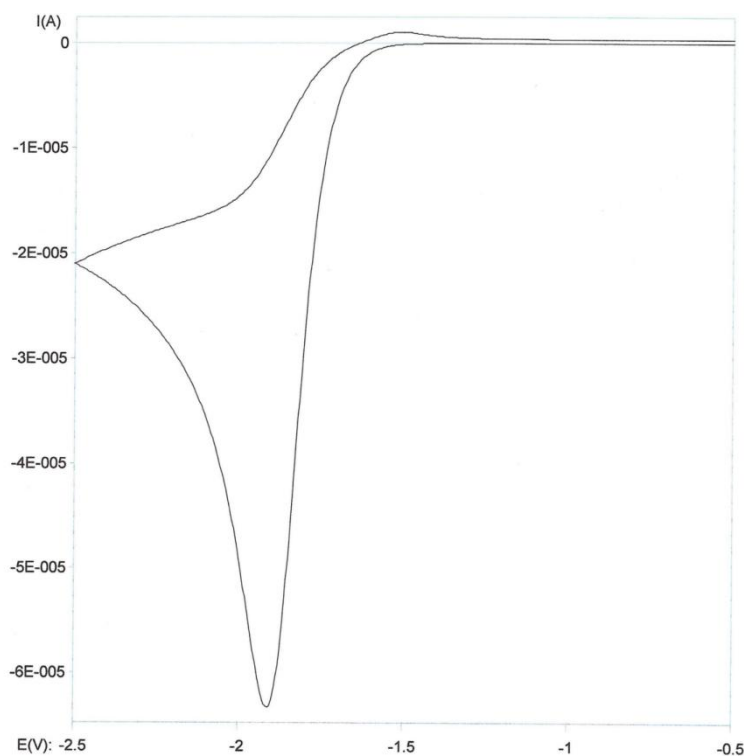


Figura 5.6.- Barrido simulado a velocidad 15 V/s.

En la siguiente tabla se recogen los parámetros termodinámicos y cinéticos que ajustan las curvas experimentales con las curvas simuladas para un mecanismo de reducción monoelectrónica del yodoalqueno **16**, con una reacción química asociada y otra reducción monoelectrónica con posterior abstracción de H, lo que comúnmente se conoce como reacción tipo ECE (Tabla 5.4).

Tabla 5.4

E°	-1.73 V(experimental) -1.70 V (simulado)	$A + e^- \xrightleftharpoons{k_s} B$ $B \xrightarrow{k} C$ $C \xrightarrow{e^-} D$ $D \longrightarrow E$
k_s	0.002 cm/s	
α	0.47	
k	1.10 ² s ⁻¹	

En conclusión se determina que el potencial estándar de reducción (E°) del proceso tiene un valor de -1.70 V, una $k_s = 0.002$ cm/s, una $\alpha = 0.47$ y una $k = 1.10^2$ s⁻¹. Tratándose de una reacción de transferencia electrónica lenta donde la reacción asociada es de primer orden.

5.2.3.- Electrólisis a potencial controlado

La presencia de una onda de reducción irreversible implica que en este proceso de transferencia electrónica, hay una reacción química asociada, por lo que realizar la electrólisis a potenciales un poco más negativos al potencial del pico catódico, permite llevar a cabo una electrosíntesis.

Para realizar la electrólisis se aplicará un potencial constante y se pasará una corriente de electrones.

Aplicando la siguiente fórmula se calcula la carga a pasar equivalente a un electrón.

$$Q (C) = c (M) \times 96500 (C/M)$$

donde Q es la carga necesaria para que se transfiera un electrón y c es la concentración de yodoalqueno.

De esta fórmula se deduce que la cantidad de carga dependerá de la concentración de yoduro de vinilo en la disolución y del número de electrones participantes en el proceso.

Una vez interpretados los voltagramas, se conoce cuál es el potencial de pico catódico y el número de electrones implicados en la reducción, por lo que se procedió a realizar la electrólisis a potencial controlado, siguiendo el transcurso de la reacción mediante VC (Figura 5.7)

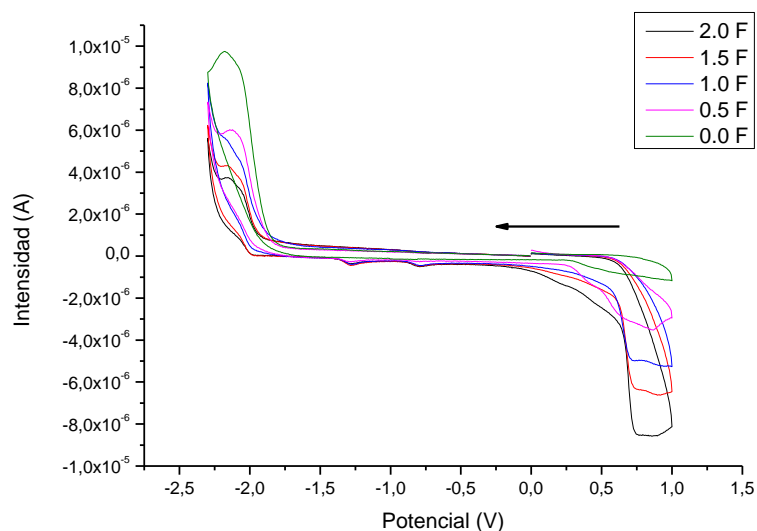


Figura 5.7.- Barrido catódico a 0.5 V/s del compuesto 10.

En la figura anterior, conforme se pasa carga eléctrica, se advierte una disminución de intensidad de la onda a -2 V a la vez que tiene lugar un aumento en intensidad de la onda de oxidación a 0.8 V. Es decir conforme se reduce el enlace C-I del yodoalqueno, aumenta la cantidad de yoduro que se oxida en la disolución. También se deduce que pasados 2 F de carga, prácticamente no queda nada de reactivo, por lo que la electrólisis puede considerarse que ha terminado.

En nuestro caso, se disuelve la cantidad correspondiente de yodoalqueno en 10 ml de una disolución 0.1 M de tetrafluoroborato de tetraetilamonio en acetonitrilo anhidro. A esta disolución se le aplicó un potencial constante durante el tiempo necesario para que

pasase la carga correspondiente a 2 electrones por molécula (2 F) o en su defecto hasta la desaparición del reactivo de partida. La disolución electrolizada se extrajo con hexano, se evaporó y el bruto obtenido se separó por cromatografía de capa fina para eliminar el electrólito de fondo, posteriormente se analizó el producto obtenido por espectrometría de masas y por resonancia magnética nuclear de protón y carbono. En relación a los electrodos se emplearon siempre los mismos; un electrodo de referencia (electrodo de calomelanos), un electrodo de trabajo (barra de grafito) y un contraelectrodo (barra de platino).

En la siguiente tabla se recogen el potencial y la carga aplicados en la electrólisis de los yoduros de vinilo y los productos generados tras la misma (Tabla 5.5).

Tabla 5.5

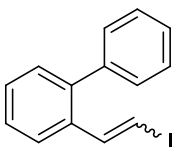
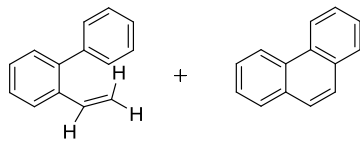
Reactivo	Potencial aplicado (V)	$Q_{\text{exp}}/Q_{\text{teórica}}$ (C)	Producto ($R_{\text{to aislado}}$)
 10	-2.20	5.06/4.98	 36 (88%) 24 (7%)

Tabla 5.5

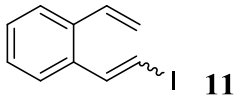
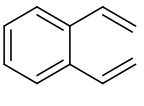
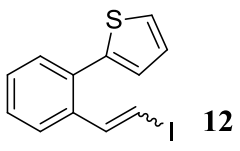
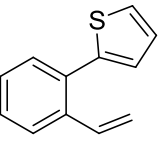
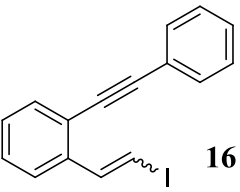
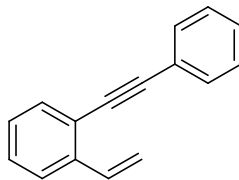
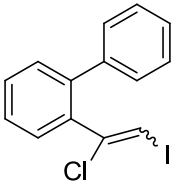
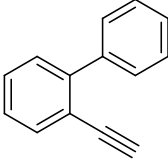
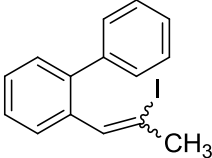
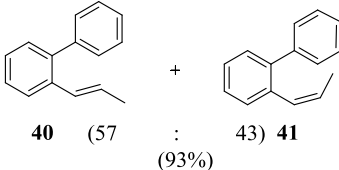
Reactivo	Potencial aplicado (V)	$Q_{\text{exp}}/Q_{\text{teórica}}$ (C)	Producto ($R_{\text{to aislado}}$)
 11	-2.15	25.62/21.80	 37 (90%)
 12	-2.10	27.20/18.57	 38 (90%)
 16	-2.00	18.27/19.03	 39 (92%)

Tabla 5.5

Reactivo	Potencial aplicado (V)	$Q_{\text{exp}}/Q_{\text{teórica}}$ (C)	Producto ($R_{\text{to aislado}}$)
 22	-2.00	9.86/10.1	 20 (90%)
 23	-2.70	35.5*/12.7	 40 (57) : 43) 41 (93%)

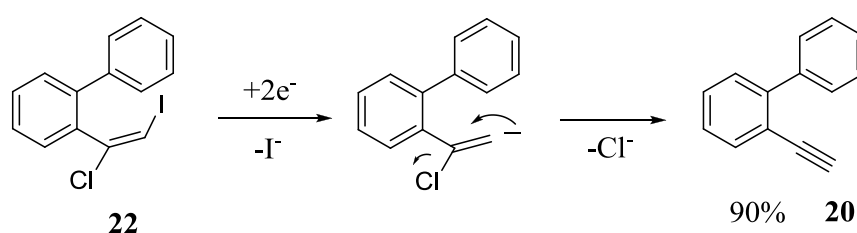
* Se aplica un potencial muy alto y puede existir competencia con la reducción de la sal de fondo.

De la tabla se deduce que los productos obtenidos, provienen de la reducción con 2 electrones del enlace C-I, evolucionando al hidrocarburo correspondiente mediante protonación por la sal de fondo, vía eliminación de Hoffman.⁸

En el caso concreto del yoduro de vinilo **10**, se obtuvo también una pequeña cantidad de fenantreno (**24**), producto correspondiente a la ciclación intramolecular de un radical centrado en el carbono vinílico como quedó expuesto en el capítulo 4.

En la deshalogenación del yodoalqueno **23** se formaron los dos isómeros *Z* y *E*, con una mayor proporción del isómero más estable, el *E*, resultados que concuerdan con lo propuesto por Fry.⁸

Finalmente, el caso más especial es el del alquino **20**, para darle una explicación al resultado que se obtuvo se propone el siguiente esquema, similar al que propuso Jura para la reducción de 2,3- dicloropropionitrilo (Esquema 5.8).⁹



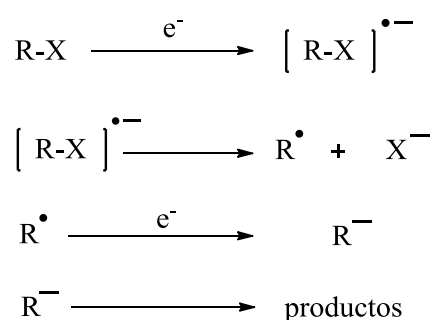
Esquema 5.8

Reducción selectiva del enlace C-I, formación de un anión y posterior *beta* eliminación del cloro para formar el acetileno.

⁹ W. H. Jura, R. J. Gaul, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5402.

5.2.4.- Mecanismo de reducción del enlace C-I en yodoalquenos

Previamente en los antecedentes bibliográficos de la reacción se propone un mecanismo de reducción del enlace C-I para este tipo de sistemas (Esquema 5.9).

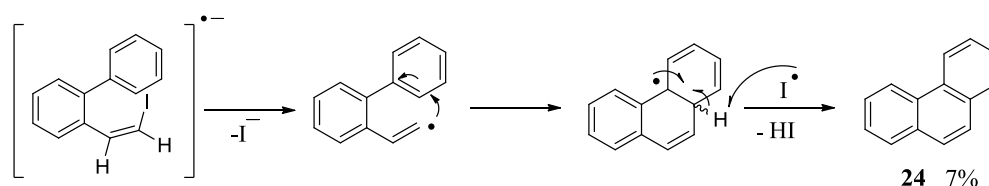


Esquema 5.9

La reducción por dos electrones de estos sistemas transcurre en varias etapas. Una primera etapa de reducción de este sustrato que evoluciona al correspondiente radical anión. Posterior ruptura a alta velocidad del enlace carbono-halógeno, generando así, el correspondiente radical que es más fácilmente reducible que el sustrato de partida y por tanto, sufre una segunda transferencia electrónica que da lugar al anión, que seguirá evolucionando para formar los productos.

Realizada la recopilación de los resultados voltamétricos, el estudio cinético por simulación y los productos de la electrólisis, todo parecía indicar que estos coinciden con los datos bibliográficos encontrados para este tipo de sistemas. Procesos de reducción con un consumo de 2 electrones, formación de los hidrocarburos, mezclas de isómeros... todo ha sido corroborado con estudios previos complementado con la simulación por Digisim, por lo que se asume que el mecanismo de la reacción de nuestros sistemas es el mismo.

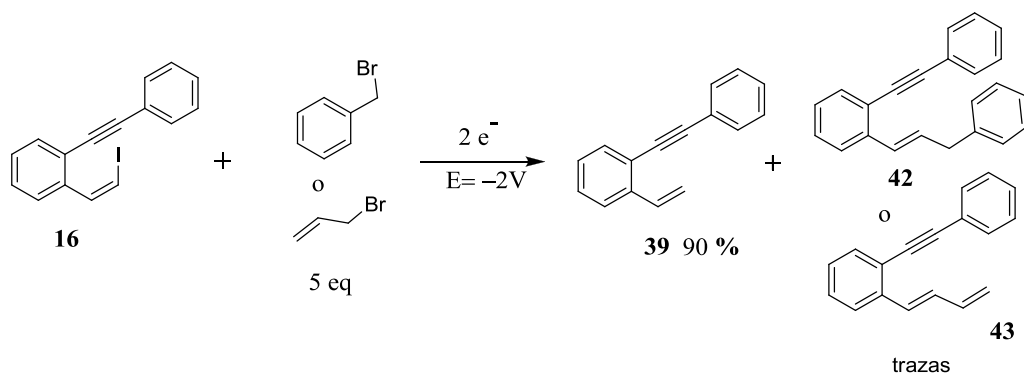
Incluso el resultado obtenido en la electrólisis del yodoalqueno **10**, con la formación de fenantreno (**24**) apoya más si cabe este mecanismo, ya que de una forma indirecta es como si se hubiera aislado el radical generado tras la primera reducción con un electrón (Esquema 5.10).



Esquema 5.10

A continuación, para obtener más pruebas que confirmen el mecanismo se intentó capturar el anión formado tras la reducción, por lo que se electrolizó el 1-(2-yodo-vinil)-2-feniletinil-benceno (**16**) que es el yoduro de vinilo con un potencial de pico de reducción más

pequeño (-1.8 V) en presencia de moléculas con gran capacidad para sufrir ataques nucleofílicos. La electrólisis de éste a -2 V en presencia de cinco equivalentes de bromuro de bencilo por un lado y de otros 5 equivalentes de 3-bromopropano por otro, genera **39** en gran proporción, pero también unas trazas del producto de sustitución nucleófila (Esquema 5.11).



Esquema 5.11

Resumiendo, el conjunto de las pruebas y resultados voltamétricos permiten proponer un mecanismo similar al encontrado en la búsqueda bibliográfica.

5.3.- Parte experimental

5.3.1.- Técnicas electroquímicas¹⁰

a) Voltametría cíclica (VC)

La caracterización electroquímica se realizó con el potenciostato modelo 273A fabricado por EG&G Princeton Applied Research (PAR) controlado por ordenador con un software Powersuite.

La celda electroquímica utilizada de cuatro bocas es de formato cónico y tiene una capacidad de 5 ml (Figura 5.8). En una de las bocas se coloca el burbujeador, que permite circular el gas (N_2) por toda la disolución, eliminando el oxígeno presente. La entrada del gas inerte se regula mediante una llave de tres pasos permitiendo el burbujeo de gas en la disolución o en la superficie de la misma. Las otras tres bocas están ocupadas por los electrodos, en una de ellas se coloca el electrodo de trabajo (WE), un electrodo plano de carbono vítreo ($d = 0.45$ mm), en la otra se introduce el electrodo auxiliar (CE), un electrodo de disco de platino ($d = 3$ mm), mientras que en la tercera boca se sitúa el electrodo de referencia (ER), un electrodo

¹⁰ Unitat de Química Física, Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona

saturado de calomelanos (SCE). Este último se encuentra aislado de la disolución de trabajo por un puente salino, que contiene una disolución de electrolito de fondo 0.1 M en el disolvente de trabajo.

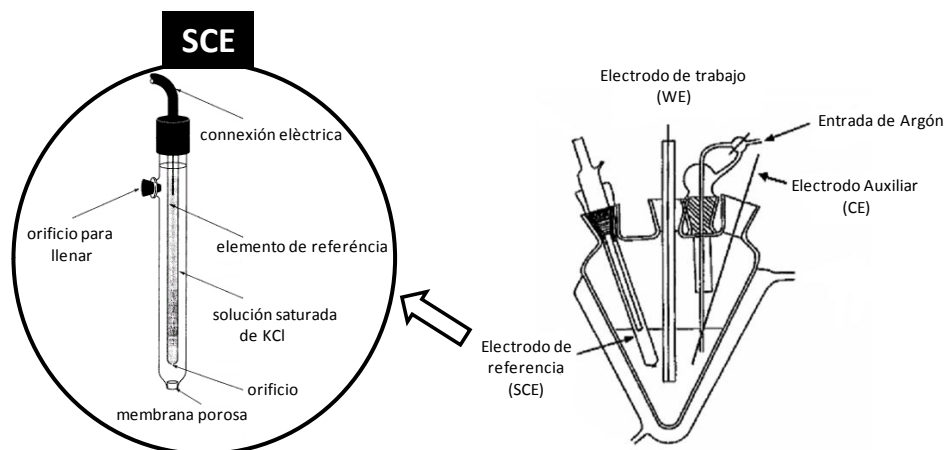


Figura 5.8.- Celda electroquímica

Metodología de trabajo

Se disuelve la cantidad correspondiente del compuesto yodado en 10 ml de una disolución 0.1 M de tetrafluoroborato de tetraetilamonio (TEABF_4) en acetonitrilo ultraseco. La disolución se agita mediante borboteo con nitrógeno después de cada medida. El electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar se pulen cada 3 medidas. Los estudios de voltametría cíclica se realizan a distintas velocidades de barrido y concentraciones. Posteriormente, se registran las curvas I-E y se determinan los parámetros electroquímicos característicos,

potenciales de oxidación (E_{pa}), potenciales de reducción (E_{pc}), anchura de pico (ΔE_p) e intensidad normalizada ($I_p/c \cdot (\nu)^{1/2}$) de las sustancias de interés a la temperatura adecuada (ver anexo C).

Sustancia patrón

La sustancia patrón, en electroquímica, es aquella que permite para una reacción perfectamente conocida determinar en voltametría cíclica la función de corriente: $I_{pc}/(c \cdot (\nu)^{1/2})$ así como los límites de utilización según la naturaleza del electrodo de trabajo, el electrolito de fondo y el disolvente. En este caso se escogió como sustancia patrón la fluorenona ($E^\circ = -1.24$ V vs. SCE) responsable a ese potencial de una reducción monoelectrónica. El valor de función de corriente obtenido está relacionado con el número de electrones implicados en el proceso, el valor obtenido para la fluorenona se utilizará para determinar por comparación, el número de electrones implicados en los procesos de reducción de nuestras moléculas.

La onda de reducción de la fluorenona es reversible en todo el rango de velocidades estudiado (de 0.3 a 1.0 V/s) y corresponde a una transferencia monoelectrónica rápida con un valor de potencial estándar de -1.26 V (vs. SCE) (Figura 5.9).

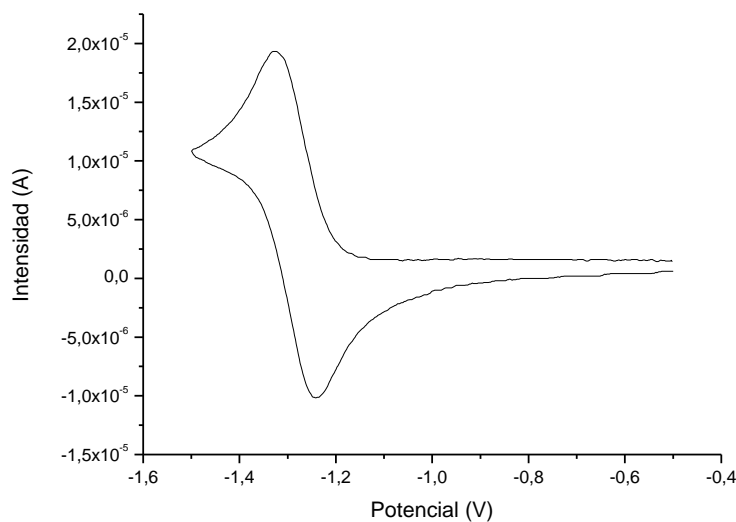


Figura 5.9.- Barrido a velocidad 0.5 V/s de una disolución 5 mM de fluorenona.

La tabla 5.6 recoge los parámetros característicos de esta onda de reducción; E_{pa} , E_{pc} y $I_{pa}/c \cdot (v)^{1/2}$, medidos a distintas velocidades de barrido (de 0.3 a 1 V/s) y para una disolución 5 mM de fluorenona.

Una vez realizada la voltametría cíclica de 3 disoluciones de fluorenona (3, 5 y 8 mM) se obtiene como media del valor de su función de corriente un valor de $I_p/c \cdot (v)^{1/2} = 5.32 \pm 0.08$, es decir, en nuestras condiciones experimentales un electrón es equivalente a ese valor.

Tabla 5.6

v (V/s)	E_{pc} (V)	ΔE (mV)	E_{pa} (V)	E° (V)	$I_{pc}/(c \cdot v)^{1/2}$
0.5	-1.319	69	-1.233	-1.276	5.378
0.3	-1.317	67	-1.233	-1.275	5.433
0.5	-1.307	64	-1.225	-1.266	5.483
0.7	-1.312	70	-1.220	-1.266	5.414
1	-1.305	64	-1.211	-1.258	5.257
0.5	-1.307	65	-1.216	-1.262	5.483
media	-1.313	68		-1.27	5.41
desviación	0.006	5		0.01	0.08

b) *Electrólisis*

Las electrólisis a potencial controlado se realizaron empleando un potenciostato modelo 273A fabricado por EG&G Princeton Applied Research (PAR) controlado por PC mediante el software Powersuite.

- *Metodología general*

La celda electroquímica utilizada es la misma que en el estudio de VC, utilizando: un electrodo de referencia (SCE) con el puente

salino, como electrodo de trabajo (WE) una barra de carbono grafito ($S = 8.1 \text{ cm}^2$) y como electrodo auxiliar una barra de platino separada de la disolución con un puente salino que contiene la disolución 0.1 M de electrolito de fondo. En este experimento el burbujeo es constante porque el transporte de materia tiene lugar también por convección.

La disolución a electrolizar se prepara de manera análoga a la descrita para la voltametría cíclica, empleando concentraciones del compuesto yodado un poco superiores a las empleadas en VC. Este experimento se realiza a un potencial un poco más negativo que el que nos marca el potencial de pico catódico obtenido para cada compuesto. La electrólisis se dio por terminada en el momento en el que se pasa la carga correspondiente a los dos electrones consumidos en la reducción o bien cuando el valor de intensidad del pico catódico es un 10% del valor inicial. En este momento se procede a la extracción empleando hexano y agua, se recoge la fase orgánica, se seca con sulfato de sodio anhidro. Finalmente se evapora el disolvente orgánico empleando un rotavapor, se separa mediante cromatografía de capa fina (silica gel) empleando hexano como eluyente y se analiza la muestra por RMN de ^1H y ^{13}C y por GC-MS.

A continuación se proporciona la información estructura de los productos generados tras el estudio electrosintético.

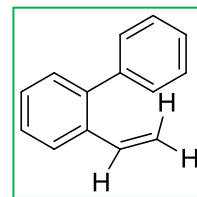
2-vinilbifenilo (36)¹¹

Aceite incoloro

Formula empírica: C₁₄H₁₂

Rendimiento: 88%

Peso molecular: 180.25



¹H RMN (CDCl₃): δ 5.23 (dd, *J* = 11.0, 1.4 Hz, 1H), 5.74 (dd, *J* = 17.5, 1.4 Hz, 1H), 6.76 (dd, *J* = 17.5, 11.0 Hz, 1H), 7.31-7.48 (m, 8H), 7.69 (m, 1H) ppm.

¹³C RMN (CDCl₃): δ 114.6, 125.7, 127.0, 127.5, 127.6, 127.98, 128.0, 129.8, 130.1, 135.7, 135.9, 140.8 ppm.

CG-EM (70 eV): *m/z* (intensidad relativa) 180 ([M⁺], 100), 179 (100), 178 (29), 166 (11), 165 (39), 152 (13), 63 (10), 50 (12).

Fenantreno (24): producto comercial.

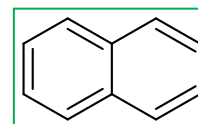
1,2-divinilbenceno (37)

Aceite incoloro

Formula empírica: C₁₀H₁₀

Rendimiento: 90%

Peso molecular: 130.19



¹¹ J. Lindh, J. S. Vmarker, P. Nilsson, P. J. R. Sjöberg, M. Larhed, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4630 .

^1H RMN (CDCl_3): δ 5.33-5.36 (d, $J = 10.8$ Hz, 2H), 5.62-5.67 (d, $J = 17.2$ Hz, 2H), 7.00-7.07 (dd, $J = 17.2, 11.2$ Hz, 2H), 7.27-7.28 (m, 2H) 7.43-7.45 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.46-7.48 (dd, $J = 6, 5.6$ Hz, 1H) ppm.

^{13}C RMN (CDCl_3): δ 116.2, 126.2, 127.7, 134.8, 136.0 ppm.

CG-EM (70 eV): m/z (intensidad relativa) 129 ($[\text{M} - \text{H}]^+$, 71), 116 (56), 94 (100), 77 (45).

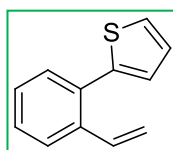
2-(2-vinilfenil)tiofeno (**38**)

Aceite incoloro

Formula empírica: $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}$

Rendimiento: 90%

Peso molecular: 186.27



^1H RMN (CDCl_3): δ 5.23-5.29 (d, $J = 10.8$ Hz, 1H), 5.71-5.75 (d, $J = 17.2$ Hz, 1H), 6.95-7.02 (dd, $J = 17.2, 10.8$ Hz, 1H), 7.08-7.12 (m, 2H), 7.31-7.37 (m, 3H) 7.43-7.45 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.61-7.63 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H) ppm.

^{13}C RMN (CDCl_3): δ 115.3, 125.5, 126.3, 127.1, 127.5, 127.6, 127.9, 130.5, 133.1, 135.9, 136.5, 142.1 ppm.

CG-EM (70 eV): m/z (intensidad relativa) 186 ($[\text{M}^+]$, 100), 185 (100), 152 (29), 141 (23).

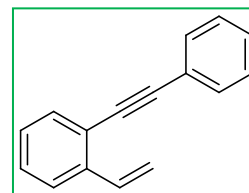
1-(feniletinil)-2-vinilbenceno (39)

Aceite incoloro

Formula empírica: C₁₆H₁₂

Rendimiento: 92%

Peso molecular: 204.27



¹H RMN (CDCl₃): δ 5.39-5.41 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H), 5.85-5.89 (d, *J* = 17.6 Hz, 1H), 7.36-7.39 (m, 5H), 7.55-7.63 (m, 5H) ppm.

¹³C RMN (CDCl₃): δ 96.8, 109.9, 115.5, 124.6, 127.2, 127.4, 128.3, 128.4, 128.5, 128.5, 131.5, 131.6, 132.4, 134.9 ppm.

CG-EM (70 eV): *m/z* (intensidad relativa) 204 ([M⁺], 56), 203 (74), 202 (100), 201 (20), 200 (23), 189 (4), 176 (7), 163 (3), 150 (6), 101 (18).

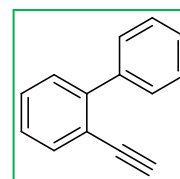
2-etinilbifenilo (20)

Aceite incoloro

Formula empírica: C₁₄H₁₀

Rendimiento: 90%

Peso molecular: 178.23



¹H RMN (CDCl₃): δ 3.057 (s, 1H), 7.33-7.35 (m, 1H), 7.36-7.46 (m, 5H), 7.59-7.63 (m, 3H) ppm.

¹³C RMN (CDCl₃): δ 80.1, 83.0, 120.4, 126.9, 127.5, 127.9, 128.9, 129.2, 129.5, 133.8, 140.2, 144.4 ppm.

CG-EM (70 eV): *m/z* (intensidad relativa) 178 ([M⁺], 97), 165 (53), 152 (19), 89 (29), 76 (23).

(*E*)-2-(prop-1-en-1-ilo)-1,1-bifenilo (**41**) y

(*Z*)-2-(prop-1-en-1-ilo)-1,1-bifenilo (**42**)

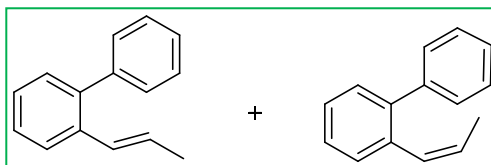
Aceite incoloro

Formula empírica: C₁₅H₁₄

Rendimiento: 93%

(*E* 57% + *Z* 43%)

Peso molecular: 194.27



¹H RMN (CDCl₃) (*E* 57% + *Z* 43%): δ 1.82-1.86 [m, 6H (3*E*+ 3*Z*)], 5.71-5.76 (dc, *J* = 11.6, 6 Hz, 1H *Z*), 6.17-6.23 (dc, *J* = 15.6, 5.6 Hz, 1H *E*), 6.28-6.31 (d, *J* = 11.6 Hz, 1H *Z*), 6.38-6.42 (d, *J* = 15.6 Hz, 1H *E*), 7.31-7.44 [m, 17H (8*Z*+ 9*E*)], 7.58-7.60 (m, 1H *Z*) ppm.

¹³C RMN (CDCl₃) (*E* 57% + *Z* 43%): δ *E* 18.6, 125.7, 126.5, 126.7, 126.8, 127.8, 127.9, 129.2, 129.6, 129.8, 130.1, 135.9, 141.2; *Z* 14.2, 125.5, 126.4, 126.6, 126.8, 127.3, 127.9, 128.5, 129.2, 129.7, 129.8, 135.3, 140.1 ppm.

CG-EM (70 eV): *m/z* (intensidad relativa) 194 ([M⁺], 39), 179 ([M - CH₃]⁺, 100), 165 (19), 152 (9).

- Metodología de trabajo en presencia de un electrófilo

La manera de trabajar y de realizar la electrólisis es similar al procedimiento general de electrólisis, mismo celda, mismos electrodos, mismas concentraciones de yodoalqueno, misma temperatura, mismo potencial de trabajo... la diferencia radica en la adición de 5 equivalentes de electrófilo en la disolución a electrolizar. La electrólisis se dio por terminada en el momento en el que se pasa la

carga correspondiente a los dos electrones consumidos en la reducción o bien cuando el valor de intensidad del pico catódico es un 10% del valor inicial. En este momento se procede a la extracción empleando hexano y agua, se recoge la fase orgánica, se seca con sulfato de sodio anhidro. Finalmente se evapora el disolvente orgánico empleando un rotavapor, se separa mediante cromatografía de capa fina (silica gel) empleando hexano como eluyente y se analiza la muestra por RMN de ^1H y ^{13}C y por GC-MS.

c) Voltametría cíclica a alta velocidad

El experimento de VC a alta velocidad está realizado con un potencióstato modelo 680 Amp Booster fabricado por CH Instruments controlado por un software chi660e.

La metodología de trabajo es similar a la empleada para realizar las voltametrías cíclicas de cada una de nuestras moléculas, con la única particularidad de que aquí se trabajó a velocidades de barrido más altas con el objeto de determinar a qué velocidad la onda de reducción empezaba a ser reversible.

6. Síntesis e irradiación de yodoenaminonas

6.1.- Introducción

6.2.- Síntesis de yodoenaminonas

6.3.- Fotosustitución intermolecular de yodoenaminonas

6.4.- Comportamiento fotoquímico de los derivados de las enaminonas

6.5.- Estudio electroquímico de yodoenaminonas

6.6.- Parte experimental

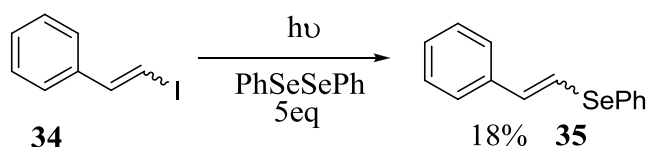
6

Síntesis e irradiación de yodoenaminonas

En este capítulo se recoge la síntesis y el comportamiento fotoquímico de las yodoenaminonas, en primer lugar, se procede a la síntesis de los compuestos a irradiar, posteriormente, se recoge el comportamiento fotoquímico de los mismos, sustitución intermolecular, a continuación, se realiza un breve estudio electroquímico y por último, se examina la capacidad fotoprotectora de los derivados de ciclohexenona sintetizados fotoquímicamente.

6.1.- Introducción

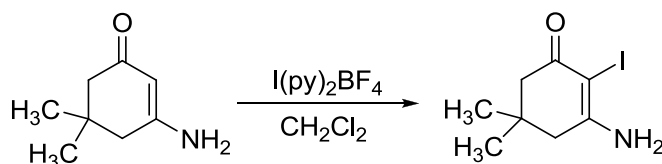
En el capítulo 4 se recoge la descripción del proceso de ciclación intramolecular inducido por la luz de yoduros de vinilo y su mecanismo, por lo que una vez conocido el comportamiento fotoquímico del enlace C-I, se decide ampliar el rango de aplicación de esta metodología a procesos de sustitución intermoleculares. Una primera prueba queda recogida dentro de ese capítulo con el empleo de un atrapador de radicales (difenildiseleniuro), reacción en la que se obtuvo un 18% del producto derivado de la adición (**35**) (Esquema 6.1).



Esquema 6.1

El compuesto **34** se eligió porque en este sistema no es posible la ciclación intramolecular. Siguiendo el mismo razonamiento, en el presente capítulo se van a utilizar yodoalquenos en los que no se puedan producir los mencionados procesos de ciclación intramolecular. Las estructuras elegidas fueron las yodoenaminonas,

moléculas que cumplen el requisito y que con anterioridad fueron sintetizadas en el grupo (Esquema 6.2).¹



Esquema 6.2

Estas moléculas podrían emplearse como precursores en la síntesis de aminoácidos derivados de la micospolina (MAAs), ya que se trata de derivados imino-carbonil del cromóforo de ciclohexenona (Figura 6.1), por lo tanto, presentan el mismo esqueleto.²

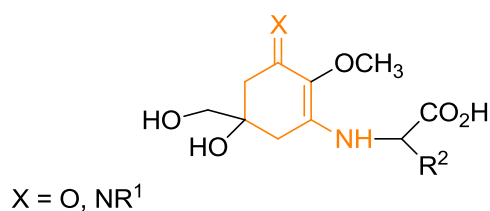


Figura 6.1

El descubrimiento de estas moléculas fue descrito en 1960 por Tsujino y Saito, como unas sustancias que absorbían luz UV en algas

¹ P. J. Campos, J. Arranz, M. A. Rodríguez, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 48, 8397.

² D. Sampedro, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2011**, 13, 5584.

rojas.³ Posteriormente, en 1976 se describió la estructura de la primera micosporina aislada de un hongo *Stereum hirsutum* y se le dio el nombre de micosporina-310.³ Posteriormente se aislaron otros derivados de micosporinas de hongos, algas, microorganismos, levaduras y organismos acuáticos marinos, concretamente 23 diferentes en organismos acuáticos y 13 diferentes de los hongos (Figura 6.2).

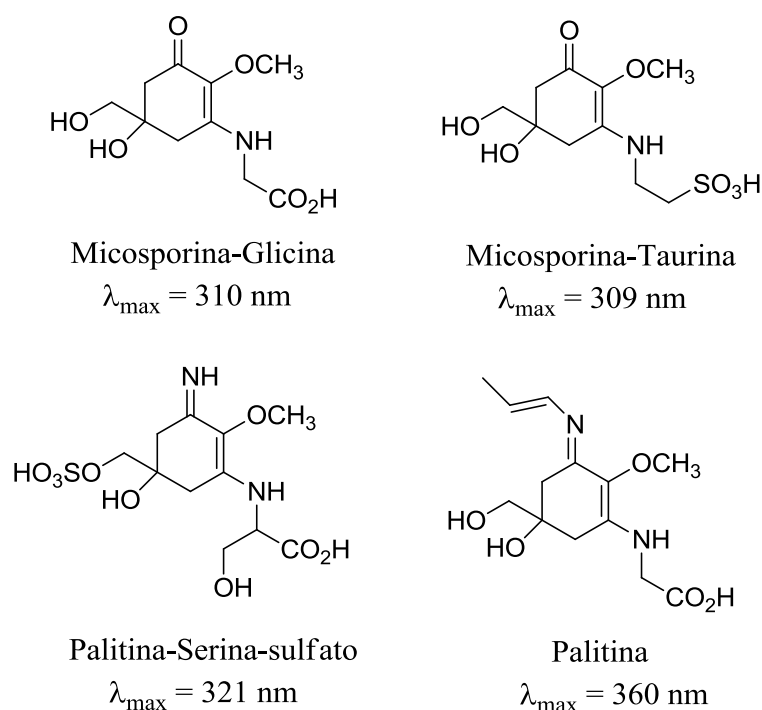


Figura 6.2.- Estructuras químicas y máximos de absorción de varios MAAs.

³ N. Korbee, F. Figueroa, J. Aguilera, *Rev. Chil. Hist. Nat.* **2006**, 79, 1.

El interés suscitado por estas moléculas queda patente durante los últimos años, ya que han sido muchos los grupos que han extraído y evaluado las propiedades de los derivados de las micosporinas de organismos acuáticos, como algas, bacterias, hongos, levaduras..., sin embargo no ha sido desarrollada una síntesis efectiva en laboratorio.⁴

En la actualidad la importancia de los MAAs reside en sus aplicaciones, entre las que destaca, su utilidad como filtro de la radiación UV (310-360 nm) liberando su energía en forma de calor en lugar de descomponer, por lo que una aplicación como protector solar sería efectivo durante horas,⁵ e incluso es muy importante su comportamiento como antioxidante eliminando los radicales libres generados en la piel fotoexpuesta.⁶

6.2.- Síntesis de yodoenaminonas

En primer lugar, se sintetizó la estructura básica de la molécula, es decir la enaminona, para posteriormente funcionalizarla yodando el carbono vinílico.

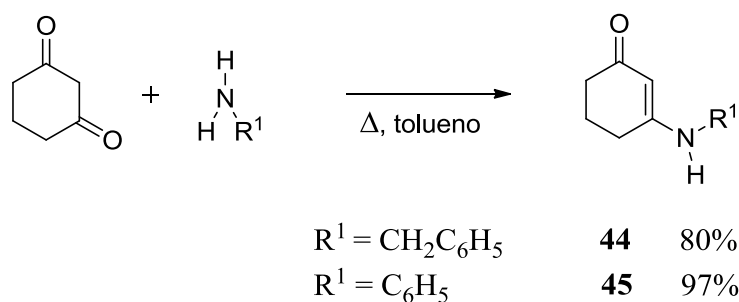
⁴ N. Korbee, Tesis Doctoral, *Universidad de Málaga*, 2003.

⁵ F. Conde, M. Churio, C. M. Previtali, *J. Photochem. Photobiol.* **2000**, 56, 139.

⁶ W. C. Dunlap, Y. Yamamoto, *Comp. Biochem. Physiol.* **1995**, 112, 105.

6.2.1.- Preparación de las enaminonas de partida

Para la síntesis de las enaminonas se parte del compuesto comercial 1,3-ciclohexadiona que tras su reacción con una amina a reflujo de tolueno durante una noche, proporciona la molécula con un alto rendimiento (Esquema 6.3).⁷



Esquema 6.3

Por otro lado, se utilizaron dos enaminonas comerciales (Figura 6.3).

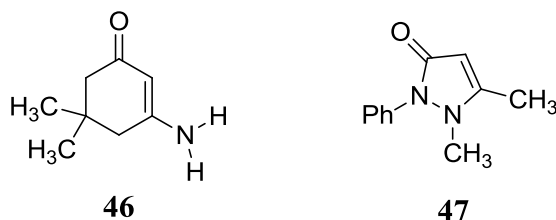
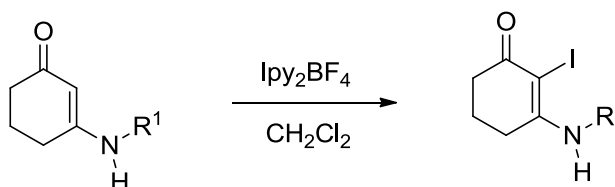


Figura 6.3

⁷ J. C. Gramain, H. P. Husson, Y. Troin, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 5519.

6.2.2.- Yodación de las enaminonas

Estos compuestos se sintetizaron a partir de la reacción de la enaminona con tetrafluoroborato de bis(piridina)yodo(I) en diclorometano (Esquema 6.4).¹



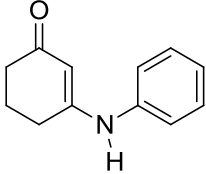
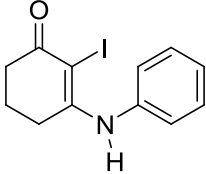
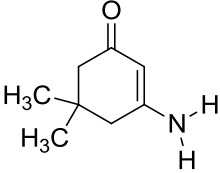
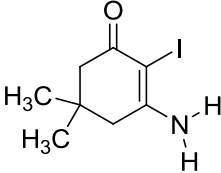
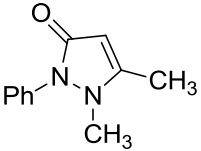
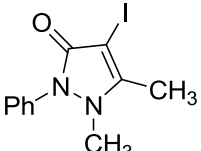
Esquema 6.4

Los compuestos yodados sintetizados por esa metodología se recogen en la siguiente tabla (Tabla 6.1).

Tabla 6.1

Enaminona	Yodoenaminona (Rto _{aislado})
<p>44</p>	<p>48 (91%)</p>

Tabla 6.1

Enaminona	Yodoenaminona (Rto _{aislado})
 45	 49 (95%)
 46	 50 (67%)
 47	 51 (82%)

6.3.- Fotosustitución intermolecular de yodoenaminonas

Sintetizados varias yodoenaminonas, en este apartado se pretendió evaluar la capacidad de estos sistemas en procesos de fotosustitución intermolecular (Esquema 6.1).

6.3.1.- Espectros de absorción UV-VIS

La interpretación de los espectros de absorción es un factor determinante para que la reacción fotoquímica tenga lugar de la forma más óptima. En este caso se interpretaron los espectros ultravioleta-visible y se asignaron las transiciones correspondientes a las bandas.

En estas moléculas, en su espectro UV-VIS únicamente se observa una banda de absorción en torno a 300 nm con un coeficiente de extinción (ϵ) que presenta un valor que varía desde 1×10^4 para el compuesto **49**, hasta 2×10^4 para el **48**. A consecuencia de este coeficiente de extinción (ϵ), al tipo de banda asociadas a rupturas de enlaces C-I y a la interpretación de las bandas de absorción de los yoduros de vinilo recogidas en el capítulo 4 (apartado 4.3.1), se asocia la naturaleza de la banda a una transición $\pi-\pi^*$.

En la figura 6.4 se representa el espectro UV-VIS del compuesto **48** en acetonitrilo.

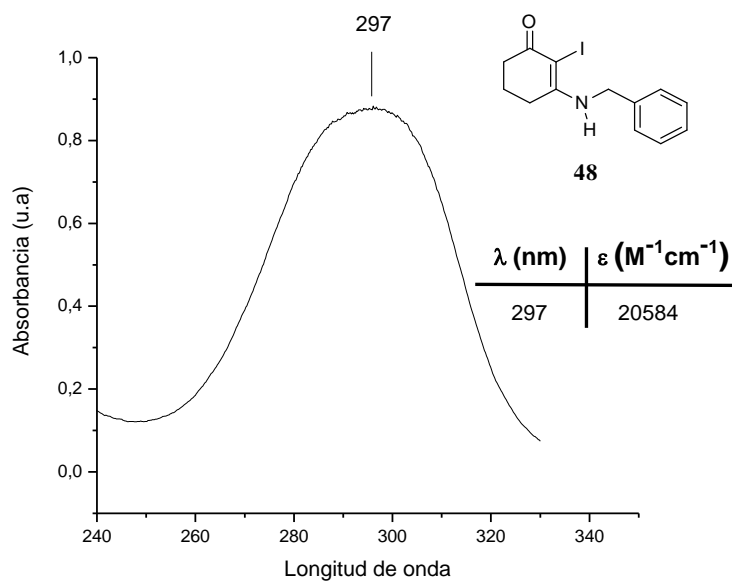


Figura 6.4

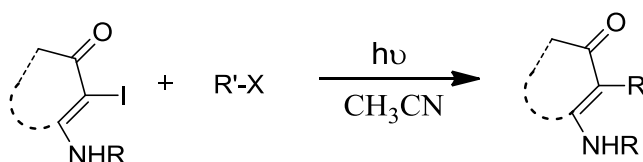
6.3.2.- Fotosustitución de yodoenaminonas

Antes de proceder a la irradiación, es necesario elegir el filtro adecuado para ésta, ya que el filtro se emplea para delimitar la longitud de onda de la radiación incidente, evitando de esta forma posibles reacciones secundarias asociadas a otras bandas observadas en los espectros ultravioleta-visible.

Los filtros disponibles para este estudio Vycor (evita que la luz de longitud de onda inferior a 250 nm sea absorbida por el compuesto) y Pyrex (limita la luz incidente a longitudes de onda superiores a 290

nm), realizándose su elección una vez observado el espectro ultravioleta de cada una de las especies a irradiar.

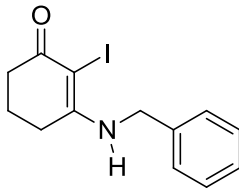
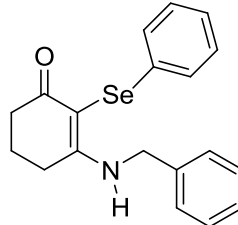
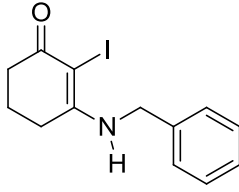
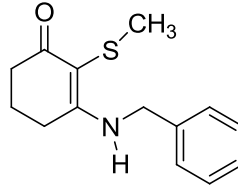
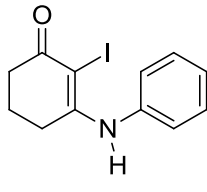
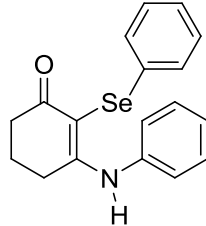
Una vez elegido el filtro se procedió a la irradiación de una disolución en acetonitrilo del compuesto yodado, en presencia de 5 equivalentes del correspondiente atrapador radicalario, empleándose en todos los casos una lámpara de Hg de media presión de 400W y un filtro de Pyrex (Esquema 6.5). La irradiación se mantuvo hasta observar mediante resonancia magnética nuclear de protón que se había consumido todo el reactivo de partida. Posteriormente, se evaporó el disolvente y se purificó el crudo de reacción por filtración a través de alúmina empleando una columna cromatografía.



Esquema 6.5

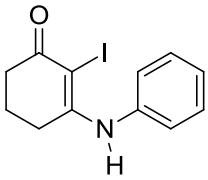
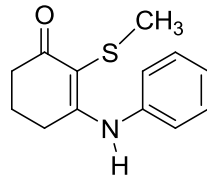
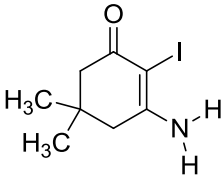
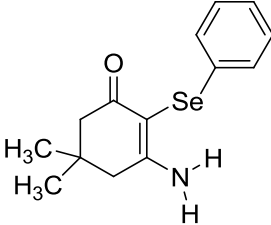
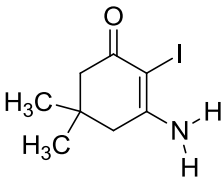
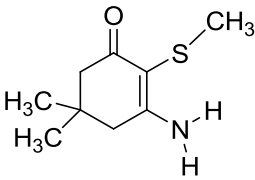
En la siguiente tabla se recogen los resultados de la irradiación, tiempo de la fotorreacción, reactivos implicados y rendimiento de esta (Tabla 6.2).

Tabla 6.2

Yodoenaminona	Reactivo	Producto (Rto)*	t
 <p>48</p>	Ph-Se-Se-Ph	 <p>52 (70%)</p>	8 h
 <p>48</p>	CH ₃ -S-S-CH ₃	 <p>53 (14%)</p>	8 h
 <p>49</p>	Ph-Se-Se-Ph	 <p>54 (17%)</p>	8 h

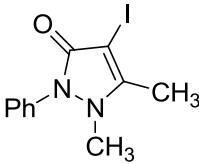
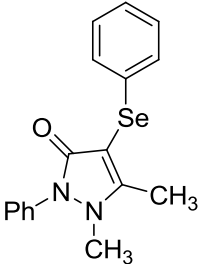
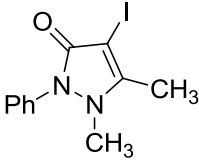
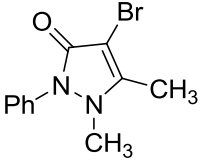
* El producto se aisló mediante columna cromatográfica en alumina.

Tabla 6.2

Yodoenaminona	Reactivo	Producto (Rto)*	t
 <p>49</p>	CH ₃ -S-S-CH ₃	 <p>55 (27%)</p>	8 h
 <p>50</p>	Ph-Se-Se-Ph	 <p>56 (18%)</p>	8 h
 <p>50</p>	CH ₃ -S-S-CH ₃	 <p>57 (37%)</p>	8 h

* El producto se aisló mediante columna cromatográfica en alumina.

Tabla 6.2

Yodoenaminona	Reactivo	Producto (Rdto)*	t
 <p>51</p>	Ph-Se-Se-Ph	 <p>58 (37%)</p>	4 h
 <p>51</p>	Ph-CH ₂ -Br	 <p>59 (29%)</p>	30 h

* El producto se aisló mediante columna cromatográfica en alumina.

De la tabla se deduce que la reacción intermolecular para estas estructuras permite sustituir el átomo de yodo por otro heteroátomo (Br, Se, S...), obteniéndose nuevos derivados de la ciclohexenona cromóforo de los MAAs. En los casos en los que la disolución inicial era transparente pudimos observar un cambio de color (marrón) asociado a la formación de yodo molecular.

En el caso concreto de la irradiación directa del compuesto **51**, en presencia de 5 equivalentes de bromuro de bencilo, se obtiene el derivado bromado, lo que avala la intervención en el proceso de un radical.

También se llevó a cabo la irradiación de la yodoenaminona **48**, en presencia de otros atrapadores de radicales (peróxido de *ditert*-butilo, 1,1,2,2-tetrafenildifosfina), de manera análoga, sin embargo, tras la desaparición del producto de partida no se detectó la presencia del producto derivado de la sustitución intermolecular.

6.4.- Comportamiento fotoquímico de los derivados de las enaminonas

Los derivados del aminoácido de las micoporinas (MAAs) son unos buenos fotoprotectores, los derivados de enaminonas sintetizados presentan una estructura similar a los MAAs por lo que se examinó su capacidad de actuar como fotoprotectores.

Las características ideales de un fotoprotector, se pueden resumir en los siguientes apartados:

- ✓ Moléculas que presentan una fuerte absorción de luz UV (280-360).
- ✓ Deben ser fotoestables.
- ✓ No deben ser luminiscentes, es decir que eliminen el exceso de energía tras la absorción mediante un mecanismo no radiante.

6.4.1.- Espectros de absorción UV-VIS

Con el objeto de determinar si estas moléculas presentan una fuerte absorción de luz perjudicial para el ser humano, se registraron los espectros UV-VIS.

El espectro UV-VIS presenta una única banda de absorción con un máximo alrededor de 300 nm, con un coeficiente de extinción

(ϵ) en torno a 10^4 , desplazada entre 10-15 nm por abajo y encima respecto a la de sus análogos yodados.

En la figura 6.5 se puede observar el espectro UV-VIS del compuesto **52**.

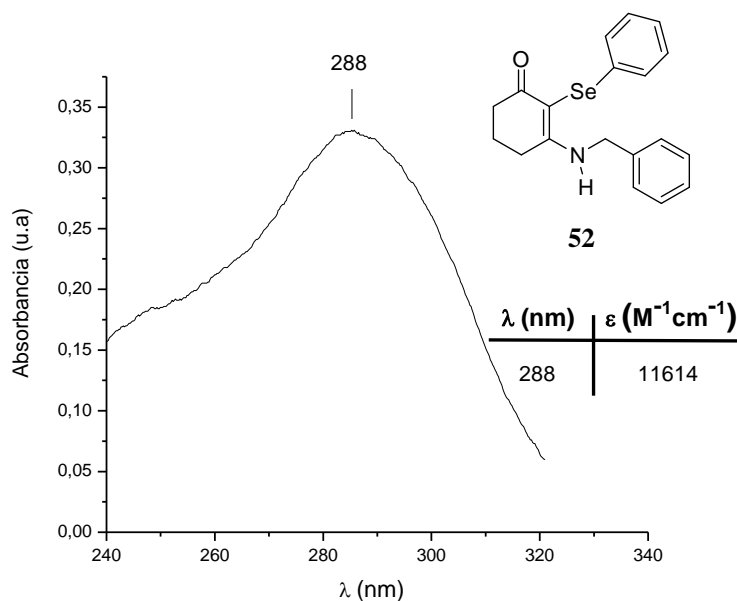


Figura 6.5

Estos sistemas derivados de la ciclohexenona presentan un pequeño desplazamiento de la banda de absorción de unos 20 nm, dependiendo del sustituyente en la amina presente en la estructura, debido a la conjugación del sistema, mayor conjugación implica absorción a mayores longitudes de onda (Figura 6.6).

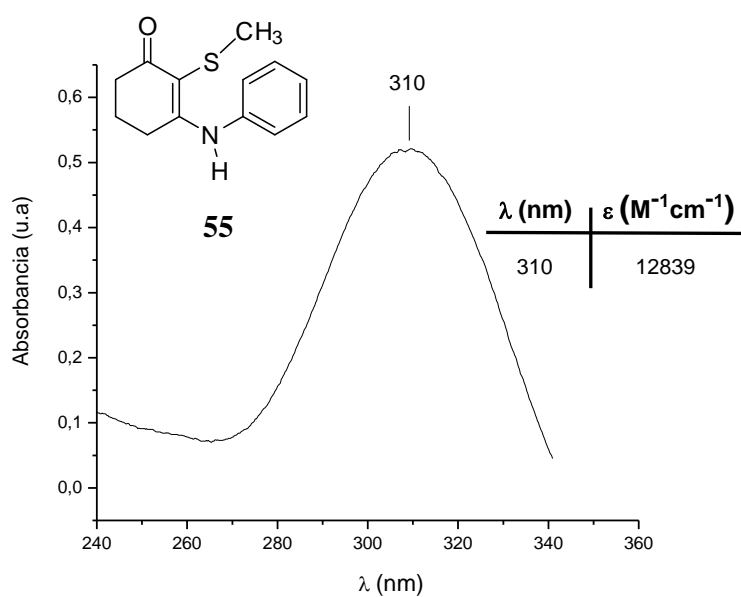


Figura 6.6

6.4.2.- Lumiscencia

La absorción de un fotón por parte de una molécula en su estado excitado puede desencadenar la excitación de ésta, pasando a un estado de mayor energía (estado excitado). Una vez la molécula se encuentra en este estado, para volver al estado fundamental debe perder ese exceso de energía que posee. Existen varios procesos de relajación, que se dividen en dos grandes grupos (Figura 6.7):

- ✓ *Radiantes o fotoluminiscentes*, estos implican que pierden la energía sobrenadante en forma de luz, fluorescencia (S_1-S_0) o fosforescencia (T_1-S_0).
- ✓ *No radiantes*, se relajan con emisión de calor (conversión interna).

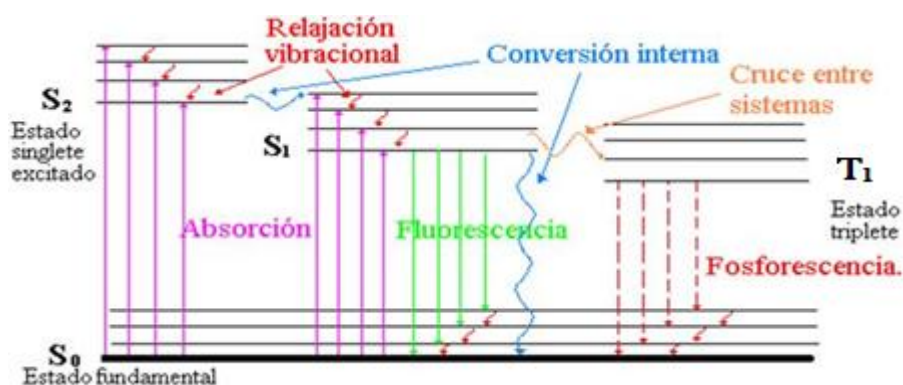


Figura 6.7.- Diagrama de Jablonski

Con el propósito de determinar si estos compuestos se relajan mediante un proceso radiante (fotoluminiscencia), se registraron sus espectros de emisión. Con nuestra instrumentación se determinó que el rendimiento cuántico de fluorescencia es inferior al 1%, por lo que se puede afirmar que estos compuestos no son lumiscentes, es decir, vuelven al estado fundamental mediante un proceso de relajación vibracional con emisión de calor, lo que es adecuado para que se puedan utilizar como fotoprotectores.

6.4.3.- Irradiación de sulfo- y selenoenaminonas derivadas de la ciclohexenona

A continuación, se decidió comprobar si estos derivados de la ciclohexenona con bandas de absorción en torno 290-310 nm, eran fotoestables. Para ello, se irradiaron en tubos de RMN, los compuestos **52**, **53**, **55** y **56**, empleando lámparas de mercurio de 400 W y un filtro de Pyrex. La fotodescomposición se siguió mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón. En los espectros registrados se observa una lenta descomposición de los mismos, alrededor de un 15% en 30 minutos.

6.5.- Estudio electroquímico de yodoenaminonas

En este apartado se recoge un breve estudio electroquímico realizado a uno de estos compuestos, con el objetivo de determinar si el comportamiento es similar al de los yoduros de vinilo (capítulo 5).

6.5.1.- Voltametría cíclica

Se disolvieron 9 mg del compuesto **49** en 10 ml de una disolución 0.1 M de tetrafluoroborato de tetraetilamonio en acetonitrilo anhidro. A continuación, se llevaron a cabo barridos de potencial a diferentes velocidades ($v = 0.1-0.3-0.5-0.7-1$ V/s) siguiendo la metodología recogida en el capítulo 5 (datos recogidos en el anexo C).

La curva I-E registrada para la yodoenaminona **49** en un barrido a 0.5 V/s de velocidad se recoge en la siguiente figura (Figura 6.8)

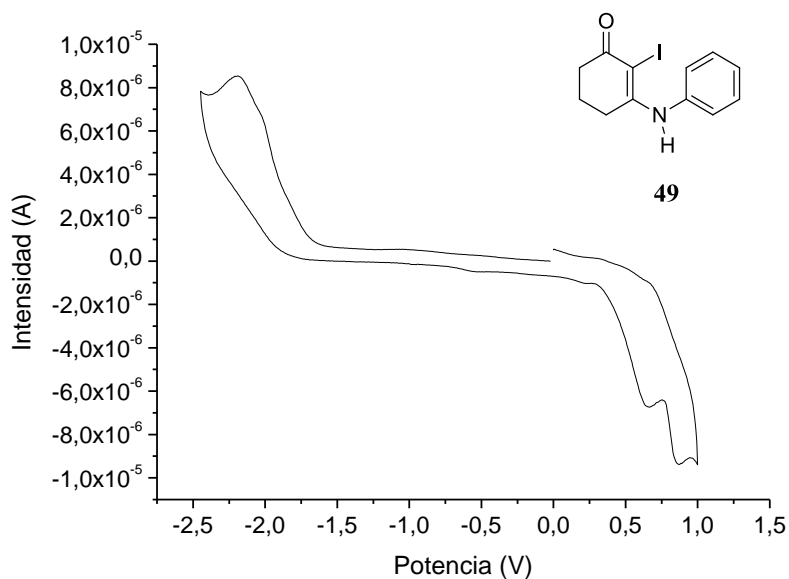


Figura 6.8.- Barrido catódico a velocidad 0.5 V/s.

Como se puede observar en la figura, la curva I-E característica de la reducción de una disolución de este sistema, presenta una onda irreversible de reducción en torno a -2.15 V. Además, en el barrido catódico de vuelta se puede observar las ondas irreversibles correspondientes a la oxidación del yoduro a yodo, lo que permite confirmar que la onda irreversible de reducción observada en torno a -2.15 V corresponde a la rotura del enlace C-I.

La interpretación de las curvas nos permite determinar el valor de una serie de parámetros electroquímicos, como la anchura de onda, el valor de la función de corriente y el potencial de pico catódico.

En la siguiente tabla se recogen los valores medios de estos parámetros que se obtuvieron al registrar los voltagramas a distintas velocidades de barrido (0.1-1 V/s) para la yodoenaminona **49** (Tabla 6.3).

Tabla 6.3

Yodoenaminona	E_{pc} (V)/SCE	ΔE (mV)	$I_{pc}/(c \cdot v)^{1/2}$ ($\mu\text{A}/\text{mM} \cdot (\text{V} \cdot \text{s}^{-1})^{1/2}$)
49	-2.146 ± 0.038	225 ± 19	4.41 ± 0.021

El análisis de los datos de la tabla y del voltagrama, permite determinar el número de electrones implicados en el proceso de reducción. La función de corriente ($I_{pc}/(c \cdot v)^{1/2}$), junto a la anchura de la onda (ΔE), son los parámetros utilizados para, mediante comparación con los valores obtenidos para una sustancia patrón (Ver anexo B), calcular el número de electrones consumidos en la reducción. En la mayor parte de los casos el número de electrones se calcula solamente por comparación del valor de función de corriente, pero en este caso la anchura de onda es el doble que la del patrón por lo que es posible que existieran dos procesos de reducción monoelectrónicos dentro de la misma onda. Por ello la función de onda y la anchura de onda permiten concluir que en el proceso de reducción se consumen dos electrones. Por otro lado, el potencial de

pico catódico es importante para decidir el potencial a aplicar en la electrólisis.

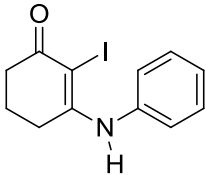
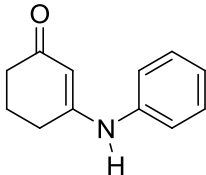
6.5.2.- Electrólisis a potencial controlado

Como se comentó en el capítulo anterior, la presencia de una onda de reducción irreversible implica que en el proceso de transferencia electrónica hay asociada una reacción química.

En nuestro caso, para determinar el producto de la electrosíntesis se procedió a electrolizar una disolución 0.1 M de tetrafluoroborato de tetraetilamonio en acetonitrilo anhidro que contenía 15 mg de la yodoenaminona **49** y para ello se aplicó un potencial constante durante el tiempo necesario para que pasase la carga correspondiente a 2 electrones por molécula (2 F). La disolución electrolizada se extrajo con tolueno, se evaporó y el crudo obtenido se separó por cromatografía de capa fina para eliminar el electrólito de fondo, posteriormente se analizó el producto obtenido por espectrometría de masas y por resonancia magnética nuclear de protón y carbono-13. En relación a los electrodos se emplearon siempre los mismos; un electrodo de referencia (electrodo de calomelanos), un electrodo de trabajo (barra de grafito) y un contraelectrodo (barra de platino), es decir, la metodología de trabajo es análoga a la empleada en el capítulo 5 y por tanto recogida en su parte experimental.

En la siguiente tabla se recoge el potencial y la carga aplicados en la electrólisis y el producto generado tras la misma (Tabla 6.4).

Tabla 6.4

Reactivo	Potencial aplicado (V)	$Q_{\text{exp}}/Q_{\text{teórica}}$ (C)	Producto ($R_{\text{toaislado}}$)
 49	-2.3	9.29/9.31	 45 (90%)

De la tabla se deduce que el producto obtenido, proviene de la reducción selectiva del enlace C-I, consumiéndose dos electrones en la reducción y evolucionando al hidrocarburo correspondiente mediante protonación por la sal de fondo, vía eliminación de Hoffman; el mismo comportamiento que el que se observó para los yodoalquenos del capítulo anterior.

6.6.- Parte experimental

6.6.1.- Síntesis de enaminonas 44 y 45

Se prepara una mezcla de amina (4 mmol), 1,3-ciclohexadiona (4 mmol) y ácido *para*-toluensulfónico (0.12 mmol) en 20 ml de tolueno anhidro. Adicionado todo, se calienta a reflujo de tolueno con un condensador Dean-Stark durante una noche. Transcurrido ese tiempo, se lleva a temperatura ambiente y se neutraliza con carbonato de sodio, se filtra y se evapora a presión reducida. El crudo de reacción se purifica por filtración a través de alúmina empleando una columna cromatografía.⁷

6.6.2.- Síntesis de yodoenaminonas

Se disuelve 1 mmol de tetrafluoroborato de bis(piridina)yodo(I), en 15 ml de diclorometano, a temperatura ambiente. A continuación se añade 1 mmol de enaminona y se deja evolucionar la reacción durante 2 horas. Transcurrido ese tiempo, se filtra, se lava con 10 ml de disolución saturada de bicarbonato de sodio y se extrae con diclorometano (3x10 ml). Las fases orgánicas se juntan, se secan con sulfato de sodio y se evaporan a presión reducida. El crudo de reacción obtenido es la yodoenammina prácticamente pura (> 95%).¹

En las siguientes páginas se recoge la caracterización estructural de las yodoenaminonas generadas.

3-(benzilamino)-2-yodociclohex-2-enona (48)

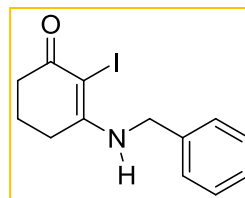
Sólido marrón

Formula empírica: C₁₃H₁₄INO

Rendimiento: 91%

Peso molecular: 327.16

Punto de fusión: 115-117°C



¹H RMN (CDCl₃): δ 1.88-1.97 (q, *J* = 6.3 Hz, 2H), 2.52-2.59 (m, 4H), 4.54-4.56 (d, *J* = 6.3 Hz, 2H), 6.11 (s, 1H), 7.25 (s, 1H), 7.30-7.42 (m, 4H) ppm.

¹³C RMN (CDCl₃): δ 21.3, 26.9, 36.1, 47.6, 77.1, 126.7, 128.0, 129.1, 137.0, 164.8, 189.5 ppm.

Masa exacta: ESI(+) (C₁₃H₁₄INO + H) calculada 328.0198, medida 328.0172.

UV: λ 297 nm (ε = 20584 M⁻¹ cm⁻¹)

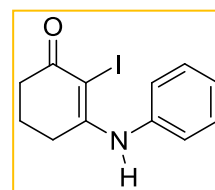
2-yodo-3-(fenilamino)ciclohex-2-enona (49)

Aceite marrón

Formula empírica: C₁₂H₁₂INO

Rendimiento: 95%

Peso molecular: 313.13



$^1\text{H RMN (CDCl}_3\text{)}$: δ 1.90-1.94 (q, $J = 6.3$ Hz, 2H), 2.55-2.64 (m, 4H), 7.15-7.18 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.29-7.33 (m, 2H), 7.39-7.44 (m, 2H), 8.620 (s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C RMN (CDCl}_3\text{)}$: δ 21.9, 28.4, 36.4, 79.0, 125.9, 127.0, 129.5, 137.5, 163.1, 190.2 ppm.

Masa exacta: ESI(+) ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{INO} + \text{H}$) calculada 314.0042, medida 314.0032.

UV: λ 297 nm ($\epsilon = 9541 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

2-yodo-3-(fenilamino)ciclohex-2-enona (50)

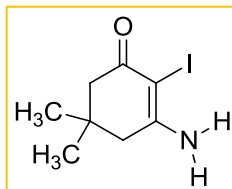
Sólido amarillo-naranja

Formula empírica: $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{INO}$

Rendimiento: 67%

Peso molecular: 265.09

Punto de fusión: 183-185°C



$^1\text{H RMN (CD}_3\text{CN)}$: δ 1.01 (s, 6H), 2.29 (s, 2H), 2.46 (s, 2H), 5.71 (s, 1H), 6.05 (s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C RMN (CD}_3\text{CN)}$: δ 27.6, 27.7, 32.9, 43.3, 49.9, 72.2, 165.0, 189.9 ppm.

Masa exacta: ESI(+) ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{INO} + \text{H}$) calculada 266.0042, medida 266.0018.

UV: λ 281 nm ($\epsilon = 17280 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

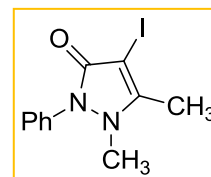
4-yodo-1,5-dimetil-2-fenil-1H-pirazol-3(2H)-ona (51)

Aceite amarillo

Formula empírica: C₁₁H₁₁IN₂O

Rendimiento: 82%

Peso molecular: 314.12



¹H RMN (CDCl₃): δ 2.33 (s, 3H), 3.13 (s, 3H), 7.29-7.47 (m, 5H) ppm.

¹³C RMN (CDCl₃): δ 14.7, 36.6, 61.2, 81.9, 124.1, 126.9, 129.2, 135.0, 157.5 ppm.

Masa exacta: ESI(+) (C₁₁H₁₁IN₂O + H) calculada 315.0099, medida 314.9994.

UV: λ 232, 251, 284 nm (ε = 6556, 7041, 9007 M⁻¹ cm⁻¹)

6.6.3.- Irradiación de yodoenaminonas

Para irradiar se utiliza una lámpara de mercurio de media presión de 400 W con un filtro de Pyrex (corta λ < 290 nm).

Elegida la lámpara y el filtro, se prepara una disolución 3-5 mM de compuesto yodado en unos 90 ml de acetonitrilo anhidro en el reactor de inmersión, se adicionan 5 equivalentes de atrapador de radicales y se desoxigena la mezcla burbujeando argón durante quince minutos.

Seguidamente se enciende la lámpara y se irradia la muestra, siguiendo la evolución de la misma mediante el registro de espectros

de resonancia magnética nuclear de protón. Transcurrida la fotorreacción, se evapora el disolvente orgánico a presión reducida. Posteriormente, el crudo de la reacción se purifica mediante cromatografía de columna con alúmina empleando como eluyente una mezcla 1:2 de hexano/acetato de etilo.

A continuación, se describe la información estructural de los derivados de la ciclohexenona sintetizados.

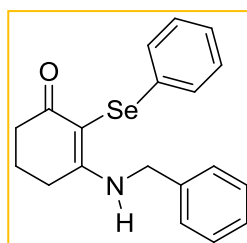
3-(benzilamino)-2-(fenilseleno)ciclohex-2-enona (52)

Aceite amarillo

Formula empírica: C₁₉H₁₉NOSe

Rendimiento: 70%

Peso molecular: 356.32



¹H RMN (CDCl₃): δ 2.00-2.04 (t, *J* = 6.2 Hz, 2H), 2.54-2.63 (m, 4H), 4.45-4.47 (d, *J* = 6.3 Hz, 2H), 7.00-7.02 (t, *J* = 3.6 Hz, 3H), 7.17-7.19 (m, 3H), 7.28-7.42 (m, 4H) ppm.

¹³C RMN (CDCl₃): δ 21.1, 26.4, 36.9, 47.2, 125.9, 126.4, 126.6, 127.8, 128.9, 129.1, 129.3, 129.7, 132.5, 137.1, 168.0 ppm.

Masa exacta: ESI(+) (C₁₉H₁₉I⁸⁰Se + H) calculada 358.0710, medida 358.0698.

UV: λ 288 nm (ε = 11614 M⁻¹ cm⁻¹)

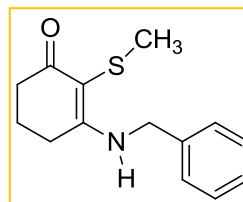
3-(benzilamino)-2-(metiltio)ciclohex-2-enona (53)

Aceite amarillo

Formula empírica: C₁₄H₁₇NOS

Rendimiento: 14%

Peso molecular: 247.36



¹H RMN (CDCl₃): δ 1.91-1.99 (q, *J* = 6.3 Hz, 2H), 2.12 (s, 3H), 2.42-2.46 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H), 2.52-2.56 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H), 4.52-4.54 (d, *J* = 6.3 Hz, 2H), 7.19-7.23 (m, 2H), 7.30- 7.42 (m, 3H) ppm.

ppm.

¹³C RMN (CDCl₃): δ 17.3, 20.1, 29.7, 36.9, 47.1, 102.7, 126.6, 127.9, 129.1, 137.4, 167.5, 192.3 ppm.

Masa exacta: ESI(+) (C₁₄H₁₇NOS + H) calculada 248.1109, medida 248.1107.

UV: λ 285 nm (ε = 11654 M⁻¹ cm⁻¹)

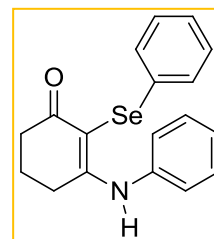
3-(fenilamino)-2-(fenilseleno)ciclohex-2-enona (54)

Aceite marrón

Formula empírica: C₁₈H₁₇NOSe

Rendimiento: 17%

Peso molecular: 342.29



$^1\text{H RMN (CDCl}_3\text{)}$: δ 1.97-2.05 (q, $J = 6.3$ Hz, 2H), 2.59-2.69 (m, 4H), 7.01-7.04 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.16-7.28 (m, 4H), 7.32- 7.39 (m, 4H), 8.26 (s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C RMN (CDCl}_3\text{)}$: δ 21.6, 28.0, 37.3, 101.3, 125.7, 126.1, 126.8, 129.0, 129.2, 129.4, 131.2, 137.5, 166.5, 192.9 ppm.

Masa exacta: ESI(+) ($\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}^{80}\text{Se} + \text{H}$) calculada 344.0554, medida 344.0553.

UV: λ 242, 303 nm ($\epsilon = 5983, 11437 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

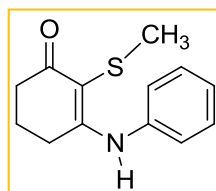
2-(metiltio)-3-(fenilamino)ciclohex-2-enona (55)

Aceite amarillo

Formula empírica: $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NOS}$

Rendimiento: 27%

Peso molecular: 233.33



$^1\text{H RMN (CDCl}_3\text{)}$: δ 1.91-1.97 (q, $J = 6.4$ Hz, 2H), 2.20 (s, 3H), 2.49-2.52 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 2.57-2.60 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 7.13-7.15 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.25-7.29 (m, 1H), 7.39-7.42 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H) ppm.

$^{13}\text{C RMN (CDCl}_3\text{)}$: δ 17.4, 21.5, 27.7, 37.5, 104.8, 125.3, 126.4, 129.5, 137.9, 165.5, 192.9 ppm.

Masa exacta: ESI(+) ($\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NOS} + \text{H}$) calculada 234.0953, medida 234.1037.

UV: λ 310 nm ($\epsilon = 12839 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

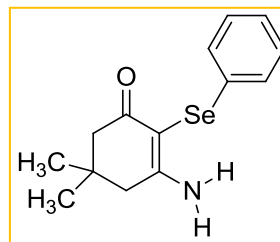
3-amino-5,5-dimetil-2-(fenilseleno)ciclohex-2-enona (56)

Aceite amarillo

Formula empírica: C₁₄H₁₇NOSe

Rendimiento: 18%

Peso molecular: 294.25



¹H RMN (CDCl₃): δ 1.10 (s, 6H), 2.41 (s, 2H), 2.48 (s, 2H), 5.529 (s, 1H), 6.25 (s, 1H), 7.13-7.16 (m, 2H), 7.23-7.26 (m, 3H) ppm.

¹³C RMN (CDCl₃): δ 28.2, 32.0, 43.3, 50.5, 97.5, 125.8, 129.0, 132.4, 134.0, 166.7, 192.8 ppm.

Masa exacta: ESI(+) (C₁₄H₁₇NO⁸⁰Se + H) calculada 296.0554, medida 296.0549.

UV: λ 270 nm (ε = 15504 M⁻¹ cm⁻¹)

3-amino-5,5-dimetil-2-(feniltio)ciclohex-2-enona (57)

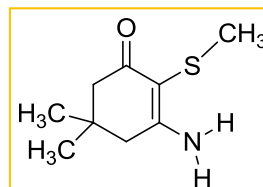
Sólido blanco

Formula empírica: C₉H₁₅NOS

Rendimiento: 37%

Peso molecular: 185.29

Punto de fusión: 122-124°C



¹H RMN (CDCl₃): δ 1.06 (s, 6H), 2.10 (s, 3H), 2.31 (s, 2H), 2.40 (s, 2H), 5.21 (s, 1H), 6.39 (s, 1H) ppm.

^{13}C RMN (CDCl_3): δ 17.0, 28.1, 28.1, 31.9, 43.2, 50.8, 101.4, 165.3, 192.8 ppm.

Masa exacta: ESI(+) ($\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NOS} + \text{H}$) calculada 186.0953, medida 186.0947.

UV: λ 283 nm ($\epsilon = 5787 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

1,5-dimetil-2-fenil-4-(fenilseleno)-1H-pirazol-3(2H)-ona (58)

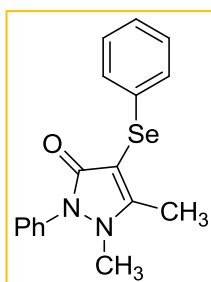
Sólido amarillo

Formula empírica: $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OSe}$

Rendimiento: 37%

Peso molecular: 343.28

Punto de fusión: 128-130°C



^1H RMN (CDCl_3): δ 2.40 (s, 3H), 3.21 (s, 3H), 7.16-7.21 (m, 3H), 7.30-7.32 (m, 2H), 7.40-7.48 (m, 5H) ppm.

^{13}C RMN (CDCl_3): δ 13.3, 36.0, 96.0, 124.6, 126.4, 127.0, 129.1, 129.3, 130.3, 132.3, 135.2, 160.0, 165.9 ppm.

Masa exacta: ESI(+) ($\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}^{80}\text{Se} + \text{H}$) calculada 345.0506, medida 345.0466.

UV: λ 247, 282 nm ($\epsilon = 8709, 8344 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

1,5-dimetil-2-fenil-4-(bromo)-1H-pirazol-3(2H)-ona (59)

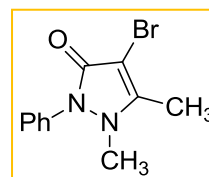
Sólido naranja

Fórmula empírica: C₁₁H₁₁N₂OBr

Rendimiento: 29%

Peso molecular: 267.12

Punto de fusión: 103-105°C

¹H RMN (CDCl₃): δ 2.30 (s, 3H), 3.10 (s, 3H), 7.28-7.48 (m, 5H) ppm.¹³C RMN (CDCl₃): δ 12.5, 36.4, 90.6, 124.2, 127.1, 129.2, 134.7, 153.8, 162.1 ppm.Masa exacta: ESI(+) (C₁₁H₁₁N₂O⁷⁹Br + H) calculada 267.0133, medida 267.0135.**6.6.4.- Luminiscencia**

Se prepara una disolución 3-5·10⁻⁵ M del derivado de la yodoenaminona, obtenido tras la irradiación con un atrapador de radicales, en acetonitrilo desoxigenado y se introduce en un tubo de cuarzo. Las medidas se realizan a temperatura ambiente empleando un equipo Jobin-Yvo Horiba Fluorolog 3-22. Se excita a una longitud de onda entre 280-310 nm (dependiendo del máximo de banda de la muestra), donde absorbe el compuesto. Los tiempos de vida media se miden utilizando un LED. Los rendimientos cuánticos de fluorescencia son inferiores a 1% y, por lo tanto, no se pueden medir.

6.6.5.- Prueba de fotoestabilidad

Se preparan las muestras de los sulfo- y selenoderivados derivados de la ciclohexenona en tubos de RMN, y se colocan pegados a la camisa refrigerante de la lámpara. A continuación, se irradia empleando una lámpara de Hg de media presión 400 W y un filtro Pyrex. El seguimiento del comportamiento frente a la luz ultravioleta de estos compuestos, se realiza mediante medidas de resonancia magnética nuclear de protón.

6.6.6.- Estudio voltamétrico de la yodoenaminona

La caracterización electroquímica y la electrólisis se realizaron de manera análoga al método descrito en el capítulo 5 (ver anexos B y C).

7. Conclusiones

7

Conclusiones

✓ Se ha desarrollado una estrategia sencilla y muy efectiva para sintetizar una amplia variedad de policarbociclos y poliheterociclos mediante la fotociclación intramolecular de yoduros de vínilo.

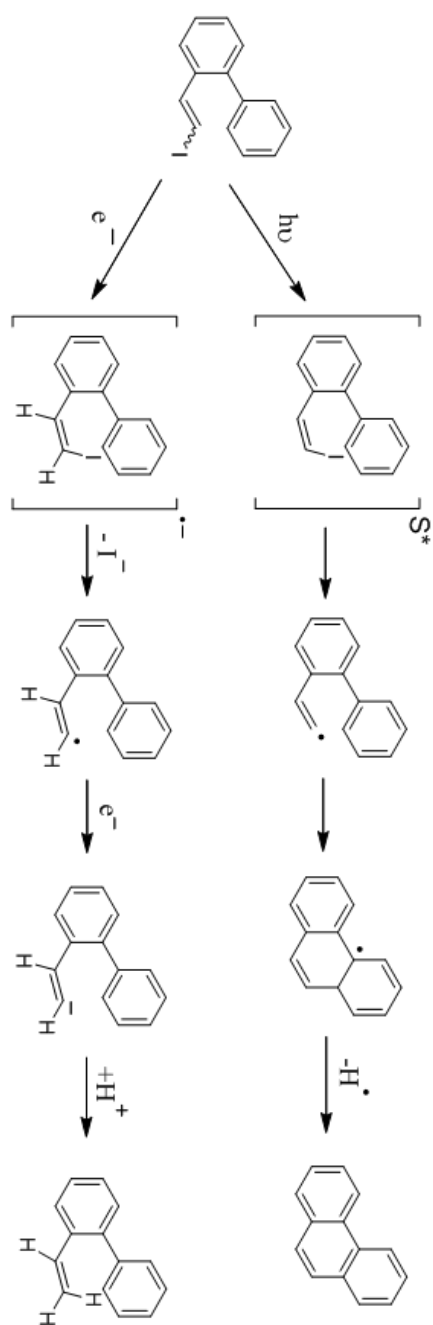
✓ Se ha estudiado el mecanismo del proceso de fotociclación intramolecular, y se puede concluir que transcurre a través de un estado excitado singlete que evoluciona con una ruptura homolítica del enlace C-I, generando un radical centrado en el carbono que posteriormente se adiciona sobre un sistema insaturado, seguido de la abstracción de un átomo de hidrógeno por otro radical (Esquema 7.1).

✓ El estudio electroquímico de los yodoalquenos iniciales nos permitió determinar el mecanismo de ruptura del enlace C-I en estas estructuras. Por una parte, los estudios de voltametría cíclica muestran

una reducción irreversible de dos electrones de onda alrededor de -2 V vs. SCE, dependiendo del derivado de yoduro de vinilo. Por otro lado, la electrólisis a potencial controlado, permitió de forma selectiva la formación del correspondiente hidrocarburo después del paso de 2 F. Estos resultados son consistentes con un mecanismo ECE, en el que están implicados dos electrones con formación de un anión vinílico (Esquema 7.1).

✓ Se ha ampliado el rango sintético de la reacción de ruptura fotoquímica del enlace C-I en yodoalquenos, utilizando como sustratos de partida yodoenaminonas. La fotólisis del enlace C-I de éstas moléculas en presencia de un atrapador de radicales, permite llevar a cabo la sustitución intermolecular del yodo por otro heteroátomo (Br, S, Se).

✓ Se ha examinado la capacidad de actuar como fotoprotector de los derivados seleno-sulfoenaminonas de la ciclohexanona. Estos compuestos cumplen con dos de las características ideales para ser un buen fotoprotector, ya que presentan una fuerte absorción de luz UV (280-310 nm) y se relajan tras la absorción de luz a través de procesos no radiantes, es decir, emitiendo calor, sin embargo, no son totalmente fotoestables, ya que se observó una lenta descomposición de los mismos al ser irradiados con una lámpara de Hg de elevada potencia (400W).



Esquema 7.1

8. Consideraciones generales y técnicas de caracterización

8

Consideraciones generales y técnicas de caracterización

8.1. Consideraciones generales

8.1.1.- Reactivos y disolventes

Disolventes: para las irradiaciones se empleó acetonitrilo anhidro destilado por medio del sistema de purificación de disolventes Pure Solvtm 4-MD. En las técnicas electroquímicas se usó acetonitrilo anhidro de pureza HPLC y secado mediante los métodos usuales. En las reacciones térmicas los diversos disolventes utilizados (tolueno, diclorometano, tetrahidrofurano...) fueron de alta calidad y purificados por medio del sistema Pure Solvtm 4-MD.

Reactivos: los reactivos comerciales usados fueron del mayor grado de pureza posible, entre ellos se incluye la sal de fondo empleada en las técnicas electroquímicas.

8.1.2.- Técnicas analíticas e instrumentación diversa

Lámparas de fotólisis: se usaron lámparas de Hg de media presión de 400 W o 125 W de la marca Photochemical Reactors Ltd (UK). En el estudio mecanístico se irradiaron tubos de cuarzo en un reactor de carrusel de la marca Applied Photophysics Ltd (UK).

Monocromador: Se empleó un monocromador de red de difracción Oriel Cornerstone 130 1/8m, alimentado por una lámpara de Hg(Xe) de 500 W del mismo fabricante colocada en una carcasa adecuada. Se utilizó un filtro de agua para eliminar la radiación infrarroja antes de entrar al monocromador.

UV-visible: los espectros de absorción molecular se registraron empleando un espectrofotómetro de fila de diodos HP-8453 UV-VIS-NIR, usando una cubeta de cuarzo de 1cm de paso óptico.

Luminómetro: las medidas se realizaron a temperatura ambiente empleando un equipo Jobin-Yvo Horiba Fluorolog 3-22. Los tiempos de vida media se midieron usando un LED.

Resonancia magnética nuclear (RMN): los experimentos de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C se efectuaron en su mayor

parte en un equipo Bruker ARX-300 y en algún caso, en un Bruker Avance 400 y Bruker AV-DPX250. Se utilizó cloroformo como disolvente deuterado. Los valores de desplazamiento químico (δ) están expresados en ppm, y han sido referenciados a la señal de tetrametilsilano como referencia interna o en algunos casos a la señal del disolvente deuterado. La multiplicidad de las señales se indica por las siguientes abreviaturas: (s) = singlete, (d) = doblete, (t) = triplete, (c) = cuatriplete, (dd) = doblete de doblete, (dt) = doblete de tripletes, (dc) = doblete de cuatripletos, (q) = quintuplete, (m) = multiplete. Los valores de la constante de acoplamiento (J) se dan en Hz.

Electrospray-espectroscopia de masas: los análisis de espectrometría de masas se registraron con un equipo HP 5989B provisto de un interfaz HP 59987A en modo ión-positivo [ESI (+)] o ión-negativo [ESI (-)]. Espectroscopia de masas de alta resolución se realizó en un equipo HP Bruker Microtof-Q con una fuente DE electrospray Apollo II y se registro en modo ión positivo.

Cromatografía:

- ✓ *Cromatografía de columna:* las purificaciones realizadas en el capítulo de síntesis e irradiación de yodoalquenos se llevaron a cabo empleando gel de sílice como relleno y utilizando el eluyente adecuado en cada caso. De la misma forma para la purificación de las yodoenaminonas y de los productos generados

tras su irradiación fueron purificados empleando alúmina como relleno de la columna.

- ✓ *Cromatografía de capa fina*: se usaron cromatofolios de gel de sílice o de alumina, según el caso, de 0.2 mm de espesor, con indicador de ultravioleta (F₂₅₄).
- ✓ *Cromatografía de gases acoplada a Espectroscopia de masas (CG-EM)*: los análisis se realizaron en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas Agilent Technologies 7890A GC system.¹

Punto de fusión: se midieron usando un aparato Büchi modelo B-545, en tubos capilares y sin corrección.

Voltametría cíclica:¹ los voltagramas son registrados empleando un potenciostato modelo 273A fabricado por EG&G Princeton Applied Research (PAR) controlado por PC mediante el software Powersuite. En el caso de la voltametría a alta velocidad se realizó con un potenciostato modelo 680 Amp Booster fabricado por CH Instruments controlado por un software chi660e. Para la realización de estas medidas se emplearon tres electrodos (electrodo de carbono vítreo como electrodo de trabajo, electrodo de disco de platino como electrodo auxiliar y un electrodo saturado de

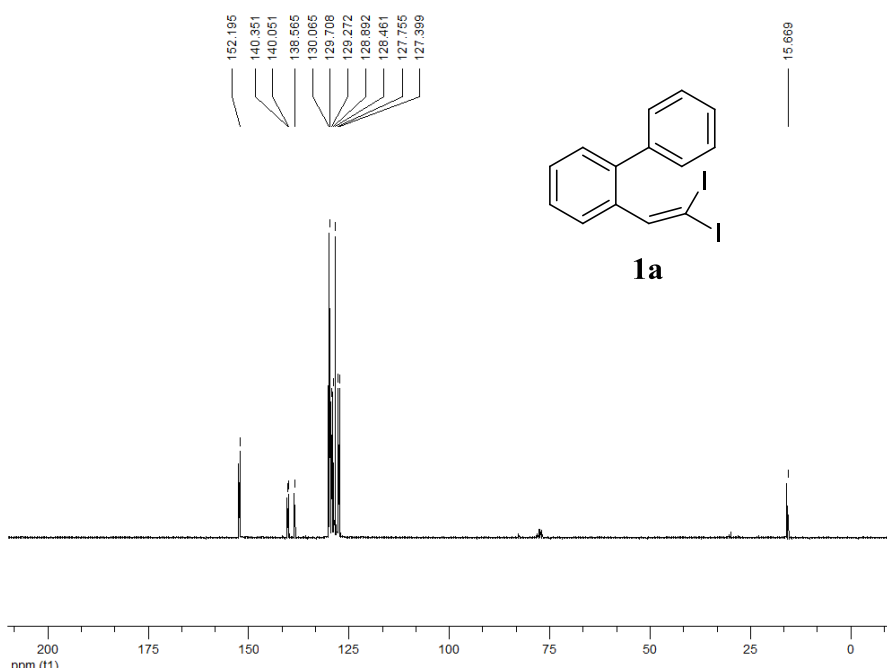
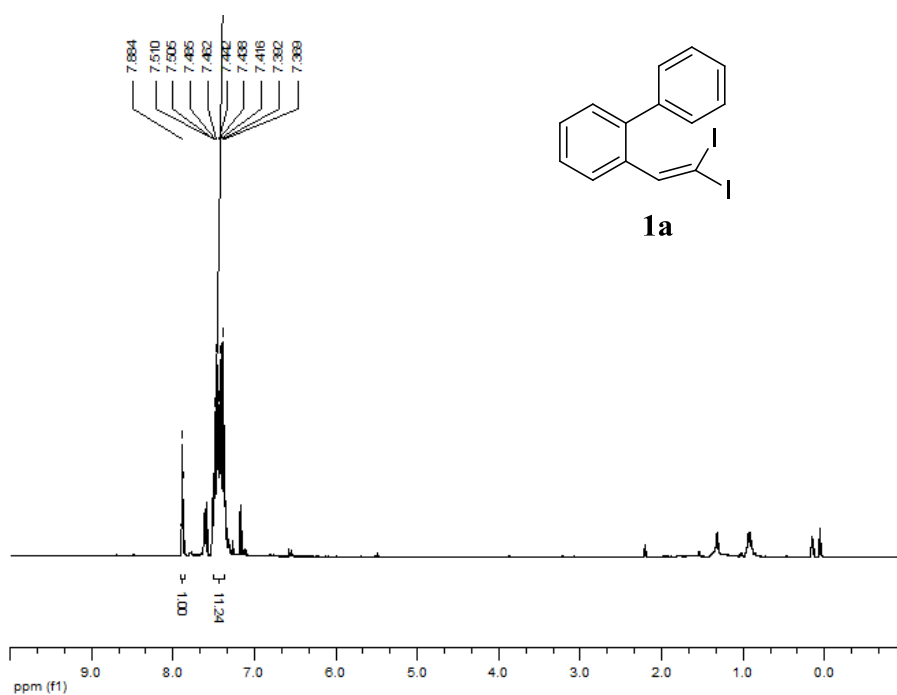
¹ Unitat de Química Física, Departament de Química, *Universitat Autònoma de Barcelona*.

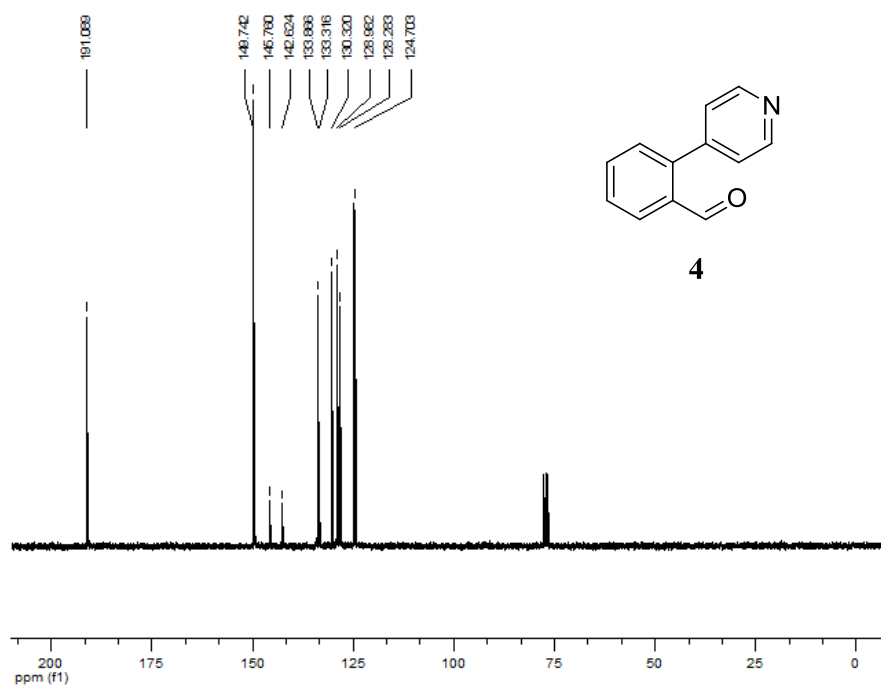
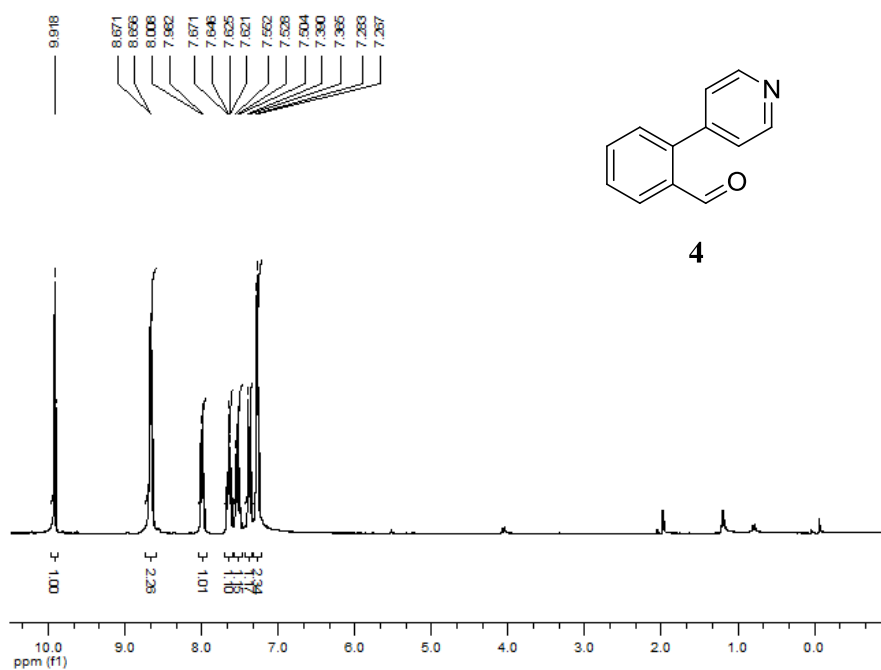
calomelanos como electrodo de referencia). Como sal de fondo se empleó tetrafluoroborato de tetraetilamonio (TEABF_4).

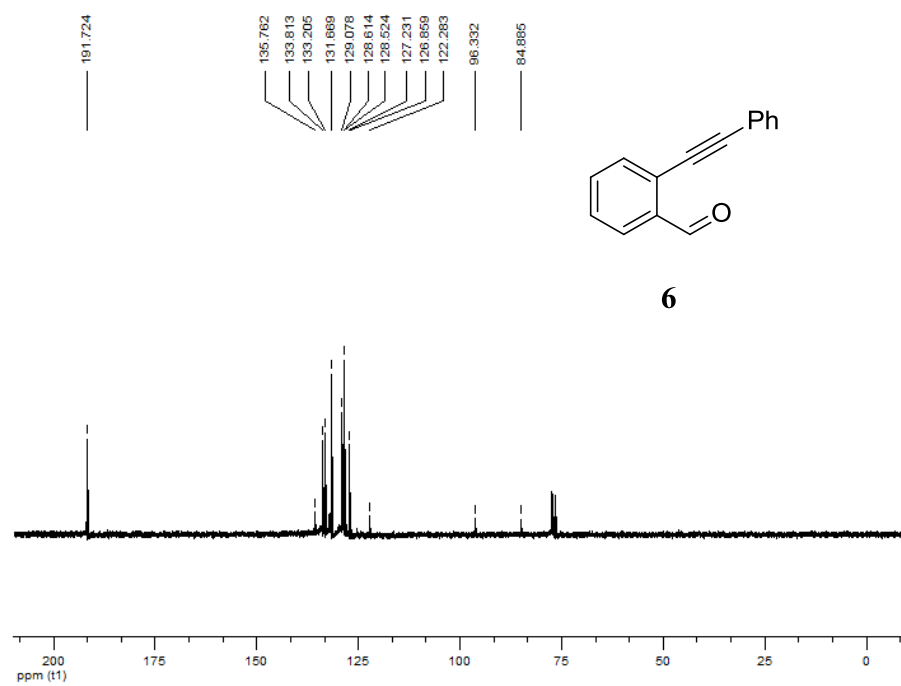
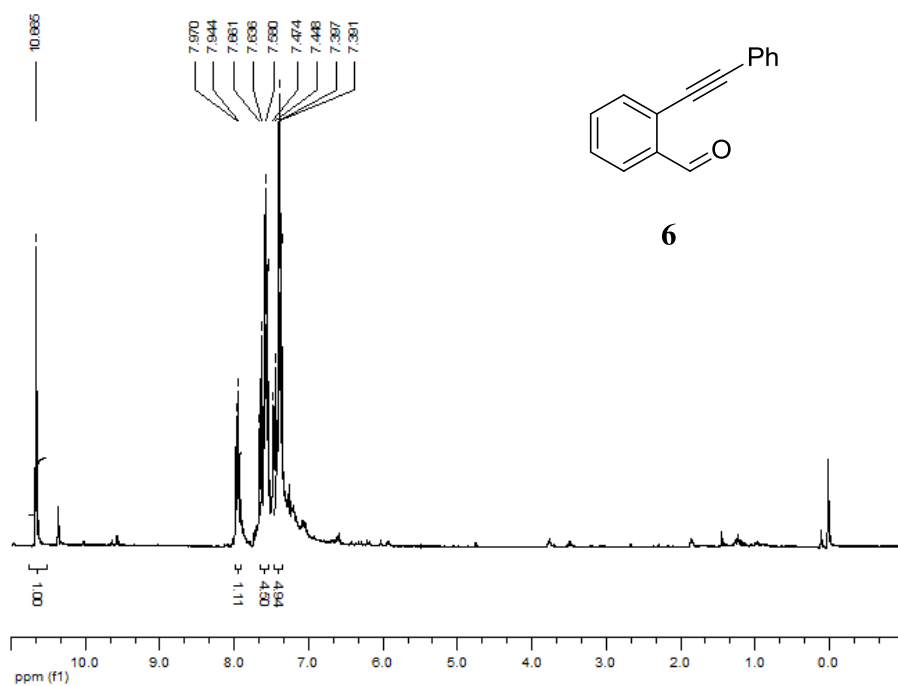
Electrólisis:¹ las electrólisis a potencial controlado se realizaron empleando un potenciostato modelo 273A fabricado por EG&G Princeton Applied Research (PAR) controlado por PC mediante el software Powersuite. Para llevar a cabo estos procesos se necesitaron tres electrodos (barra de carbono grafito como electrodo de trabajo, barra de platino como electrodo auxiliar y un electrodo saturado de calomelanos como electrodo de referencia). Como sal de fondo se usó tetrafluoroborato de tetraetilamonio (TEABF_4).

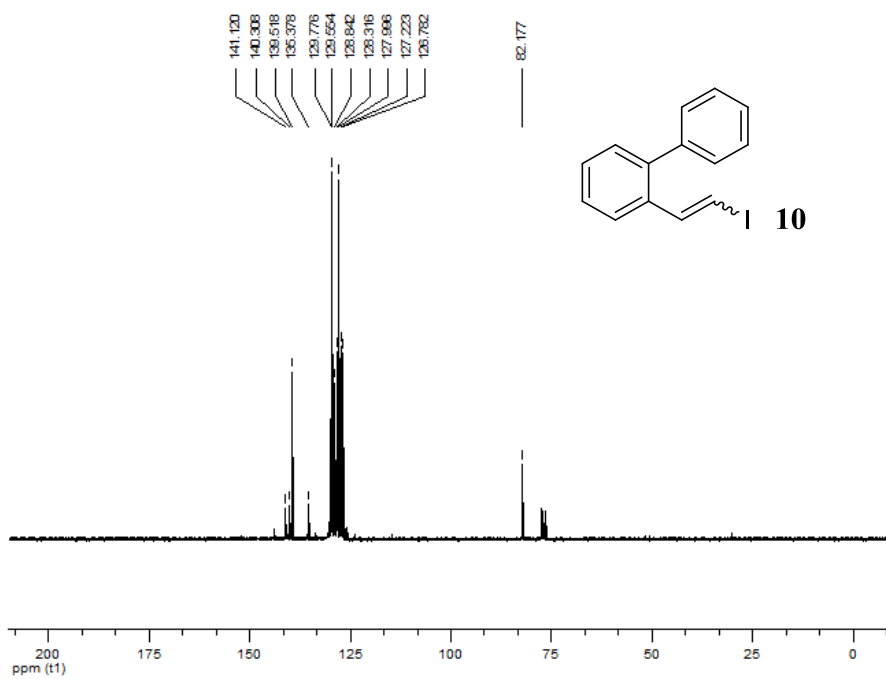
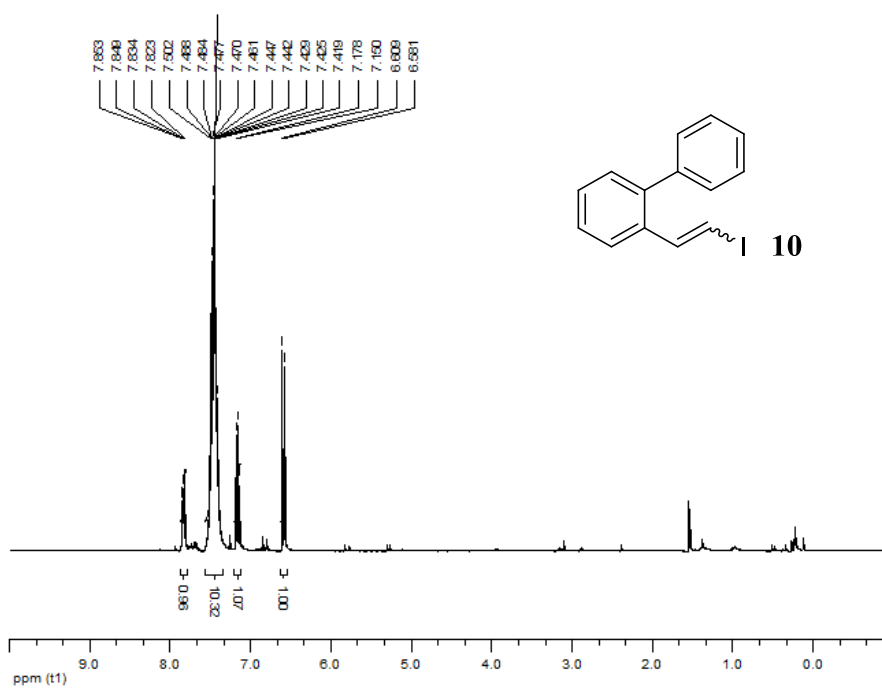
Anexo A:

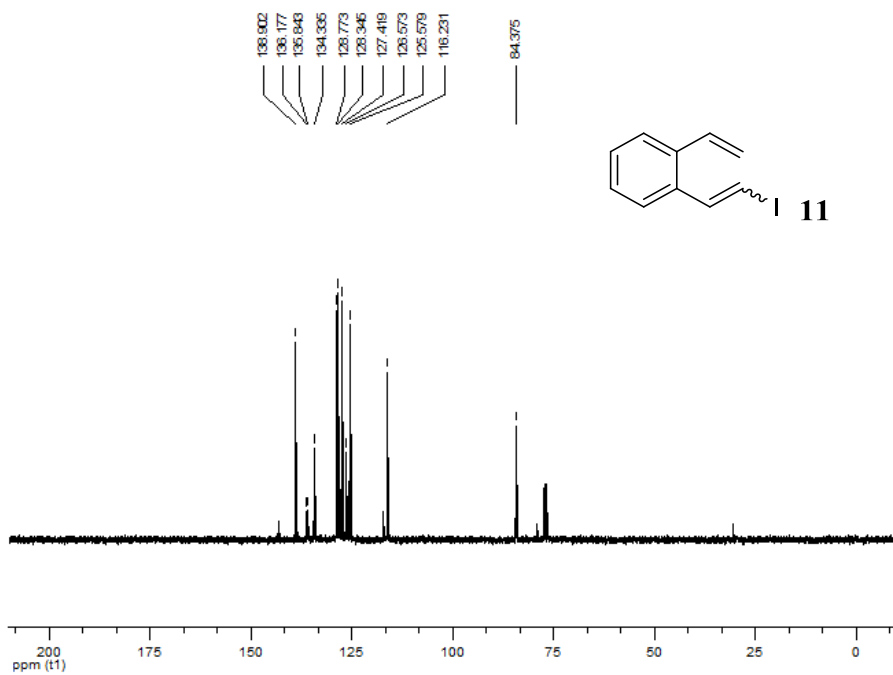
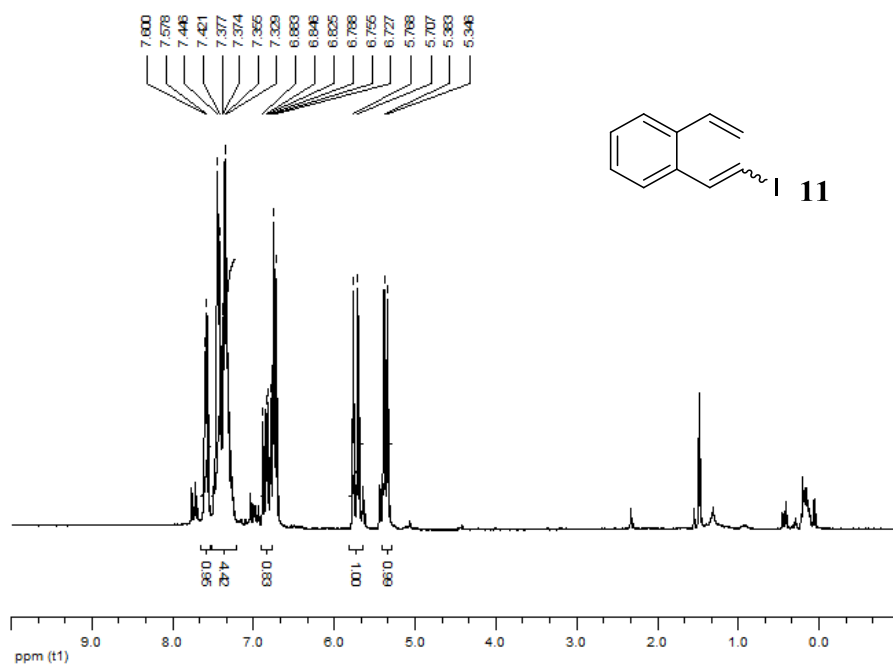
Espectros de RMN del capítulo 4

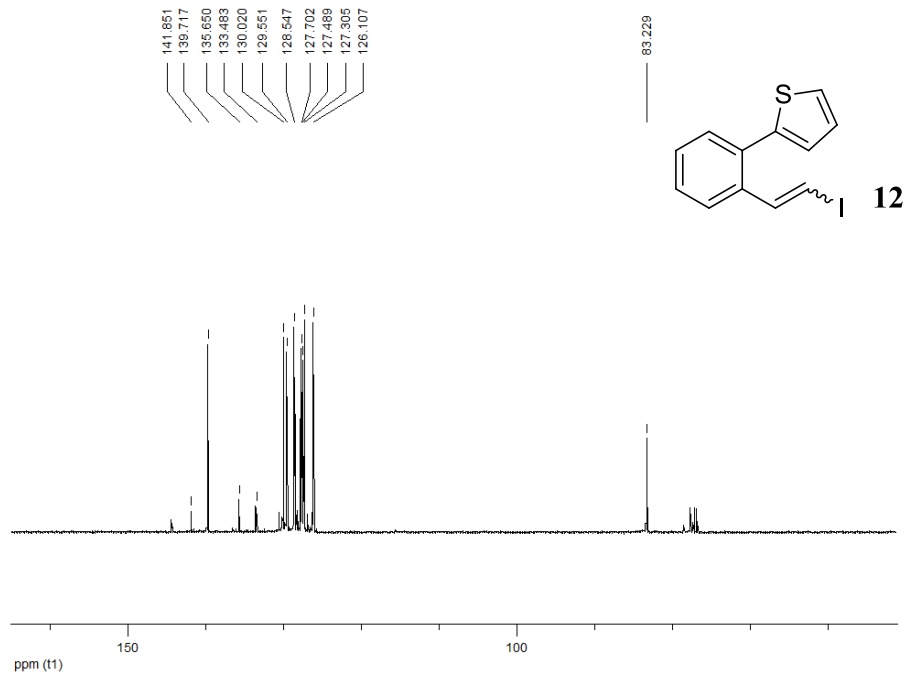
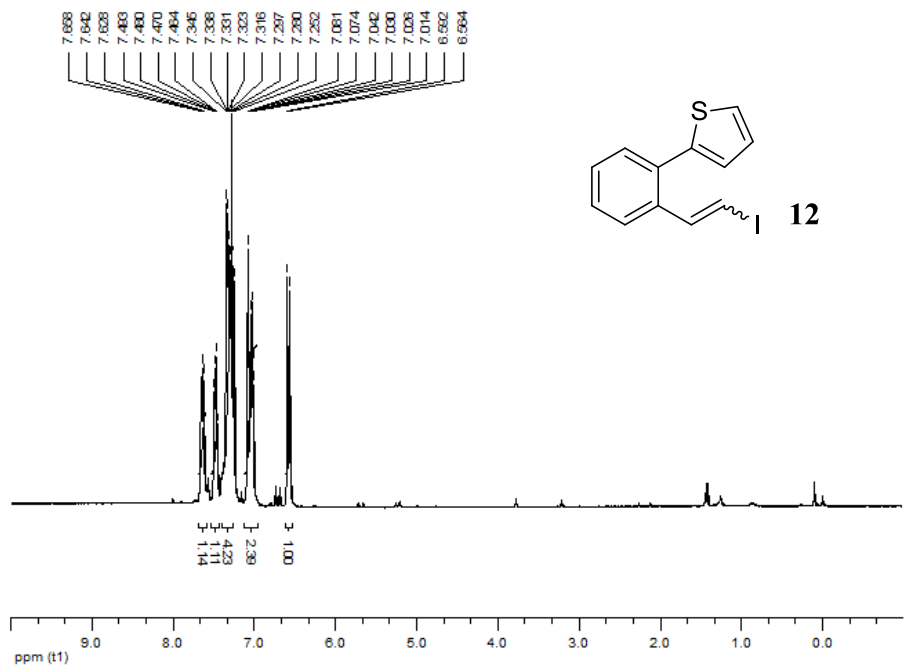


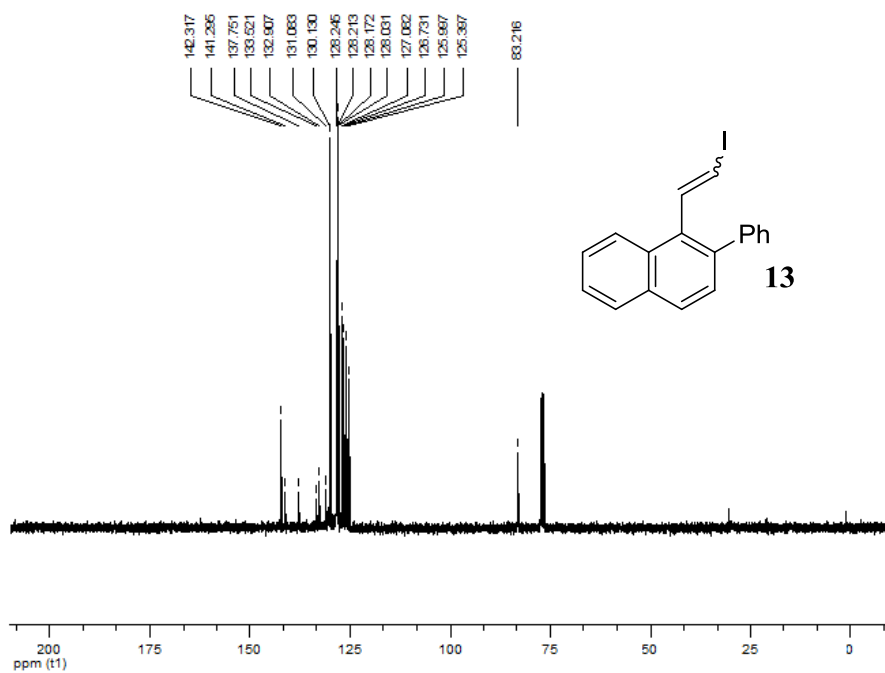
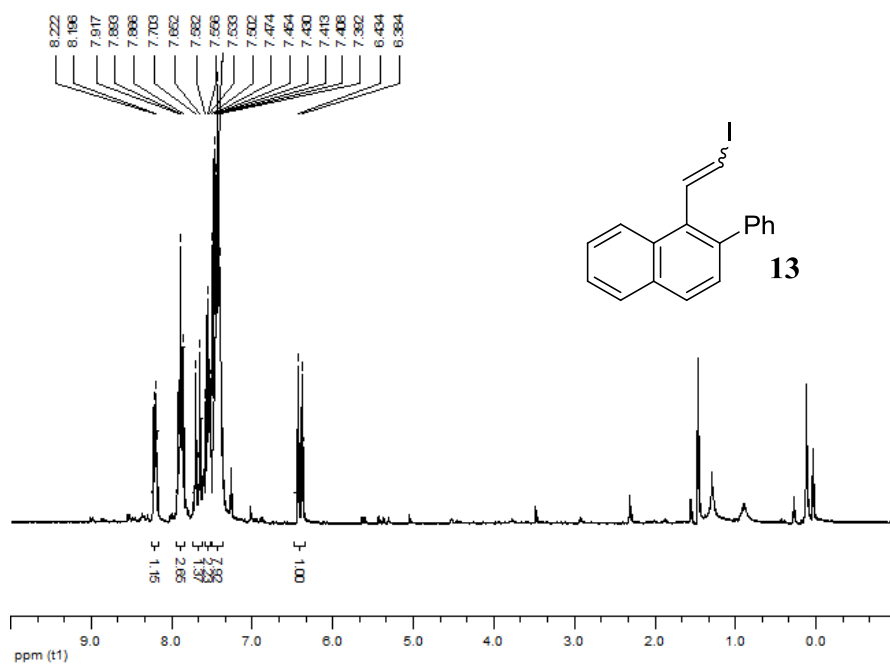


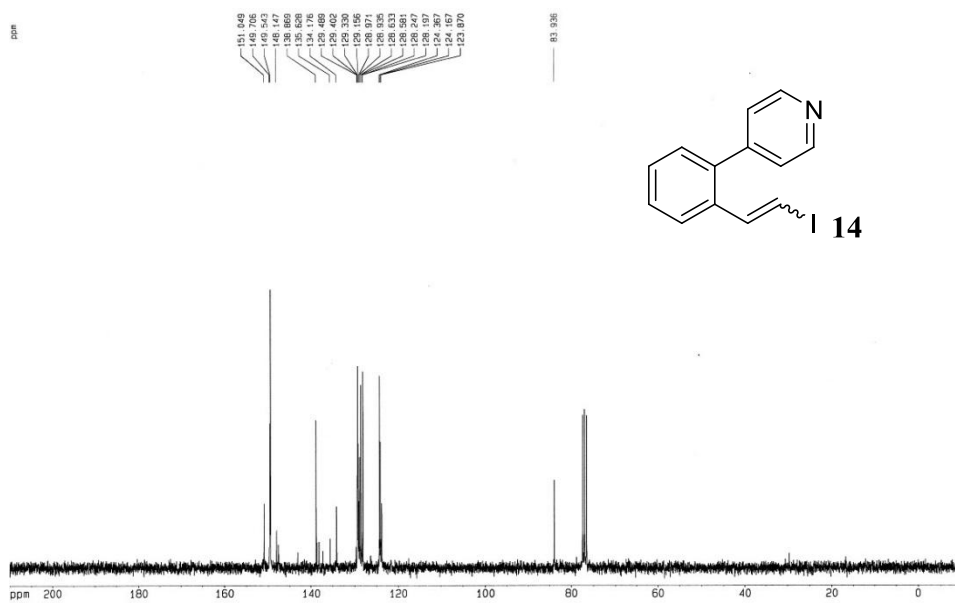
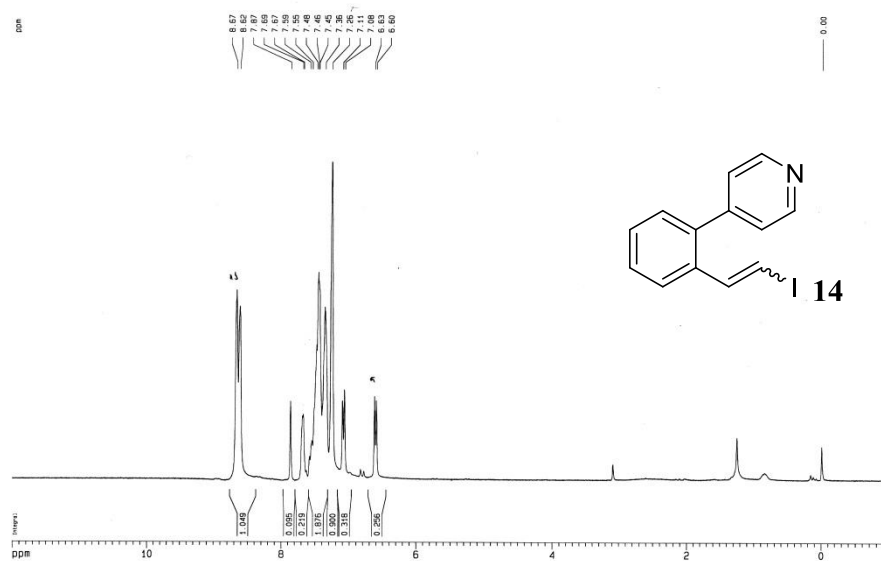


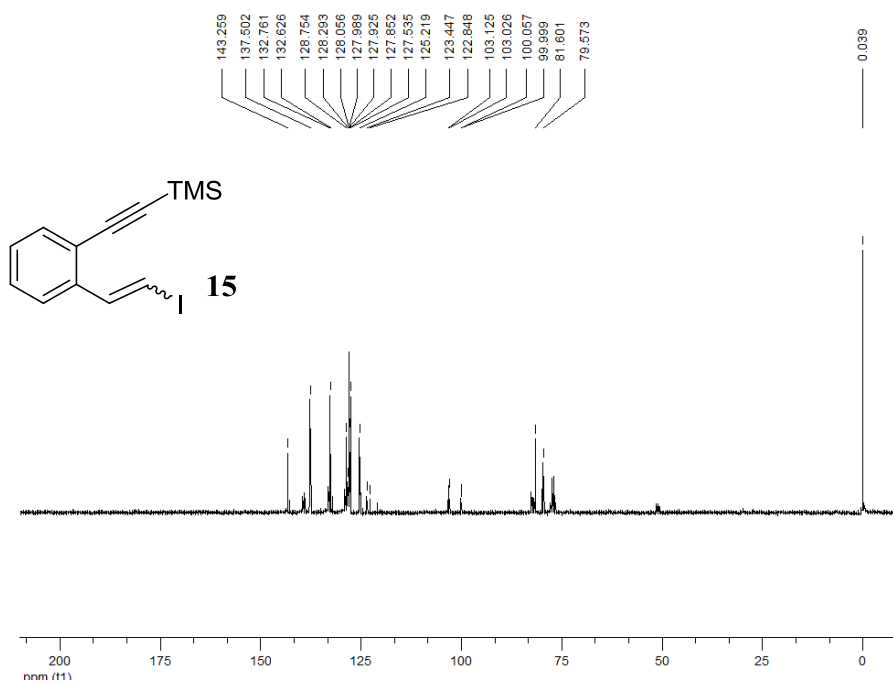
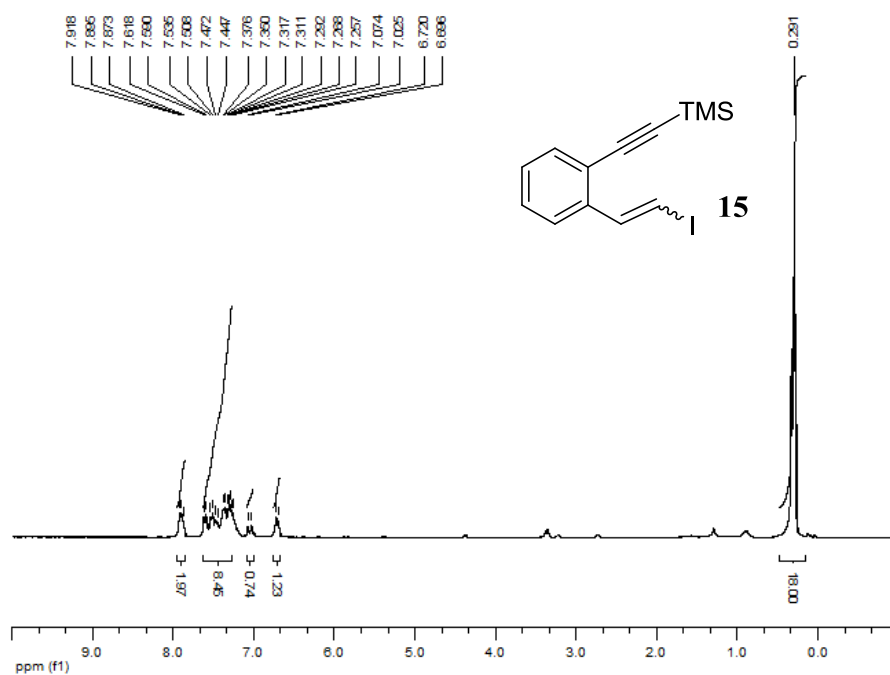


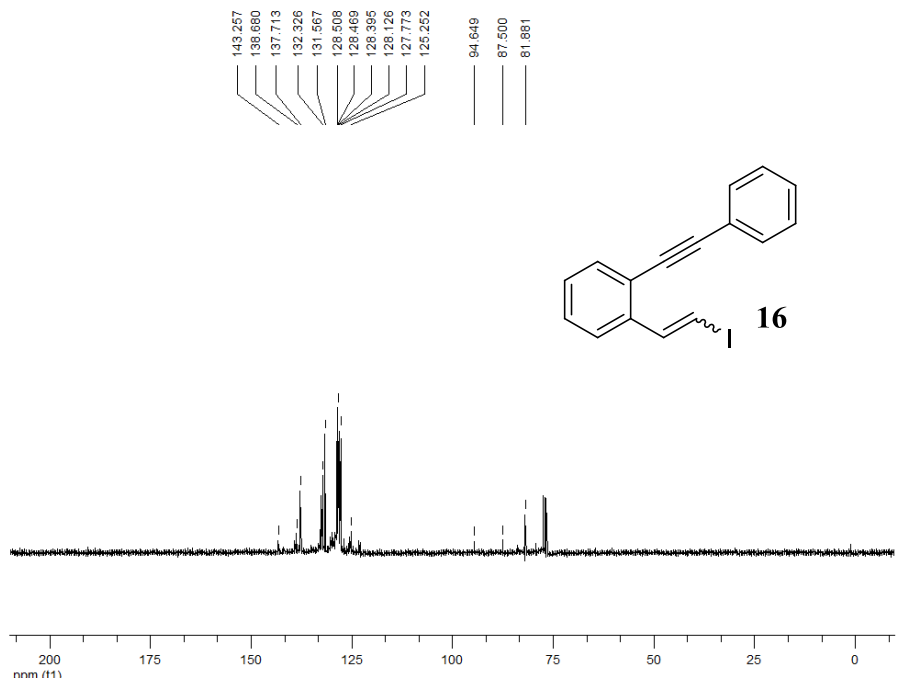
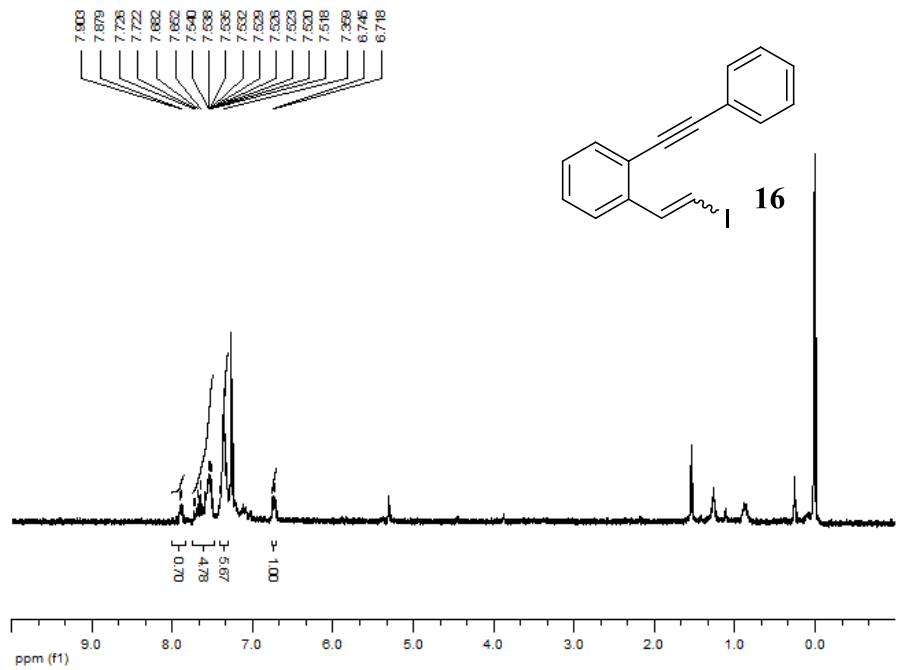


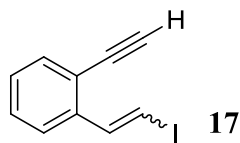
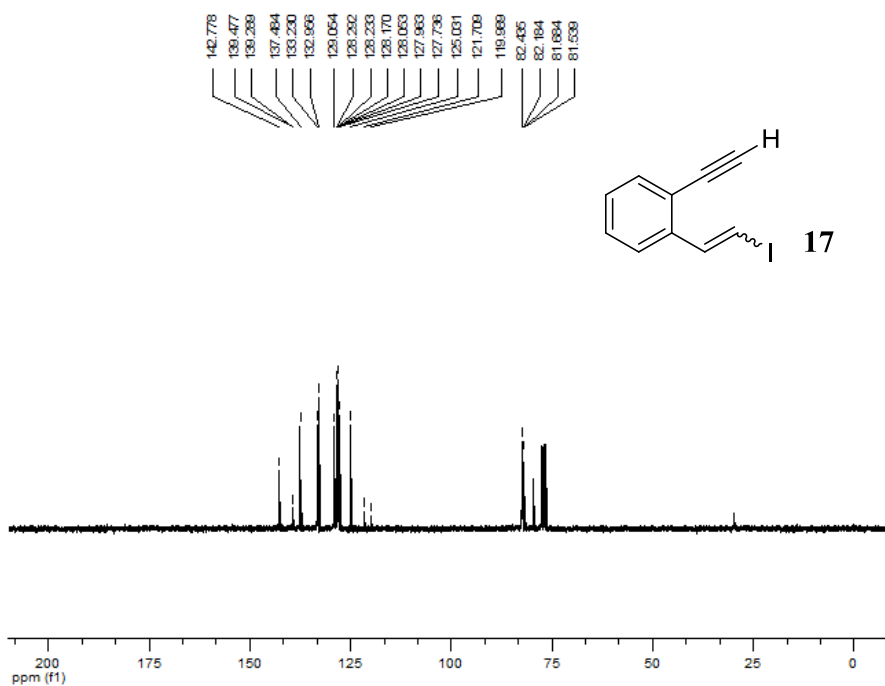
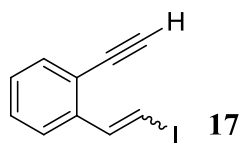
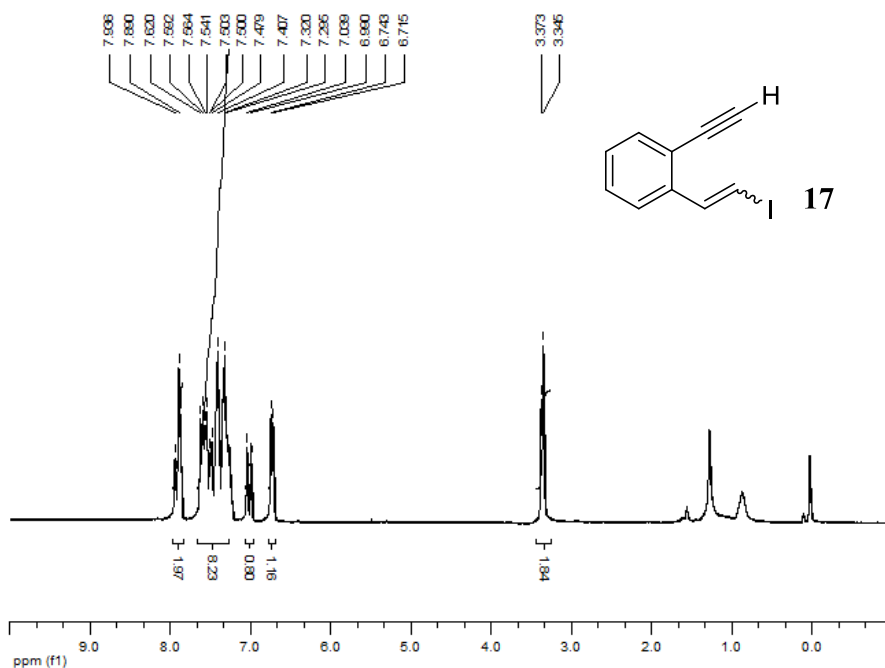


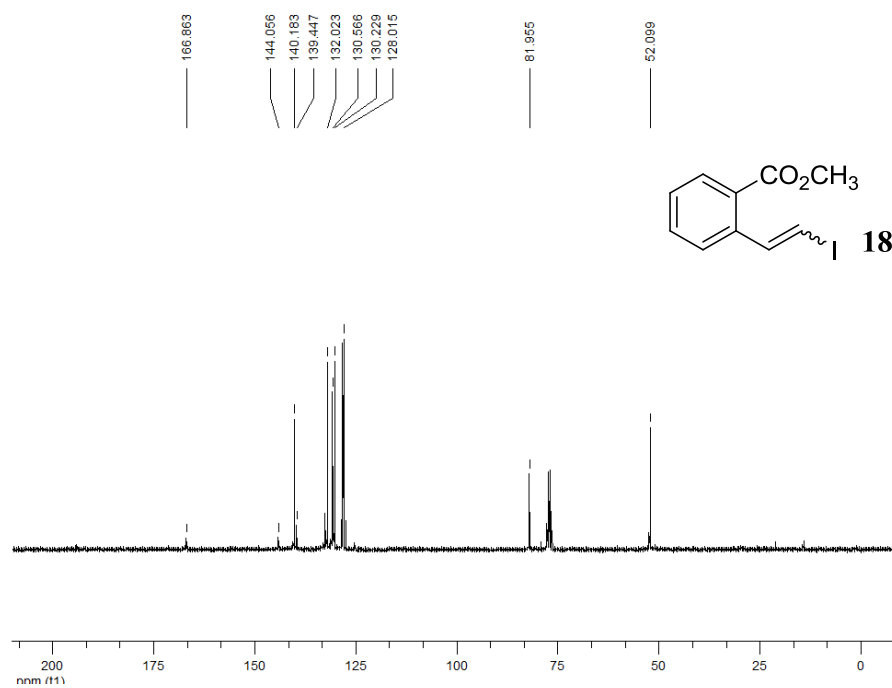
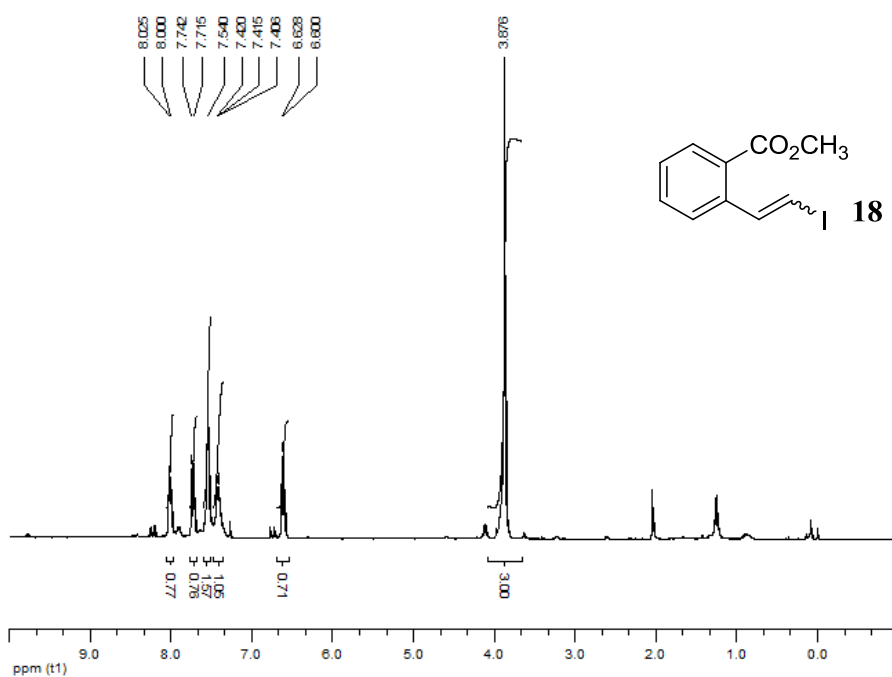


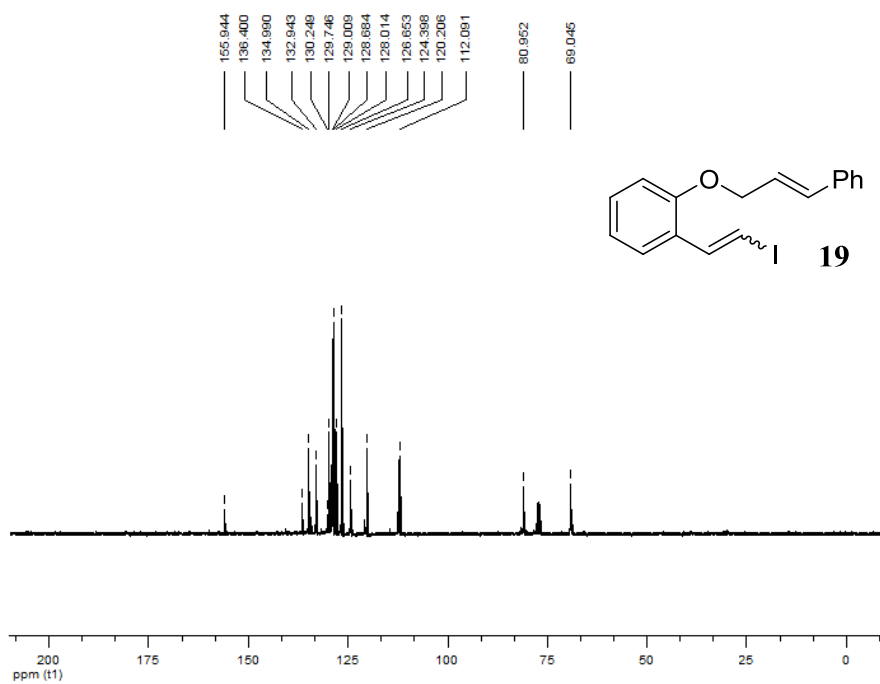
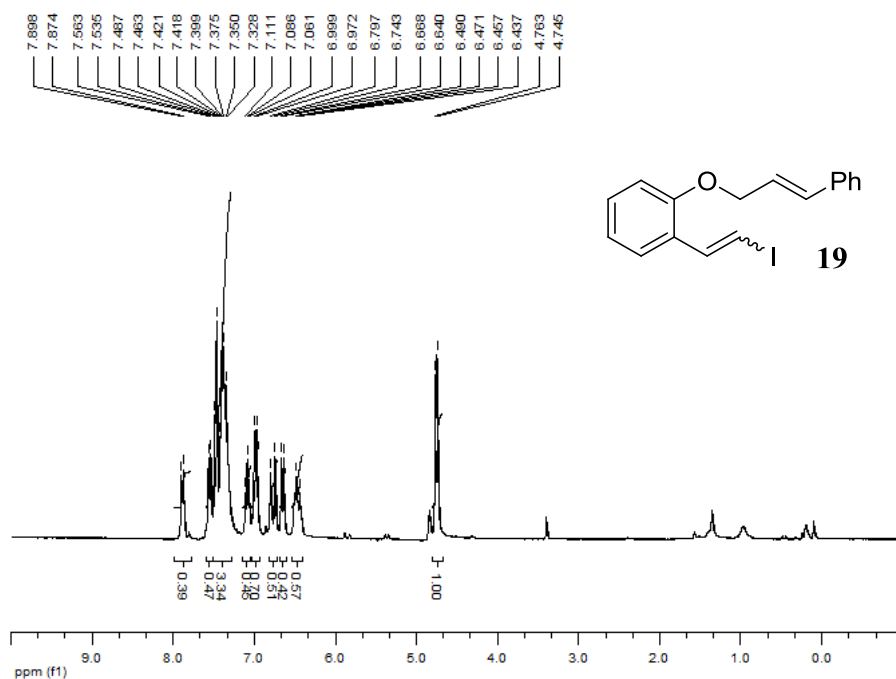


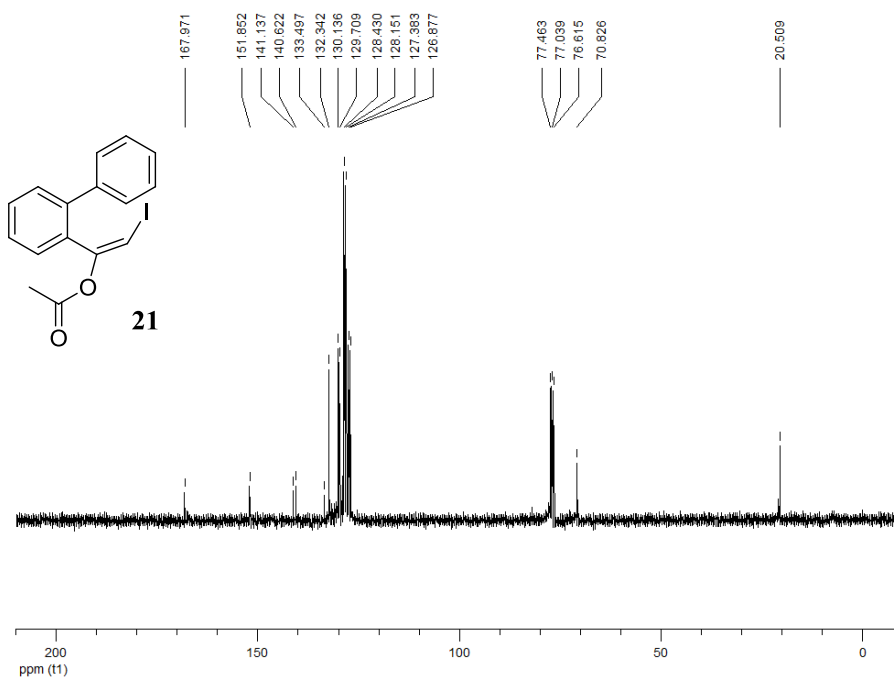
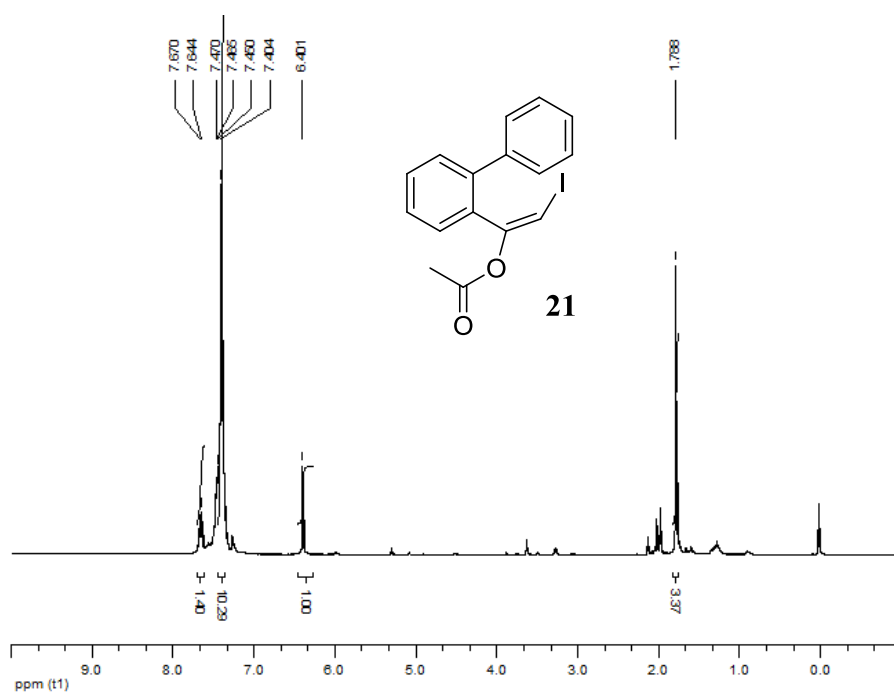


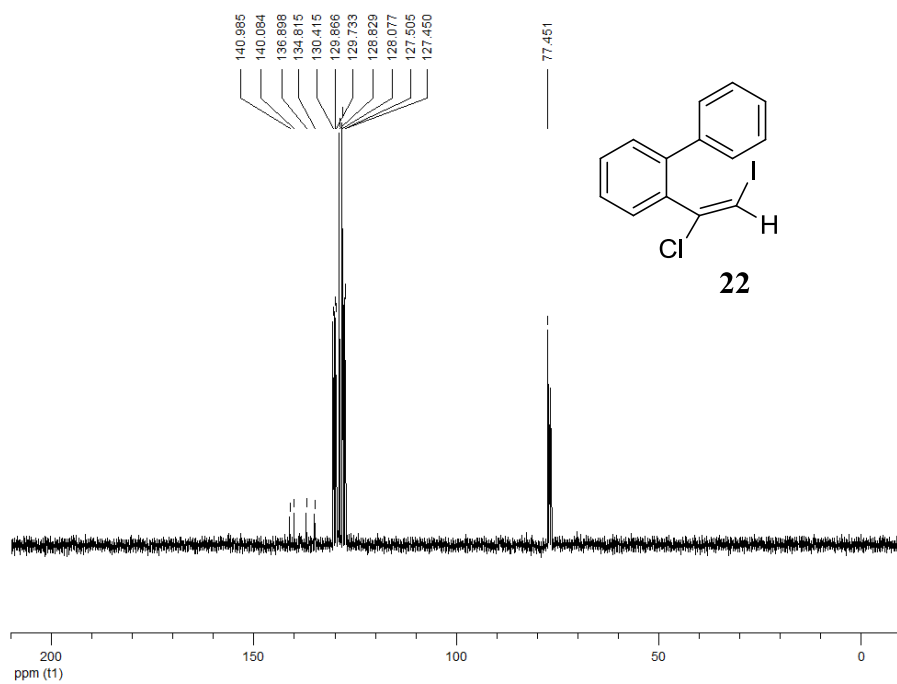
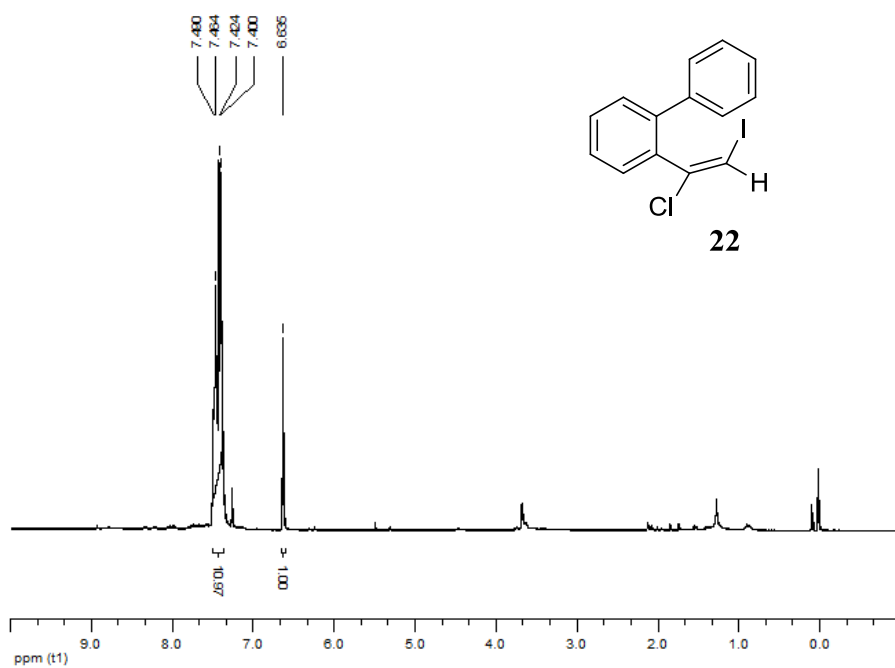


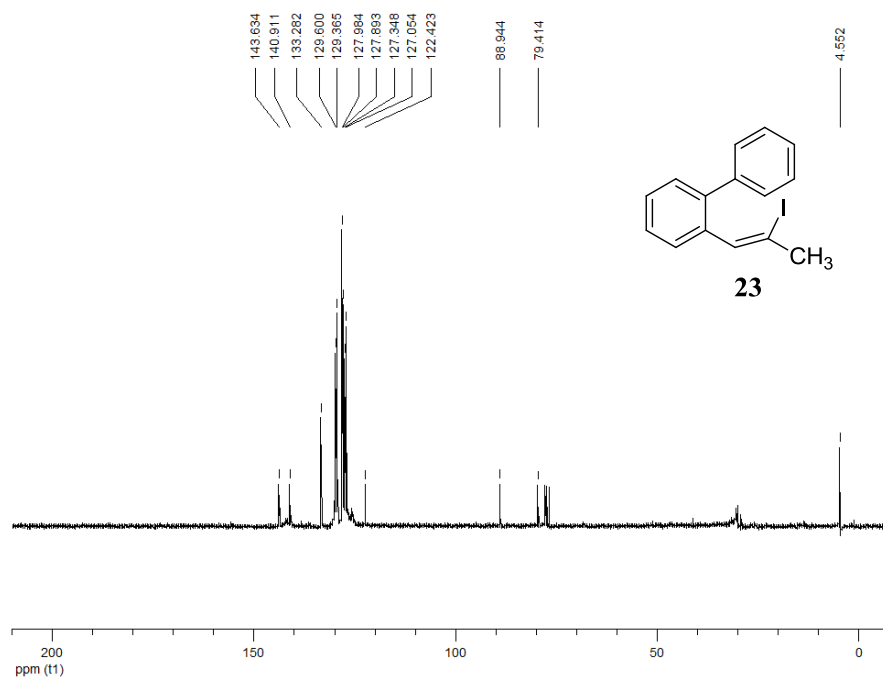
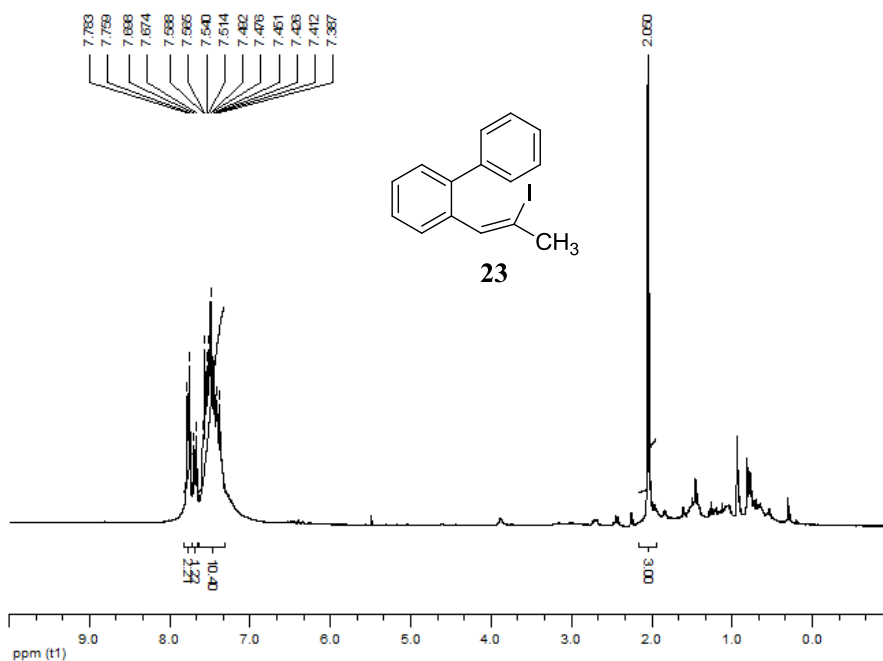


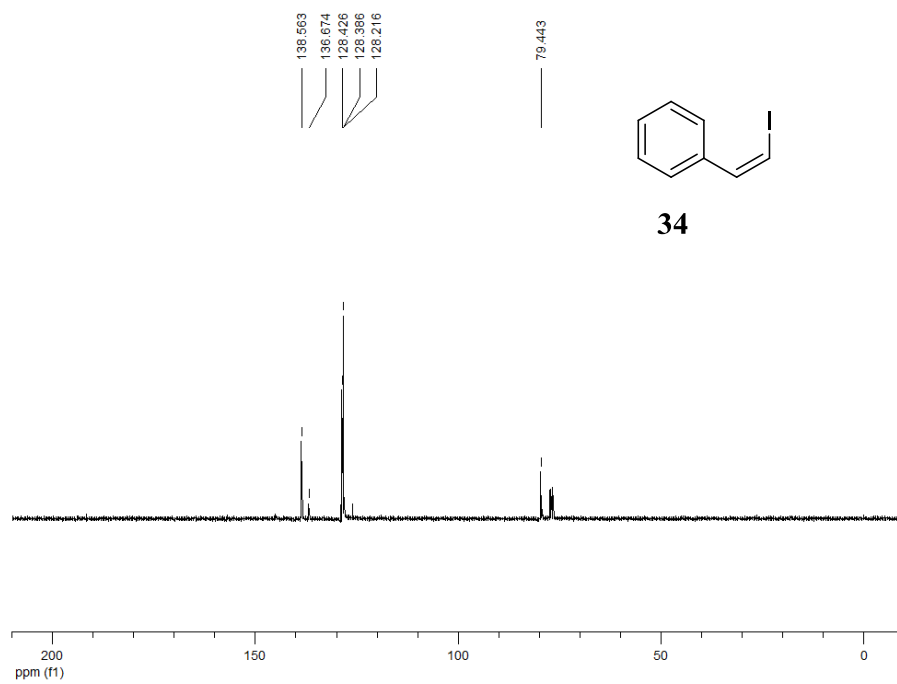
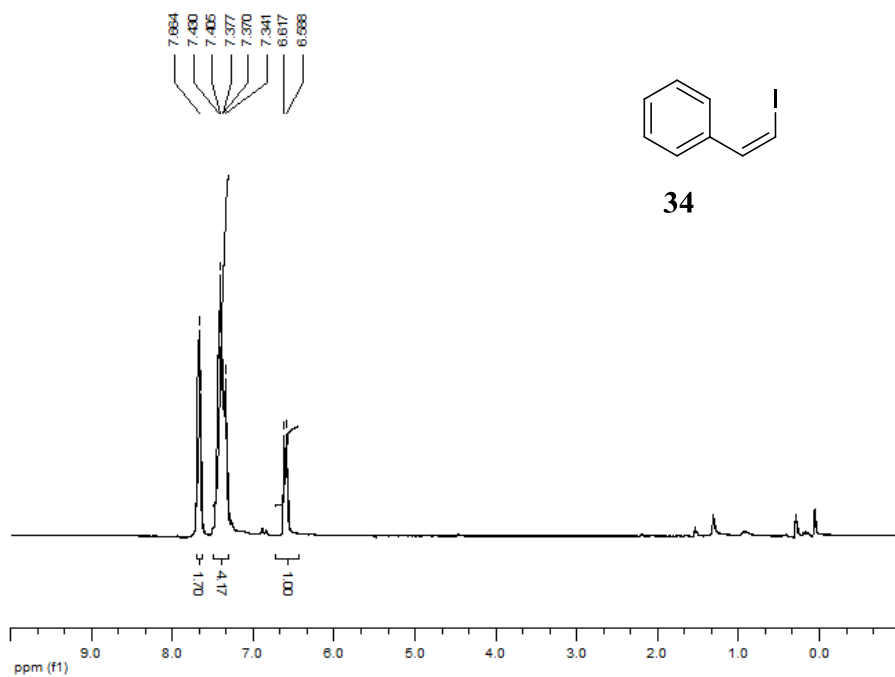


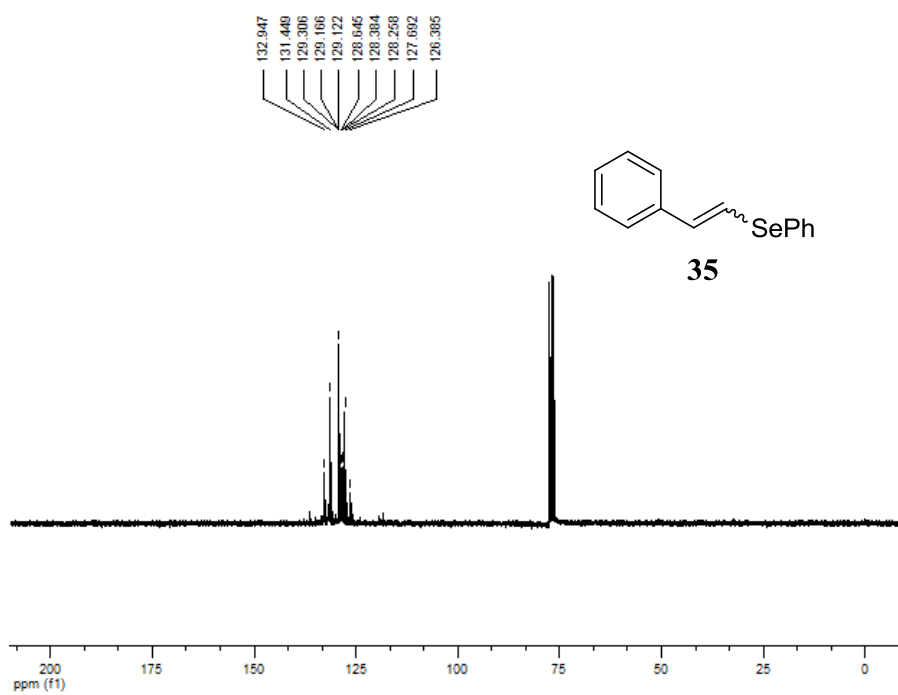
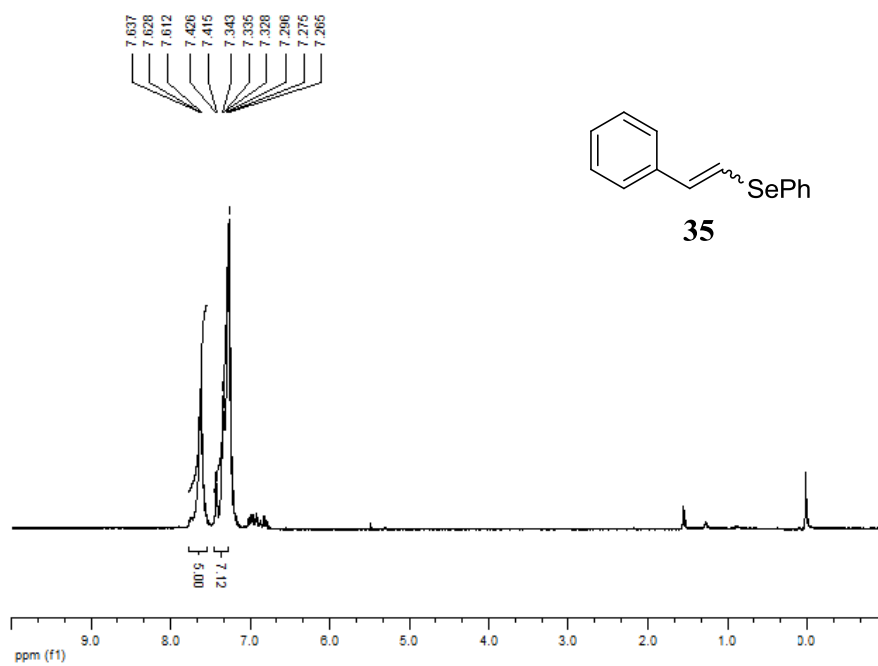










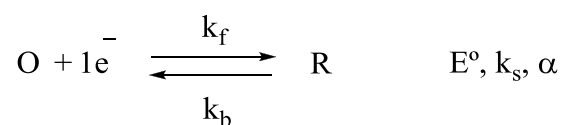


Anexo B:
Fundamentos
de la electroquímica

Anexo B

Fundamentos de la electroquímica¹

Las reacciones electroquímicas, se caracterizan por su potencial estándar E° , el coeficiente de transferencia electrónica, α y la constante cinética estándar de transferencia electrónica, k_s [$k_s = k_f = k_b$ si $E^f = E^0$] donde, E° es un parámetro termodinámico y α y k_s son parámetros cinéticos (Esquema B.1)



Esquema B.1

¹ a) G. Prats, *Tesis doctoral*, Universitat Autònoma de Barcelona, 2012. b) H. G. da Silva, *Tesis doctoral*, Universitat Autònoma de Barcelona, 2011.

Estas reacciones pueden aparecer como combinación de cuatro fenómenos básicos (Figura B.1).

- ✓ transferencia electrónica entre la superficie del electrodo y el reactivo en la superficie del electrodo.
- ✓ adsorción de los reactivos/desorción de los productos;
- ✓ reacciones químicas asociadas;

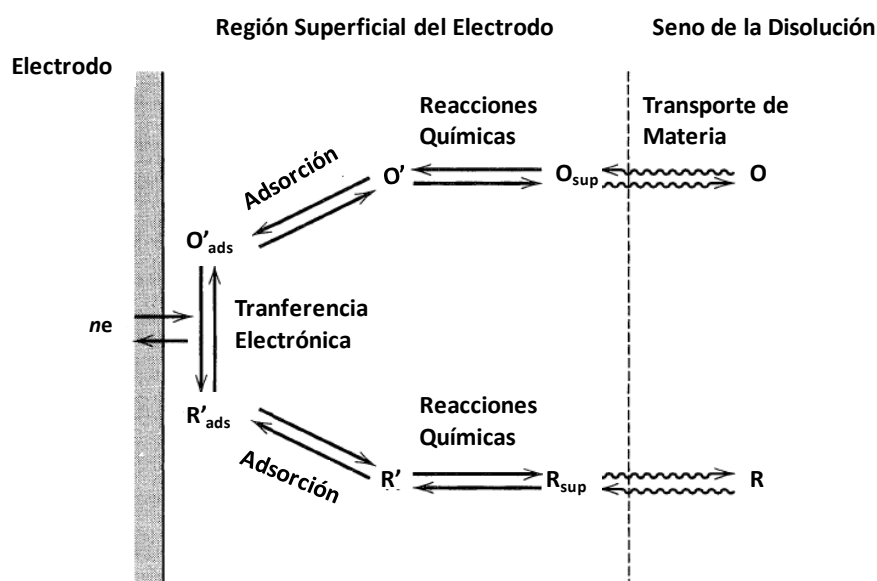


Figura B.1.- Etapas generales para una reacción que ocurre en la superficie del electrodo.

En ausencia de fenómenos de adsorción/desorción y reacciones químicas asociadas, dos aspectos son determinantes, la transferencia electrónica y el transporte de materia.

Si la velocidad de transferencia de carga es muy rápida el control cinético es por transporte de materia, desde el seno de la disolución hasta la superficie del electrodo. Debido a las condiciones experimentales: concentración de la sustancia electroactiva (SEA) de 1 - 10 mM, la concentración del electrolito de fondo de 0.1-1 M, el transporte de materia de la sustancia electroactiva se debe solo a la difusión, en voltametría cíclica (VC), y la convección y difusión en electrodos de disco rotatorio (EDR).

Los métodos electroquímicos se dividen en dos grandes grupos:

- ✓ Métodos estacionarios: en estos métodos el transporte de materia, de la sustancia electroactiva, se hace por difusión y convección forzada, desde el seno de la disolución hasta la superficie del electrodo. A un determinado valor de potencial la intensidad de corriente alcanza un valor constante independiente del tiempo.
- ✓ Métodos transitorios: en estos el transporte de materia se realiza solo por difusión de la sustancia electroactiva desde el seno de la disolución hasta la superficie del

electrodo. En este tipo de métodos la intensidad de corriente es función del tiempo. Este tipo de métodos se subdivide también en dos grandes grupos:

- ❖ *Métodos potencioestáticos*: en el cual se aplica un potencial controlado y se mide la respuesta, intensidad en función del tiempo.
- ❖ *Métodos galvanostáticos*: en el cual se aplica una intensidad de corriente en función del tiempo y se mide la respuesta, potencial en función del tiempo.

En nuestro caso los estudios se han llevado a cabo utilizando la técnica de voltametría cíclica (VC), un método transitorio a potencial controlado.

Voltametría cíclica (VC)

Esta técnica electroquímica es una técnica transitoria no destructiva de microelectrólisis $\left(\frac{A}{V_{\text{pequeña}}}\right)$, es decir, la sustancia electroactiva llega a la superficie del electrodo solo por difusión. Se utiliza para obtener información del mecanismo de las reacciones químicas asociadas a los procesos de transferencia electrónica. Su característica más importante es su gran versatilidad, es decir, permite trabajar con buena sensibilidad en un amplio rango de potenciales. La señal enviada por el generador es una señal triangular, de potencial

(aplicado al electrodo de trabajo (EW) vs. electrodo saturado de calomelanos (SCE)), con el tiempo, Figura B.2.

El parámetro característico es la pendiente de la recta (rampa de potencial) que nos da la velocidad de potencial (v). La respuesta obtenida en esta técnica es una respuesta del tipo I-E, curvas que se denominan voltagramas, Figura B.2. La velocidad de barrido es un parámetro determinante en esta técnica, y puede variar de 0.050 a 1000 V en el caso de utilizar electrodos convencionales.

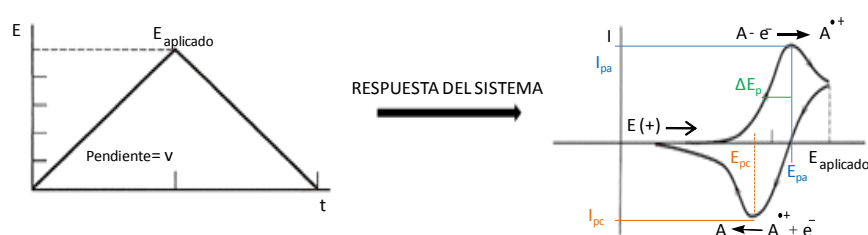


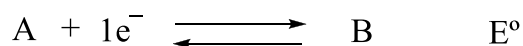
Figura B.2. (a) Función de potencial que se impone en el WE, es una función lineal con el tiempo $E = E_i - vt$, en VC se aplica una función de ida y otra de vuelta; (b) Respuesta I-E típica con control de difusión.

La VC nos permite determinar —en la curva I-E— el potencial máximo, correspondiente a la intensidad máxima, potencial de pico: E_p e intensidad de pico: I_p para cada barrido, tanto catódico como anódico. Es posible medir, también a partir de la curva I-E, la anchura

de pico: ΔE_p como la diferencia en valor absoluto entre el E_p y $E_{p/2}$ (valor del potencial cuando $I = I_p/2$).

La forma de la curva I-E y por tanto los valores de E_p , I_p y ΔE_p dependen además de las variables experimentales: v (velocidad de variación de potencial) y c (concentración de la sustancia electroactiva) de la naturaleza de la reacción de transferencia electrónica y de la existencia o no de reacciones químicas acopladas. A continuación se muestra las ecuaciones correspondientes a la dependencia de los parámetros citados en función de los distintos mecanismos posibles.

UNA ÚNICA ETAPA ELECTROQUÍMICA RÁPIDA ($k_s \rightarrow \infty$)



Esquema B.2

Resolviendo es sistema de ecuaciones diferenciales correspondientes al estudio de la variación de la concentración en función del tiempo y teniendo en cuenta las condiciones límite de la técnica, se obtienen las siguientes expresiones teóricas para los valores de E_p , I_p y ΔE_p que sirven para caracterizar la curva I-E.

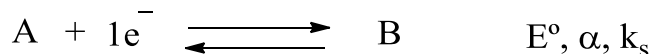
$$E_p = E^0 - 1,11 \left(\frac{RT}{F} \right)$$

$$\Delta E_p = |E_p - E_{p/2}| = 2,20 \left(\frac{RT}{F} \right)$$

$$I_p = 0,446 F S c D^{1/2} \left(\frac{Fv}{RT} \right)^{1/2}$$

El valor de $\left(\frac{I_p}{c\sqrt{v}} \right)$ se llama función de corriente y se utiliza para calibrar los electrodos en procesos monoelectrónicos y con coeficientes de difusión, D, bien conocidos. En resumen, para una sustancia que se oxida o reduce en una única etapa electroquímica de transferencia electrónica rápida, $\left(\frac{I_p}{c\sqrt{v}} \right)$, E_p y ΔE_p son independientes de v y de c . (Tabla B.1)

UNA ÚNICA ETAPA ELECTROQUÍMICA LENTA ($k_s \rightarrow 0$)



Esquema B.3

Resolviendo el sistema de ecuaciones diferenciales correspondientes al estudio de la variación de la concentración en función del tiempo y teniendo en cuenta las condiciones límite de la técnica, se obtienen las siguientes expresiones teóricas para los valores de E_p , I_p y ΔE_p que sirven para caracterizar la curva I-E.

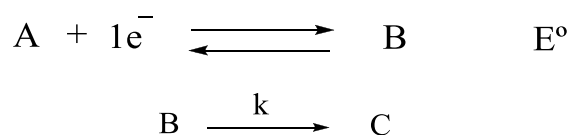
$$E_p = E^0 - 0,78 \left(\frac{RT}{F} \right) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{D\alpha F}{RT} + \frac{RT}{\alpha F} \ln k_s - \frac{RT}{2\alpha F} \ln v$$

$$\Delta E_p = |E_p - E_{p/2}| = 1,857 \left(\frac{RT}{\alpha F} \right)$$

$$I_p = 0,496 F S c D^{1/2} \alpha^{1/2} \left(\frac{Fv}{RT} \right)^{1/2}$$

En este caso, las ecuaciones derivadas para E_p , I_p y ΔE_p muestran su dependencia con α , solo E_p depende de k_s y de v . (Tabla B.1)

Mecanismo EC (Transferencia Electrónica Rápida seguida de una Reacción Química Irreversible)



Esquema B.4

Resolviendo el sistema de ecuaciones diferenciales correspondientes al estudio de la variación de la concentración en función del tiempo y teniendo en cuenta las condiciones límite de la técnica, se obtienen las siguientes expresiones teóricas para los valores de E_p , I_p y ΔE_p que sirven para caracterizar la curva I-E.

$$E_p = E^0 - 0,78 \left(\frac{RT}{F} \right) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{k}{v} \frac{RT}{F} \right)$$

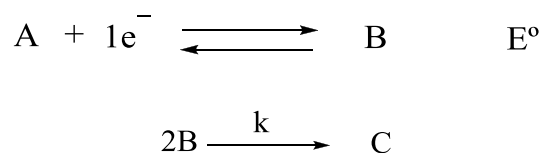
$$\Delta E_p = |E_p - E_{p/2}| = 1,857 \left(\frac{RT}{F} \right)$$

$$I_p = 0,496 F S c D^{1/2} \left(\frac{Fv}{RT} \right)^{1/2}$$

Al hacer más pequeño el cociente k/v (por disminución de k o aumento de v) la reacción química influye menos en la reacción electroquímica, de forma que la curva I-E y los parámetros termodinámicos y cinéticos concuerdan (en el límite de $k \rightarrow 0$ o $v \rightarrow \infty$) con los obtenidos para el caso de una única transferencia electrónica rápida.

En este caso, las ecuaciones derivadas para E_p , I_p y ΔE_p muestran su independencia de α y sólo E_p depende de k y de v (Tabla B.1).

Mecanismo EC₂ (Transferencia Electrónica Rápida seguida de Reacción Química de Dimerización Irreversible)



Esquema B.5

Resolviendo es sistema de ecuaciones diferenciales correspondientes al estudio de la variación de la concentración en función del tiempo y teniendo en cuenta las condiciones límite de la técnica, se obtienen las siguientes expresiones teóricas para los valores de E_p , I_p y ΔE_p que sirven para caracterizar la curva I-E.

$$E_p = E^0 - 0,902 \left(\frac{RT}{F} \right) + \frac{RT}{3F} \ln \frac{2}{3} \frac{k_c}{v} \frac{RT}{F}$$

$$\Delta E_p = |E_p - E_{p/2}| = 1,512 \left(\frac{RT}{F} \right)$$

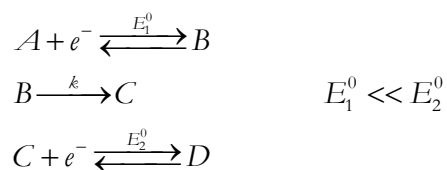
$$I_p = 0,527 F S c D^{1/2} \left(\frac{Fv}{RT} \right)^{1/2}$$

En este caso de mecanismo EC_2 , lo más destacable es la dependencia de E_p , además de con k y v , con la concentración de sustancia electroactiva (Tabla B.1).

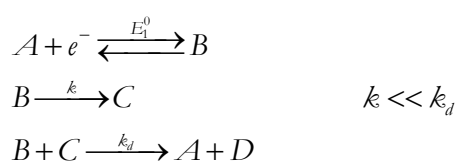
Mecanismo Multielectrónico. Competencia entre Mecanismos ECE-DISP (Transferencia heterogénea vs. transferencia homogénea)

En ambos casos existen dos reacciones de transferencia electrónica separadas por una reacción química irreversible. En el mecanismo ECE, la segunda transferencia electrónica ocurre en la superficie del electrodo, mientras que en el mecanismo DISP la segunda transferencia electrónica ocurre en disolución (Esquema B.6).

Mecanismo ECE:



Mecanismo DISP:



Esquema B.6

En los dos mecanismos, la reacción global es: $A + 2e^- \rightarrow D$.

Si se trabaja en condiciones tales que la primera reacción química no ocurra, el comportamiento encontrado es idéntico al correspondiente a una etapa de transferencia electrónica rápida:

$A + e^- \xrightleftharpoons{E_1^0} B$. Solo en condiciones en las que la reacción química sea muy rápida, el comportamiento experimental visualizado coincidirá con el de una transferencia bielectrónica irreversible: $A + 2e^- \rightarrow D$. Así pues, variando el valor del parámetro experimental v , se lograría visualizar cómo una onda reversible monoelectrónica se convierte en una onda irreversible bielectrónica.

Las ecuaciones que resultan de la resolución son demasiado complejas para comentarlas en este breve resumen, solo incidir en que en el caso de este mecanismo multielectrónico, E_p depende de v y no de c . (Tabla B.1)

Tabla B.1.- Parámetros característicos para los distintos tipos de mecanismos.

mV a 298 K	MECANISMO E		MECANISMO EC	MECANISMO EC ₂	MECANISMO ECE/DISP
	$k_s \rightarrow \infty$	$k_s \rightarrow 0$			
$\frac{\partial E_p}{\partial \log v}$	0	$-29.6/\alpha$	-29.6	-19.7	-29.6/-29.6
$\frac{\partial E_p}{\partial \log c}$	0	0	0	19.7	0/0

Anexo C:
Caracterización electroquímica
capítulos 5 y 6

Anexo C.1.- Capítulo 5

Anexo C.2.- Capítulo 6

Anexo C

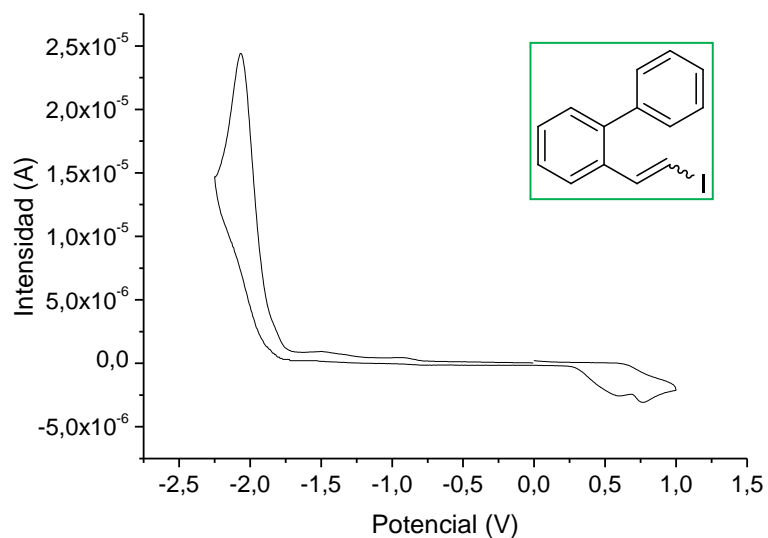
Caracterización electroquímica

capítulos 5 y 6

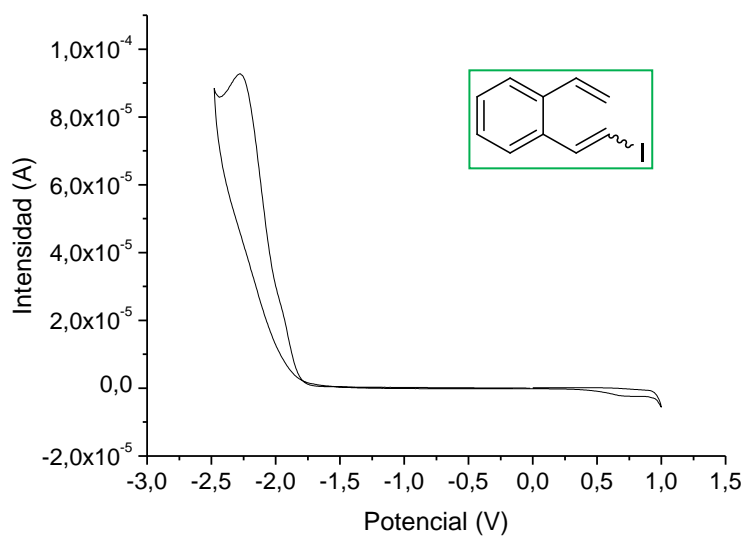
A continuación se recogen los parámetros electroquímicos obtenidos tras realizar la voltametría cíclica de los compuestos yodados seleccionados, tanto en el capítulo 5 como en el 6.

Anexo C.1.- Capítulo 5

En las siguientes tablas se recogen los parámetros característicos de las ondas de reducción; E_{pa} , ΔE y $I_{pa}/c \cdot (v)^{1/2}$, medidos a distintas velocidades de barrido (de 0.1 a 1 V/s), para cada uno de los yoduros de vinilo.

(Z)-2-(2-yodovinil)bifenilo (**10**)**Figura C.1.- Barrido catódico a velocidad 0.5 V/s.****Tabla C.1**

v (V/s)	I_{pc} (μ A)	E_{pc} (V)	ΔE_p (mV)	$I_{pc}/(c \cdot v)^{1/2}$	c (mM)
0.5	24.7	-2.057	110	4.855	7.19
0.1	10.2	-2.010	99	4.471	7.19
0.5	24.4	-2.056	111	4.801	7.19
0.7	29.2	-2.080	115	4.851	7.19
1	34.9	-2.084	110	4.857	7.19
0.5	24.4	-2.070	107	4.799	7.19
media		-2.056	108	4.86	
desviación		0.026	6	0.07	

(Z)-1-(2-yodovinil)-2-vinilbenceno (**11**)**Figura C.2.- Barrido catódico a velocidad 0.5 V/s.****Tabla C.2**

v (V/s)	I_{pc} (μ A)	E_{pc} (V)	ΔE_p (mV)	$I_{pc}/(c \cdot v)^{1/2}$	c (mM)
0.5	100.8	-2.292	231	12.589	11.33
0.3	78.4	-2.280	211	12.632	11.33
0.5	91.9	-2.283	219	11.468	11.33
0.7	103.3	-2.300	224	10.895	11.33
1	118.0	-2.324	240	10.417	11.33
0.5	85.7	-2.265	204	10.697	11.33
media		-2.281	219	12.02	
desviación		0.031	14	1.71	

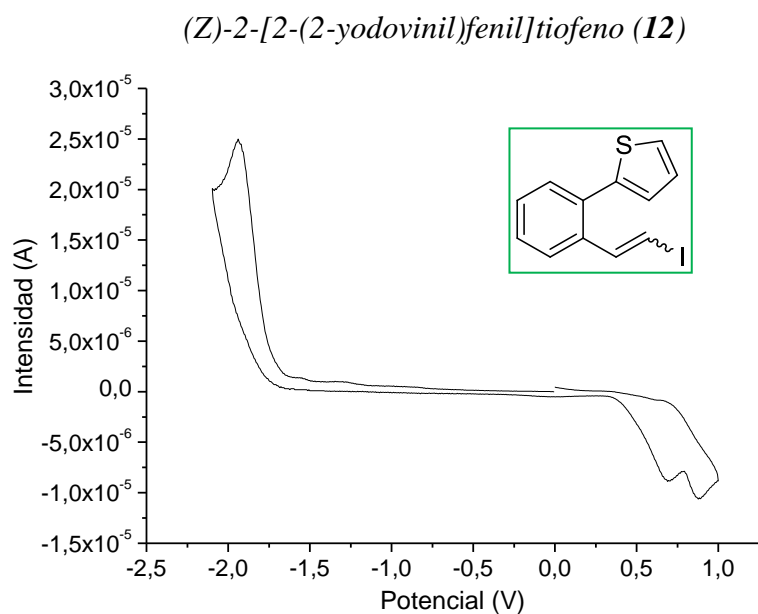
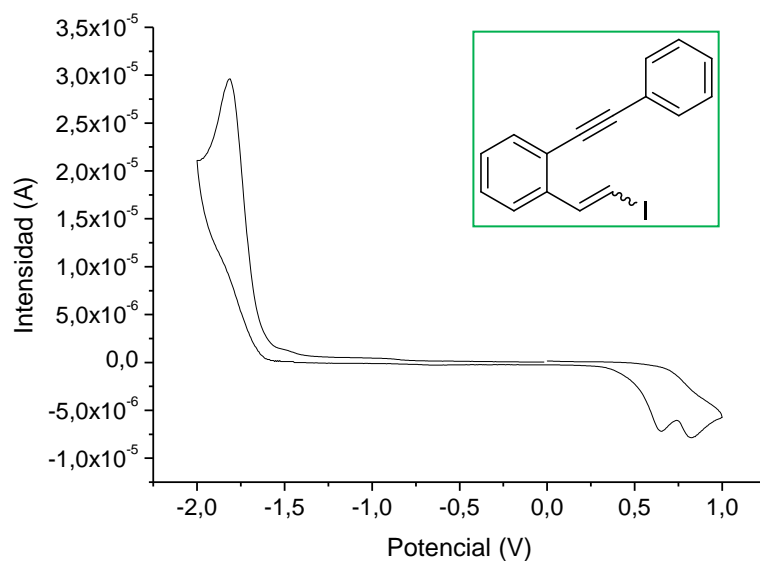


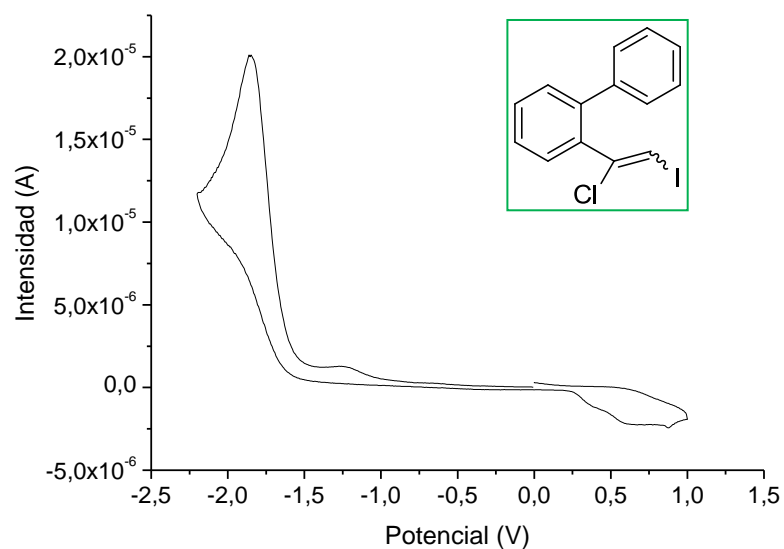
Figura C.3.- Barrido catódico a velocidad 0.5 V/s.

Tabla C.3

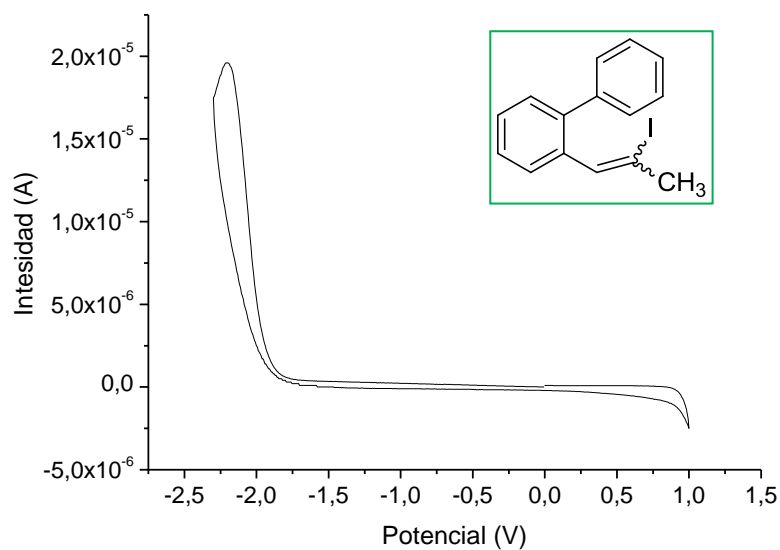
ν (V/s)	I_{pc} (μ A)	E_{pc} (V)	ΔE_p (mV)	$I_{pc}/(c \cdot \nu)^{1/2}$	c (mM)
0.5	13.2	-1.953	104	5.279	3.53
0.1	6.0	-1.935	104	5.338	3.53
0.3	10.5	-1.955	100	5.418	3.53
0.5	13.6	-1.957	100	5.443	3.53
0.7	16.6	-1.976	109	5.626	3.53
0.5	14.5	-1.957	95	5.804	3.53
media		-1.957	101	5.58	
desviación		0.013	6	0.29	

(Z)-1-(2-yodovinil)-2-(feniletinil)benceno (**16**)**Figura C.4.-** Barrido catódico a velocidad 0.5 V/s.**Tabla C.4**

v (V/s)	I_{pc} (μ A)	E_{pc} (V)	ΔE_p (mV)	$I_{pc}/(c \cdot v)^{1/2}$	c (mM)
0.5	28.7	-1.820	98	4.294	9.45
0.1	13.4	-1.778	103	4.489	9.45
0.3	23.5	-1.796	91	4.538	9.45
0.5	28.5	-1.834	112	4.261	9.45
0.7	37.5	-1.817	103	4.735	9.45
1	44.4	-1.824	98	4.695	9.45
media		-1.810	100	4.54	
desviación		0.019	7	0.19	

(E)-2-(1-cloro-2-yodovinil)bifenilo (**22**)**Figura C.5.- Barrido catódico a velocidad 0.5 V/s.****Tabla C.5**

v (V/s)	I_{pc} (μ A)	E_{pc} (V)	ΔE_p (mV)	$I_{pc}/(c \cdot v)^{1/2}$	c (mM)
0.5	18.5	-1.866	136	5.009	5.23
0.3	15.2	-1.833	118	5.320	5.23
0.5	18.9	-1.850	131	5.126	5.23
0.7	22.3	-1.866	142	5.091	5.23
1	25.9	-1.866	136	4.955	5.23
0.5	18.9	-1.850	131	5.126	5.23
media		-1.849	130	5.22	
desviación		0.021	10	0.25	

(Z)-2-(2-yodopropenil)bifenilo (23)**Figura C.6.- Barrido catódico a velocidad 0.5 V/s.****Tabla C.6**

v (V/s)	I_{pc} (μ A)	E_{pc} (V)	ΔE_p (mV)	$I_{pc}/(c \cdot v)^{1/2}$	c (mM)
0.1	8.7	-2.141	145	8.393	3.28
0.3	14.8	-2.172	143	8.224	3.28
0.5	17.4	-2.200	145	7.494	3.28
0.7	21.8	-2.196	148	7.930	3.28
1	23.7	-2.223	150	7.227	3.28
media		-2.186	147	7.55	
desviación		0.025	5	0.62	

Anexo C.2.- Capítulo 6

En la tabla C.7 se recogen los parámetros característicos de las ondas de reducción; E_{pa} , ΔE y $I_{pa}/c \cdot (v)^{1/2}$, medidos a distintas velocidades de barrido (de 0.1 a 1 V/s), para una yodoenaminona.

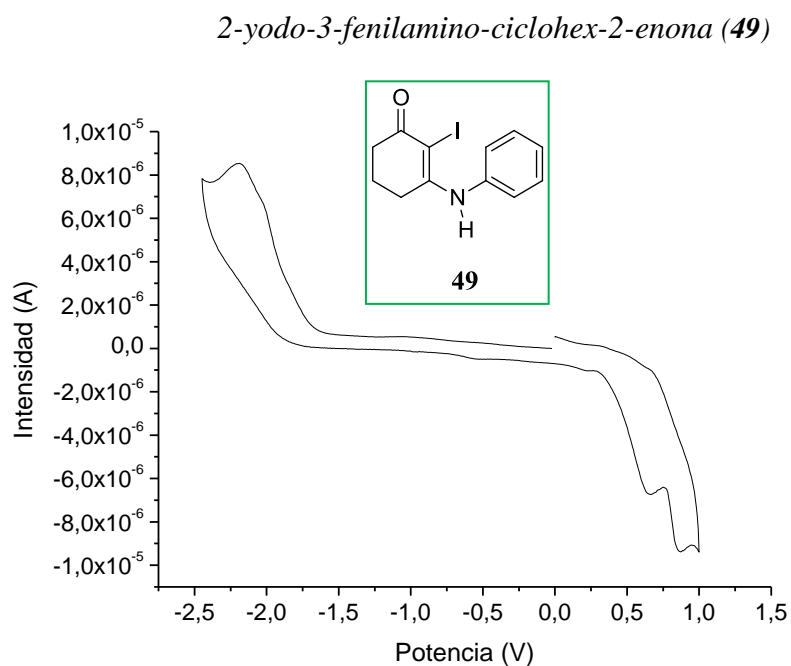
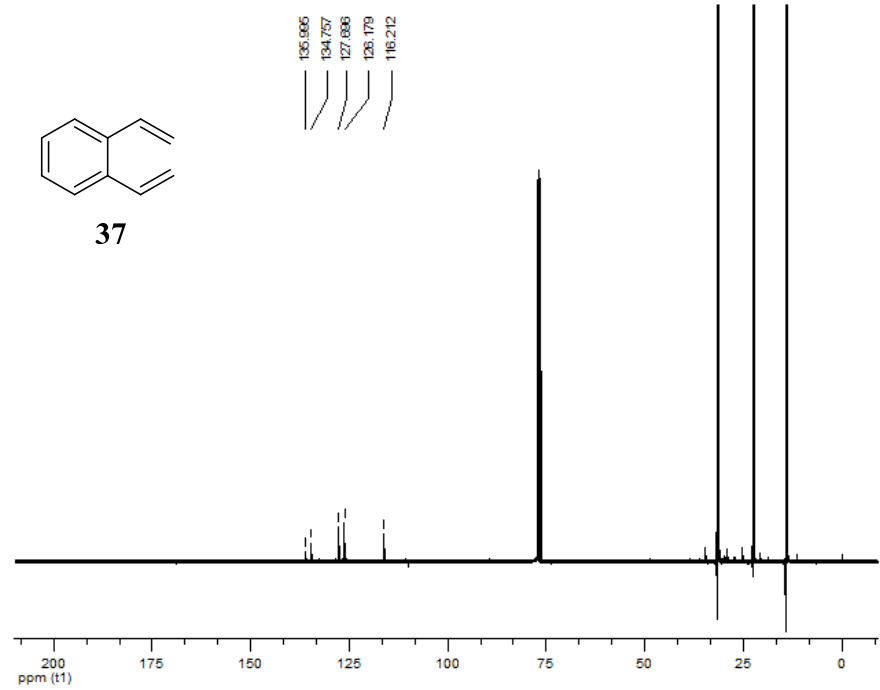
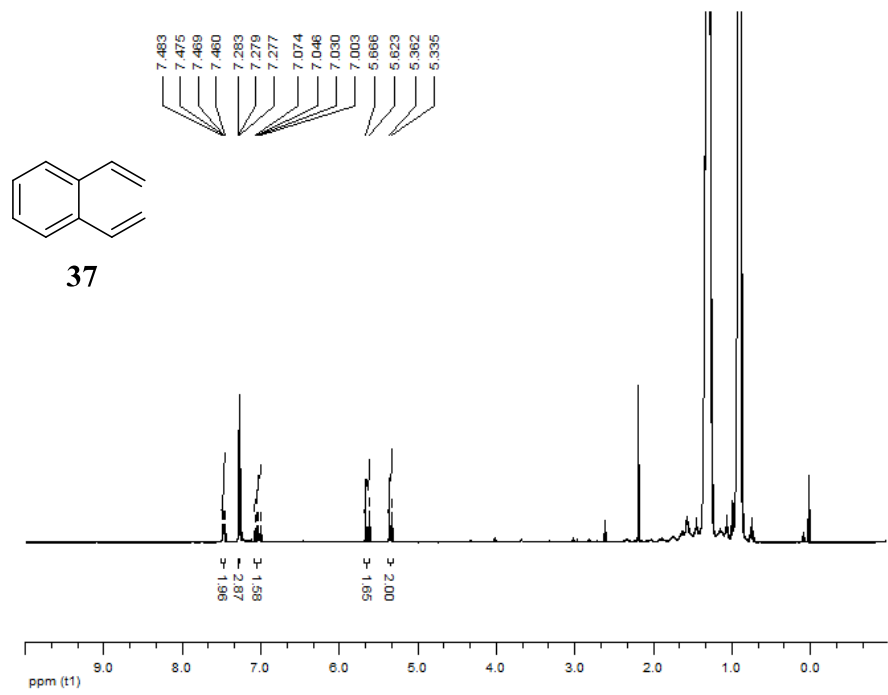


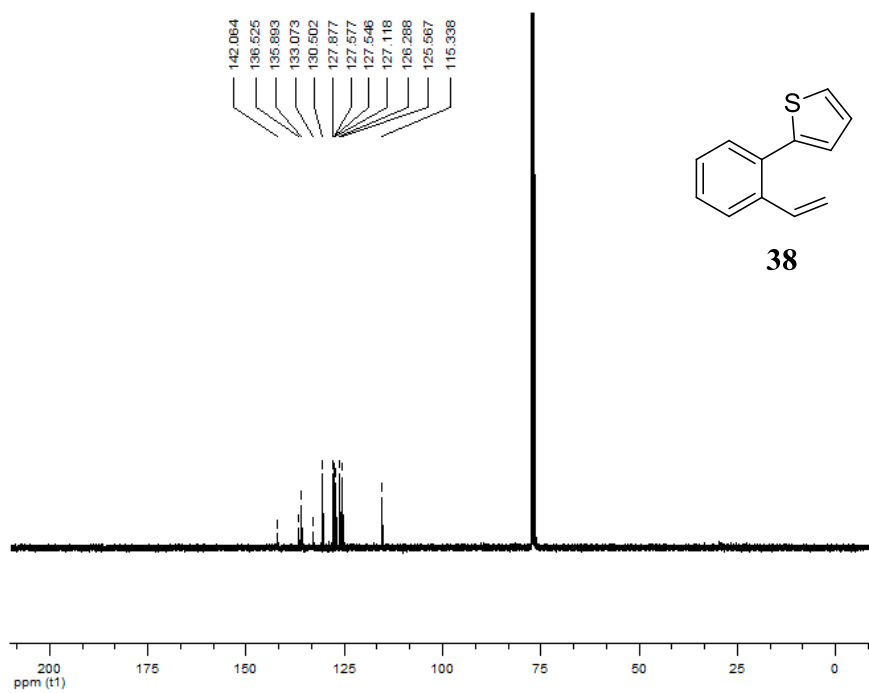
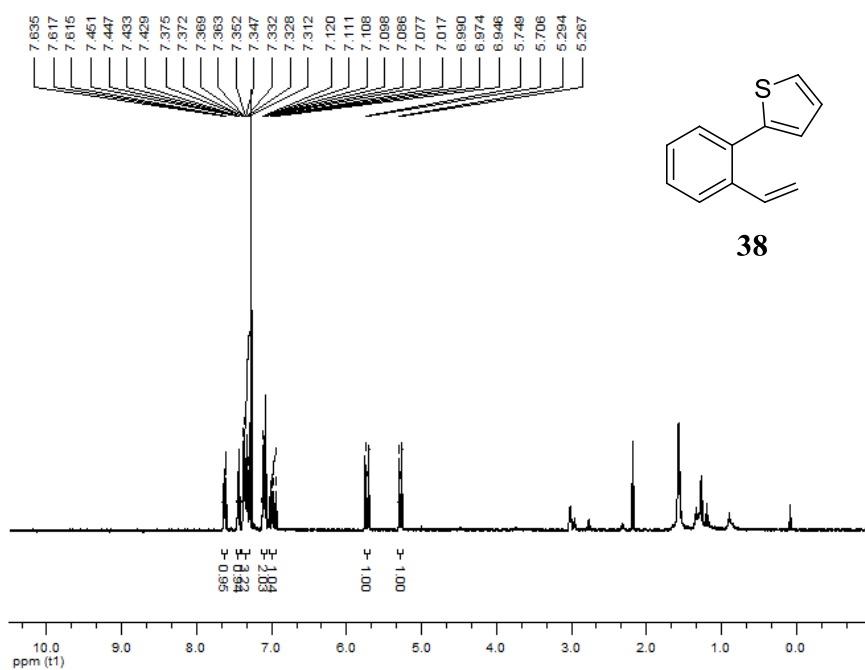
Figura C.7.- Barrido catódico a velocidad 0.5 V/s.

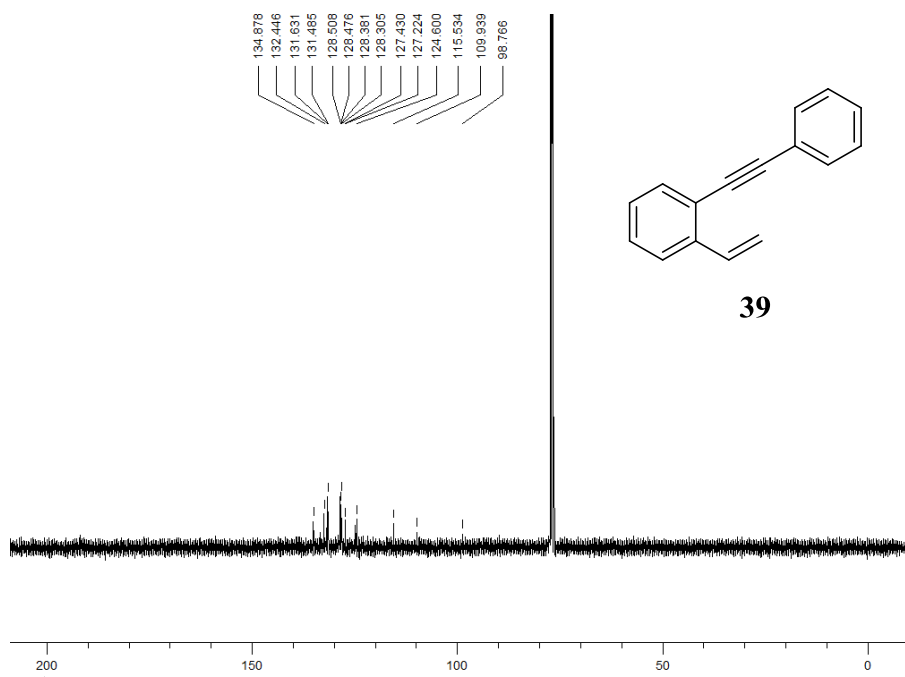
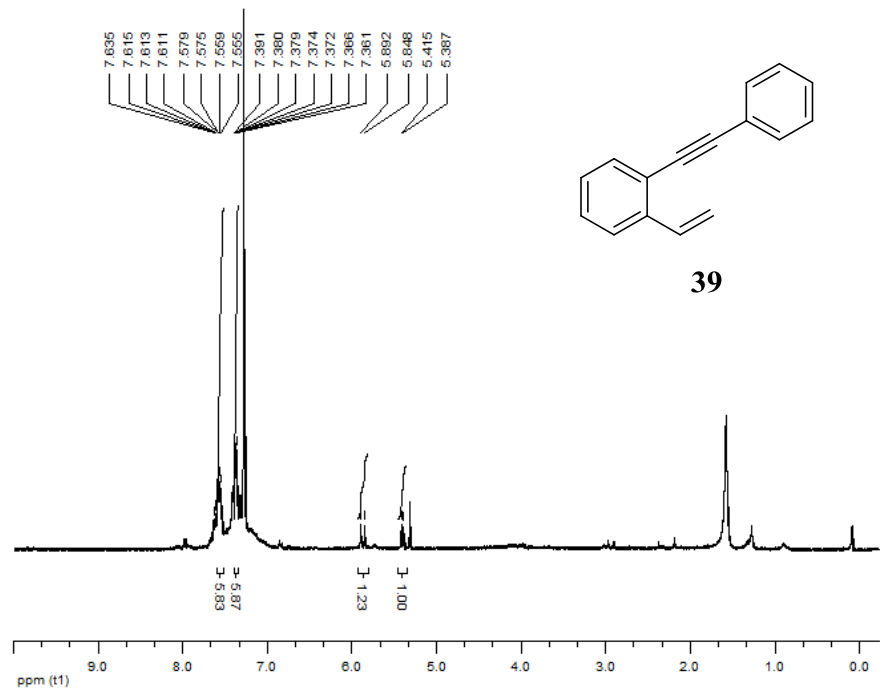
Tabla C.7

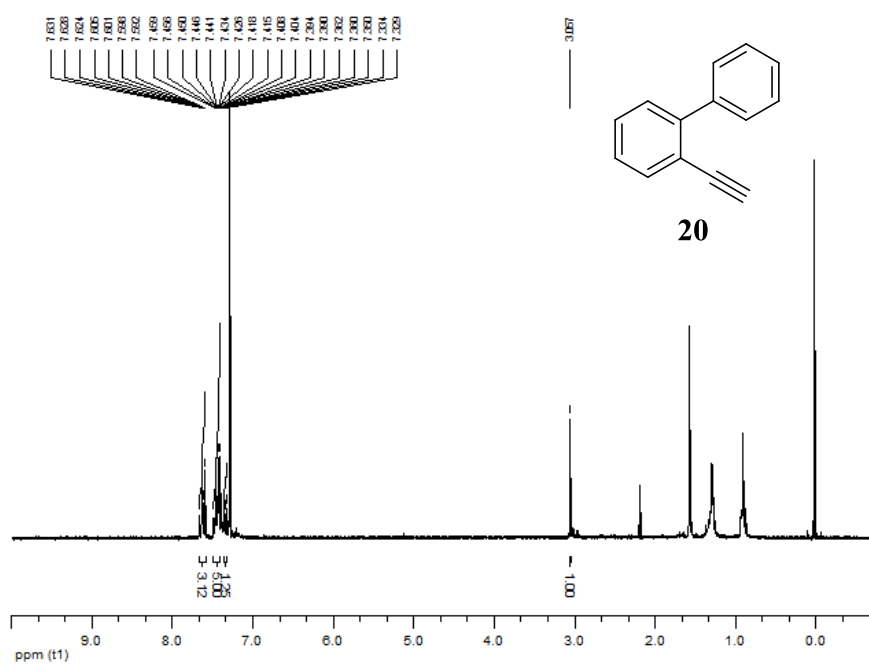
v (V/s)	I_{pc} (μ A)	E_{pc} (V)	ΔE_p (mV)	$I_{pc}/(c \cdot v)^{1/2}$	c (mM)
0.5	8.2	-2.185	253	3.974	2.92
0.1	1.3	-2.243	339	1.441	2.92
0.3	7.2	-2.108	211	4.503	2.92
0.5	9.0	-2.117	211	4.382	2.92
0.7	10.2	-2.198	251	4.185	2.92
1	12.8	-2.146	235	4.377	2.92
0.5	9.5	-2.124	218	4.587	2.92
media		-2.146	225	4.41	
desviación		0.038	19	0.21	

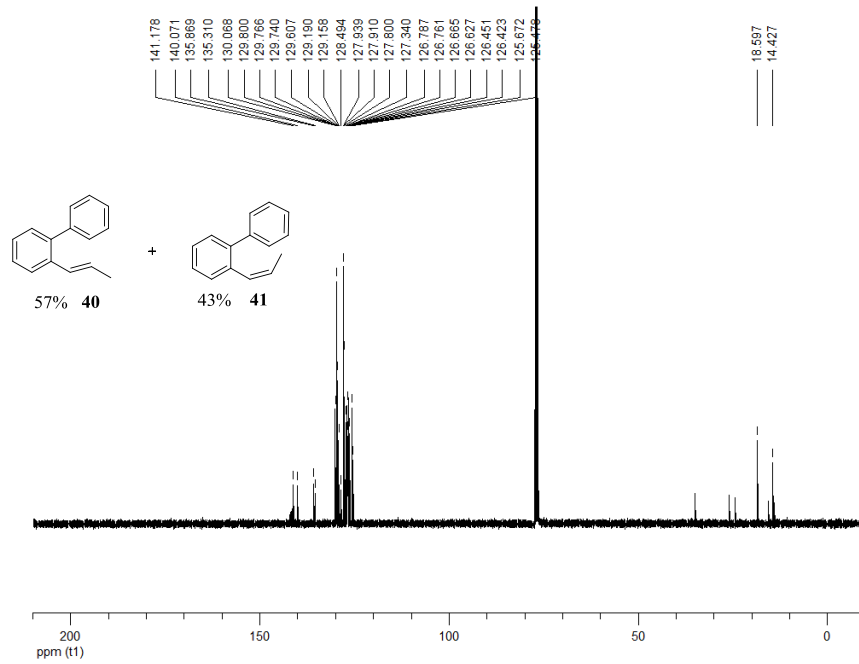
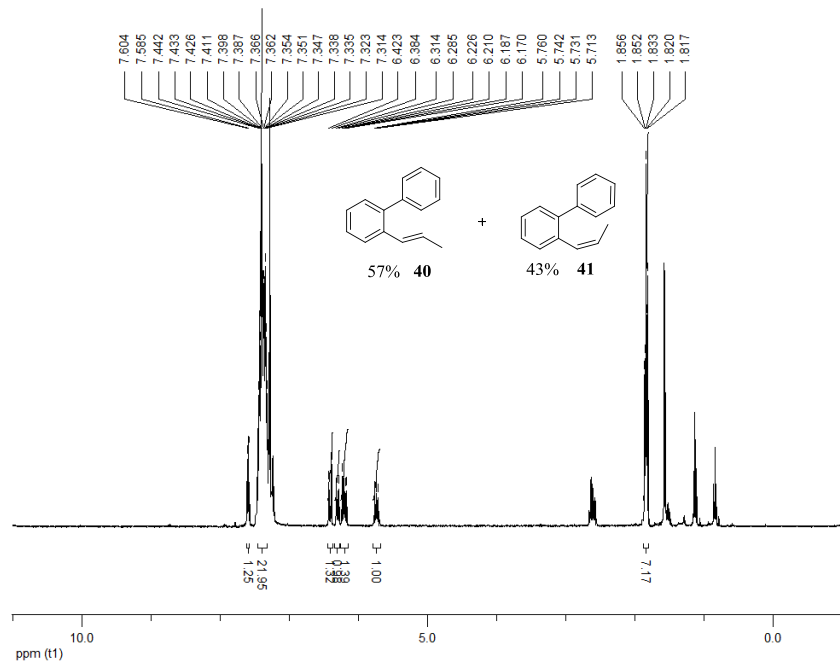
Anexo D:
Espectros de RMN del capítulo 5



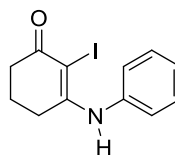
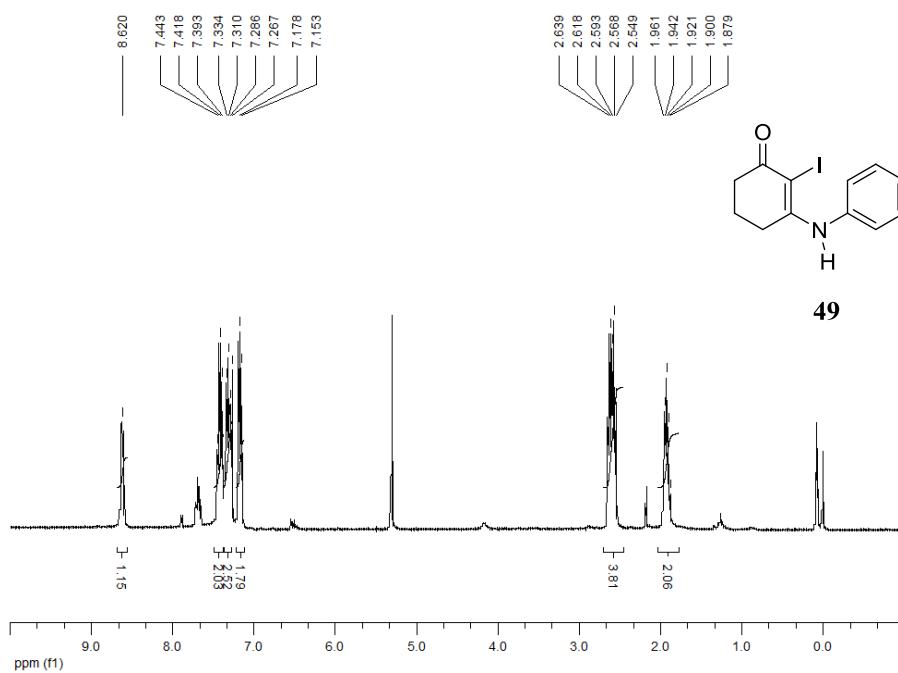




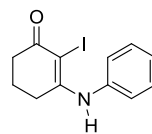
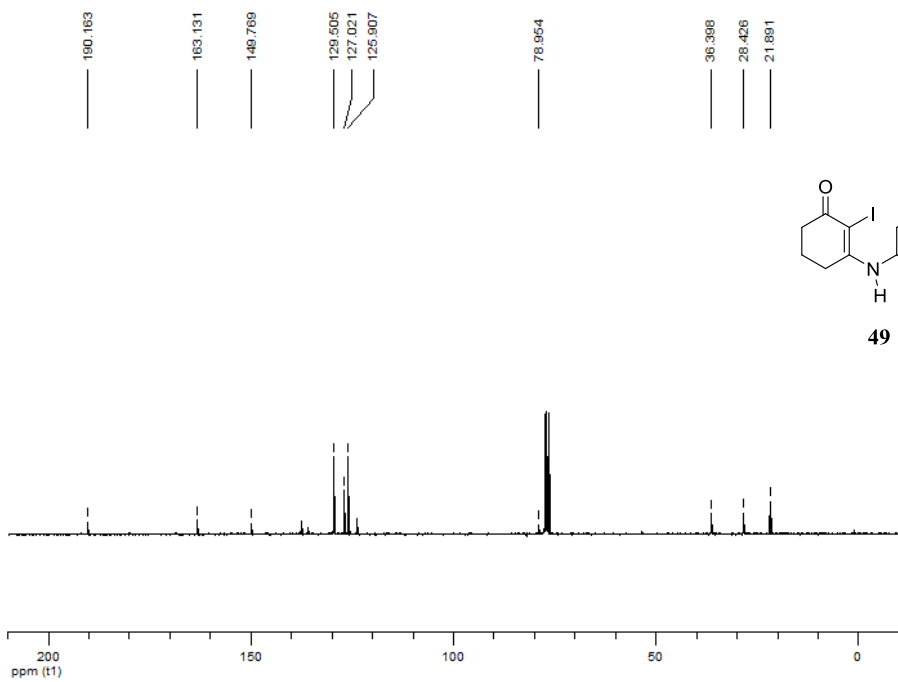




Anexo E:
Espectros de RMN del capítulo 6



49



49

