



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUÍMICA**



***“CONTROL DEL MECANISMO DE ELECTORREDUCCIÓN DE
MOLÉCULAS ORGÁNICAS POR IMPOSICIÓN DEL NIVEL DE
ACIDEZ EN MEDIOS APRÓTICOS”***

TESIS

**DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS
(QUÍMICA ANALÍTICA)**

Candidato a doctor José Alejandro Baeza Reyes

1997



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado según el tema:

Presidente	Dr. Raúl Cetina Rosado (IQ)
Primer vocal	Dr. Felipe de Jesús González Bravo (CINVESTAV)
Segundo vocal	Dr. Miguel Saloma Terrazas (FQ)
Tercer Vocal	Dr. Alain Queré Thorent (FQ)
Secretario	Dra. Josefina de Gyves Marciniak (FQ)
Primer suplente	Dr. Alberto Rojas Hernández (UAM-I)
Segundo suplente	Dra. Martha Aguilar Martínez (FQ)

Sitio donde se desarrolló el tema:

*Laboratorio de Electroquímica analítica y Química en disolución
Anexo de posgrado 3F. Facultad de Química. UNAM*

Sustentante: Candidato a doctor Alejandro Baeza

Asesor: Doctor Ignacio González Martínez
Investigador Nacional Nivel II.

Agradezco profundamente a todos los miembros del jurado el interés mostrado en la revisión de esta tesis, así como sus aportaciones muy valiosas para lograr la versión final.

De igual manera agradezco a los doctores Miguel Saloma y José Luz González, miembros del comité tutorial, por su apoyo y sugerencias durante las evaluaciones doctorales.

Y de manera muy especial al *Professor* Dr. Ignacio González Martínez por haberme rescatado académicamente, por haberme permitido realizar los experimentos de cronoamperometría de doble pulso en su maravilloso laboratorio, por su ejemplo y sobre todo por su generosa y enriquecedora amistad.

***“En ciencia, como en la vida,
los frutos vienen después del amor”***

Santiago Ramón y Cajal

El presente trabajo es parte del producto final de un proyecto académico que comenzó en 1986 cuando fui contratado como un joven Profesor de Carrera Asociado al departamento de Química Analítica, sin más colaboradores que un espacio pequeño en el área de docencia experimental en licenciatura, gas, luz, agua corriente y varias mesas de laboratorio vacías. Pero sobre todo con la firme, y aún viva convicción, de que para consolidar un posgrado de excelencia es indispensable consolidar primero un pregrado igual.

En tales circunstancias, una labor pionera tal, requiere además de trabajo, una gran entrega y sobre todo mucho amor, que en docencia se ve reflejado en la formación integral progresiva de los jóvenes estudiantes, pero que en investigación se esconde en las rigurosas formas de las memorias y las publicaciones.

Todo el amor que contiene este proyecto de vida, he querido dedicarlo en primer lugar a mi familia: Crescenciano, María Teresa, Enrique, Lucy, Víctor, Enrique Jr, Andrés, Guillermo, María Elena, a los Carbajales y a todos los sobrinos. Esta dedicatoria es pues una pequeña retribución por todos los años que les tomé y dejé de disfrutar de su compañía y sobre todo para agradecer su confianza y apoyo al permitirme construir tal proyecto.

En segundo lugar vaya una dedicatoria con gratitud, cariño y respeto a José Luis Ortiz Aparicio, mi más brillante y leal estudiante y mi más dulce compañerito.

Pero sobre todo, va dedicado a la memoria de mi raíz más profunda y querida: Teodorita Franco Neria.

CONTENIDO

Prólogo	1
Hipótesis y objetivos generales del trabajo de investigación	2
Lista de abreviaturas	3
Resumen	7
<i>Abstract</i>	9
INTRODUCCIÓN	
<i>Electrorreducción de moléculas orgánicas en medio aprótico</i>	11
<i>Mecanismos de reacción</i>	12
<i>Importancia del trabajo de investigación</i>	14
<i>Estrategia de estudio en el trabajo de investigación</i>	15
CAPÍTULO I Preparación y control de los medios de reacción ácido base	
<i>I.0 El disolvente</i>	18
<i>I.1 Estudio de las reacciones ácido-base en el acetonitrilo</i>	20
<i>I.2 Determinación potenciométrica del pH en el acetonitrilo</i>	26
<i>I.3 Calibración del electrodo de vidrio</i>	27
<i>I.4 Parte experimental</i>	
<i>I.4.1 Preparación del disolvente y los estándares</i>	29
<i>I.4.2 Calibración con respecto al pH en acetonitrilo</i>	31
<i>I.5 Preparación de disoluciones amortiguadoras del tipo HA/NaA ↓ Intervalo $8 < \text{pH} < 20$</i>	
<i>I.5.1 Estudio potenciométrico de amortiguadores de ácidos y sus sales sódicas en AN</i>	35

<i>I.5.2</i>	<i>Parte experimental</i>	
	<i>a) Estudio del par ácido benzóico/benzoato de sodio, HBz/Bz⁻</i>	35
	<i>b) Estudio del par salicílico/salicilato de sodio, HSal/Sal²⁻</i>	36
	<i>c) Estudio del par ácido metano-sulfónico/metano-sulfonato de sodio, HA/A⁻</i>	37
	<i>d) Conclusiones</i>	40
<i>I.6</i>	<i>Dominios de electroactividad</i>	
<i>I.6.1</i>	<i>Estudio de los dominios de electroactividad de disoluciones amortiguadoras en AN</i>	43
	<i>a) Voltamperometría con electrodo giratorio de Pt</i>	44
	<i>b) Voltamperometría con electrodo goteante de mercurio</i>	45
<i>I.7</i>	<i>Conclusiones</i>	48
CAPÍTULO II	Estudio de la electroreducción de una quinona natural, la horninona, a pH impuesto en el acetonitrilo	50
<i>II.1</i>	<i>Parte experimental</i>	52
<i>II.2</i>	<i>Resultados y discusión</i>	
<i>II.2.1</i>	<i>Medios de reacción</i>	55
<i>II.2.2</i>	<i>Estudio voltamperométrico</i>	55
<i>II.2.3</i>	<i>Cronoamperometría de doble pulso de potencial periódico</i>	67
<i>II.3</i>	<i>Conclusiones</i>	72
CAPÍTULO III	Estudio de la electroreducción del o-nitrofenol a pH controlado	74
<i>III.1</i>	<i>Parte experimental</i>	77
<i>III.2</i>	<i>Resultados y discusión</i>	79

<i>III.2.1</i>	<i>Determinación del número de electrones</i>	
	a) A pH=20	85
	b) A pH<20	87
<i>III.2.2</i>	<i>Determinación del tipo de mecanismo</i>	92
<i>III.2.3</i>	<i>Determinación polarográfica del pKa' de los intermediarios</i>	99
<i>III.3</i>	<i>Conclusiones</i>	103
CAPÍTULO IV	Estudio de la electroreducción de orto, meta y para-nitrofenol en medio alcalino en el AN	114
<i>IV.1</i>	<i>Resultados y discusión</i>	
<i>IV.1.1</i>	<i>Preparación de disoluciones de pH>20 en el acetonitrilo</i>	114
<i>IV.1.2</i>	<i>Perfiles voltamperométricos de los derivados meta, para y del nitrobenzono</i>	117
<i>IV.1.3</i>	<i>Estudio polarográfico</i>	121
<i>IV.1.4</i>	<i>Determinación del pKa' del par $\phi\text{-NO}_2\text{H}/\phi\text{-NO}_2^-$</i>	123
<i>IV.1.5</i>	<i>Correlación estructural</i>	123
<i>IV.2</i>	<i>Conclusiones</i>	129
V	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS DE LA TESIS DOCTORAL	130
ANEXO I	<i>Determinación de los pKa de los grupos fenólicos en los isómeros del nitrofenol</i>	131
ANEXO II	<i>Funciones voltamperométricas para mecanismos ECE, DISM1 y DISM2</i>	135
ANEXO III	<i>Cronoamperometría de inversión de potencial periódico</i>	138
VI	BIBLIOGRAFÍA	144

Prólogo

El presente trabajo de tesis contiene el trabajo experimental realizado para optar por el grado de *Doctor en Ciencias Químicas (Química Analítica)*, de muy reciente creación en el Posgrado de Química en la Facultad de Química de la UNAM.

Los resultados experimentales presentados fueron obtenidos en el periodo del segundo semestre de 1994 (*marzo de 1994*), en el cual se presentó el proyecto *Predoctoral* para obtener el *pregrado* de Candidato a Doctor, al segundo semestre de 1996 (*noviembre de 1996*).

Los resultados son originales y han sido presentados en los siguientes foros de difusión científica:

IX CONGRESO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA
Mérida, Yucatán, septiembre de 1994.

VIII SIMPOSIO DE ESTUDIANTES DE POSGRADO EN QUÍMICA
Facultad de Química. UNAM, C.U. septiembre, 1994.

X CONGRESO NACIONAL DE ELECTROQUÍMICA
San _Luis Pososí, México, Agosto de 1995.

X CONGRESO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA
Mexico DF, FAC: Química UNAM, octubre de 1995.

XI CONGRESO NACIONAL DE ELECTROQUÍMICA
Jalapa, Veracruz, México, Septiembre de 1996.

XII CONGRESO IBEROAMERICANO DE ELECTROQUÍMICA
Venezuela, marzo 1996

1997 JOINT INTERNATIONAL MEETING OF INTERNATIONAL SOCIETY OF ELECTROCHEMISTRY AND THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, INC.
Paris, Francia, Agosto 1997.

Los resultados han sido aceptados para su publicación:

Journal of Electroanalytical Chemistry 411(1996)103-107

Journal of Electroanalytical Chemistry 429(1997)121-127

Hipótesis del trabajo de investigación:

La electroreducción de compuestos orgánicos, por ejemplo las quinonas y los nitroderivados, en disolventes apróticos como el acetonitrilo, genera especies aniónicas de carácter básico. Esta electroreducción es de naturaleza multielectrónica. Las etapas de la reducción al electrodo dependen de la estructura del sustrato, del potencial impuesto y de las propiedades ácido-base de las especies generadas. Para un compuesto dado, si se controla la reactividad ácido-base de dichas especies básicas electrogeneradas, por imposición del nivel de acidez, entonces es posible *dirigir* el mecanismo de la electroreducción.

Objetivos generales del trabajo de investigación.

Caracterizar, por diversas metodologías electroanalíticas, la *primer señal* de electroreducción de una quinona de origen natural, la *horminona*, en dos medios de reacción de diferente nivel de acidez en el acetonitrilo, obtenidos con amortiguadores de pH conocido en acetonitrilo puro.

Caracterizar, por diversas metodologías electroanalíticas, la *primer señal* de electroreducción del *o*-nitrofenol, en cinco medios de reacción de diferente nivel de acidez en el acetonitrilo, obtenidos con amortiguadores de pH conocido en acetonitrilo puro.

Demostrar el efecto del sustituyente sobre la *primer señal* de electroreducción de los derivados *orto*, *meta* y *para* del nitrofenol, en un medio de reacción suficientemente alcalino en el acetonitrilo puro.

LISTA DE ABREVIATURAS

<i>QH</i>	estructura de derivados de benzoquinona con protón ácido
$\text{O}\phi\text{NO}_2^-$	nitrofenolato
<i>HO}\phi\text{NO}_2</i>	nitrofenol
<i>ECE</i>	mecanismo: reacción electroquímica-química-electroquímica
<i>DISM</i>	mecanismo de dismutación
<i>DISP</i>	mecanismo de desproporcionación (sinónimo de DISM)
<i>pH</i>	cologaritmo de la actividad de H^+ solvatado
ϵ	constante dieléctrica (adimensional)
pK_1	cologaritmo de la constante de autodisociación del disolvente
AN	acetonitrilo
M	molaridad (mol/L)
mM	milimolaridad (mmol/L)
E	potencial de electrodo
V	volt
HA/A ⁻	símbolo para par conjugado ácido/base (ácido sin carga/base anión)
C_{HA}	concentración analítica de un ácido
BH ⁺ /B	símbolo para par conjugado ácido-base (ácido catión/base neutra)
NaA ₄	sal sódica poco soluble de un ácido HA
K _s	producto de solubilidad iónico
$K_{\text{HA},\text{A}}^{\text{HA},\text{A}}$	constante de formación de una especie binuclear con respecto a A ⁻
K_{HA}	constante de formación de HA
(HA) [*]	especie generalizada HA
(A) [*]	especie generalizada A ⁻
pK _a	cologaritmo de la constante de disociación simple de un ácido

$(pK_a)'$	constante de disociación condicional
α	coeficiente de complejación de Ringbom
pK_{HI}	constante de formación de un indicador HI
E_H	potencial de electrodo selectivo a H^+ solvatado
H_o	función acidez de Hammett
R_o	función acidez de Strehlow
$(pK_a)_{H_2O}$	cologaritmo de la constante de acidez en agua
$E_{H_2O}^\circ$	potencial normal de un par conjugado redox en agua
E_{disolv}°	potencial normal de un par conjugado redox en un disolvente dado
$[B]_{disolv}$	concentración de una base de Hammett solvatada en un disolvente dado
$[HB^+]_{disolv}$	concentración de un ácido de Hammett solvatado en un disolvente dado
TBAP	perclorato de tetrabutil amonio
HBz	ácido benzoico
Bz⁻	benzoato
F	formalidad (mol/L)
n_o	cantidad de mol total de un analito
V_o	volumen total de disolución
C_o	concentración analítica inicial
C_{TBAP}	concentración analítica de perclorato de tetrabutil amonio
K_s'	producto de solubilidad iónico condicional
HSal⁻/Sal²⁻	par conjugado bisalicilato/salicilato
E_{Fc/Fc^+}°	potencial normal del par redox ferroceno/ferricinio
HMDE	electrodo de gota de mercurio suspendida
n_{ap}	numero aparente de electrones
BBS	solución amortiguadora de ácido benzoico/benzoato de sodio

SBS	solución amortiguadora de ácido bisalíclico/salicilato de sodio
f.e.m.	fuerza electromotriz
E_i	potencial de inicio de barrido de potencial
E_λ	potencial de inversión de barrido de potencial
I_p	corriente de pico
$v^{1/2}$	raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial
Ψ_p	función adimensional de corriente de pico
I	intensidad de corriente
F	constante de Faraday (9.64846×10^4 C/equiv)
S	superficie de electrodo (cm^2)
D	coeficiente de difusión (cm^2/s)
i_{ph}	componente esférico a la intensidad de corriente total
σ	$(nF/RT)v$, (s^{-1})
v	velocidad de barrido de potencial (V/s)
t	tiempo (s)
r_o	radio del electrodo
E_p	potencial de pico (V)
θ	tiempo de imposición de pulso directo en cronoamperometría
k	constante de velocidad de la reacción química acoplada (Ms^{-1})
K	constante de equilibrio de la reacción química acoplada
k_d'	constante de dismutación condicional
Polarografía DC	polarografía de corriente directa o clásica
DME	electrodo goteante de Hg°
C_{std}	concentración analítica del estándar
S	pendiente de la función de Cottrell
I_∞	corriente límite de difusión cronoamperométrica

I_{lim}	corriente límite de difusión polarográfica
$I_{lim}^{t=0}$	corriente límite de difusión polarográfica al tiempo cero de electrólisis
$c_{t=0}$	concentración del analito al tiempo cero de electrólisis
NaBBS	amortiguador de benzoato de sodio saturado
NaH	hidruro de sodio
NaANBS	sal sódica poco soluble del anión del acetonitrilo, CH_2CN^-
E_r	mecanismo de reacción electroquímica reversible
I	intensidad de corriente polarográfica
I_0	intensidad de corriente polarográfica monoelectrónica
OBS	solución amortiguadora de ácido oxálico/oxalato de sodio
Λ	parámetro adimensional ($E_{1/2}/E_{pH=20}$)
$E_{1/2}$	potencial de media onda polarográfico
$E_{pH=20}$	potencial de media onda polarográfico de la onda monoelectrónica a pH=20
TLME	electrodo de capa fina de Hg^0
σ	función de Hammett
Γ	coeficiente de transferencia de solvatación
DMF	dimetil-formamida

Resumen

Se efectuó un estudio electroquímico por medio de técnicas no estacionarias de una quinona de tipo natural, la *horminona*, en presencia de dos amortiguadores de pH=17.2 y pH=15.5, en el acetonitrilo como disolvente. Según resultados obtenidos por cronoamperometría de doble pulso periódico de potencial, y por voltamperometría de barrido lineal. Se encontró que a ambos valores de pH el mecanismo de reducción involucra una etapa monoelectrónica de transferencia de carga, seguida de una etapa de protonación y una de transferencia de carga homogénea del intermediario protonado. Se encontró que a pH=15.5 el mecanismo de la transferencia homogénea de carga es del tipo de DISM1 (dismutación de primer orden). En tanto que a pH=17.2, el mecanismo anterior es del tipo de DISM2 (dismutación de orden 2) ya que a este pH la autoprotónación se evita, lo que provoca que una reacción de dismutación (DISM) sea la etapa limitante del mecanismo⁽¹⁾.

También se efectuó un estudio electroquímico del *o*-nitrofenol por medio de la polarografía de DC, voltamperometría cíclica y coulombimetría, en el acetonitrilo, en presencia de cinco disoluciones reguladoras del pH: 20, 17.2, 16.2, 11.8 y 8.1. A pH=20 y por voltamperometría de barrido lineal se encontró una transferencia monoelectrónica reversible en un mecanismo E_r . Lo anterior es posible gracias a que se bloquea la reacción de autoprotónación. A valores de pH más bajos, el mecanismo involucra una reacción reversible monoelectrónica seguida de reacciones de protonación y de transferencia homogénea de carga debido a la protonación de los intermediarios generados. A pH=17.2 y 11.8 el mecanismo es del tipo de DISM2 (dismutación de orden 2). A pH=16.2 y 8.1, el

mecanismo propuesto es del tipo DISM1 (dismutación de orden 1). Experimentos coulombimétricos apoyan al mecanismo propuesto: a pH=20 $\text{O}\phi\text{NO}_2 + 1\text{e}^- = \text{O}\phi\text{NO}_2^-$; a pH=17.2 $\text{HO}\phi\text{NO}_2 + 2\text{e}^- + \text{H}^+ = \text{HO}\phi\text{NO}_2\text{H}^-$; a pH=16.2 $\text{HO}\phi\text{NO}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{OH}\phi\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$; at pH=11.8 $\text{HO}\phi\text{NO}_2 + 3\text{e}^- + 3\text{H}^+ = \text{HO}\phi\text{NOH}^- + \text{H}_2\text{O}$ y a pH=8.1 $\text{HO}\phi\text{NO}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ = \text{HO}\phi\text{NHOH}^- + \text{H}_2\text{O}$. De las gráficas polarográficas de cociente de corriente límite de difusión relativa en función del pH del medio, $I/I_0 = f(\text{pH})$, fue posible asignar los valores de pKa' de los pares ácido-base electrogenerados⁽²⁾.

Finalmente, se realizaron estudios de polarografía DC y *tast* en el acetonitrilo, de los derivados *m*-nitrofenol, *p*-nitrofenol y del nitrobenzeno, para mostrar la influencia de la estructura en la electroreducción de estos derivados en disoluciones amortiguadoras de pH=26, 20 y 18. Se presentan correlaciones de *Hammett* así como los valores de pKa' de los radicales aniones electrogenerados.

(1) J. L. Ortiz, J. Delgado, **Alejandro Baeza**, I. González, R. Sanabria, R. Miranda

Journal of Electroanalytical Chemistry 411(1996)103-107

(2) **Alejandro Baeza**, J.L. Ortiz, I. González

Journal of Electroanalytical Chemistry. . 429(1997)121-127

Abstract

An electrochemical study using transient techniques of a quinone-type natural product, horminone, has been performed in acetonitrile in the presence of two buffer solutions of pH=17.2 and pH=15.5. Using linear sweep voltammetry, it was found that at both pH values the reduction mechanism of horminone involves a monoelectronic charge-transfer step, followed by a protonation step and homogeneous charge-transfer step due to disproportionation of the protonated intermediate. At pH=15.5 the mechanism for the homogeneous charge-transfer step was found to be of the DISP1 type (disproportionation order one) from the results of double step chronoamperometry experiments. At pH= 17.2 the latter mechanism was found to be of the DISP2 type (disproportionation order two) since at this pH value the protonation step is minimized provoking that a dismutation (DISM) reaction to be the controlling step of the mechanism.

An electrochemical study using DC polarography, cyclic voltammetry and coulometry of *o*-nitrophenol, has been performed in acetonitrile, in the presence of five buffer solutions of pH=20.0, pH=17.2, pH=16.2, pH=11.8 and pH=8.1. Using linear sweep voltammetry, it was found that at pH=20, mechanism involves a reversible monoelectronic charge transfer in a E_r mechanism. This is possible by avoiding the self-protonation reaction. At lower pH values, mechanism involves a reversible monoelectronic charge transfer followed by protonation steps and homogeneous charge transfer due to disproportionation of the protonated intermediates. At pH=17.2 and 11.8,

the mechanism for the homogeneous charge-transfers steps were found to be of the DISP 2 type (disproportionation order two). At pH= 16.2 and 8.1, mechanisms of the DISP1 or ECE type (disproportionation order one) are proposed. Coulometry experiments supports the mechanisms proposed: at pH=20 $\text{O}\phi\text{NO}_2 + 1\text{e}^- = \text{O}\phi\text{NO}_2^-$; at pH=17.2 $\text{HO}\phi\text{NO}_2 + 2\text{e}^- + \text{H}^+ = \text{HO}\phi\text{NO}_2\text{H}$; at pH=16.2 $\text{HO}\phi\text{NO}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{OH}\phi\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$; at pH=11.8 $\text{HO}\phi\text{NO}_2 + 3\text{e}^- + 3\text{H}^+ = \text{HO}\phi\text{NOH} + \text{H}_2\text{O}$ and at pH=8.1 $\text{HO}\phi\text{NO}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ = \text{HO}\phi\text{NHOH} + \text{H}_2\text{O}$. From polarographic $I/I_0 = f(\text{pH})$ plots, it was possible to assign pK_a' values to the acid-base pairs involved.

Finally voltammetric, DP and *tast* polarographic studies of *m*-nitrophenol, *p*-nitrophenol and nitrobenzene are presented in order to show the influence of structure in the electroreduction of these derivatives in buffer solution at pH=26, 20 and 18. Hammet correlations are presented and pK_a' values of the corresponding radical anion derivatives as well.

(1) J. L. Ortiz, J. Delgado, **Alejandro Baeza**, I. González, R. Sanabria, R. Miranda
Journal of Electroanalytical Chemistry 411(1996)103-107

(2) **Alejandro Baeza**, J.L. Ortiz, I. González
Journal of Electroanalytical Chemistry. 429(1997)121-127

INTRODUCCION

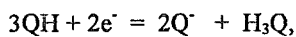
Introducción

Electroreducción de moléculas orgánicas en medio aprótico

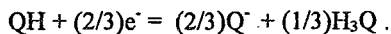
La electroreducción de compuestos orgánicos, en particular las quinonas y los nitroderivados, es de naturaleza multielectrónica que además involucra una serie de intermediarios de tipo radical aniónico, por lo que los mecanismos de reacción son complejos⁽¹⁾.

La naturaleza aniónica de los intermediarios electrogenerados les confiere un fuerte carácter básico y una gran reactividad frente a especies donadoras de protones en el medio: el mismo disolvente, ácidos adicionados, o bien el sustrato mismo cuando éste contiene sustituyentes ácidos (OH, NH₂, COOH, etc) en reacciones de autoprotonación⁽¹⁾. De lo anterior se infiere que los *niveles de acidez* del medio de reacción determinan en gran medida la posibilidad de estabilizar los intermediarios involucrados en el mecanismo multielectrónico de reducción y en consecuencia el rendimiento y selectividad de una electrotransformación con fines sintéticos. En el caso particular de los sustratos hidroxil sustituidos, la intervención de una reacción de autoprotonación podría disminuir el rendimiento total de la electroreducción ya que parte del sustrato es consumido en estas reacciones ácido-base para autoprotonarse.

Por ejemplo, en el caso de las quinonas hidroxisustituidas (QH), la autoprotonación provoca que la reducción quinona-hidroquinona ocurra en una relación de 1 a 3⁽¹⁾ :



o bien,



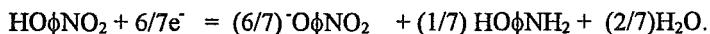
Si se adiciona un donador de protones al medio (DH), la autoprotonación se inhibe y la reducción ocurre en una relación de 1 a 1:



por lo que se mejora la eficiencia de la reducción. Tal efecto también se presenta en la reducción de los nitrocompuestos hidroxisustituídos. Por ejemplo, el producto de la reducción del *o*-nitrofenol, por un mecanismo de autoprotonación no controlado, es el derivado hidroxifenil amino (reducción con 6e⁻ totales) junto con la base conjugada del sustrato original, ⁻OφNO₂ en una relación de 1 a 7⁽⁴⁾:



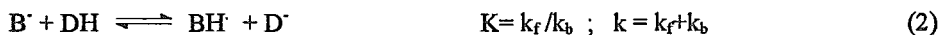
o bien,



Mecanismos de reacción

En general, el comportamiento electroquímico de las quinonas y los nitroarenos es compatible con un esquema de reacciones consecutivas que involucran el intercambio acoplado de protones y electrones para generar los diversos intermediarios y productos finales (hidroquinonas o aminas). Dependiendo del medio y de la naturaleza del sustrato, el mecanismo de reducción puede ser del tipo ECE⁽²⁻⁴⁾, o una reacción de dismutación de primer orden del tipo DISM1 o de dismutación de segundo orden del tipo DISM2⁽⁵⁾.

El esquema de reacciones que ocurre en presencia de un donador de protones, puede generalizarse de la siguiente manera:



$$E^{\circ}_2 > E^{\circ}_1$$

Estos mecanismos se caracterizan en general por una primera reacción de reducción que ocurre al electrodo y que generalmente es de naturaleza reversible (1), seguida por una reacción de protonación con un donador de protones DH, presente en el medio (2). La segunda reducción puede ocurrir también al electrodo (3), o bien por una reacción química de dismutación redox (4), si el producto de la primera reducción corresponde a un anfolito redox inestable en el medio de reacción estudiado.

Si las reacciones (1), (2) y (3) predominan, entonces se tiene un mecanismo del tipo ECE donde la reacción (2) es lenta. Si las reacciones (1), (2) y (4) predominan, entonces se tiene un mecanismo del tipo DISP1 donde la reacción (2) es lenta. Si las reacciones (1), (2) y (4) predominan y la reacción (4) determina la velocidad del proceso entonces se tiene un mecanismo de DISP2 de cinética de orden 2.

Importancia del trabajo de investigación

Debido al carácter básico de los intermediarios formados en las reacciones químicas acopladas que intervienen en los mecanismos ECE-DISM (con y sin autoprototonación), se hace evidente que es necesario estudiar la electrorreducción de las moléculas orgánicas a la luz del conocimiento de las reacciones ácido-base, tanto en el disolvente aprótico puro, así como por medio del control de dichas reacciones con amortiguadores del pH en el medio de reacción. De este estudio puede establecerse una relación entre la ruta mecanística y el nivel de acidez, la cual a su vez puede correlacionarse con el tipo de estructura de una familia de quinonas o nitroderivados. El estudio propuesto en este trabajo, sienta las bases para desarrollar una metodología que pueda predecir *a priori* la ruta mecanística buscada si se impone un nivel de acidez adecuado en el medio, esto es, poder *dirigir* el mecanismo de la electrorreducción.

La importancia de la metodología propuesta arriba, estriba en el hecho de que es posible incidir sobre la reactividad de los productos intermediarios generados en la electrorreducción. Tal es el caso de las quinonas ya que muchas de ellas, de origen natural, presentan propiedades farmacológicas⁽⁶⁻⁹⁾. La actividad farmacológica así como su toxicidad dependen en gran medida de su estructura y ésta a su vez incide en la estabilidad de los radicales aniones electrogenerados (altamente tóxicos al genoma celular). De igual manera, un gran grupo de nitroderivados poseen propiedades farmacéuticas cuya relación actividad-toxicidad también depende de manera muy importante de las propiedades redox y ácido-base de los radicales aniones

electrogenerados⁽¹⁰⁻¹¹⁾. El acetonitrilo permite estabilizar radicales aniones como ocurre en los medios membranales celulares.

Por otro lado el control del nivel de acidez puede estabilizar a los derivados electrogenerados lo cual es muy útil en química sintética ya que comúnmente el control de las reducciones por vía química es muy difícil de lograr en vista de que generalmente se obtienen los productos totalmente reducidos (hidroquinonas o aminas).

Estrategia de estudio en el trabajo de investigación

Con el fin de demostrar que el nivel de acidez puede cambiar el tipo de mecanismo de la electrorreducción de un sustrato orgánico, se plantea abordar el estudio por etapas:

Una parte fundamental del trabajo de la investigación propuesta descansa en el control del nivel de acidez del medio de reacción, por lo cual en el Capítulo I se estudia la formación de las disoluciones reguladoras del pH en el acetonitrilo. De igual manera se adapta la determinación potenciométrica del pH por medio de curvas de calibración para el electrodo de vidrio en el acetonitrilo.

Una vez que se han establecido las condiciones reproducibles para controlar el nivel de acidez del medio, se estudia un sistema que puede reducirse sólo en dos etapas, una quinona hidrosustituída en posición *orto*. Se pretende demostrar que el mecanismo de autoprotónación asociado a esta quinona, puede ser suprimido para dar lugar a un

mecanismo de reducción cuyo orden de reacción puede ser controlado por el nivel de acidez del medio.

De esta manera, en el Capítulo II, se estudia una quinona de origen natural, *la horminona*, cuyo comportamiento electroquímico no ha sido reportado. La electroreducción se estudia en ausencia de amortiguador para evidenciar la autoprotónación y en dos medios de reacción de nivel de acidez diferente, $\text{pH}=17.2$ y $\text{pH}=15.5$. La utilización de tres medios de reacción es suficiente para mostrar que la autoprotónación está controlada y que el cambio en el pH del medio, modifica la ruta de la electroreducción.

En el Capítulo III se utiliza al *o*-nitrofenol como modelo de nitroderivado para demostrar que, para un sistema que intercambia más de dos electrones, es posible controlar por etapas, la electroreducción por imposición sucesiva del pH en el intervalo $8.1 < \text{pH} < 20.0$. Se demuestra que es posible estabilizar al intermediario generado en la primera etapa monoelectrónica de reducción, al suprimir la reacción de autoprotónación provocada por el grupo fenólico en posición *orto* al grupo nitro. Así mismo se muestra que a partir de esta etapa, es posible dirigir el mecanismo *de manera controlada* y estabilizar los intermediarios correspondientes, sin necesidad de llegar hasta el producto hexareducido (la *o*-anilina), como ocurre al adicionar donadores de protones en exceso.

Adicionalmente, se aprovecha el hecho de que el uso de amortiguadores de pH conocido, permite determinar la fuerza relativa de los pares ácido-base, para obtener los

valores de pK_a' que involucran a los intermediarios radicales aniónicos electrogenerados en cada etapa.

Finalmente, una vez que se ha demostrado que es posible controlar las etapas de la electrorreducción, en el Capítulo IV se elige un valor de pH suficientemente alto, $18 < \text{pH} < 25$, para estudiar la electrorreducción de una serie modelo de nitroderivados adicionales: nitrobenzeno, *p*-nitrofenol y *m*-nitrofenol. El nivel de acidez seleccionado permite detener la electrorreducción en la primera etapa monoelectrónica de reducción, lo cual facilita el estudio de la influencia de los sustituyentes en la electrorreducción de estos sustratos orgánicos.

De esta manera se sientan las bases de la aplicación del control del nivel de acidez para dirigir el mecanismo de reacción y realizar futuros estudios de correlación *estructura química-medio de reacción-reactividad* en reacciones electroquímicas de reducción, ó inclusive de oxidación de moléculas orgánicas en medios apróticos.

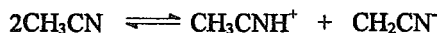
CAPÍTULO I
Los medios de reacción

CH₃CN

Capítulo I Preparación y control de los medios de reacción ácido-base

I.0 El disolvente.

De acuerdo a Popovich y Tomkins⁽¹²⁾, el acetonitrilo, CH_3CN o AN, es un disolvente dipolar aprótico de constante dieléctrica intermedia, $\epsilon=36.0$, de baja basicidad y muy poco ácido. La partícula ácida de este disolvente, su ión lionio CH_3CNH^+ , es estable en disolución, sin embargo la partícula básica, CH_2CN^- , parece ser inestable ya que tiende a formar especies poliméricas. Debido a la inestabilidad de la base conjugada del acetonitrilo y del acetonitrilo mismo, la reacción de autodisociación respectiva:



no ha sido determinada con exactitud. Se ha reportado un valor de $\text{p}K_i \geq 32.0$ con un valor límite que tiende a 33.0 ⁽¹³⁾, por lo que la neutralidad en este disolvente está en un valor aproximado de 16.5

La determinación de una constante de autoprotólisis, en un medio esencialmente aprótico, es muy difícil debido a la presencia de cantidades traza de impurezas ácidas o básicas. En el acetonitrilo, las impurezas más comunes son el dióxido de carbono, el agua, así como los productos de hidrólisis del disolvente como la acetamida, el acetato de amonio, el amoníaco y el ácido acético.

Existen en la literatura diversos métodos para purificar al acetonitrilo para estudios electroquímicos⁽¹⁴⁾. Por ejemplo, Kolthoff, Bruckenstein y Chantooni⁽⁵⁸⁾ remueven impurezas al agitar por 24 hr. 3 L de AN con 200 g de alúmina activada y

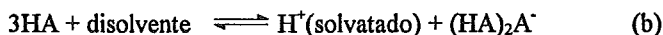
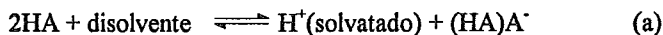
sucesivas agitaciones posteriores con CaCl_2 . Posteriormente se agita una hora con 10 g de pentóxido de fósforo, dos veces y se destila. En tales condiciones se encuentra un contenido de agua entre 2 y 7 mM. (1 mM de agua corresponde a 0.0018%).

En este trabajo de investigación, se utilizó acetonitrilo de dos fuentes: a) AN reactivo analítico, secado y destilado con pentóxido de fósforo y tamiz molecular; y b) AN reactivo analítico anhidro marca *Aldrich*[®] comercial de alta pureza (99.8%), sellado y servido con sistema de jeringas. En el primer caso se determina un contenido de agua del 0.005% determinado por valoración de *Karl Fisher* en el departamento de Control Analítico de la Facultad de Química. En el segundo caso el contenido de agua reportado por el fabricante es menor a 0.005% y corroborado por el mismo análisis de *Karl Fisher*.

El acetonitrilo empleado en esta investigación presenta los niveles de pureza requeridos para estudios electroanalíticos de acuerdo a lo reportado por Pons y Khoo⁽¹⁵⁾. Sobre platino pulido el dominio de electroactividad está comprendido entre $-3\text{V} < E < 3\text{V}$ ⁽¹⁶⁾, aproximadamente, con la mayoría de los electrolitos soportes empleados comúnmente en este medio.

I.1 Estudio de las reacciones ácido-base en el acetonitrilo.

Las reacciones ácido-base en el acetonitrilo, han sido estudiadas ampliamente por I. M Kolthoff y colaboradores, entre otros autores ⁽¹⁷⁻²⁵⁾. De acuerdo a la información de la literatura, los principales equilibrios ácido-base que se establecen en el acetonitrilo, para pares del tipo HA/A⁻, son:



El equilibrio (c) puede tratarse de manera similar a los equilibrios de *polinucleación* que ocurre en la formación de complejos de coordinación en solución acuosa o no acuosa. La abundancia relativa de las especies polinucleares depende los valores relativos de las constantes de los equilibrios (c) y (d) y de la concentración analítica del ácido disuelto, como se explicará más adelante.

Para disoluciones de concentración total del orden milimolar de concentración y/o un valor muy bajo de $K_{\text{HA}2}$, el equilibrio (d) de disociación simple predomina y establece la concentración de equilibrio del H⁺.

Las bases conjugadas de los ácidos orgánicos empleados para fijar el pH se introducen a la disolución en forma de sales de amonio cuaternario, tetraetil o tetrabutilamonio, BH^+ , ya que en general el equilibrio de disociación de estas sales está cuantitativamente desplazado a la derecha⁽²¹⁾:



Las sales sódicas de las bases conjugadas mencionadas, se disuelven en menos proporción con respecto a sus sales con bases cuaternarias de amonio. Se define entonces un equilibrio iónico del tipo:



Aunque es posible encontrar algunos valores de producto de solubilidad iónica de estas sales, la información disponible es escasa, por lo que es necesario determinar los valores de K_s . En general la solubilidad de estas sales es del orden milimol/L⁽²⁰⁾.

I. M. Kolthoff ha reportado la capacidad amortiguadora de disoluciones de pares conjugados en el acetonitrilo⁽²⁴⁾ tomando en consideración la influencia del equilibrio (c) de homoconjugación, con respecto al equilibrio simple ácido-base (a). La figura 1 muestra la variación de la capacidad amortiguadora teórica contra el pH para diversos casos de diferente $K_{HA_2}^{HA,A} C_{HA}$. En dicha gráfica se observa que a medida que el equilibrio de homoconjugación deja de predominar, la capacidad amortiguadora tiende a la curva típica de Van Slyke para un par conjugado en disociación simple (d). Tal comportamiento permite una predicción rápida de las propiedades amortiguadoras de disoluciones de pares conjugados en el acetonitrilo, si se conoce su $K_{HA_2}^{HA,A}$ y K_{HA} en dicho disolvente.

Es posible coleccionar de la literatura^(20,22,24,25), los valores de la constante de disociación del ácido, K_{dHA} , de la constante de formación del homoconjugado, K_{HA_2} , y de la disociación del ácido para generar la especie homoconjugada, $K_{d(2HA)}$. En la siguiente tabla se muestran dichos valores, así como el valor de pH de los amortiguadores usados en este trabajo, y el valor del parámetro $\log(K_{HA_2}Co)$ que permite determinar el predominio relativo del equilibrio de homoconjugación con respecto al equilibrio simple de disociación⁽²⁴⁾:

ácido	pK_{dHA}	$\log K_{HA2}$	$pK_{d(2HA)}$	$\log K_{HA2C}$	pH	$pH - pK_{dHA}$
HBz	20.7	3.6	17.1	1.3	18	-2.7
HSal	16.7	3.3	13.7	1.0	16.2	-0.5
H ₂ Sal	----	----	----	----	----	----
HOx	27.7	4.3	23.4	2.0	----	----
H ₂ Ox	14.5	3.6	10.9	1.3	11.8	-2.7
HMet	10.0	3.9	6.1	1.6	8.1	-1.9

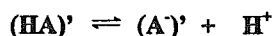
HBz: ácido benzoico; H₂Sal: ácido salicílico; H₂Ox: ácido oxálico; HMet: ácido metano-sulfónico

Las curvas de capacidad amortiguadora de estas mezclas son cercanas a los casos (C) y (D) de la figura 1⁽²⁴⁾. De acuerdo a esta figura, las mezclas usadas para fijar el pH en este trabajo se encuentran en zonas amortiguadas del pH en el acetonitrilo.

Cabe mencionar que si el $\log (K_{HA2Co}) < 0$, entonces predomina el equilibrio de disociación simple y una ecuación de Herndersson-Hasselbach del tipo $pH = pK_{dHA} + \log ([A^-]/[HA])$ predice el pH de las disoluciones amortiguadoras. Si el $\log (K_{HA2Co}) > 3$, entonces predomina el equilibrio de homoconjugación y el pH puede calcularse de acuerdo a una ecuación del tipo $pH = pK_{d(2HA)} + \log ([HA_2^-]/[HA]^2)$. En los casos intermedios no es posible calcular el pH con aproximaciones por lo que se debe usar una expresión polinomial como la sugerida por Kolthoff en la literatura⁽²⁴⁾.

Si bien es importante conocer la química ácido-base de los medios de reacción utilizados en este trabajo de investigación, es pertinente recordar que los objetivos de este trabajo de investigación plantean demostrar que es posible cambiar el mecanismo de la primera electroreducción de compuestos orgánicos, *si* se cambia el nivel de acidez del medio de reacción con disoluciones amortiguadoras de pH. En consecuencia no es relevante determinar con exactitud si el equilibrio de disociación simple (d) o el de homoconjugación (c) o ambos, son los responsables del pH del medio, ya que éste se ajusta experimentalmente por calibración del electrodo selectivo de vidrio.

En cualquier caso el pH de los amortiguadores preparados con ácido y bases conjugadas puede expresarse en términos de un *equilibrio generalizado* del tipo:



y su respectiva ecuación de Hendersson-Hasselbach condicional

$$pH = (pKa)' + \log \left(\frac{[\text{A}']}{[\text{HA}']} \right)$$

El equilibrio de homoconjugación puede incluirse en un coeficiente de complejación α conveniente.

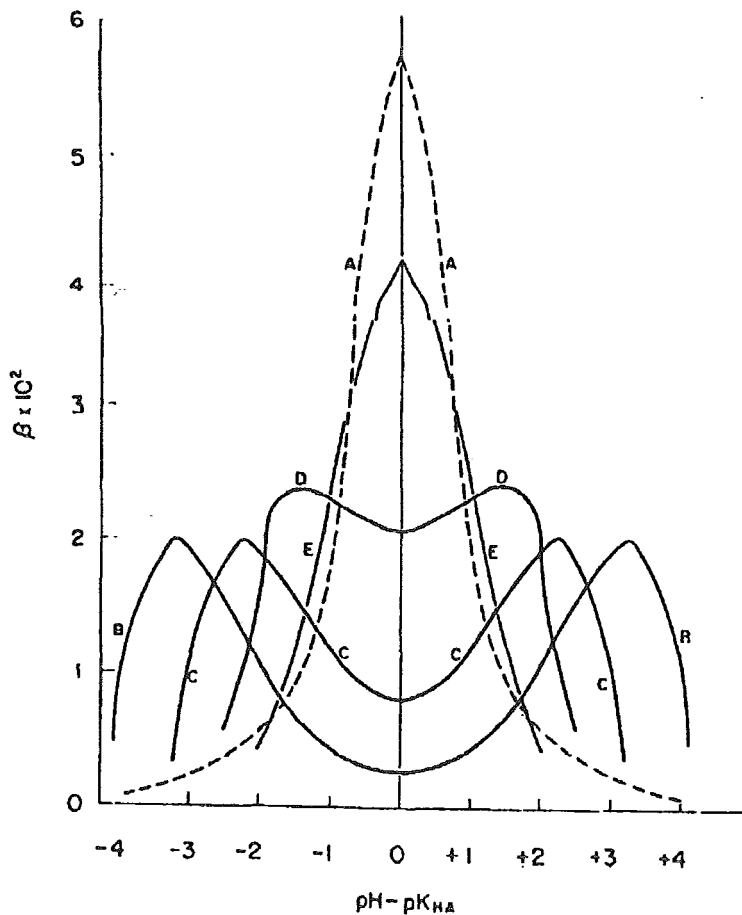


Figura 1 Capacidad amortiguadora calculada⁽²⁴⁾ como una función del pH y de diversos valores de $(K_{\text{HA}_2}^{\text{HA},A} C_{\text{HA}})$ para mezclas de HA y su base conjugada de tetraetilamonio, BHA: (A) disociación simple; (B) $(K_{\text{HA}_2}^{\text{HA},A} C_{\text{HA}}) = 10^3$; (C) 10^2 ; (D) 10; (E) 1.

1.2 Determinación potenciométrica del pH en el acetonitrilo.

La actividad del H^+ solvatado en el acetonitrilo, AN, puede determinarse por espectrofotometría de absorción, ya que es posible encontrar en la literatura⁽²⁵⁾, el pK_{HI} de numerosos indicadores ácido-base en este medio en un intervalo de pH comprendido entre $2 < pH < 30$. Sin embargo, la determinación colorimétrica del nivel de acidez representa inconvenientes desde el punto de vista operativo. Afortunadamente se ha reportado que la membrana de vidrio selectiva a H^+ hidratado, responde de manera adecuada en medios no acuosos^(22,26), aunque su tiempo de vida útil puede verse disminuído por el uso prolongado. El empleo de mezclas de ácidos y bases conjugadas, de pH conocido en un medio de fuerza iónica controlada, permite obtener curvas de calibración por medición del potencial de membrana con respecto al pH de disoluciones amortiguadoras, de pH conocido o determinado espectrofotométricamente, $E_H=f(pH)$.

Por ejemplo, I. M. Kolthoff reporta⁽²⁴⁾ que si se utilizan mezclas de *o*-nitroanilina/*o*-nitroanilinio ($pK_a=4.85$) en acetonitrilo, en disoluciones de fuerza iónica fijada con perclorato de terbutilamonio 0.1 mol/L, el pH de dichas mezclas puede calcularse por determinación de la absorbancia a 410 nm (máximo de absorción de la *o*-nitroanilina). El valor de pH se correlaciona con la diferencia de potencial de la membrana del electrodo de vidrio y una referencia de $Ag^0|AgNO_3$ 10 mM en acetonitrilo, AN. Kolthoff reporta una curva de calibración típica: $E_H = 821-(59.1)pH$ para su electrodo de vidrio.

Cabe mencionar que es posible sustituir, al electrodo de membrana de vidrio por un sensor no membranaral constituido por películas de óxidos metálicos. Este sensor ha demostrado ser sensible de manera selectiva a H^+ solvatado por agua, etanol y acético glacial⁽²⁷⁾. Es posible proponer dichos sensores del pH para determinar el pH en el acetonitrilo⁽²⁸⁾.

En este trabajo de investigación se emplea en todo momento el electrodo de vidrio mencionado para determinar el pH de los medios de reacción utilizados en el estudio de la primera electrorreducción de los compuestos orgánicos.

I.3 *Calibración del electrodo de vidrio.*

El control del nivel de acidez requiere del cabal conocimiento de la química ácido-base en el medio de trabajo. En disolución acuosa esto es una tarea relativamente sencilla. Sin embargo, muchos de los nitroderivados son solubles sólo en disolventes no acuosos (por ejemplo el acetonitrilo, AN) en los cuales la determinación y el control de los niveles de acidez no es muy común.

La determinación del nivel de acidez en medios no acuosos se ha estudiado clásicamente por correlación con la información conocida en el agua. De esta manera se definieron las funciones de Hammet⁽²⁹⁾ y Strehlow⁽³⁰⁾, que se basan en la medición de la

absorbancia de un grupo particular de pares ácido-base (nitroanilinas) en el primer caso, y de la medición del potencial de equilibrio de pares redox particulares (ferroceno/ferricinio, quinona/hidroquinona) en el segundo. Los parámetros medidos se relacionan con sendos parámetros en agua y se calculan las funciones de Hammet, H_o , y de Strehlow, R_o , que son una evaluación del pH de un medio no acuoso en la escala del agua:

$$\text{función de Hammet} \quad H_o = (pKa)_{H_2O} + \log \frac{[B]_{\text{dislv}}}{[HB^+]_{\text{disolv}}}$$

$$\text{función de Strehlow} \quad R_o = \frac{F}{2.3RT} (E_{H_2O}^0 - E_{\text{disolv}}^0)$$

En estudios electroquímicos, la determinación de los niveles de acidez con respecto al agua por medio de la función de Hammet implica la utilización de varias series de familias de compuestos para abarcar un intervalo amplio de pH, lo cual requiere de una serie de manipulaciones colaterales al experimento electroquímico propiamente dicho. De la misma manera R_o también requiere de demasiados experimentos colaterales, esto es, la medición de potenciales de equilibrio de sistemas de referencia en agua y en acetonitrilo en condiciones operatorias estándar.

Por estas razones, es poco práctico calcular el nivel de acidez del medio a estudiar con respecto al agua. Para estudios comparativos en el mismo medio, es más práctico determinar la acidez en ese medio, sin necesidad de hacer una comparación con el agua, a condición de utilizar disoluciones reguladoras del pH en todo el intervalo de la escala de pH en el disolvente.

La medida y el monitoreo del pH por medio del electrodo selectivo de vidrio se vuelve una alternativa muy interesante para medir los niveles de acidez directamente en medios de reacción comúnmente usados en electroquímica (en acetonitrilo como disolvente). En efecto, el electrodo de vidrio puede usarse en acetonitrilo, a condición de efectuar una calibración precisa con amortiguadores de pKa conocido en ese medio⁽²⁴⁾.

En esta sección del trabajo de investigación se presentan los resultados obtenidos de las curvas de calibración del electrodo de vidrio, empleando pares ácido-base conocidos para determinar el pH de disoluciones utilizadas en electroquímica analítica como medios de reacción: acetonitrilo y electrolito soporte (perclorato de tetrabutilamonio, TBAP); el electrodo de vidrio y como referencia aquel usado en voltamperometría, $\text{Ag}^0|\text{AgNO}_3$ 10 mM en AN como lo sugiere la literatura⁽³¹⁾.

1.4 Parte experimental:

1.4.1 Preparación del disolvente y los estándares

Todos los reactivos empleados fueron grado reactivo analítico. El contenido de agua del acetonitrilo empleado era menor al 0.01% determinado por valoración Karl-Fisher. Las disoluciones fueron burbujeadas con nitrógeno saturado en AN y mantenidas en atmósfera inerte.

Se prepararon las siguientes disoluciones en acetonitrilo:

-HClO₄ 0.5 M en presencia de cantidad suficiente de anhídrido acético para neutralizar el contenido agua del ácido perclórico concentrado. El ácido acético generado es muy débil en AN⁽¹⁹⁾.

-TBAP 50 mM

-*o*-nitroanilina 1 mM y 0.1 mM en TBAP 50 mM

Se utiliza el acetonitrilo comercial o el destilado en el laboratorio indistintamente

El electrodo de vidrio se mantuvo en AN previo enjuague con acetona y secado al aire como lo sugiere la literatura⁽¹⁹⁾.

I.4.2 Calibración con respecto al pH en acetonitrilo.

A 10 ml de la disolución de la *o*-nitroanilina 0.01 mF se le adicionaron alícuotas de 100 μ L de ácido perclórico 0.5F hasta un total de 10 adiciones. Se midió el potencial del electrodo de vidrio con respecto al electrodo de referencia y la absorbancia a 410 nm (leída contra TBAP en AN). Con el valor de la absorbancia se calcula el pH del medio, con la ecuación que relaciona el pKa del par *o*-nitroanilinio/*o*-nitroanilina y la absorbancia de la forma básica del indicador:

$$pH = 4.85 + \log \frac{A}{A_0 - A}$$

donde A_0 es la absorbancia de la *o*-nitroanilina inicial. Se utiliza un espectrofotómetro *Spectronic 21*. y un potenciómetro *Orion 3020*. No fué necesario controlar la temperatura ya que en cada jornada de trabajo se calibra el potenciómetro.

A la longitud de onda de trabajo, 410 nm, la absortividad molar de la especie ácida es despreciable. La figura 2 muestra el espectro de absorción obtenido.

La curva de calibración se obtiene al representar la gráfica del potencial del electrodo de vidrio contra el pH calculado por espectrofotometría. Se han obtenido por lo menos 15 curvas de calibración. La tabla I muestra los valores típicos de la curva de calibración obtenida:

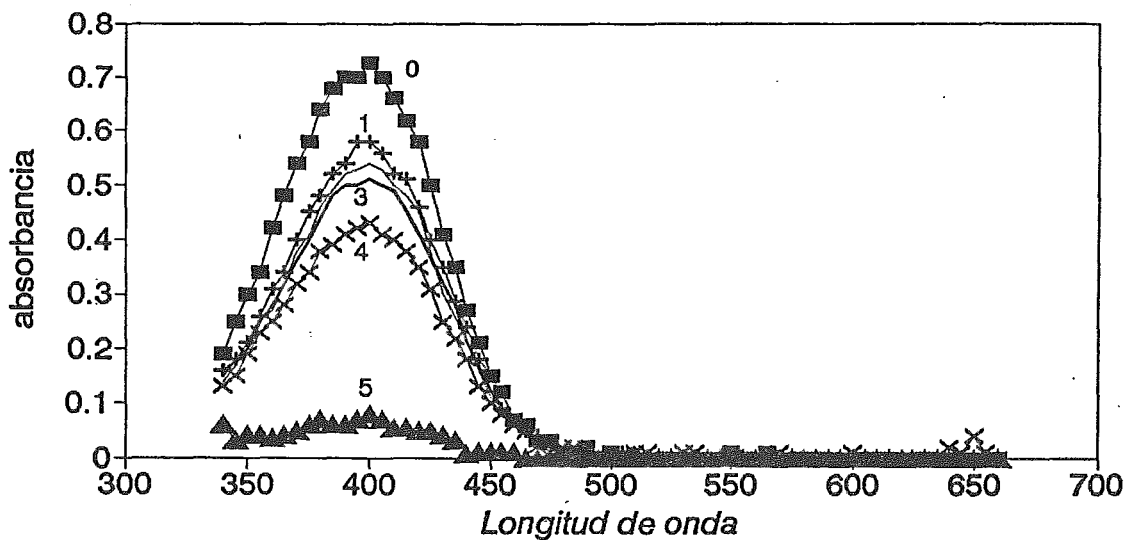


Figura 2 Familia de espectros de absorción típicos de una disolución, $C_o = 0.01$ mM, de *o*-nitroanilina con adiciones subsiguientes de $HClO_4$ 0.5 M en acetonitrilo. Se indica la fracción, x , de ácido adicionado con respecto a C_o ; 0) $x=0$; 1) 0.23; 2) 0.26; 3) 0.32; 4) 0.44; 5) 0.86.

Tabla I Parámetros típicos del análisis de regresión lineal para la recta $E=f(\text{pH})$ usando como referencia, un compartimento separado con membrana porosa de vidrio, que contiene $\text{Ag(I)} 10 \text{ mM}$ y Ag^0 en AN.

	ordenada al origen	pendiente	r^2
0.1mF o-nitroanilina	$0.682 \pm 0.005 \text{V}$	$-0.064 \pm 0.002 \text{v}$	0.9945 (n=15)

Los valores de pH y de $\log (\text{B}/\text{HB}^+)$ presentan buena correlación con los reportados en la literatura para este compuesto⁽²⁴⁾: $\text{pH}=(0.821-E)/0.591$. La diferencia en los valores de la ordenada al origen depende fundamentalmente del tipo de unión líquida usada para el electrodo de referencia. Los valores de la pendiente de las curvas de calibración experimentales presentadas son muy cercanas (5%) al valor Nernstiano de 0.059V.

Es conveniente mencionar que la respuesta de los electrodos de vidrio en agua presentan variaciones de este valor de la pendiente que pueden ir desde 0.0569V hasta 0.0583V⁽³²⁾ y que la precisión de las lecturas depende del equipo de trabajo. Cabe mencionar que la variación de la pendiente de las curvas de calibración potenciométricas hay una dispersión experimental que varía de 0.029V a 20°C a 0.030V a 30°C en la lectura del potencial de la membrana de vidrio⁽³³⁾. La precisión asociada a la medición instrumental es del orden de 5 mV⁽³⁴⁾ para el potenciómetro *Orion* utilizado.

El perclorato de terbutilamonio no tiene prácticamente propiedades ácido-base en el AN, ya que la variación del pH medido en el AN antes y después de adicionarlo en concentración 0.1 mol/L, es de solamente 0.1 unidades aproximadamente.

Cabe mencionar que no es el objetivo de este trabajo de investigación corroborar y poner a punto la determinación potenciométrica del pH en el acetonitrilo, *sino* aplicar esta metodología, ya probada, a la preparación y control de los medios de reacción para estudiar la primera electroreducción de moléculas orgánicas en nuestros medios de reacción amortiguados.

I.5 *Preparación de disoluciones amortiguadoras del tipo HA/NaA↓.*
Intervalo 8 < pH < 20

I.5.1 *Estudio potenciométrico de amortiguadores de ácidos y sus sales sódicas en AN.*

Las mezclas de ácido pícrico/picrato de tetrabutilamonio sugeridas en la literatura⁽²⁴⁾, no pueden usarse como amortiguador en estudios electroanalíticos, ya que los grupo nitro de sus moléculas son electroactivos. Debido a que las sales de tetrabutilamonio de los ácidos fénico, salicílico, metan-sulfónico, benzoico, etc., aún no están disponibles comercialmente, se ha propuesto como alternativa de trabajo usar las respectivas sales sódicas disponibles comercialmente, grado reactivo analítico, RA.

I.5.2. *Parte experimental*

a) Estudio del par ácido benzoico/benzoato de sodio, HBZ/Bz⁻:

Se prepara una disolución de HBz en AN 0.1F (122 mg en 10 mL). Posteriormente se pesan 7.2 mg de NaBz ($n_0 = 0.05$ mmol) y se mezclan con 170.9 mg de TBAP y 15 ml de AN para alcanzar las siguientes concentraciones analíticas:

$$n_0 = V_0 C_0 = (3.3 \text{ mM}) V_0 \quad C_{\text{TBAP}} = 10 C_0$$

Se forma un sistema heterogéneo ya que parte del NaBz es poco soluble (aproximadamente 1 mM). La concentración del Bz⁻ en la disolución está dada, muy probablemente, por el equilibrio de solubilidad iónico $\text{NaBz} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Bz}^-$.

La disolución saturada de benzoato de sodio presenta un $\text{pH}=20$ si se mantiene al mínimo el contenido de agua en el AN ($<1\text{mM}$) y la sal de benzoato de sodio ha sido previamente secada a 80°C . El valor del producto de solubilidad iónica condicional del NaBz es $\text{pKs}'\cong 6.0$, determinado por valoración con ácido perclórico normalizado, de la cantidad de benzoato disuelto en una alícuota de disolución saturada y monitoreo potenciométrico del punto final.

A la mezcla anterior se le adicionan alícuotas de $100\ \mu\text{L}$ de la disolución del ácido benzoico 0.1F preparado previamente y se mide el potencial del electrodo de vidrio/referencia entre cada adición. Se adicionan en total hasta $3\ \text{mL}$ ($6n_0$).

Se repite el experimento para cantidades diferentes de benzoato de sodio inicial, n_0 : $0.75n_0$, $0.5n_0$, y $0.1n_0$.

La figura 3 muestra las gráficas de $E_{\text{H}}=f(x)$, el potencial del electrodo de vidrio con respecto a la fracción de mol del ácido agregada con respecto a n_0 para las diferentes cantidades de benzoato inicial.

b) Estudio del par salicílico/salicilato de sodio, $\text{HSal}^-/\text{Sal}^{2-}$.

Se prepara una disolución 0.1F de ácido salicílico en AN ($138.1\ \text{mg}$ en $10\ \text{mL}$).

Se mezclan $8\ \text{mg}$ de salicilato de sodio ($n_0=0.05\text{mmol}$) con $256\ \text{mg}$ de TBAP y $15\ \text{ml}$ de AN para alcanzar las siguientes concentraciones analíticas:

$$n_o = V_o C_o = (3.3 \text{ mM}) V_o \quad C_{\text{TBAP}} = 10 C_o$$

De la mezcla resulta un medio heterogéneo.

A la mezcla anterior se le adicionan alícuotas de 100 μL de la disolución del ácido salicílico 0.1F preparado previamente y se mide el potencial del electrodo de vidrio/referencia entre cada adición. Se adicionan en total hasta 3 mL ($6n_o$).

Se repite el experimento para cantidades diferentes de salicilato de sodio inicial, yn_o , $0.5n_o$, y $0.1n_o$.

La figura 3 muestra las gráficas de $E_H = f(x)$, potencial del electrodo de vidrio con respecto a la fracción de mol agregada del ácido con respecto a n_o para las diferentes cantidades de salicilato de sodio inicial.

c) Estudio del par ácido metan-sulfónico/metan-sulfonato de sodio, HA/A^- :

Se prepara una disolución 0.1F de ácido metanosulfónico en AN (65 μL de ácido concentrado de 1.4812 de densidad y 99% de pureza en 10 mL).

Se mezclan 5.9mg de metanosulfonato de sodio ($n_o = 0.05\text{mmol}$) con 256 mg de TBAP y 15 mL de AN para alcanzar las siguientes concentraciones analíticas:

$$n_o = V_o C_o = (3.3 \text{ mM}) V_o \quad C_{\text{TBAP}} = 10 C_o$$

De la mezcla resulta un medio heterogéneo.

A la mezcla anterior se le adicionan alícuotas de 100 μL de la disolución del ácido metan-sulfónico 0.1F preparado previamente y se mide el potencial del electrodo de vidrio/referencia entre cada adición. Se adicionan en total hasta 3 mL ($6n_0$).

Se repite el experimento para cantidades diferentes de metan-sulfonato de sodio inicial, yn_0 : 0.5 n_0 , y 0.1 n_0 .

La figura 3 muestra las gráficas de $E_H = f(x)$, el potencial del electrodo de vidrio con respecto a la fracción de mol agregada del ácido con respecto a n_0 para las diferentes cantidades de metan-sulfonato de sodio inicial.

En todos los experimentos se utiliza el mismo electrodo de referencia de los experimentos voltamperométricos.

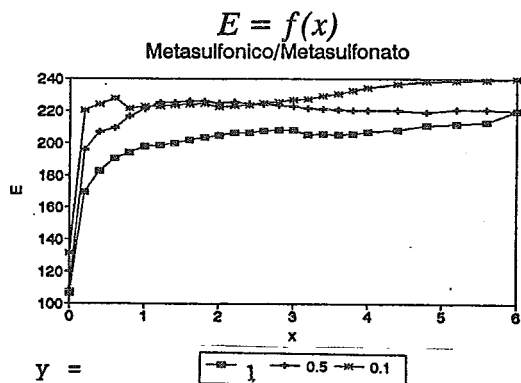
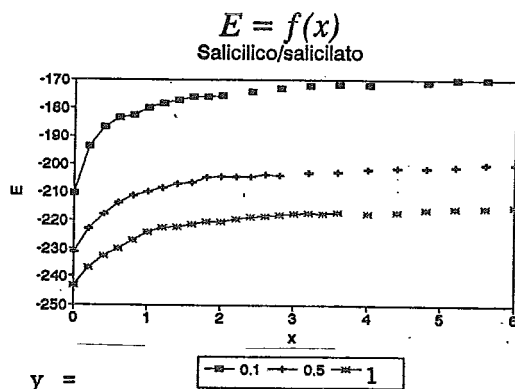
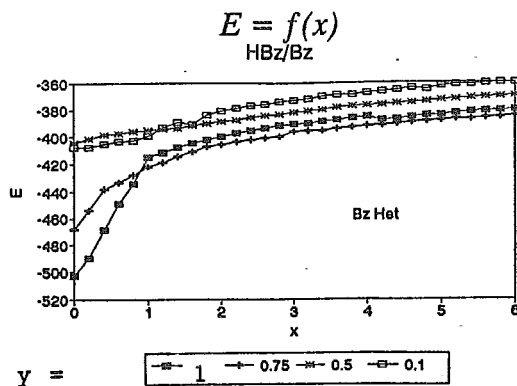


Figura 3 Potencial del electrodo de vidrio E_H para diferentes cantidades iniciales de base conjugada, y_{n_0} , y diferentes cantidades de ácido conjugado adicionado, x_{n_0} , para los pares ácido benzoico/benzoato de sodio, HBz/NaBz; ácido salicílico/salicilato de sodio y ácido metan-sulfónico/metan-sulfonato. En todos los casos $n_0 = 1$ mmol.

d) Conclusiones

Al medir el potencial con el electrodo de vidrio de las diversas mezclas de pares conjugados, se puede concluir que se formaron amortiguadores ya que experimentalmente se registra una zona clara que cumple con la siguiente condición:

$$\left. \frac{\delta E}{\delta x} \right)_y \cong 0$$

donde "y" son múltiplos de la concentración inicial n_0 de base conjugada, y "x" son fracciones de ácido conjugado adicionado con respecto a yn_0 , como ya se indicó en las secciones anteriores.

Se calibra el electrodo de vidrio espectrofotométricamente como ya se indicó anteriormente y se interpola para determinar el pH de las disoluciones.

La figura 4 muestra la curva de calibración obtenida.

La figura 5 muestra la relación de $\text{pH} = f(x)_{y=1}$ para los tres pares conjugados estudiados. En dichas gráficas se corrobora que:

$$\left. \frac{\delta \text{pH}}{\delta x} \right)_{y=1} \cong 0$$

Las disoluciones estudiadas son un excelente sustituto a los amortiguadores propuestos por la literatura con sales de amonio cuaternarias.

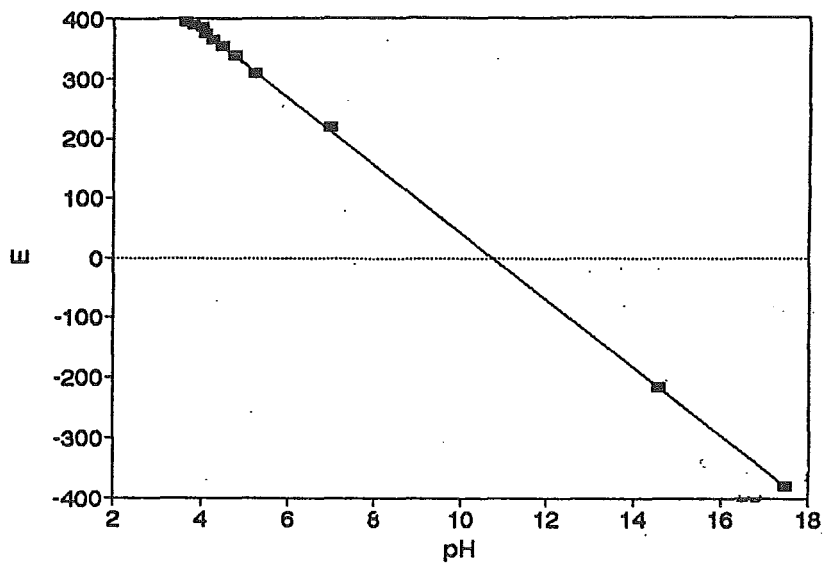


Figura 4 Curva de calibración E_H de electrodo de vidrio vs pH de disoluciones de *o*-nitroanilinio/*o*-nitroanilina en el acetonitrilo. La fuerza iónica se mantiene fija con TBAP 50 mM.

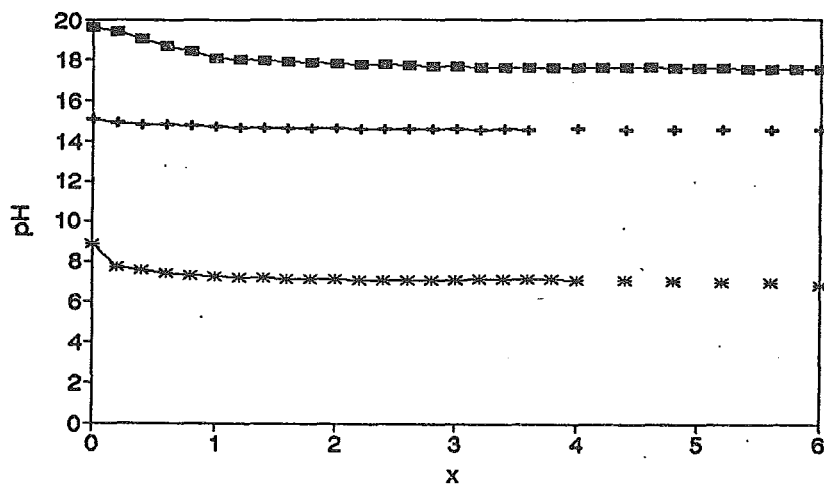


Figura 5 Variación del pH del electrodo de vidrio con la relación ácido/base, x_{n_0} , para tres amortiguadores preparados en el acetonitrilo. La fuerza iónica se mantiene fija con TBAP 50 mM.



También se emplean mezclas de ácido oxálico/oxalato de sodio, *OBS*, como amortiguadores del pH en el AN.

1.6 Dominios de electroactividad

Una vez que se ha demostrado que las disoluciones propuestas son reguladoras del pH en el acetonitrilo, es importante determinar su electroactividad en los electrodos de trabajo de Pt⁰ y Hg⁰, ya que es necesario que sean electroquímicamente inertes.

1.6.1 Estudio de los dominios de electroactividad de disoluciones amortiguadoras en AN.

Se determinan los voltamperogramas en régimen estacionario de los amortiguadores siguientes:

- a) ácido benzoico/benzoato de sodio ↓ pH = 17.49
- b) ácido salicílico/salicilato de sodio ↓ pH = 14.55
- c) ácido metan-sulfónico/metan-sulfonato ↓ pH = 6.84

El dominio de electroactividad del electrolito soporte solo, concuerda con los dominios típicos reportados en los trabajos encontrados en la literatura⁽¹⁵⁾ ($-3V < V < -2V$). En nuestras condiciones el dominio encontrado sobre platino estuvo comprendido entre $-3V$ y $2V$ con el electrodo de Pt⁰ y entre $-3V$ y $0.4V$ sobre electrodo de Hg⁰.

En todos los casos se utilizan los amortiguadores preparados como se indica en la sección anterior, $x=1$ e $y=1$, es decir la relación ácido/base es 1:1 y $n_T=2n_0$, para $n_0=0.05$ mmol y $V_0=15$ mL.

a) *Voltamperometría con electrodo giratorio de Pt.*

Se emplea un electrodo giratorio de disco de Pt de superficie 0.031cm^2 , previamente pulido con alúmina de 0.5 micras de diámetro. Se trazan los dominios de electroactividad de los tres amortiguadores con las siguientes condiciones de trabajo: velocidad de giro del electrodo, $w = 1000$ rpm y velocidad de barrido de potencial, $v=5$ mV/s. Se trazan los voltamperogramas a partir del potencial de corriente nula, $E_{i=0}$, en sentido catódico y anódico previo pulido del electrodo en cada caso.

Los voltamperogramas obtenidos se muestran en la figura 6.

Los límites encontrados son:

amortiguador	barrera catódica	barrera anódica	ΔE (V)
HBz/NaBz↓ pH=17.49	-0.636V	0.963V	1.599V
HSal/Sal ²⁻ ↓ pH=14.55	-0.673V	0.909V	1.582V
HA/A [*] ↓ pH=6.84	-0.273V	1.036V	1.309V

* metan-sulfonato de sodio

los potenciales se reportan con respecto a la referencia: $\text{Ag}^0|\text{AgNO}_3$ 10 mM en

AN

No es posible asignar fácilmente las reacciones electroquímicas asociadas a las barreras anódica y catódica ya que la reducción y la oxidación del disolvente va acompañada de fenómenos de adsorción como lo indican los picos que presentan los dominios obtenidos⁽¹⁵⁾. No hay una tendencia directa entre el potencial de la barrera catódica con el aumento de pH por lo que se corrobora la presencia del equilibrio parásito no controlado: $HX \rightleftharpoons HX(ads)$, donde HX es el ácido usado en el amortiguador.

b) Voltamperometría con electrodo goteante de mercurio.

Se trazan los dominios de electroactividad sobre electrodo goteante de Hg, de los tres amortiguadores con las siguientes condiciones de trabajo: $t = 1s$; $v = 5 \text{ mV/s}$.

Los voltamperogramas obtenidos se muestran en la figura 7.

Los límites encontrados para el electrodo de mercurio son:

amortiguador	barrera catódica	barrera anódica	ΔE (V)
HBz/NaBz, pH=17.49	-2.236V	0.4V	2.636V
HSal ⁻ /Sal ²⁻ , pH=14.55	-2.127V	0.4V	2.527V
HA/A ⁻ , pH=6.84	-1.582V	0.4V	1.982V

*metan-sulfonato de sodio

los potenciales se reportan con respecto a la referencia: $Ag^0|AgNO_3$ 10 mM en

AN

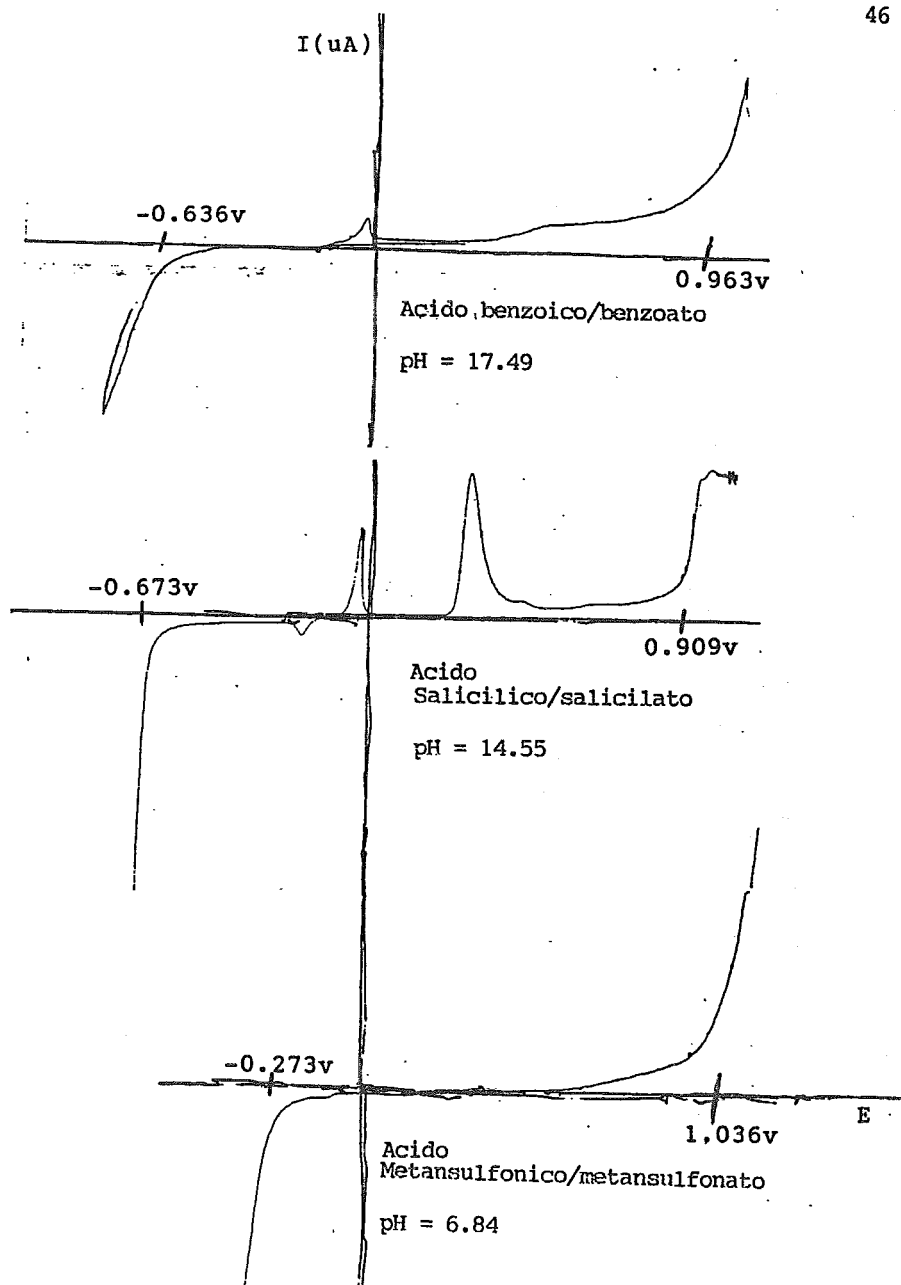


Figura 6 Dominios de actividad típicos de tres diferentes amortiguadores obtenidos con el electrodo giratorio de disco de Pt pulido, $w = 1000\text{ rpm}$; $v = 5\text{ mV/s}$, en TBAP 0.1 M en acetonitrilo.

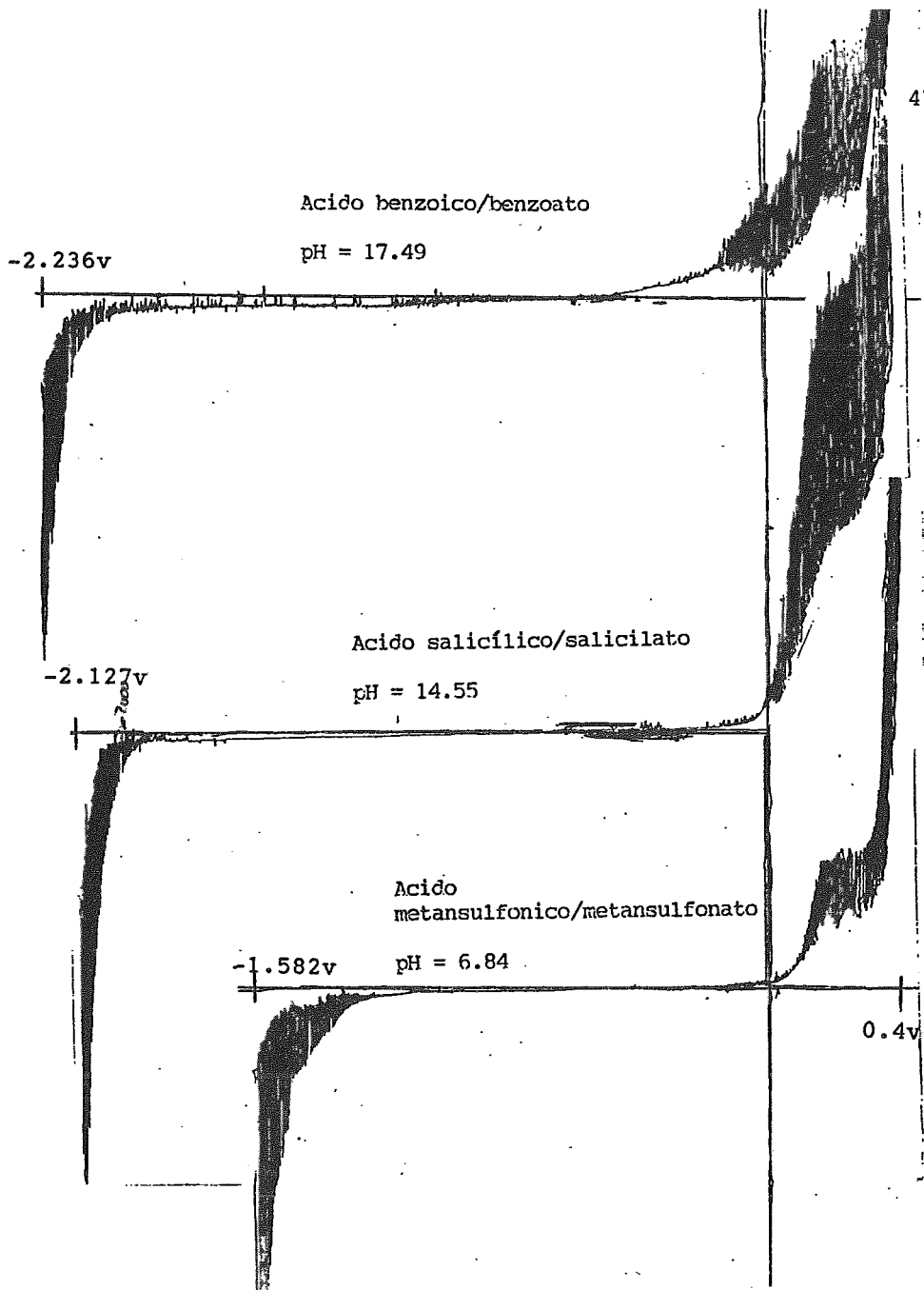


Figura 7 Polarogramas típicos, $t = 1s$; $v = 5 \text{ mV/s}$, de los dominios de electroactividad de tres amortiguadores en TBAP 0.1 M en acetonitrilo.

La barrera anódica corresponde a la oxidación del electrodo de Hg, sin embargo se puede observar una preonda que sugiere una reacción química de formación de complejos entre las bases conjugadas del amortiguador, acoplada a la oxidación del Hg°. Por supuesto la demostración de esta reacción electroquímica escapa a los intereses de este trabajo de investigación.

La barrera catódica puede asociarse a la reducción del protón del ácido del amortiguador sin interferencia de la reacción parásita de adsorción ya que la barrera catódica se desplaza hacia valores más catódicos al aumentar el pH, aunque no de manera nernstiana por razones cinéticas.

El electrodo de Hg es una buena alternativa para el estudio de los procesos de electroreducción en acetonitrilo con los amortiguadores propuestos.

I.7) Conclusiones

Se corrobora que en las condiciones de trabajo de esta investigación:

El electrodo de vidrio efectivamente presenta un comportamiento aceptablemente Nernstiano en el acetonitrilo con los amortiguadores heterogéneos propuestos en esta investigación, es decir responde hay un cambio de aproximadamente 60 mV por cada unidad de pH.

El perclorato de tetrabutilamonio empleado comúnmente en estudios electroanalíticos permite asociar el potencial del electrodo de vidrio al pH impuesto por un amortiguador ya que prácticamente no tiene propiedades ácido-base en este medio, ya que al adicionarlo al acetonitrilo el ΔpH no excede a 0.1 unidades de pH.

La determinación del pH por el uso del par o-nitroanilinio/o-nitroanilina y mediciones espectrofotométricas, es de uso común en estos disolventes. Los valores de pH correlacionados a los valores de potencial de electrodo selectivo de vidrio muestran un comportamiento aceptablemente nernstiano (la pendiente de la curva de calibración es solo 6% diferente al valor de 0.0591 V de la ecuación de Nernst). en los medios de reacción estudiados.

El electrodo de vidrio, una vez calibrado, permite determinar el pH durante experimentos electroquímicos, por la medición del potencial de éste lo cual sin duda representa una operación química que facilita el trabajo experimental electroanalítico.

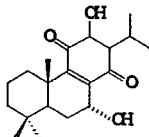
El electrodo de Pt no puede usarse en medio tamponado para el estudio de las electroreducciones ya que el dominio de electroactividad es muy corto en la zona catódica. El electrodo de Hg es una buena alternativa ya que no presenta interferencias por adsorción de los pares conjugados ácido-base empleados para fijar el pH del medio.

CAPÍTULO II

Una quinona natural: la horminona

Capítulo II Estudio de la electroreducción de una quinona natural, la *horminona*, a pH impuesto en el acetonitrilo.

Para el caso de las quinonas, en medios apróticos como el acetonitrilo (AN), la mayoría de los trabajos reportados^(35,36) se limitan a caracterizar el mecanismo en ausencia y en presencia de un donador de protones adicionado al medio. Por supuesto, el mecanismo en tales casos está determinado por la fuerza relativa del reductor electrogenerado, de la fuerza relativa del ácido adicionado, o bien, en el caso de las quinonas hidroxisustituídas, por la fuerza relativa con la que ocurre la autoprototonación. Sin embargo en esos trabajos, no se controla el nivel de acidez por imposición del pH del medio para *dirigir* el mecanismo por el control de las reacciones químicas acopladas al proceso de la electroreducción de las quinonas. En este capítulo, se estudia una quinona de origen natural, la *horminona* (I), cuyo comportamiento electroquímico no ha sido reportado, y que además presenta un grupo fenólico en posición *orto* a uno de los grupos carbonilos de la molécula, la cual presenta la ventaja de ser sólo un sistema, a lo más, bielectrónico .



(I)

En estudios previos, se ha demostrado que algunos derivados de la horminona presentan propiedades farmacológicas^(7,8,37). Como en el caso de otras quinonas, dichas propiedades pueden relacionarse con su comportamiento electroquímico⁽⁹⁾ y con sus

propiedades ácido-base, ya que las especies electrogeneradas presentan un carácter básico cuya fuerza relativa depende de su estructura y del nivel de acidez del medio de reacción.

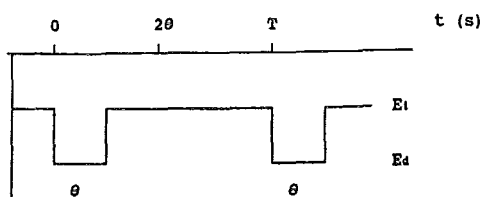
Como ya se ha mencionado para otro tipo de moléculas orgánicas, el comportamiento electroquímico de las quinonas es compatible con un esquema constituido por una serie de reacciones consecutivas que involucran intercambio de protones y de electrones para producir las correspondientes hidroquinonas. Dependiendo del medio y de la estructura de la quinona, el mecanismo de reducción puede presentarse como una competencia entre los mecanismos ECE (reacción electroquímica-reacción química-reacción electroquímica), y de dismutación DISM1 o DISM2. Estos mecanismos han sido reportados en disolventes apróticos en presencia de ácidos débiles como donadores de protones, pero no se ha reportado la influencia del nivel de acidez, controlado por amortiguadores, para inhibir o favorecer un mecanismo deseado, es decir, controlar la ruta de la electrorreducción.

En este capítulo se presentan los resultados del estudio de la reducción de la horminona en el acetonitrilo, como medio aprótico, en dos medios electrolíticos de pH diferentemente impuesto por presencia de dos disoluciones amortiguadoras. Se emplea la voltamperometría de barrido lineal, sobre Hg^0 , y la cronoamperometría, sobre Pt^0 , con doble pulso de potencial para poder distinguir entre las tres situaciones cinéticas siguientes: dos de primer orden (ECE DISM1) y una de segundo orden (DISM2).

II.1 Parte experimental

Para el estudio se utilizó horminona extraída de fuentes naturales proporcionada por el laboratorio de Química Orgánica de la FES Cuautitlán a cargo del Dr. René Miranda y colaboradores. Para este estudio se utilizó acetonitrilo (AN) R.A. *Aldrich* de alta pureza (ver capítulo I). Como electrolito soporte se utilizó perclorato de tetrabutilamonio (TBAP) R.A. secado a 90°C durante la noche antes de su uso. Como electrodo de trabajo se usó un electrodo de gota de mercurio suspendida (*HMDE*) de aproximadamente 0.0029 cm² de área superficial para los experimentos de voltamperometría cíclica. Para los estudios de cronoamperometría de doble pulso de potencial, se usó como electrodo de trabajo un microelectrodo de disco de platino pulido de 0.031 cm² de area superficial. Como electrodo de referencia se usó un alambre de Ag⁰ sumergido en una disolución 0.01 mol/L de AgNO₃ R.A. en AN y separado por una membrana porosa⁽³⁸⁾. En este trabajo, los potenciales están referidos al par ferroceno/ferricinio, Fc⁺/Fc, de acuerdo a la recomendación de la *IUPAC*⁽³⁹⁾. En nuestro caso se encontró un valor de $E_{Fc^+/Fc}^0 = 0.040V$ vs E_{Ag^0/Ag^+} . La celda se mantuvo en todo momento en atmósfera de nitrógeno saturado en AN. Los voltamperogramas se trazaron en un graficador XY y las mediciones cronoamperométricas se realizaron con un potencióstato *DEI-Digital Electrochemical Analyzer* (Radiometer-Tacussel). Los experimentos de cronoamperometría de doble pulso de potencial se realizaron con pulsos periódicos en vez de una sola inversión de potencial por las razones sugeridas en la literatura⁽⁴⁰⁾. El potencial del pulso directo usado fué de -1.2V (después del pico de reducción) y el inverso de -0.76V que corresponde al potencial al pie de la señal de

reducción voltamperométrica⁽⁴¹⁾. Es importante hacer notar que a estos potenciales no se presentan problemas de adsorción sobre Pt°, de acuerdo al estudio de los dominios de electroactividad presentados en el Capítulo I. La relación del tiempo (θ) de pulso directo de potencial con respecto al tiempo (T) de pulso de potencial inverso, se muestra en el programa de perturbación siguiente:



donde E_i = potencial de pulso inverso; E_d = potencial de pulso directo, La relación usada fué de $(T/\theta) = 10$ como se sugiere en la literatura⁽⁴¹⁾. El hecho de que $T \gg \theta$ significa realmente que durante el tiempo T , habrá tiempo suficiente para oxidar las especies que se forman durante θ segundos del pulso directo y además habrá un tiempo remanente para permitir que la interfase se relaje y se restablezcan las condiciones iniciales. Esto valida la utilización de una señal periódica de pulsos directos e inversos. El coeficiente de difusión empleado para el cálculo del número aparente de electrones (n_{ap}), se consideró como $D=1.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, ya que éste es un valor típico para este tipo de compuestos⁽³¹⁾.

Las disoluciones empleadas para fijar el pH del medio de reacción fueron: amortiguador de ácido benzoico/benzoato de sodio saturado, *BBS*; y ácido salicílico/bisalicilato de sodio saturado, *SBS*; en acetonitrilo puro y electrolito soporte de

TBAP. En el Capítulo I se ha indicado la forma de preparar y controlar los amortiguadores empleados. La horminona se dispuso en forma de disolución *stock* 20 mM en AN.

El pH de las disoluciones amortiguadoras se determinó potenciométricamente con un electrodo de membrana de vidrio calibrado de manera conveniente⁽²⁴⁾ como se especifica en el Capítulo I.

II.2 Resultados y discusión.

II.2.1 Medios de reacción

El electrodo de vidrio, usado en este estudio, presentó un comportamiento lineal para la función pH vs e.m.f. en milivoltios. El análisis de regresión lineal correspondiente arroja la siguiente ecuación para la curva de calibración determinada experimentalmente:

$$E = 0.605 - 0.0563 \text{ pH}, \quad (r^2=0.9916; n=15)$$

La pendiente de 0.563 mV de la curva de calibración, está muy de acuerdo con los resultados reportados en la literatura⁽²⁴⁾.

Se determinaron los siguientes valores de pH para las disoluciones amortiguadoras usadas: BBS pH=17.2 y SBS pH=15.5.

II.2.2 Estudio voltamperométrico

El estudio voltamperométrico se efectúa por barrido triangular de potencial desde $E_i=-0.5\text{V}$ hasta $E_A=-1.5\text{V}$, a diferentes velocidades de barrido, para disoluciones de concentración entre 0.5 y 5 mM.

La figura 8 muestra el comportamiento voltamperométrico típico de la horminona 0.4 mM en acetonitrilo sobre HMDE a 160 mV/s, en a) electrolito soporte solo (TBAP 0.1M); b) BBS pH = 17.2; y c) SBS pH=15.5

De la figura 8a, se observa que la horminona presenta un pico de reducción a potenciales muy catódicos, $E_p = -0.988\text{V}$, y un pico de oxidación a potenciales menos catódicos, $E_p = -0.593\text{V}$, con respecto a su correspondiente pico de reducción. Este comportamiento voltamperométrico sugiere la existencia de reacciones químicas acopladas a la transferencia de carga. Se sabe que en medio aprótico las quinonas presentan un voltamperograma reversible, mientras que en medio prótico el voltamperograma presenta un pico de reducción irreversible. Dado que la horminona en medio aprótico presenta un pico con características irreversibles y dado que presenta un grupo hidroxilo en posición orto, puede entonces considerarse que esta irreversibilidad se debe a que el hidrógeno ácido del fenol en posición *orto*, actúa como un donador interno en una reacción de **autoprototonación** típica⁽¹⁾, ya que además no hay donadores de protones externos en el medio de reacción.

Para poner en evidencia la existencia de esta reacción de autoprototonación, se realizaron experimentos adicionales empleando los amortiguadores BBS y SBS, lo cual tiene como finalidad controlar la reacción de autoprototonación y mostrar que el nivel de acidez tiene influencia sobre el mecanismo de reducción de la horminona. En ambos amortiguadores, el comportamiento voltamperométrico es diferente y se observa un incremento de la corriente de pico catódica.

La figura 9 muestra la función corriente $I_p/v^{1/2}$ calculada para los picos de reducción (I_p) de la horminona en medio aprótico, con BBS y SBS, a diferentes velocidades de barrido de potencial (v). Se observa que los valores de la función corriente son tres veces más grandes que el valor obtenido para la función corriente del pico obtenido en la disolución no amortiguada, en la cual ocurre la autoprotonación. Este incremento indica que el número de electrones es 2, ya que la reducción global de la horminona requiere dos electrones por mol de sustrato.

En ausencia de un donador de protones externos, la reacción global de reducción de la horminona requiere $2/3 e^-$ por cada molécula reducida de acuerdo a la reacción de autoprotonación mencionada en la introducción de este trabajo.

Estos incrementos de la función corriente muestran que el potencial E°_1 (ver figura 8), de la primera transferencia de carga es más negativo que el correspondiente a la segunda transferencia de carga lo que provoca la dismutación de la especies electrogenerada dando lugar al par global redox y en consecuencia se justificaría la presencia de un solo pico global a potenciales más positivos. Cabe hacer notar que la función corriente aumenta a velocidades de barrido bajas y alcanza un valor constante a velocidades altas, lo que indica que la etapa que limita el mecanismo se modifica hasta alcanzar un control por difusión.

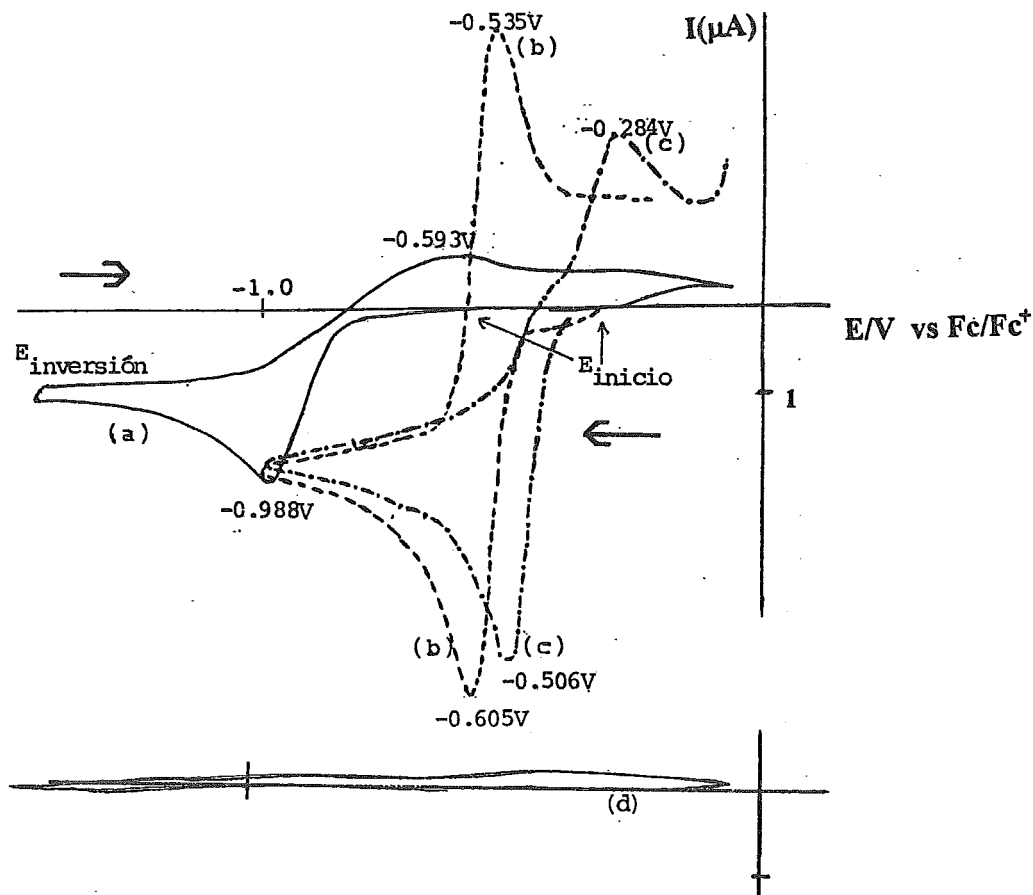


Figura . 8 Comportamiento voltamperométrico típico, $v=160$ mV/s, de la horminona (0.4 mM) sobre HMDE , en TBAP 0.1M en acetonitrilo en diferentes medios amortiguadores el pH: a) sin amortiguador; b) amortiguador de ácido benzoico/benzoato de Na, BBS, pH=17.2; c) amortiguador de ácido salicílico/bisalicilato de Na, SBS, pH=15.5. d) dominio de electroactividad (TBAP en AN) .

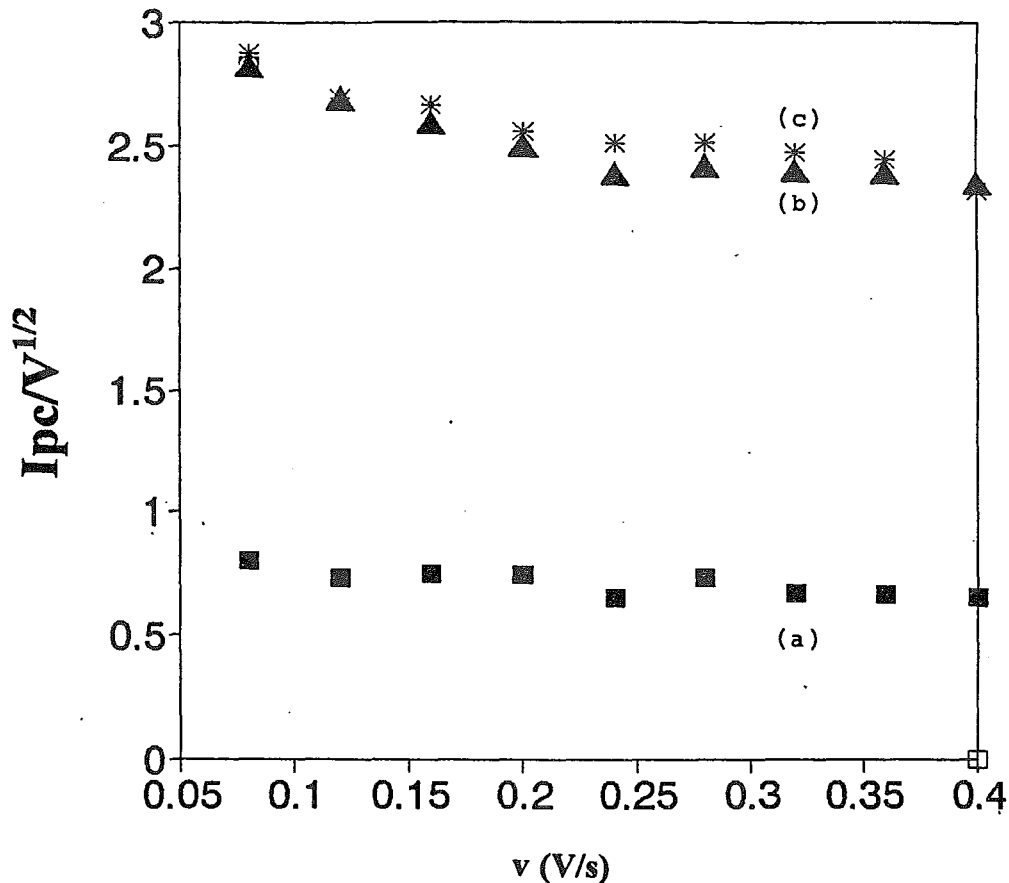


Figura 9 Variación de la función corriente, $I_p v^{-1/2}$, para la reducción de la horminona 0.4M, con la velocidad de barrido de potencial en TBAP 0.1M en AN en diferentes disoluciones amortiguadoras: (a) sin amortiguador; (b) BBS pH=17.2; (c) SBS pH=15.5

Después de demostrar que en los amortiguadores del pH ensayados, la horminona presenta diferentes mecanismos de electroreducción, es necesaria información cuantitativa adicional para poder definir y diferenciar la trayectoria de la reacción y complementar los resultados encontrados en el estudio voltamperométrico anterior. Para ello, primero se calculan los valores experimentales de la función adimensional corriente, $\Psi_p = i/FSCD^{1/2}(FV/RT)^{1/2}$, para ambos valores de pH ensayados. Previamente, los valores de intensidad de corriente de pico se corrigen por el aporte esférico del *HMDE* empleado, $i_{sp} = nFSDC\phi(\sigma t)/r_o$, utilizando los valores de $\phi(\sigma t)$ reportados en la literatura⁽⁴²⁾, de tal manera de obtener los valores correspondientes a una difusión planar. A pH = 15.5 se obtiene un valor $\Psi_{exp} = 0.989$ y de $\Psi_{exp} = 1.036$ a pH = 17.2.

Si se comparan los valores experimentales de la función corriente adimensional con los valores reportados en la literatura para diversas situaciones mecánicas⁽⁵⁾:

$$pH = 15.5 \quad \Psi_{dif} < \Psi_{exp} < \Psi_{ECE-DISM1} < \Psi_{DISM2}$$

$$0.466 < \mathbf{0.989} < 0.992 < 1.054$$

$$pH = 17.2 \quad \Psi_{dif} < \Psi_{ECE-DISM1} < \Psi_{exp} < \Psi_{DISM2}$$

$$0.466 < 0.992 < \mathbf{1.036} < 1.05$$

se puede notar que la función corriente adimensional calculada a pH=15.5, se acerca más al valor de $\Psi_{ECE-DISM1}$ del mecanismo ECE-DISM1 (bajo condiciones cinéticas puras, es decir, correspondientes a un pico irreversible) en el cual se intercambian dos electrones, más que al valor de Ψ_{dif} la cual corresponde a una transferencia

monoelectrónica controlada por la difusión pura. A $\text{pH} = 17.2$, ψ_{exp} se acerca más al valor de Ψ_{DISM2} que corresponde también a dos electrones intercambiados.

Ya que las variaciones de la función corriente adimensional no son muy significativas entre los dos valores de pH ensayados, se recurre al estudio de la variación de los potenciales de pico de reducción.

La figura 10 muestra el comportamiento de E_p vs. $\log v$ para la horminona 0.4 mM en BBS $\text{pH}=17.2$ y SBS $\text{pH}=15.5$. El comportamiento lineal de la función $E_p = f(\log v)$, ($r^2 > 0.9$), muestra una pendiente menor a $\text{pH}=17.2$ ($m=0.018 \text{Vdec}^{-1}$), que para $\text{pH}=15.5$ ($m=0.036 \text{Vdec}^{-1}$). En la literatura se reportan los valores teóricos para las diversas situaciones mecanísticas (ver Anexo II): para el mecanismo ECE-DISM1 se reporta un valor de 0.03Vdec^{-1} y para el mecanismo DISM2 se reporta el valor de pendiente de 0.02Vdec^{-1} .

De manera adicional se encuentra que el comportamiento de la variación de E_p vs $\log c$ es lineal ($r^2 > 0.9$) para los dos valores de pH ensayados. A $\text{pH}=17.2$ se encuentra una pendiente de $m=0.025 \text{Vdec}^{-1}$, mientras que a $\text{pH}=15.5$ se encuentra un valor de $m=0.008 \text{Vdec}^{-1}$. Los valores teóricos reportados son 0.02Vdec^{-1} para un mecanismo DISM2 y 0.03Vdec^{-1} para mecanismos ECE-DISM1.

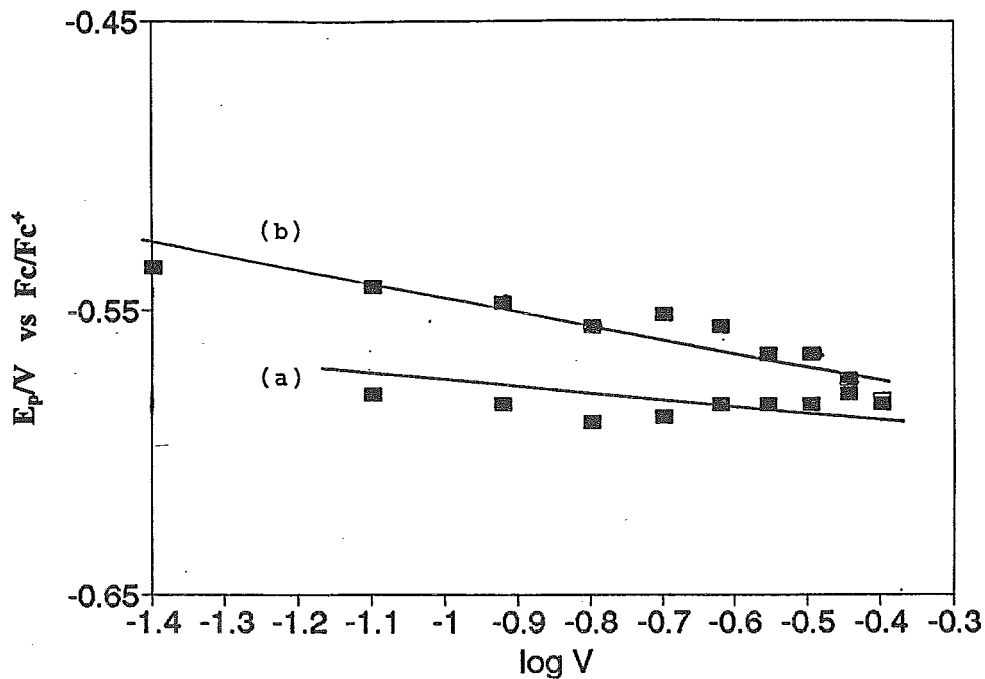
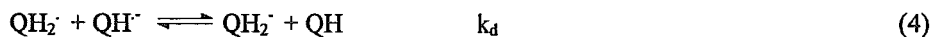
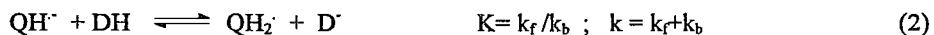


Fig 10. Variación de potencial de pico de reducción con la velocidad de barrido de potencial para la horminona 0.4 mM en: (a) BBS pH=17.2; (b) SBS pH=15.5. Ambos amortiguadores en TBAP 0.1 M en AN.

Con los resultados voltamperométricos cuantitativos y los perfiles voltamperométricos a diferentes velocidades de barrido de potencial previamente presentados es posible proponer los mecanismos que ocurren a los valores de pH estudiados.

Como ya se mencionó en la introducción de esta tesis, la electroreducción de las quinonas en presencia de donadores de protones, obedece a un esquema de reacciones generales. Estas reacciones pueden ser de protonación en un mecanismo tipo ECE⁽²⁻⁴⁾, o una reacción de dismutación del tipo DISM1 o del tipo DISM2⁽⁵⁾. En presencia de un donador de protón, el pico de reducción de la horminona puede interpretarse como el resultado de una de las siguientes secuencias de reacciones generales:

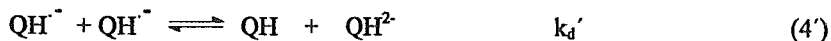


Si las reacciones (1), (2) y (3) predominan, entonces se tiene un mecanismo del tipo ECE donde la reacción (2) es lenta. Si las reacciones (1), (2) y (4) predominan, entonces se tiene un mecanismo del tipo DISM1 donde la reacción (2) es lenta. Si las reacciones (1), (2) y (4) predominan y la reacción (4) determina la velocidad del proceso entonces se tiene un mecanismo de DISM2 de cinética de orden 2.

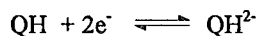
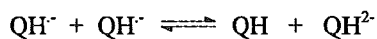
La secuencia de reacciones mencionadas arriba explica los perfiles de los voltamperogramas mostrados en la Fig 8b y 8c para el pico de reducción de la horminona en BBS (pH=17.2) y SBS (pH=15.5).

A pH = 15.5 se atribuye el pico observado a la electroreducción de QH y QH₂⁻ en un mecanismo ECE, ó a la reducción de QH que ocurre en un mecanismo ECE-DISM1 ó DISM2. La ausencia de un pico de oxidación de características reversibles asociadas al pico de reducción, significa que en el “tiempo ventana” de los experimentos, el anión QH⁻ desaparece como consecuencia de la reacción de protonación (2) o de la reacción de dismutación (4). El pico de oxidación en el voltamperograma en la Fig. 8c (pH=15.5), se debe a la reacción de oxidación de QH₂⁻, la cual no tiene tiempo de protonarse por medio de la reacción (5).

A pH=17.2, el pico de reducción se le puede atribuir también a la electroreducción de QH y QH₂⁻ en un mecanismo ECE y también a la electroreducción de QH que ocurre por el mecanismo de ECE-DISM1 ó DISM2. Ahora bien, este valor de pH, 17.2, es suficientemente alto para inhibir la reacción de protonación (2) lo que provoca que la reacción de dismutación (4) sea reemplazada por la siguiente reacción de dismutación (4’):

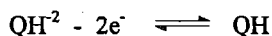


La protonación de QH^{2-} es mucho más rápida que su oxidación electroquímica, la basicidad de QH^{2-} es mayor que la de QH^- . El pico de reducción puede explicarse con base en la siguiente secuencia de reacciones:



ya que QH sólo se reduce electroquímicamente de manera reversible.

El pico de oxidación puede explicarse de acuerdo a la siguiente manera:



Sólo se oxida de manera reversible QH^- , y debido a la intervención de este mecanismo el pico adquiere un carácter "bielectrónico".

El pico nernstiano es bielectrónico en virtud de los mecanismos propuestos arriba, pero en esencia es monoelectrónico la reducción de QH y la oxidación de QH⁻.

Otra manera de explicar la forma reversible de la reducción de la horminona a pH=17.2 es la siguiente: ya que QH⁻ dismuta controlando el proceso global, se puede detectar al QH²⁻ producido en el “tiempo ventana” del experimento, en la forma de un pico de oxidación de características reversibles asociado con el pico de reducción de la horminona, HQ, en un proceso global de dos electrones. Ya que la reacción (2) prácticamente no ocurre, el mecanismo global puede representarse por las reacciones (1) y (4') como ocurre en un mecanismo de dismutación independiente del pH. Este mecanismo también puede considerarse del tipo DISM2 a este pH = 17.2 de trabajo.

La explicación de arriba se basa en el hecho de que el pH de trabajo es suficientemente alto para asegurar que el par asociado al pico corresponde al par QH/QH⁻ y no a una especie más protonada.

II.2.3 *Cronoamperometría de doble pulso de potencial periódico*

Para poder discriminar entre los mecanismos ECE y DISM1 encontrados a pH=15.5, es necesario llevar a cabo experimentos de cronoamperometría de doble pulso de potencial.

La figura 11 muestra la respuesta obtenida del cociente $I(2\theta)/I(\theta)$ vs $\log \theta$ para la horminona 1 mM en SBS pH=15.5, de acuerdo al programa de pulsos ya indicado en la sección experimental de este capítulo, donde θ es el tiempo de duración del pulso directo. Del perfil de la curva mostrada en la fig 11 se observa que éste corresponde a un mecanismo DISM1 ya que no se observa el pico característico del mecanismo ECE que aparece antes de que se alcance una meseta⁽⁴¹⁾ (Anexo III). El mecanismo ECE probablemente no ocurre debido a que la reacción de protonación (2) es lenta debido a la acidez moderada del medio impuesto por el amortiguador.

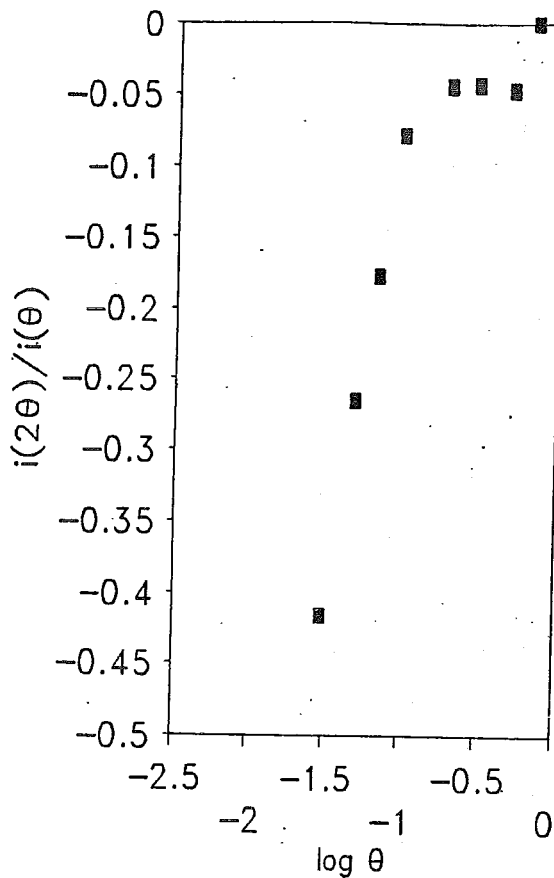


Figura 11. Variación del cociente de corriente anódica/corriente catódica, $I(2\theta)/I(\theta)$ con respecto al tiempo de duración de pulso directo, θ en cronoamperometría de doble pulso de potencial con una perturbación periódica ($T\theta^{-1} = 10$) para la horminona 1 mM en SBS pH=15.5 en TBAP 0.1M en AN.

Una vez que se ha demostrado que la horminona en SBS pH=15.5 se comporta de acuerdo a un mecanismo de DISM1, es posible determinar el valor de $k/I+K$ de la reacción acoplada de protonación (2) y E°_1 de la primera transferencia de carga (1). Para ello se realiza un análisis del número de electrones aparente $n_{ap}^{(43)}$.

En la figura 12 se muestra el comportamiento experimental de algunos valores de n_{ap} comparados con los valores propuestos por el modelo teórico de acuerdo a la ecuación (6) para el mecanismo DISM1⁽⁴³⁾:

$$n_{ap} = 2 - [2kt/(1+K)]^{-1} \{1 - \exp[-2kt/(1+K)]\} \quad (6)$$

donde $k=k_f + k_b$ y $K=k_f/k_b$ de la reacción de protonación (2) posterior a la primera electroreducción.

De la figura 12 se observa que los puntos experimentales y el comportamiento teórico coinciden a tiempos largos ($t \rightarrow \infty$, $n_{ap}=2$), como era de esperarse; sin embargo, a tiempos cortos ($t \rightarrow 0$) el ajuste es mejor para el mecanismo DISM1 si se considera el siguiente valor : $k/(1+K) = 16.22s^{-1}$. Este ajuste se realiza comparando varias estimaciones teóricas encontrándose que la mencionada arriba se ajusta a los datos experimentales.

Para estimar el valor de E°_1 para la primera reacción de electroreducción(1), se emplea la ecuación (7) de acuerdo a lo reportado en la literatura⁽⁴³⁾ (**Anexo II**).

De la figura 10 para el mecanismo de DISM1 y de la ordenada al origen de la recta $E_p = f(\log v)$ respectiva, puede calcularse E°_1 :

$$E_p = E^{\circ}_1 - 0.077 + 0.03 \log[k/(1+K)] - 0.03 \log v \quad (7)$$

Se obtiene un valor de $E^{\circ}_1 = -0.599 \text{ V vs } Fc^+/Fc$.

Por el contrario, una estimación precisa del valor de la constante de equilibrio de la reacción de protonación (2) requiere de estudios químicos adicionales con más disoluciones amortiguadoras. Sin embargo, considerando que el medio es muy poco ácido ($\text{pH}=15.5$), se puede suponer que a este valor de pH la reacción de protonación (2) es lenta ($k_f \ll k_b$). En consecuencia, la relación $(k/1+K)$ es aproximadamente igual a k , es decir:

$$k/(1+K) \cong k = k_f + k_b = 16.22 \text{ s}^{-1}$$

A $\text{pH}=17.2$ no es posible con la información obtenida, para este estudio de la horminona, estimar el valor de k_d' de la reacción (4') que controla el proceso electroquímico a este pH.

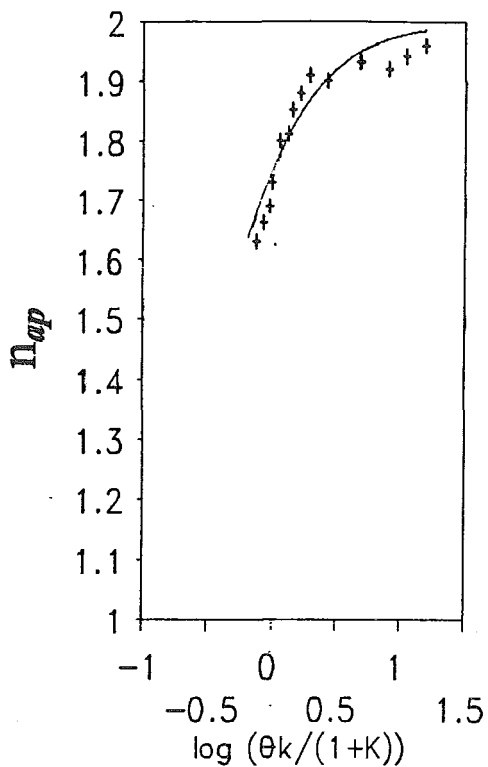


Figura 12. Variación de n_{ap} con el parámetro $\log(k\theta/(1+K))$ para las medidas cronoamperométricas de la horminona 1 mM en SBS pH=15.5. La línea continua representa a los valores teóricos para el mecanismo DISM1 de acuerdo a Amatore y Sáveant⁽⁴¹⁾, para una relación $(k/1+K) = 16.22 \text{ s}^{-1}$. La otra línea representa los valores experimentales.

II.3 Conclusiones

De los resultados presentados arriba, es posible concluir que el mecanismo de reducción de la horminona se modifica por la imposición del nivel de acidez en el acetonitrilo. Para los dos valores de pH ensayados, el proceso reductivo consiste de una transferencia global bielectrónica. La cronoamperometría de doble imposición de potencial permite discriminar entre el mecanismo ECE y DISM1 a pH=15.5. A pH=17.2 el proceso de reducción ocurre vía un mecanismo del tipo DISM2.

Con el amortiguador de salicilatos a pH=15.5 el mecanismo más probable para la reducción de la horminona es un mecanismo de tipo DISM1 para las concentraciones usadas en el estudio. A este pH el mecanismo puede describirse de la siguiente manera:



Se estableció que, a pH=15.5, el valor de E°_1 es $-0.599\text{V vs Fc}^+/\text{Fc}$ y el valor del cociente $k/(1+K)$ fué 16.22 s^{-1} . Ya que el nivel de acidez corresponde a un medio ácido débil, la reacción (2) es lenta, lo que favorece al mecanismo DISM1 con respecto al mecanismo ECE.

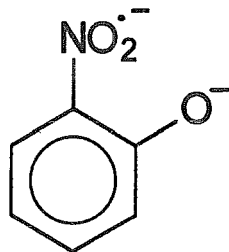
En el amortiguador de benzoatos de $\text{pH}=7.2$ el mecanismo más probable para la reacción de reducción de la horminona es un mecanismo del tipo de DISM2. A este valor de pH el mecanismo puede ser:



Se concluye que a este valor de pH el nivel de acidez es suficientemente alto para inhibir a la reacción (2). La reacción (4') corresponde a un mecanismo DISM2 como ocurre en un mecanismo de dismutación independiente del pH .

De acuerdo a los resultados de este capítulo, ahora se hace necesario el estudio de un sistema que intercambie más de dos electrones, como es el caso de los nitroderivados, para mostrar que los resultados encontrados en la reducción de las quinonas es generalizable a un sistema multielectrónico, es decir: puede controlarse la electroreducción por cambio en el nivel de acidez del medio.

CAPÍTULO III



Capítulo III Estudio de la electroreducción del *o*-nitrofenol a pH controlado

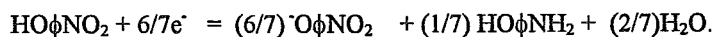
En el capítulo anterior se ha demostrado que para la reducción de una quinona es posible dirigir el mecanismo hacia una ruta de dismutación DISM1 o de dismutación DISM2 si se elige el pH del medio de reacción.

La electroreducción de los nitroarenos representa un sistema de estudio más complejo que el de las quinonas, bielectrónico, ya que el grupo ϕNO_2 puede reducirse hasta la correspondiente amina, tomando seis electrones, vía una serie compleja de reacciones ácido-base y redox. Dentro de los nitroderivados, los nitrofenoles representan un grupo de compuestos cuyo comportamiento electroanalítico es muy interesante, por sus propiedades ácido-base y por su amplio uso en la obtención de derivados importantes en química sintética.

En el caso de los nitroderivados, los productos electrogenerados también presentan propiedades básicas (radicales-aniones), por lo que el mecanismo de la electroreducción depende en gran medida de las propiedades ácido-base de estos productos cuya reactividad redox depende del *nivel de acidez* del medio de reacción.

Dicha influencia ha sido estudiada por Laviron y Roullier⁽⁴⁴⁾ en disoluciones acuosas amortiguadas en el pH, ya que en este disolvente está bien definida la preparación y el control potenciométrico de disoluciones reguladoras del pH. Savéant y colaboradores publicaron un trabajo sobre la electroreducción del *o*-nitrofenol en

dimetilsulfóxido (DMSO) como disolvente, pero sin amortiguar el pH del medio⁽⁴¹⁾. En ese trabajo se reporta que el primer pico de reducción del *o*-nitrofenol es reversible a muy altas velocidades de barrido de potencial (40, 000 mV/s). El producto de la reducción es el derivado hidroxifenil amino (reducción con 6e⁻ totales) junto con la base conjugada del sustrato original, ⁻OφNO₂ en una relación 1 a 7 debida a la reacción de autoprotonación no controlada⁽⁴¹⁾:



El efecto de los donadores de protones sobre la reducción de nitro compuestos aromáticos en medios apróticos ha sido examinado por Chambers y colaboradores⁽⁴⁵⁾. Ellos encuentran que la primera onda de reducción es monoelectrónica en ausencia de donadores de protones y que dicha onda se desplaza hacia potenciales más positivos cuando se adicionan cantidades crecientes de ácido y que la magnitud del desplazamiento está relacionada con la fuerza del ácido empleado. Sin embargo no se reporta una explicación cuantitativa del hecho de que la reacción química desplaza termodinámicamente el potencial de reducción. En otro artículo, Hoytnik⁽⁴⁶⁾, reporta un efecto similar usando agua como donador de protones en el estudio de la reducción polarográfica del antraceno en medio aprótico. En ausencia de agua, el antraceno presenta dos ondas monoelectrónicas de reducción. Al incrementar el contenido de agua, la primera onda crece a expensas de la segunda debido a la protonación gradual del radical anión electrogenerado. Por otro lado, Karajus y Zuman⁽⁴⁷⁾ reportaron la electroreducción de diversos nitrocompuestos aromáticos y heterocíclicos, con excepción del *o*-nitrofenol, en mezclas de amortiguadores del pH en agua con dimetil-formamida

(DMF) en una proporción aproximada de 50% v/v, sin embargo reportan el pH del medio acuoso, *previo* a la mezcla, como el pH de la mezcla final.

La necesidad de trabajar en medios tamponados en disolventes apróticos puros para poder establecer el grado de influencia de la reacción química ácido-base acoplada a la electroreducción de compuestos orgánicos, fué puntualizada por Andrieux, Savéant y Tessier ya desde 1975⁽⁴⁸⁾, al proponer que una disolución de agua al 2% en acetonitrilo (AN) actúa como un medio amortiguador del nivel de acidez, sin embargo no determinan el pH del medio de reacción propuesto.

En este capítulo se presenta el estudio de la electroreducción del *o*-nitrofenol en el acetonitrilo, en presencia de cinco disoluciones amortiguadoras del pH en este medio, para demostrar que los niveles de acidez determinan el tipo de mecanismo de reducción de éste como compuesto modelo.

Para demostrar el cambio en el mecanismo de reducción en función por el pH del medio, se emplea la voltamperometría de barrido triangular, cíclico, polarografía DC y algunas técnicas coulombimétricas con microelectrodos, ultramicroelectrodos y minipozas de mercurio.

III.1 Parte experimental

Al igual que para el estudio de la horminona, se utilizó acetonitrilo (AN) R.A. *Aldrich* de alta pureza (ver capítulo I). Como electrolito soporte se utilizó perclorato de tetrabutilamonio (TBAP) R.A. secado a 90°C durante la noche antes de su uso. Como electrodo de trabajo se usó un electrodo de gota de mercurio suspendida (*HMDE*) de aproximadamente 0.0029 cm² de área superficial para los experimentos de voltamperometría cíclica. Se usaron dos electrodos sólidos como electrodos de trabajo para los estudios coulombimétricos: un microelectrodo de disco de platino pulido de área aproximada de 0.031 cm² y un ultramicroelectrodo comercial de platino de 10 μm de diámetro de acuerdo a Baranski y colaboradores⁽⁴⁹⁾. Para las determinaciones polarográficas se usó un electrodo goteante de mercurio, *DME*, ($t \cong 1s$). Los experimentos de coulombimetría exhaustiva se realizaron con una poza de Hg⁰, tridistilado, de aproximadamente 1 cm² de superficie como electrodo de trabajo. Como electrodo de referencia se usó un alambre de Ag⁰ sumergido en una disolución 0.01 mol/L de AgNO₃ R.A. en AN y separado por una membrana porosa⁽³⁸⁾. Los valores de potencial en esta investigación, están referidos al par ferroceno/ferricinio, Fc/Fc⁺, de acuerdo a la recomendación de la *IUPAC*⁽³⁹⁾. En nuestro caso se encontró un valor de $E^{\circ}_{Fc/Fc^+} = 0.040V$ vs E_{Ag^0/Ag^+} . La celda se mantuvo en todo momento en atmósfera de nitrógeno saturado de AN. Los voltamperogramas se trazaron en un graficador *PAR-XY*, y las mediciones cronoamperométricas se realizaron en un potencióstato *DEI-Digital Electrochemical Analyzer* (Radiometer-Tacussel). Los experimentos coulombimétricos y polarográficos se realizaron con el mismo equipo.

El valor de coeficiente de difusión que se requiere para calcular la función adimensional de corriente⁽⁶⁾, $\Psi=i/FSCD^{1/2}(Fv/RT)^{1/2}$, se consideró como $D=5.6 \times 10^{-6}$ cm²/s como un valor típico de este tipo de compuestos en el AN⁽⁴⁹⁾.

Las disoluciones empleadas para fijar el pH del medio de reacción fueron: amortiguador de ácido benzoico-benzoato de sodio saturado, NaBBS pH=20; benzoico/benzoato de sodio saturado, BBS pH=17.2; ácido salicílico/bisalicilato de sodio saturado, SBS pH=15.5; ácido oxálico/oxalato de sodio saturado, OBS pH=11.8; ácido metan-sulfónico/metan-sulfonato de sodio saturado, MBS pH=8.1; en acetonitrilo puro. En el Capítulo I se indica la forma de preparar y controlar los amortiguadores empleados. El *o*-nitrofenol, R.A., se dispuso en forma de disolución *stock* 100 mM en AN. Todos los reactivos empleados fueron de grado de pureza R.A. marca *Aldrich*.

El pH de las disoluciones amortiguadoras se determinó potenciométricamente con el electrodo de membrana de vidrio calibrado de manera conveniente⁽²⁴⁾ como se especifica en el Capítulo I.



III.2 Resultados y discusión

QUÍMICA
D.E.P.G.

El electrodo de vidrio usado fué el mismo que se utilizó para el estudio de la horminona. Dicho electrodo se recalibró para corroborar que su respuesta fuera la adecuada. Prácticamente se obtiene la misma curva de calibración, pH vs f.e.m. en milivolts, lineal con una pendiente de 0.0563 mV muy de acuerdo con resultados reportados en la literatura⁽²⁴⁾. El análisis de regresión lineal correspondiente arroja la siguiente ecuación para la curva de calibración determinada experimentalmente:

$$E = 0.605 - 0.0563 \text{ pH}, \quad (r^2 > 0.99; n=15)$$

La figura 13 muestra el comportamiento voltamperométrico típico del *o*-nitrofenol sobre *HMDE* en TBAP 0.1 M en acetonitrilo, a una velocidad de barrido de 400 mV/s, en tres medios de reacción diferentes: a) NaBBS pH=20; b) BBS pH=17.2; y c) SBS pH=15.5. El barrido de potencial se comienza a partir del potencial de corriente nula en sentido catódico para detectar el primer pico de reducción del *o*-nitrofenol. El potencial de inversión se fija después del primer pico de reducción y antes de que cualquier otra señal aparezca. También se verificó que a partir del potencial de inicio pero con el barrido en sentido anódico, no aparece ninguna señal asociada al *o*-nitrofenol.

De la figura 13a, pH=20, se observa que el *o*-nitrofenol presenta un primer pico de reducción en $E_p = -2.45\text{V}$ y al invertir el sentido del barrido aparece un primer pico de oxidación en $E_p = -2.30\text{V}$. El primer pico de reducción y el primer pico de

oxidación están muy cercanos y además, la relación de intensidades de pico anódico y catódico es muy cercana a la unidad, $(I_p^a/I_p^c) \cong 1$. El comportamiento anterior sugiere una reducción reversible. El comportamiento anterior sugiere que a pH=20, estando presente una base neutralizante, el hidrógeno ácido del *o*-nitrofenol no puede actuar como un donador interno de protones en una reacción típica de autoprotónación⁽¹⁾, ya que este hidrógeno fenólico ya está neutralizado.

Para apoyar el resultado anterior se determina espectrofotométricamente el pKa del par conjugado $\text{HO}\phi\text{NO}_2/\text{O}\phi\text{NO}_2^-$ como se indica en el anexo I. Se determina un valor de $\text{pK}_a' = 19.0$. Por lo tanto, en NaBBS pH=20, el *o*-nitrofenol está prácticamente desprotonado en disolución. El valor de pKa' determinado en esta investigación, corresponde a un equilibrio condicional de desprotonación del *o*-nitrofenol en nuestras condiciones de amortiguamiento del nivel de acidez.

De la figura 13b y 13c se observa que a pH=17.2 (BBS) y a pH=15.5 (SBS), se presenta un incremento de la corriente del primer pico de reducción de características irreversibles. Dicho incremento evidencia el cambio de mecanismo de monoelectrónico a un bielectrónico debido a la protonación de los productos de la electroreducción. Al invertir el potencial, se presentan dos picos de oxidación y sus correspondientes picos de reducción, todos a potenciales mucho menos catódicos que el potencial del primer pico de

reducción: $E_p = -0.725V$ y $E_p = -0.806V$ a $pH = 17.2$ y $E_p = -0.467V$ y $E_p = -0.613V$ a $pH = 15.5$. Estos picos de oxidación son una evidencia de que ocurre una reacción de protonación posterior a la electroreducción del *o*-nitrofenol, y que éstos están asociados a la oxidación de los productos reducidos protonados.

Dado que el objetivo de este trabajo de investigación es demostrar que la primera electroreducción de los compuestos orgánicos puede dirigirse por cambio del nivel de acidez del medio, sólo se caracterizará la primera señal de electroreducción. El estudio cualitativo y cuantitativo de los picos de oxidación correspondientes a los productos protonados de la primera electroreducción, están fuera de los objetivos de esta investigación.

Se muestra adicionalmente la figura 13d el *o*-nitrofenol sin ningún amortiguador donde se aprecia el efecto de la autoprotónación. La figura 13e muestra el dominio de electroactividad del medio de reacción solo (TBAP en AN).

Es importante recordar que con electrodo de Hg^0 y medio de reacción (electrolito soporte y amortiguador), el intervalo de potenciales utilizado para estudiar el *o*-nitrofenol, $-3.0V < E_{imp} < 0.0V$, corresponde una zona dentro del dominio de electroactividad, como ya se demostró en el capítulo I de esta investigación.

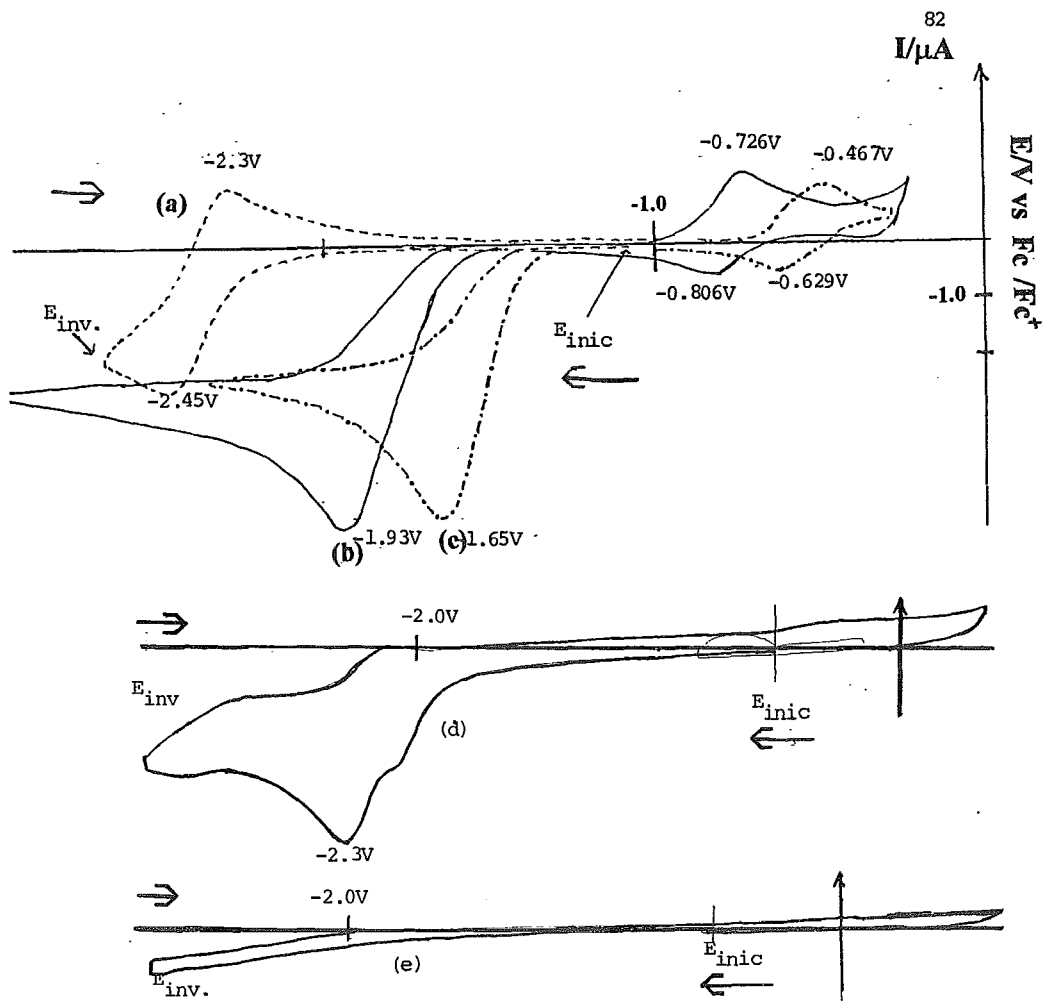


Fig. 13 Comportamiento voltamperométrico típico, $v=400$ mV/s, del *o*-nitrofenol (1mM) sobre HMDE en TBAP 0.1 M en acetonitrilo en tres medios amortiguadores diferentes: a) benzoato de sodio saturado, NaBBS pH=20; b) benzoico/benzoato de sodio, BBS pH=17.2; c) ácido salicílico/bisalicilato de sodio, SBS pH=15.5; d) *o*-nitrofenol sin amortiguador; e) medio de reacción solo (TBAP en AN).

La figura 14 muestra la función corriente, $I_p v^{-1/2}$ con respecto a la velocidad de barrido de potencial, para el primer pico de reducción a pH=17.2. Se observa que la función corriente es prácticamente constante a velocidades de barrido altas ($v > 300$ mV/s). Por lo tanto puede afirmarse que a estas velocidades de barrido el proceso está controlado por la difusión⁽⁵⁰⁾, ya que a velocidades de barrido menores las reacciones químicas acopladas controlan el proceso por lo que en esta zona la función corriente aumenta.

En la zona de control difusional el valor de la función adimensional corriente *tiende* al doble con respecto a su valor a pH=20. Este hecho indica que la primera electroreducción del *o*-nitrofenol se aproxima a una situación en la que se están intercambiando el doble de electrones con respecto al número de electrones intercambiados a pH=20, es decir esta diferencia entre los valores de la función corriente se puede interpretar en términos de un mecanismo de reacción global ECE, DISM1 o DISM2, como ya se demostró en el caso de la *horminona* en el capítulo II de esta tesis.

El estudio voltamperométrico a pH=20 con respecto al estudio a pH=17.2, sugiere que la primera electroreducción del *o*-nitrofenol ocurre en una etapa monoelectrónica ya que el radical-anión electrogenerado se estabiliza al inhibirse la autoprototonación del medio. Es necesario recordar que en la literatura se reporta que sólo se puede *evidenciar* la presencia de dicho radical en medios no tamponados si se utilizan velocidades de barrido tan altas como 40,000 mV/s⁽⁴⁾.

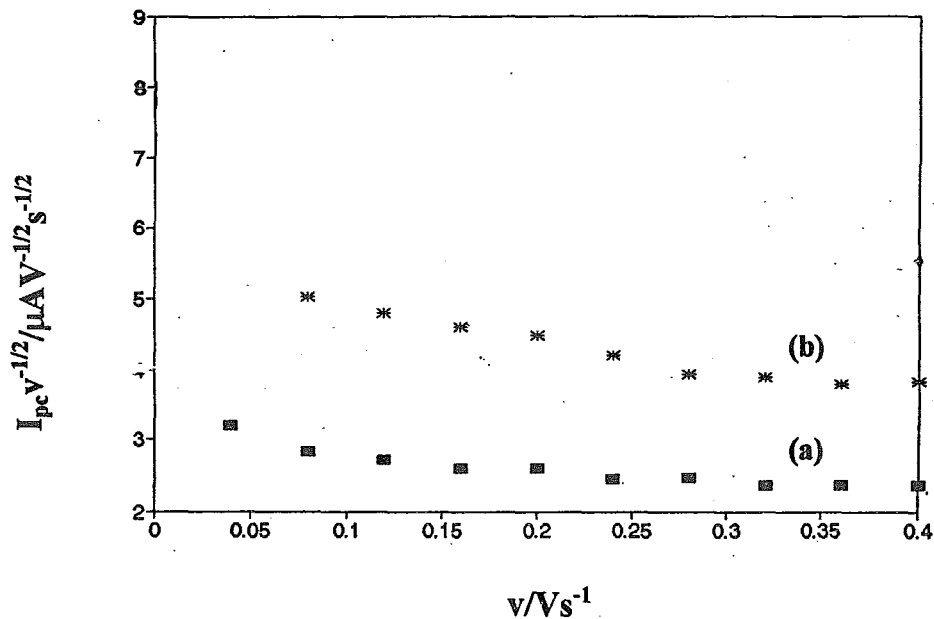


Fig. 14 Variación de la función corriente, $I_p v^{-1/2}$, de la reducción de *o*-nitrofenol, con la velocidad de barrido de potencial en TBAP 0.1M en AN en tres medios de reacción diferentes: a) NaBBS pH=20; b) BBS pH=17.2;

III.2.1 Determinación del número de electrones

a) A pH=20

Debido al hecho sorprendente, descrito en el estudio voltamperométrico de la sección anterior, en el que se propone el intercambio de un solo electrón a pH=20, lo que deja implícito que se está estabilizando un radical di-anión, se consideró necesario determinar el número de electrones n por tres diferentes métodos. A otros valores de pH sólo se emplea uno de ellos.

El primer método de acuerdo a Baranski y colaboradores⁽⁴⁹⁾, se basa en el valor cronoamperométrico de la corriente límite de difusión, I_{∞} , obtenida con un ultramicroelectrodo de Pt⁰ (marca *PAR*), y de la pendiente S , de la gráfica $I=f(t^{-1/2})$ que se obtiene con el microdisco de platino pulido (marca *TacusseI*). En vez del *HMDE* (usado para los experimentos voltamperométricos), en este método se usan los electrodos sólidos mencionados. Los cronoamperogramas se obtienen por imposición de un potencial fijo en sendos electrodos sólidos. El valor de la corriente se mide a un tiempo suficientemente largo, $t > 10$ s, para asegurar un valor en condiciones estacionarias y que la corriente medida corresponda a I_{∞} . Los electrodos son pulidos entre cada ensayo.

Es conveniente mencionar que este método es válido ya que el potencial impuesto es mayor al potencial de pico de la primera electroreducción observado en la figura 13a

El número de electrones se obtiene de acuerdo a la relación:

$$\frac{n}{n_{std}} = \frac{S^2 I_{\infty(std)} c_{std}}{S_{std}^2 I_{\infty} c}$$

donde el subíndice *std* se refiere a los parámetros de un compuesto usado como estándar. Para este propósito se usaron disoluciones de ferroceno puro en TBAP 0.1M en AN como estándar.

La figura 15 muestra un cronoamperograma típico obtenido con el ultramicroelectrodo de platino, a partir del cual se obtiene I_{∞} para ferroceno 8 mM.

La figura 16 muestra una recta típica $I=f(t^{1/2})$ obtenida con el microelectrodo de disco de platino para la oxidación del ferroceno 1 mM. De esta pendiente se calcula S_{std} . La señal es independiente del pH de los medios ensayados: 20, 17.2, 15.5 y 8.1. La figura 16 bis muestra dos voltamperogramas cíclicos a pH=15.5 y a pH=20 de ferroceno para mostrar que efectivamente la señal no se altera por el pH.

El número de electrones n , se determinó por medio de 5 disoluciones de estándar en el intervalo $1 \text{ mM} < c_{std} < 5 \text{ mM}$, y cinco disoluciones de *o*-nitrofenol en el mismo intervalo de concentración. Se determinó un número de electrones para la primera reducción del *o*-nitrofenol, igual a $n=1.2$ con una desviación estándar de ± 0.15 ,

Para corroborar este número de electrones, se ensayó el segundo método coulombimétrico. De acuerdo a Heyrovský⁽⁵¹⁾, el número de electrones puede obtenerse de la pendiente de la recta $\log I_{lim} = f(t)$ durante el goteo de mercurio a un potencial impuesto, E_{imp} .

De la pendiente de la recta puede determinarse el número de electrones intercambiados⁽⁵¹⁾:

$$\log i_{\text{lim}} = \log i_{\text{lim}}^{t=0} - \left[\frac{i_{\text{lim}}^{t=0}}{2.3nFc_{t=0}V_0} \right] (t)$$

donde V_0 es el volumen de disolución total y (t) la variable independiente tiempo.

Se obtiene un valor de $n=0.8$ por este método en NaBBS a $\text{pH}=20$, ($r^2>0.99$). El experimento se realiza por duplicado.

Además de los dos métodos coulombimétricos arriba expuestos para determinar el número de electrones del *o*-nitrofenol a $\text{pH}=20$, se realizó una coulombimetría exhaustiva con una poza de Hg^0 de aproximadamente 1 cm^2 , como un tercer método que confirme que a este pH , $n \cong 1$. La coulombimetría arroja un valor de $n=1.2$ cuando se electrolizan 2 mL de *o*-nitrofenol 2 mM en TBAP 0.1 M en AN y NaBSS $\text{pH}=20$ a un potencial impuesto de $E_{\text{imp}}=-2.1 \text{ V}$. La cantidad total de electricidad se obtuvo por integración del cronoamperograma obtenido con el programa *VOLTAMASTER I* del potencióstato-galvanostato *Radiometer-Tacussel* utilizado.

b) A $\text{pH}<20$

La figura 17 muestra, a modo de ejemplo, la recta obtenida para SBS $\text{pH}=17.2$. Se obtiene un valor de $n=1.87$ a este pH .

Posteriormente, se determinó también para el *o*-nitrofenol por coulombimetría exhaustiva a pH=17.2, que $n=2.3$. Los resultados coulombimétricos, a ambos valores de pH, 20 y 17.2, corroboran el aumento de la I_p observada en el estudio voltamperométrico previo para este compuesto.

Se determinó el número de electrones intercambiados por el *o*-nitrofenol a valores de pH más bajos, por coulombimetría exhaustiva obteniéndose los siguientes resultados:

pH	n
16.2	1.9
11.8	2.9
8.1	4.3

Las determinaciones por coulombimetría exhaustiva anteriores se realizaron por duplicado.

Los resultados obtenidos por voltamperometría cíclica y coulombimetría muestran que es posible detener la reacción de reducción en una etapa determinada por imposición del nivel de acidez del medio. Es posible llegar a diferentes intermediarios de acuerdo al pH del medio ya que el número de electrones globales necesarios para llevar a cabo la reducción dependen de la elección del nivel de acidez de la disolución.

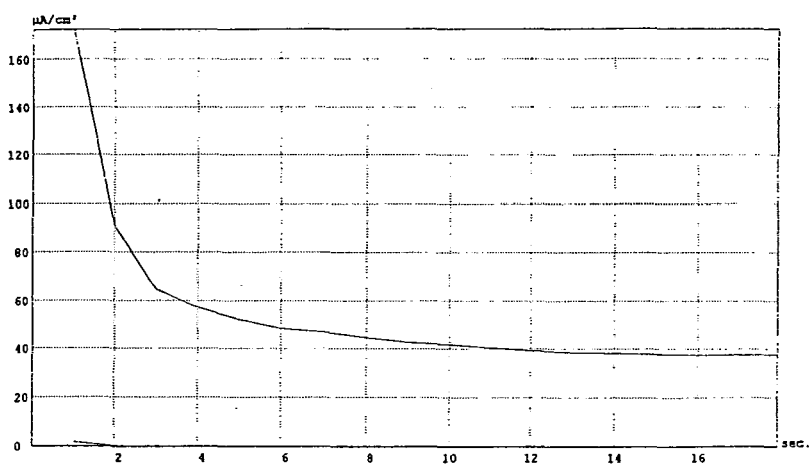


Figura 15 Respuesta típica de corriente coronoamperométrica a la imposición de un pulso de potencial, de ferroceno 8 mM en TBAP 0.1M en AN, obtenida con un *ultramicroelectrodo* de Pt. La corriente controlada por la difusión, I_{∞} , se obtiene a partir de 10 segundos. $E_{\text{imp.}} = 0.8\text{V vs Fc/Fc}^+$.

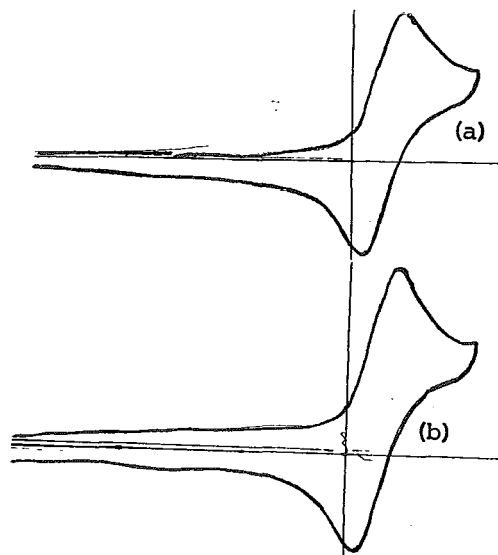
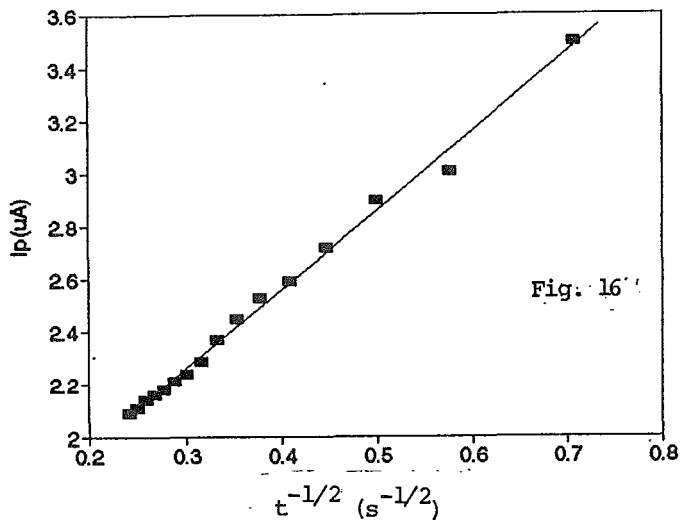


Fig. 16 Función de Cottrell, $I_p=f(t^{-1/2})$, para la oxidación de ferroceno 1 mM en TBAP 0.1 M. La respuesta de corriente se midió con un microelectrodo de disco de platino. $E_{imp.} = 0.8V$ vs Fc/Fc^+ . Se observa un comportamiento lineal ($r^2 = 0.998$).

Fig. 16 bis. Voltamogramas, $v=500$ mV/s, de ferroceno 1 mM en TBAP 0.1M a dos valores de pH diferentes: a) pH=15.5 y b) pH=20.

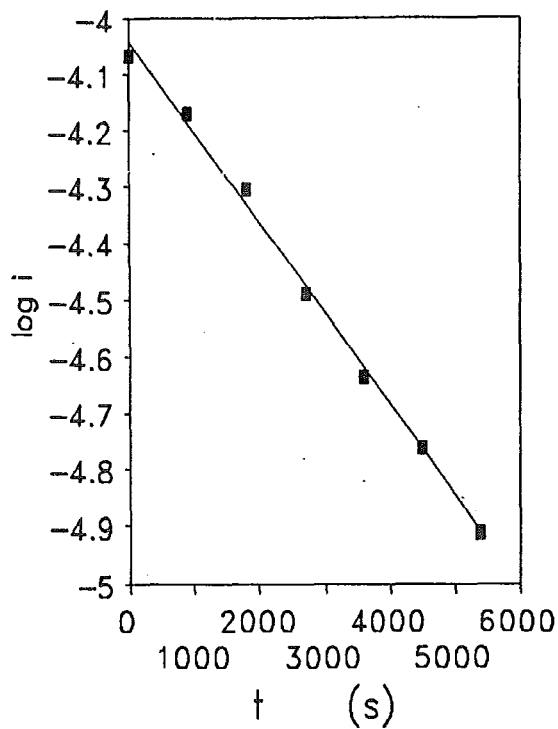
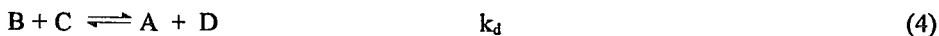


Fig.17. Gráfica de $\log I_{lim}$ contra el tiempo de duración de microelectrólisis para la reducción de *o*-nitrofenol 2.75 mM en TBAP 0.1 M y NaBBS de acuerdo a Heyrovský⁽⁵¹⁾. De la pendiente de la recta mostrada se obtiene un valor de $n=1.87$.

III.2.2 Determinación del tipo de mecanismo

Aunque los experimentos voltamperométricos y coulombimétricos indican cambios en el mecanismo por cambios en el nivel de acidez del medio de reacción, es necesario obtener evidencias más cuantitativas para poder definir y diferenciar la ruta de la electroreducción. Ciertamente, como ya se estableció en la introducción de esta tesis y se puntualizó en el capítulo II en el estudio de la *horminona*, la electroreducción involucra reacciones acopladas de protonación y dismutación redox en mecanismos del tipo ECE^(2,3) o bien en mecanismos del tipo de DISM1 y DISM2⁽⁶⁾. De manera más general la secuencia de reacciones que puede plantearse es la siguiente:



Donde las reacciones (2) y (5) pueden ser reacciones de transferencia de protones y la reacción (4) puede ser transferencia homogénea de carga.

Secuencias:

Reacciones (1), (2), (3) \Rightarrow mecanismo ECE, la etapa lenta es (2)

Reacciones (1), (2), (4) \Rightarrow mecanismo DISM1, la etapa lenta es (2)

Reacciones (1), (2), (4) \Rightarrow mecanismo DISM2, la etapa lenta es (4)

La secuencia de reacciones anterior explica los dos primeros electrones intercambiados, por lo que pueden justificarse los resultados obtenidos a $\text{pH} > 15$ donde se ha encontrado un número de electrones $n=2$. Sin embargo este patrón de reducción puede repetirse para un número mayor de electrones intercambiados, donde la primera secuencia de reacciones es la limitante del mecanismo global.

Primero fueron calculados los valores de la función adimensional corriente, $\Psi_p = I/FsCD^{1/2}(Fv/RT)^{1/2}$, para los resultados a los siguientes valores de pH : 20; 17.2; 16.2 y 11.8. Los valores de Ψ_p se calcularon con los valores de I_p para 400 mV/s ya que a esta velocidad de barrido de potencial las funciones corriente $I_p v^{-1/2}$, son prácticamente constantes. Previamente, los valores de intensidad de corriente de pico se corrigen por el aporte esférico del *HMDE* empleado, $i_{\text{sph}} = nFSDC\phi(\sigma t)/r_0$, utilizando los valores de $\phi(\sigma t)$ reportados en la literatura⁽⁴²⁾, de tal manera de obtener los valores correspondientes a una difusión plana. Los valores experimentales de la función adimensional corriente, Ψ_p , se comparan con los reportados en la literatura para diversos casos mecanísticos⁽⁴²⁾ en acetonitrilo.

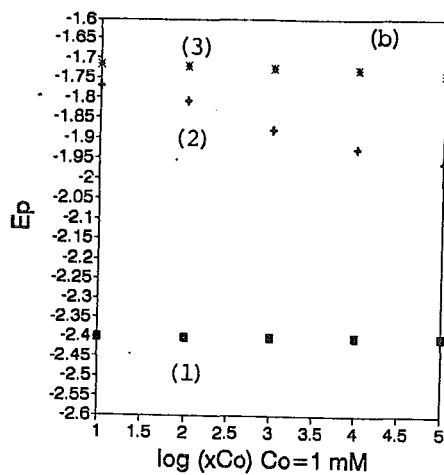
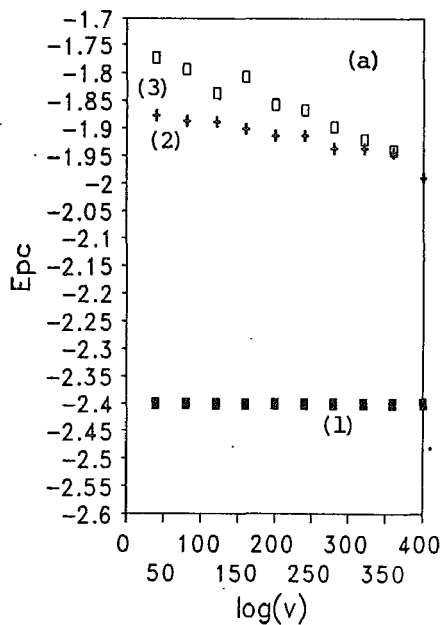


Figura 18a Variación de E_{pc} del primer pico de reducción del *o*-nitrofenol en función del logaritmo de la velocidad de barrido de potencial en TBAP 0.1M a tres valores de pH: 1) pH=20; 2) pH=17.2 y 3) pH=16.2.

Figura 18b Variación de E_{pc} del primer pico de reducción del *o*-nitrofenol en función del logaritmo de la concentración, en TBAP 0.1M a tres valores de pH: 1) pH=20; 2) pH=17.2 y 3) pH=16.2.

E_r	→	ECE-DISM1	→	DISM2
n=1		n=2		n=3
pH=20		pH=17.2 y 16.2		pH=11.8

Los valores de la función adimensional corriente presentadas arriba no son muy precisas ya que no varían en proporción exacta al número de electrones propuesto. Sin embargo si presentan una tendencia clara al disminuir el pH. Si se toma como base el valor de Ψ_{exp} a pH =20, el valor de la función a pH=17.2 es 2.2 veces mayor, el valor a pH=16.2 es 1.5 veces mayor y a pH=11.8 es 2.6 veces mayor.

Ya que las funciones corriente no varían significativamente entre ellas, se recurre al estudio de la variación de los potenciales de pico de la primera electroreducción E_p , para tener mas información mecanística que corrobore o complemente el estudio anterior. Se estudia la variación E_p vs $\log v$, (v = velocidad de barrido de potencial) a los diferentes valores de pH ensayados. A pH=20, la tendencia lineal de los resultados experimentales ($r^2 > 0.9$), muestran una variación con pendiente cero para $E_p = f(\log v)$. Esta tendencia lineal muestra una pendiente menor a pH=17.2, ($m = 0.019 \text{ Vdec}^{-1}$, $r^2 > 0.9$), que a pH=16.2 ($m = 0.025 \text{ Vdec}^{-1}$). En la literatura se reportan los valores teóricos para las diversas situaciones mecanísticas (ver Anexo II): para el mecanismo ECE-DISM1 se reporta un valor de 0.03 Vdec^{-1} y para el mecanismo DISM2 se reporta el valor de pendiente de 0.02 Vdec^{-1} . La figura 18a, muestra la variación de $E_p = f(\log v)$ analizadas arriba.

Además del estudio anterior, se encontró que el comportamiento E_p vs $\log c$, es lineal, ($r^2 > 0.9$), en los medios ensayados. A $\text{pH}=20$ se encontró una pendiente de $m=0.001 \text{Vdec}^{-1}$; a $\text{pH}= 17.2$, $m=0.032 \text{Vdec}^{-1}$; a $\text{pH}=16.2$, $m=0.003 \text{Vdec}^{-1}$. Los valores teóricos reportados son 0.020Vdec^{-1} para el mecanismo DISM2, dismutación de orden 2, y 0.03Vdec^{-1} para el mecanismo ECE-DISM1 y E_r , para dismutación de orden uno y mecanismo de difusión pura, respectivamente. La figura 18b muestra las gráficas $E_p=f(\log c)$ analizadas arriba.

De acuerdo a las variaciones de E_p vs. $\log v$ y E_p vs. $\log c$, se corrobora que el cambio en el pH provoca el cambio de mecanismo que se refleja en el cambio de la pendiente de las funciones E_p vs $\log v$. Sin embargo no es posible asignar claramente el tipo de mecanismo establecido de acuerdo a los valores reportados en la literatura. Se puede proponer, como primer aproximación, que a $\text{pH}=20$ se verifica un mecanismo E_r y a $\text{pH}= 17.2$ y 16.2 se verifica un mecanismo del tipo DISM1.

A $\text{pH}=11.84$, la variación E_p vs $\log c$ presenta una pendiente de $m=0.024 \text{Vdec}^{-1}$ lo que indica un mecanismo del tipo DISM2, pero la variación E_p vs $\log v$ presenta una pendiente de $m=0.034 \text{Vdec}^{-1}$ el cual es alto para este tipo de mecanismo y un número de electrones intercambiados de $n=3$. Este comportamiento puede ser atribuido a una región de transición de acuerdo a lo reportado en la literatura⁽⁵⁾.

Es muy importante hacer notar que la medición del E_p , en los análisis anteriores, es muy imprecisa debido a que no se efectuó ninguna corrección de caída óhmica, sin embargo los resultados obtenidos no invalidan la hipótesis de este trabajo de investigación, es decir que el cambio en el nivel de acidez cambia el mecanismo de la primera electroreducción del *o*-nitrofenol ya que cambian las pendientes de las funciones E_p vs $\log v$ y E_p vs $\log c$.

El análisis coulombimétrico y voltamperométrico indica la presencia de intermediarios ácido-base cuya fuerza relativa contribuye a determinar el tipo de mecanismo. Esta fuerza relativa está dada por las disoluciones empleadas para establecer el mecanismo.

Los mecanismos de DISM1 y DISM2 suponen que la reacción de dismutación cinéticamente es irreversible. Usualmente esto ocurre debido a que la especie básica se protona rápidamente. La modificación del pH permite controlar dicha reacción ácido-base que involucra a los productos de la reacción de dismutación. En el "tiempo ventana" del estudio voltamperométrico realizado, la reacción de protonación se detecta como rápida (las funciones $I_p v^{-1/2}$ son independientes de la velocidad de barrido de potencial).

Por otra parte, en cada caso, las constantes de protonación de las bases generadas por las etapas de transferencia de carga, tienen un valor diferente. Este valor es el que determina el paso limitante dentro del mecanismo global de la reacción electroquímica. Por

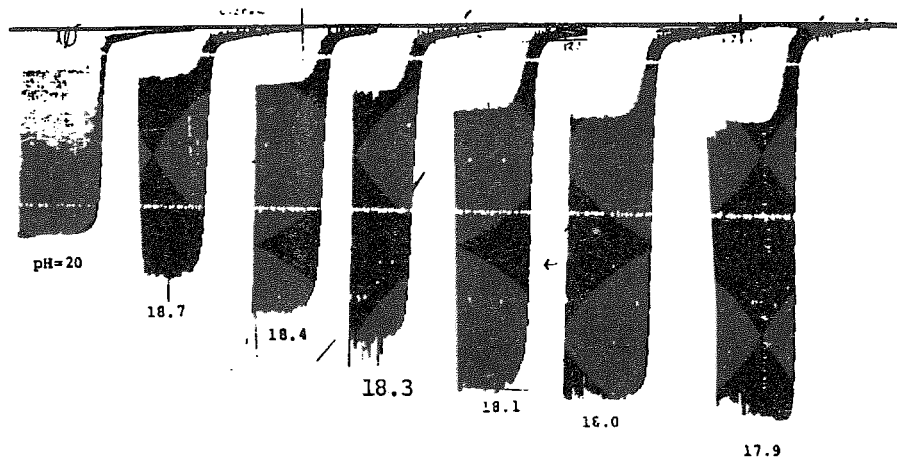
esta razón es de suma importancia vislumbrar la evolución de las constantes de acidez de los equilibrios involucrados en las etapas de los mecanismos encontrados.

III.2.3 Determinación polarográfica del pK_a' de los intermediarios

Para poder apoyar los resultados voltamperométricos y coulombimétricos obtenidos arriba y con la finalidad de obtener más información cuantitativa acerca de los mecanismos propuestos, se realizó un estudio polarográfico de la corriente límite de difusión de la primera onda de electroreducción del *o*-nitrofenol. Para la determinación de los valores de pK_a' , se usó un electrodo goteante de mercurio, *DME*, ($t=1s$). A $pH=20$ se observa, en polarografía clásica, para la primera reducción del *o*-nitrofenol, una sola onda monoelectrónica (Fig. 19). En todo momento se usó TBAP como electrolito soporte.

La figura 19 muestra, un incremento de la corriente límite polarográfica, I , a partir de la corriente límite monoelectrónica, I_0 , cuando disminuye el pH con mezclas de BBS.

La figura 20 muestra la variación de la corriente relativa I/I_0 de la primera onda de reducción del *o*-nitrofenol 1 mM en TBAP 0.1M en diferentes disoluciones de BBS en el intervalo de pH $8.6 < pH < 20$. En ella se observa que a medida que el pH disminuye la relación de I/I_0 aumenta desde un valor de 1, correspondiente a un electrón intercambiado, hasta 4, confirmando lo obtenido por voltamperometría y coulombimetría.



Gráfica 19. Polarogramas DC típicos de *o*-nitrofenol 1 mM en TBAP 0.1M en disoluciones alcalinas (BBS) en acetonitrilo obtenidas en DME ($t=2s$). Se observa un incremento de I_{lim} con la disminución del pH.

De esta figura se observa que la forma de las gráficas obtenidas corresponde a una curva de disociación de acuerdo a⁽⁵²⁾:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{0.886\sqrt{(k_r t_1 / K_a)}[H^+]}{1 + 0.886\sqrt{(k_r t_1 / K_a)}[H^+]}$$

donde I representa la corriente límite medida a un valor dado de $[H^+]$, I_0 es la corriente límite a $\text{pH}=20$ (correspondiente a una onda monoelectrónica), K_a' es la constante termodinámica de disociación para las especies protonadas producidas al electrodo, k_r es la constante de velocidad de protonación de las mismas especies, y t_1 es el tiempo de goteo. La gráfica $I/I_0 = f(\text{pH})$ se caracteriza por los puntos de inflexión que ocurren al valor de pH que puede denotarse como pKa' asociado a los pares ácido-base involucrados en el proceso de reducción. De la figura 19 se determina el punto de inflexión de las curvas obtenidas. El pH del punto de inflexión corresponde a los valores de pKa' de acuerdo a Koutecký⁽⁵²⁾. Los valores obtenidos redondeados a cero decimales, son los siguientes: 18, 16, 12 y 8.

El *tiempo ventana* de las determinaciones polarográficas permite determinar únicamente la ruta total de las reacciones electroquímicas. De esta manera, el valor de pKa' encontrado en este trabajo representa el comportamiento termodinámico de la reacción de protonación y no es posible acceder a la información cinética de estas reacciones.

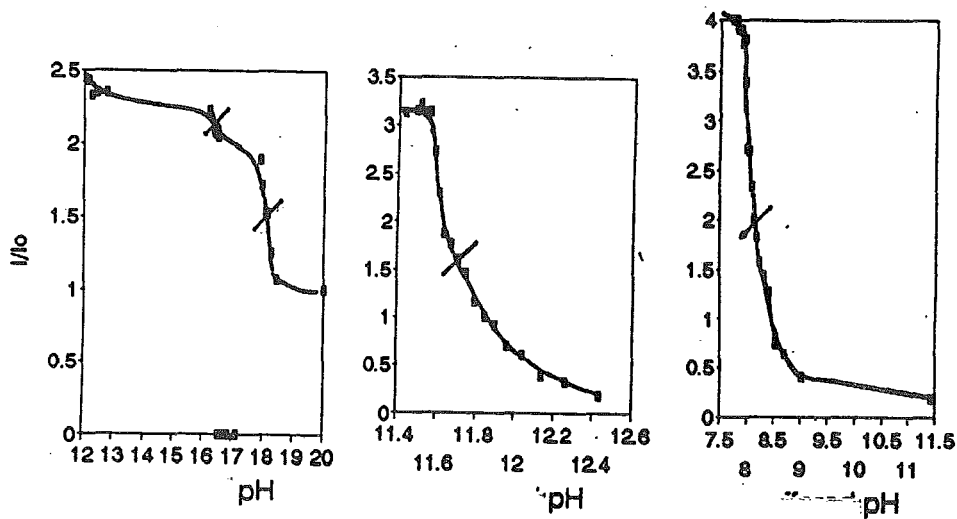


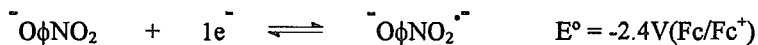
Figura 20 Dependencia de la corriente límite relativa, I/I_0 , con el pH de la primera onda de reducción de *o*-nitrofenol 1 mM en TBAP 0.1M y diversas disoluciones amortiguadoras en AN. La forma de las gráficas corresponde a curvas de disociación de acuerdo a Koutecký⁽⁵²⁾. Sobre las gráficas se indica en punto de inflexión de éstas.

III.3 Conclusiones

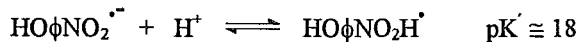
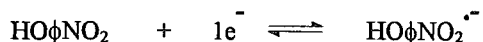
De los resultados presentados arriba, es posible concluir que el mecanismo de la reducción del *o*-nitrofenol se modifica de acuerdo al nivel de acidez en el acetonitrilo.

De acuerdo a tal información se proponen los siguientes mecanismos:

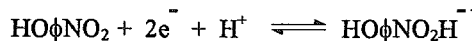
A pH=20 se encuentra una reducción monoelectrónica del *o*-nitrofenol desprotonado:



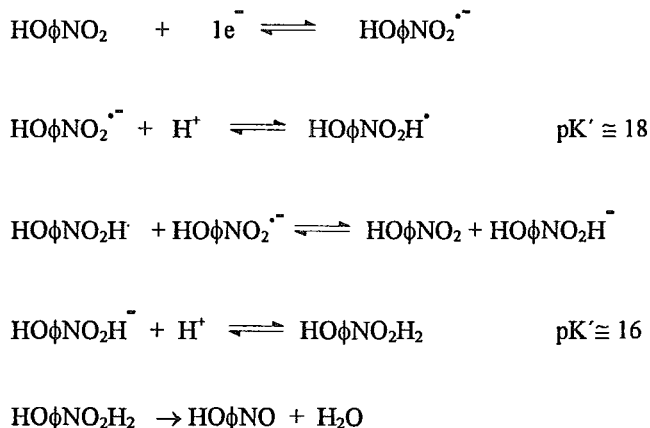
A pH =17.8, se encuentra un mecanismo de probablemente de DISM1. El mecanismo de protonación es el paso limitante:



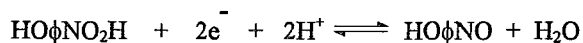
La reacción global a este valor de pH se representa por la siguiente ecuación química:



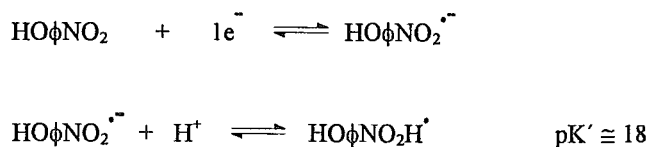
A pH=16.2 el nivel de acidez es suficientemente bajo para permitir que la reacción de dismutación sea el paso limitante en un mecanismo DISM1 que puede representarse por la siguiente secuencia de ecuaciones:

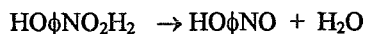
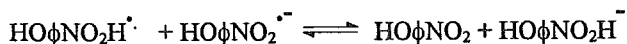


A este pH el derivado nitroso se estabiliza. El proceso global puede representarse por la siguiente ecuación química:



A pH=11.8, la acidez es suficientemente grande para protonar el derivado nitroso, el cual dismuta en un mecanismo DISM2 (orden 2) de acuerdo a la siguiente secuencia de reacciones:

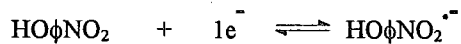


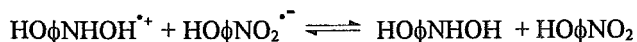
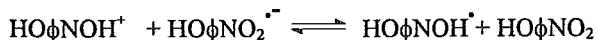
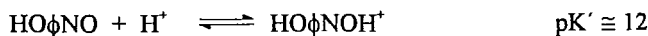
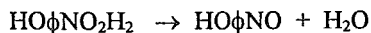


La reacción global que ocurre a pH=11.8 puede representarse por la siguiente ecuación química:

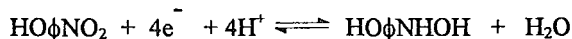


A pH=8.2, el nivel de acidez del medio es suficientemente bajo para protonar el $\text{HO}\phi\text{NOH}^\bullet$, el cual una vez protonado dismuta para generar el intermediario hidroxilamina de acuerdo a la siguiente secuencia de reacciones:





La reacción global que ocurre a $\text{pH} = 8.2$ puede representarse de acuerdo a la siguiente reacción química:



Las figuras 21, 22, 23 y 24 muestran los mecanismos, con representación estructural, de la reducción del *o*-nitrofenol en los amortiguadores ensayados en el AN.

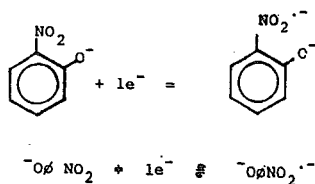
En estos mecanismos, la especie $\text{HO}\phi\text{NO}_2^{\cdot-}$ es la electrogenerada en la primera etapa de intercambio de electrones y su potencial de reducción es menos catódico que el sustrato de origen, por lo que es la especie responsable de las reacciones de dismutación posteriores a la electroreducción en los mecanismos arriba propuestos.

La figura 25 muestra las vías de reducción alcanzadas con las disoluciones amortiguadoras empleadas pueden representarse por medio de un diagrama cuadrado el

cual muestra las reacciones de reducción horizontalmente y las reacciones de protonación verticalmente.

La figura 26 muestra un diagrama con los parámetros adimensional, $\Lambda=f(\text{pH})$, de las reducciones globales del *o*-nitrofenol, donde $\Lambda = (E_{1/2}/E_{p1=20})$. En este diagrama se propone, a modo de diagrama de predominio de especies de los diferentes pares redox involucrados en las reacciones de reducción global del *o*-nitrofenol a pH controlado en el acetonitrilo.

pH=20



pH=17.8

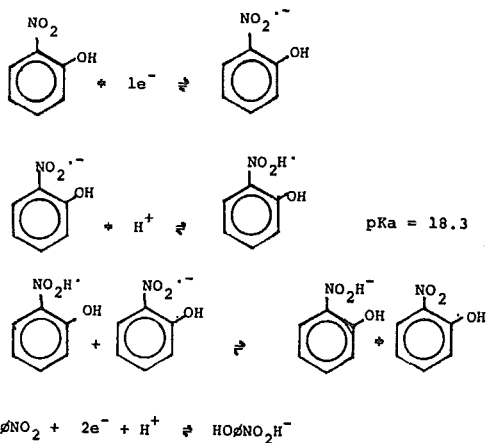
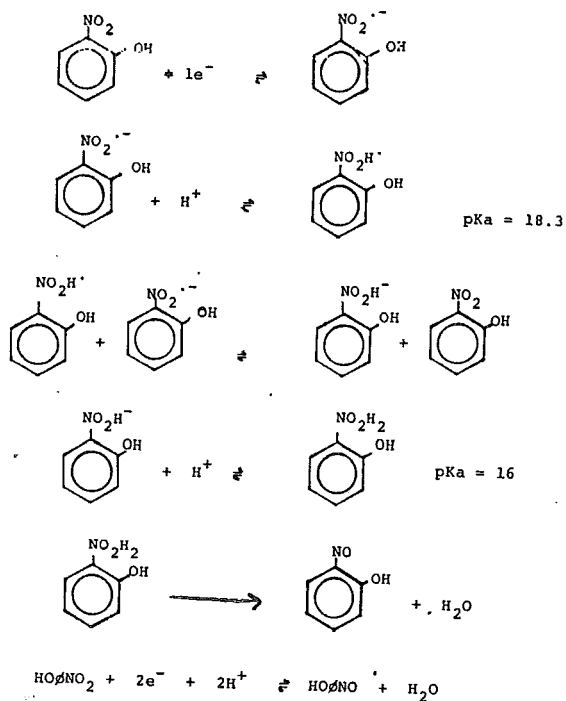
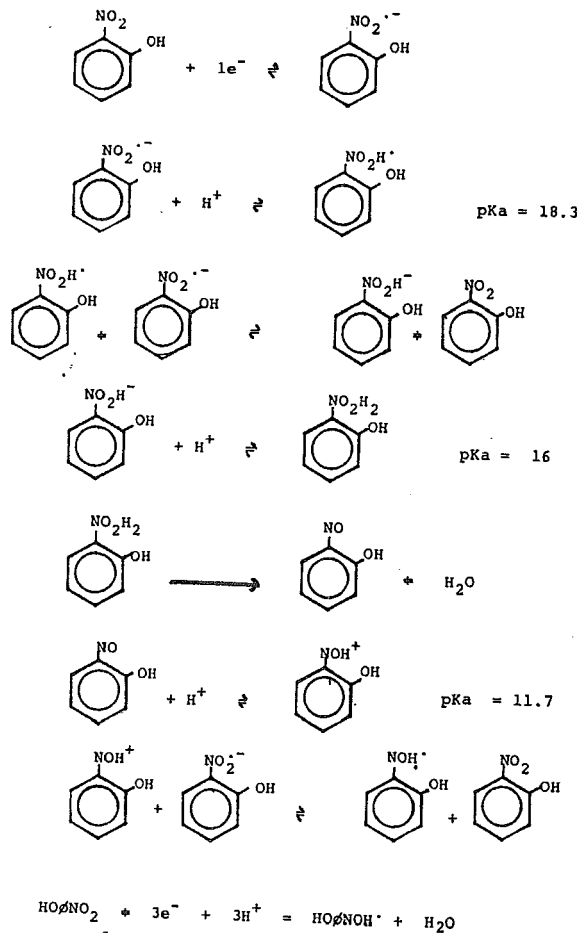


Figura 21 Mecanismo de reacción de *o*-nitrofenol a pH=20 y pH=17.8 en AN

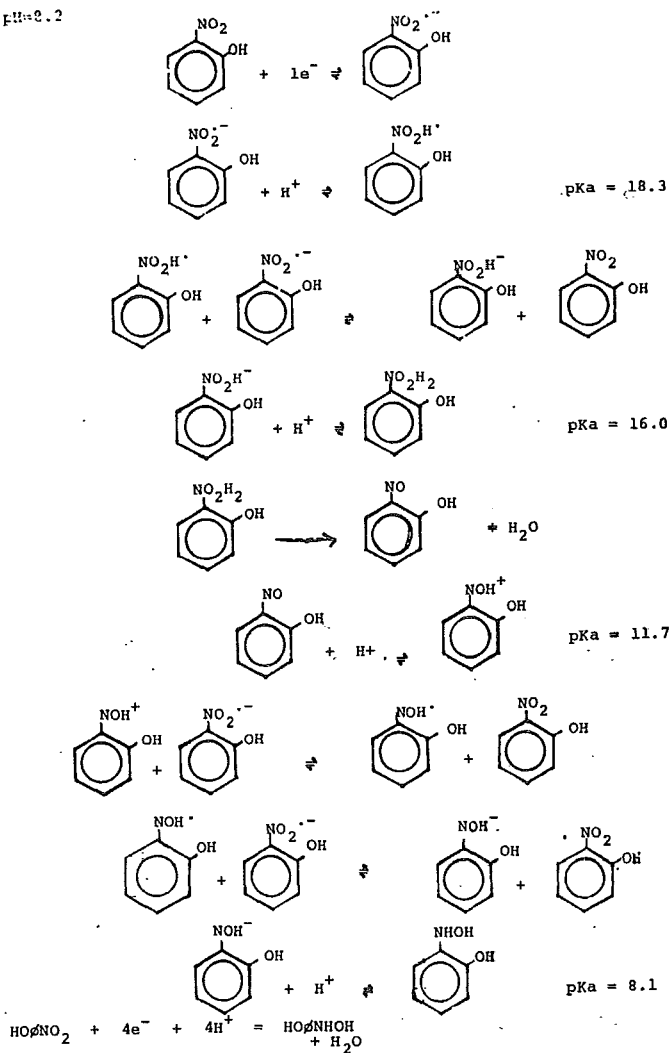
pH=16.2

Figura 22 Mecanismo de reacción de *o*-nitrofenol a pH=16.2 en AN.

pH=11.84

Figura 23 Mecanismo de reacción de *o*-nitrofenol a pH= 11.84 en AN

pH=8.2

Figura 24 Mecanismo de reacción de *o*-nitrofenol a pH= 8.2 en AN

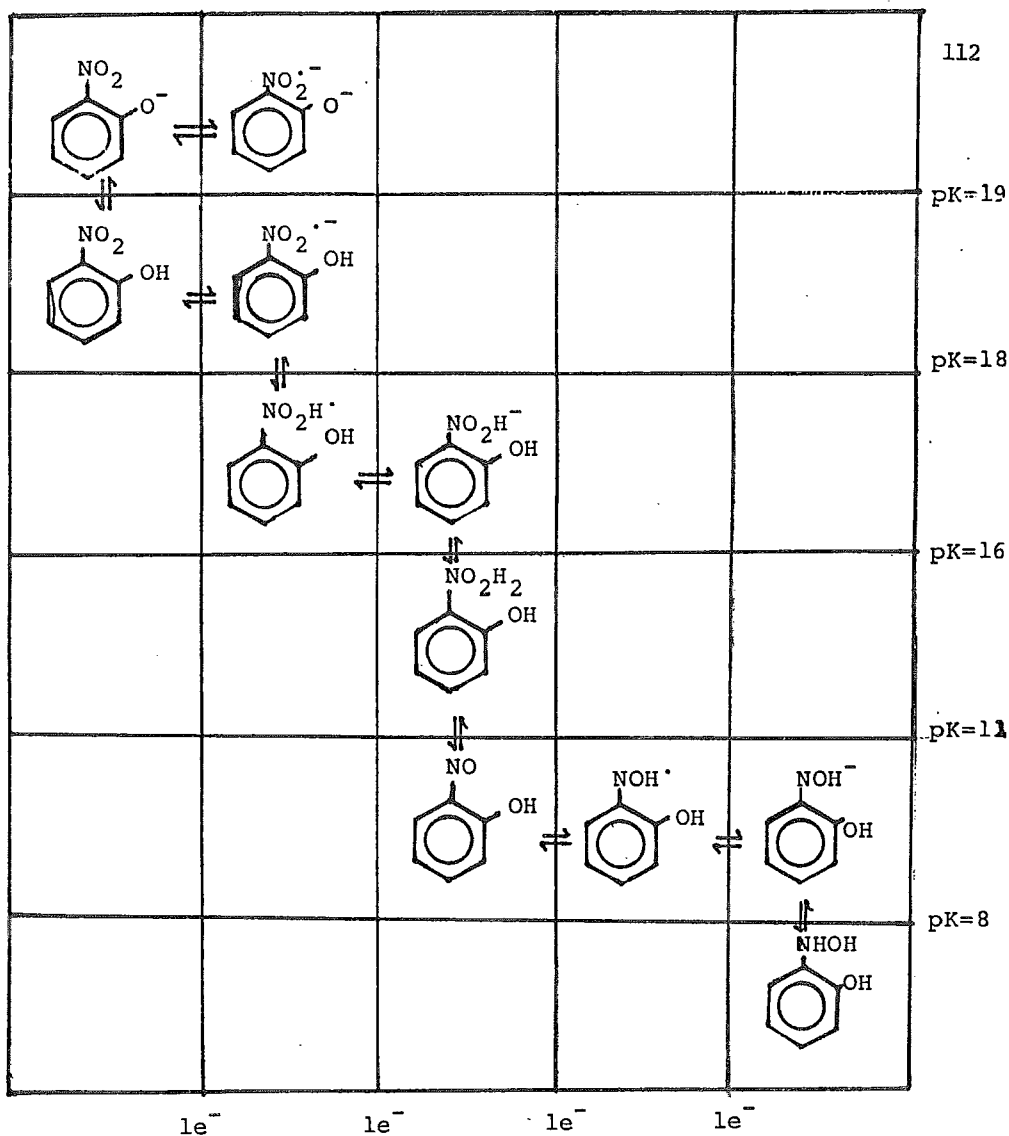


Figura 25 Diagrama cuadrado de las rutas de reducción de *o*-nitrofenol. Las reacciones verticales representan reacciones ácido-base y las horizontales las reacciones redox. Se indican los valores de pKa' asociados a cada etapa.

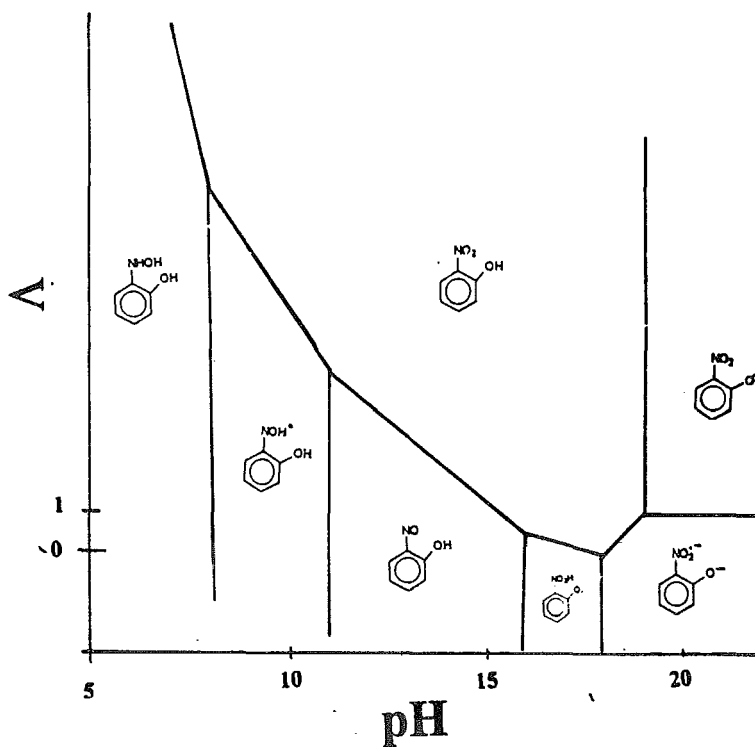
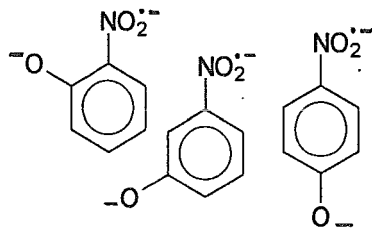


Figura 26 Diagrama adimensional $\Lambda = f(\text{pH})$ para las reducciones globales del *o*-nitrofenol en función del pH, donde $\Lambda = (E_{1/2}/E_{\text{pH}=20})$.

CAPÍTULO IV



Capítulo IV Estudio de la electroreducción de orto, meta y para nitrofenol en medio alcalino en el AN.

En el capítulo II se ha demostrado para un sistema bielectrónico y en el capítulo III para un sistema multielectrónico, que el nivel de acidez determina el mecanismo de reducción de las moléculas orgánicas en medio aprótico. En este capítulo se aportan evidencias experimentales que permiten establecer la posibilidad de correlacionar un tercer elemento predictivo, *la estructura*, al modelo propuesto para establecer *a priori* la ruta mecanística en una electroreducción orgánica. Se presentan los perfiles voltamperométricos y polarográficos, a pH suficientemente alto para desprotonar al protón fenólico de los derivados *m*-nitrofenol y *p*-nitrofenol, y con base en la información ya generada para el derivado *orto*, se concluye sobre la influencia del sustituyente en condiciones de autoprotónación controlada por el pH. A modo de compuesto modelo se estudia también al nitrobenzeno, el cual no presenta autoprotónación.

IV.1 Resultados y discusión

IV.1.1 Preparación de disoluciones de pH>20 en el acetonitrilo.

Se preparan disoluciones *stock* altamente alcalinas en el acetonitrilo para poder desprotonar al grupo fenólico del *m*-nitrofenol en el acetonitrilo ya que el pKa de este compuesto en agua es de 8.4⁽⁵³⁾ y se espera que en el acetonitrilo dicho valor se encuentre

por arriba de 20, por las razones expuestas en el Anexo I de este trabajo. Los medios de reacción de $\text{pH} > 20$ se prepararon de las siguientes maneras:

a) Electrólisis preparativa en poza de Hg de TBAP 0.1M en AN a un potencial impuesto correspondiente a la reducción del protón del AN. De esta manera es posible alcanzar un valor de $\text{pH} \cong 33$ estable durante una jornada de trabajo por lo menos. El pH fué medido con el electrodo calibrado de vidrio y el electrodo de referencia en acetonitrilo de acuerdo a la metodología empleada en los experimentos anteriores.

La figura 27 muestra la evolución del pH con el tiempo de electrólisis.

b) Disolución de NaH en TBAP 0.1M en AN. Se alcanza un valor de $\text{pH} \cong 26$ y una disolución saturada de NaCH_2CN , (NaANBS).

La fenoftaleína en ambos medios vira al rojo ($\text{pH}_{\text{vire}} = 22$ en AN)⁽²⁵⁾.

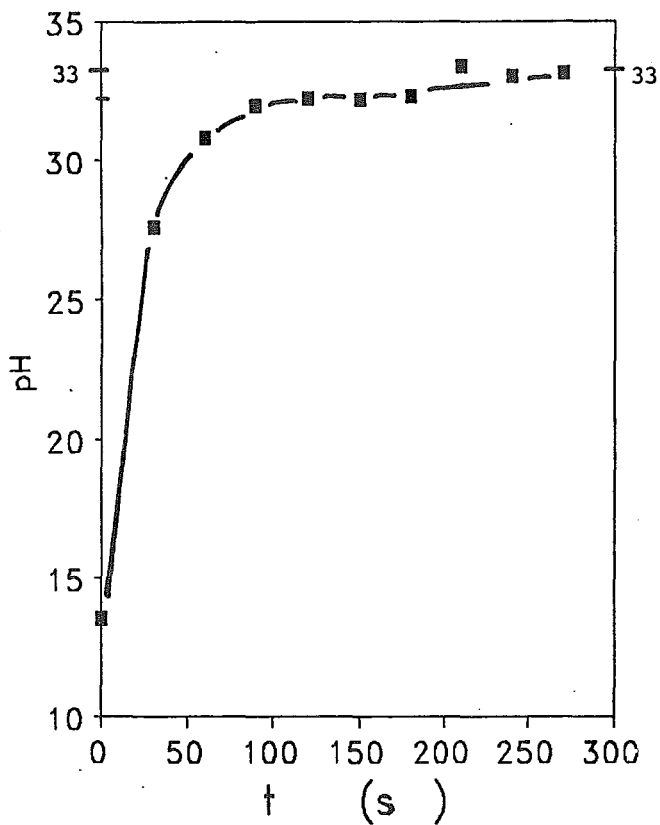


Fig. 27 Evolución del pH durante la electrólisis a potencial impuesto, $E_{imp} = -2.7V$, de TBAP 0.1M en acetonitrilo (AN). Se usó una poza de mercurio de aproximadamente 3 cm^2 como electrodo de trabajo. El pH se determinó potenciométricamente.

IV.1.2 Perfiles voltamperométricos de los derivados *meta*, *para* y del nitrobenzeno

La figura 28 muestra los voltamperogramas cíclicos de disoluciones de nitrobenzeno 12 mM en TBAP 0.1M en AN a pH=20 y pH=18 trazados sobre un electrodo de capa fina de Hg (TLME), el cual se prepara depositando Hg(II) en solución ácido a potencial impuesto en régimen convectivo. Se observa que la reacción de reducción monoelectrónica reversible presentada a pH=20 se transforma probablemente en una electroreducción bielectrónica del tipo DISM a pH=18.

La figura 29 muestra los voltamperogramas cíclicos de disoluciones de *m*-nitrofenol 8 mM en TBAP 0.1M en AN a pH=26 y pH=20 trazados sobre un electrodo de capa fina de Hg (TLME). Se observa que la reacción de reducción monoelectrónica reversible presentada a pH=26 se transforma en una electroreducción probablemente bielectrónica global del tipo DISM a pH=20. Más adelante se discutirá sobre el comportamiento del aparente desdoblamiento del pico de reducción que se observa a este pH.

La figura 30 muestra los voltamperogramas cíclicos de disoluciones de *p*-nitrofenol 8 mM en TBAP 0.1M en AN a pH=20 y pH=18 trazados sobre un electrodo de capa fina de Hg (TLME). Se observa que la reacción de reducción monoelectrónica reversible presentada a pH=20 se transforma en una electroreducción bielectrónica del tipo DISM a pH=18.

El comportamiento observado para los derivados *meta* y *para* nitrofenoles es semejante al comportamiento encontrado para el *o*-nitrofenol.

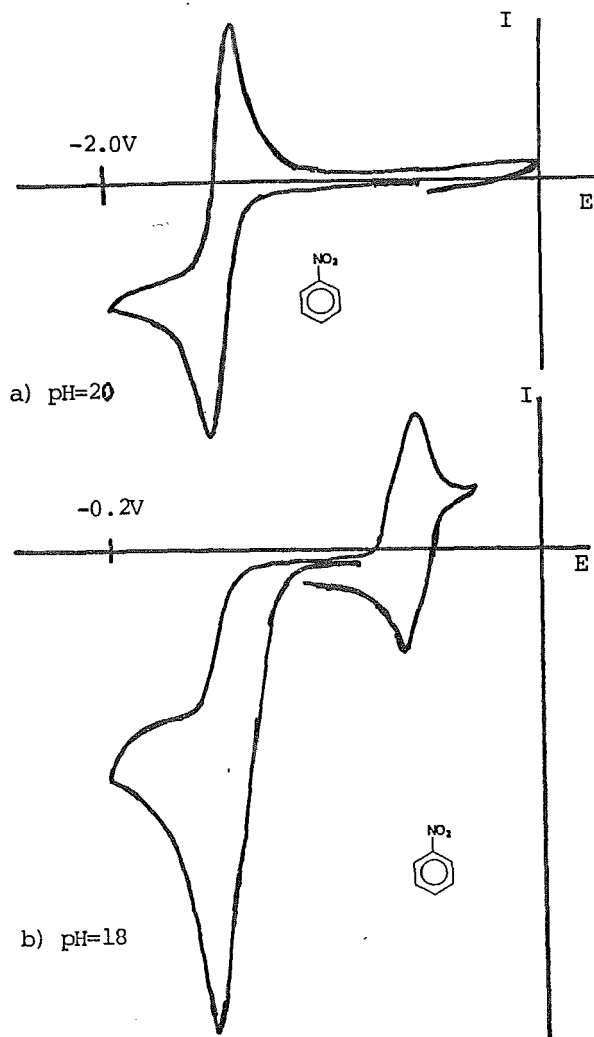


Figura 28 Voltamperograma típico, $v=500$ mV/s, que presenta el comportamiento del nitrobenzeno (12 mM) en TBAP 0.1M en AN en dos medios amortiguados: a) NaBBS pH=20; b) BBS pH=18; Se usó un electrodo de capa fina de Hg^0 , *TLME*, como electrodo de trabajo.

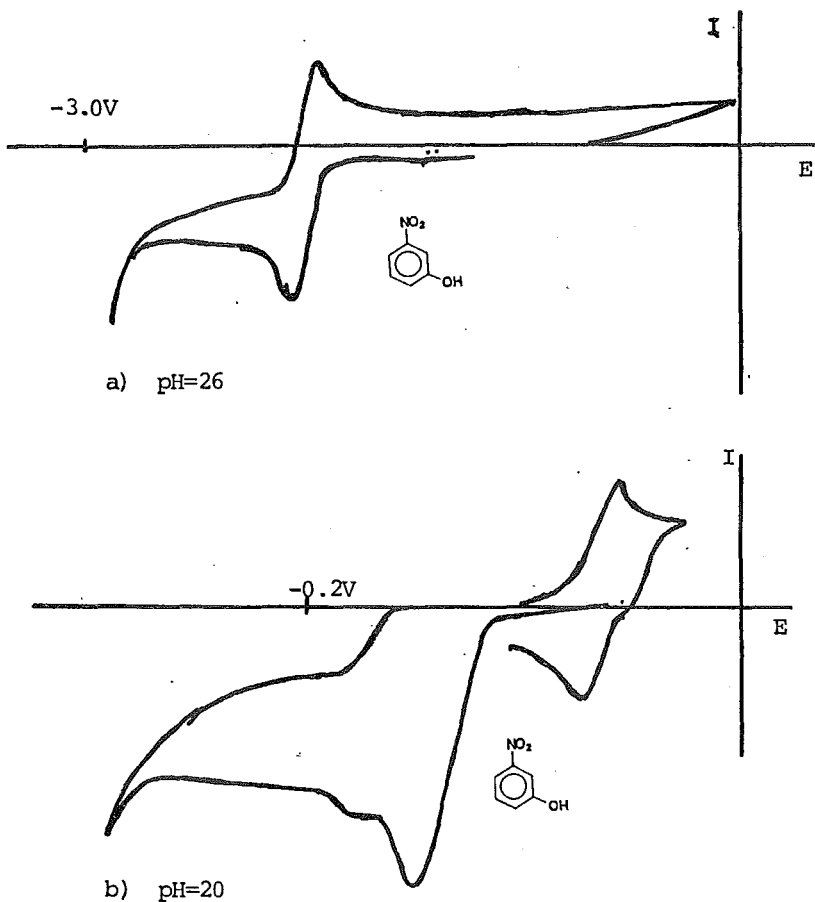


Figura 29 Voltamperograma típico, $v=500$ mV/s, que presenta el comportamiento del *m*-nitrofenol (8 mM) en TBAP 0.1M en AN en dos medios amortiguados: a) NaANBBS pH=26; b) NaBBS pH=20. Se usó un electrodo de capa fina de Hg⁰, TLME, como electrodo de trabajo.

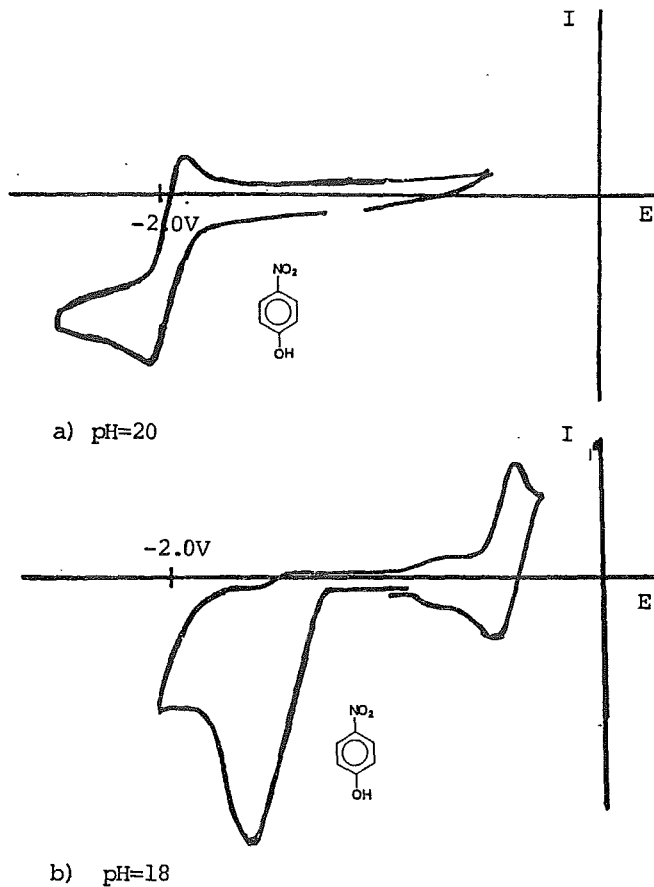


Figura 30 Voltamperograma típico, $v=500$ mV/s, que presenta el comportamiento del *p*-nitrofenol (8 mM) en TBAP 0.1M en AN en dos medios amortiguados: a) NaBBS pH=20; b) BBS pH=18; Se usó un electrodo de capa fina de Hg^0 , TLME, como electrodo de trabajo.

IV.1.3 Estudio polarográfico.

Para corroborar el incremento de la corriente de electrólisis asociada al aumento en el número de electrones involucrados, por disminución del pH del medio, se obtuvieron los polarogramas de disoluciones de *m*-nitrofenol a pH=26 y pH=20 y de *p*-nitrofenol pH=20 y pH=18.

La figura 31 muestra los polarogramas obtenidos por polarografía *tast* de los derivados *meta* y *para* a los valores de pH 26 y 20 y 20 y 18 respectivamente. Se observa que efectivamente hay un aumento del doble en la corriente límite de difusión al disminuir el pH. Es conveniente hacer notar que la inclinación de las ondas obtenidas es mucho menor que las correspondientes al nitrobenzeno en sendos medios, lo que sugiere que las reacciones ácido-base acopladas al intercambio de electrones se manifiestan notablemente en la ventana de tiempo de la técnica.

La figura 32 muestra los correspondientes polarogramas obtenidos por polarografía diferencial de pulsos. Se corrobora que la reducción del derivado *meta* ocurre en varias etapas cuyo intercambio total de electrones corresponde a $n=1$ y $n=2$ en los medios ensayados.

Es importante hacer notar que la suma de los valores de corriente de pico (I_p) de las tres señales observadas en cada pH ensayado, corresponde a la I_p total correspondiente a $n=1$ y $n=2$ en sendos valores de pH.

La reducción del *meta* derivado se ve complicada, probablemente debido a la basicidad tan alta requerida para su estabilización. La determinación del mecanismo de esta reacción se sale del objetivo general de este trabajo. Sin embargo, es importante hacer notar que el potencial correspondiente al pico más importante de reducción observado en la figura 32, podría ser asignado al paso monoelectrónico similar a los otros compuestos.

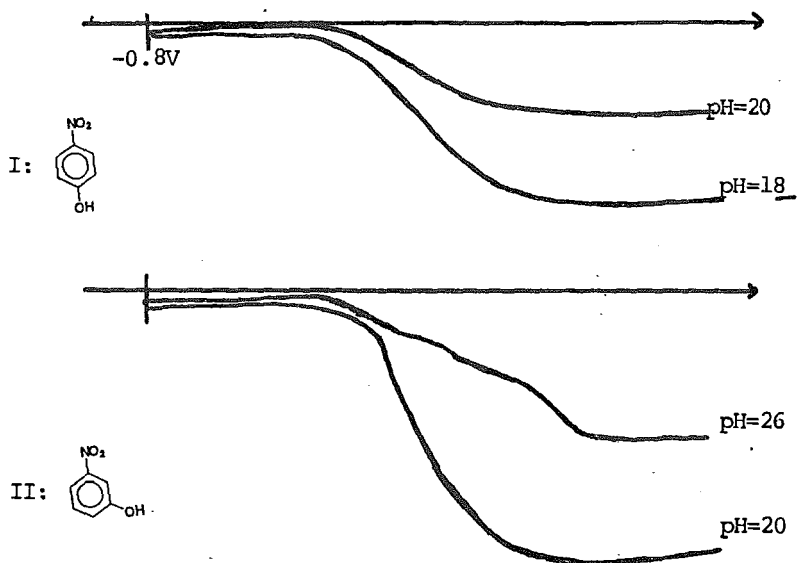


Fig 31 Polarogramas *tast* típicos, $v=5$ mV/s, de la primera reducción de: I) *p*-nitrofenol (8 mM) en TBAP 0.1M en AN en diferentes amortiguadores: a) NaBBS pH=20; b) BBS pH=18; y II) *m*-nitrofenol (8 mM) en TBAP 0.1M en AN y: a) pH=NaANBS pH=26; b) NaBBS pH=20.

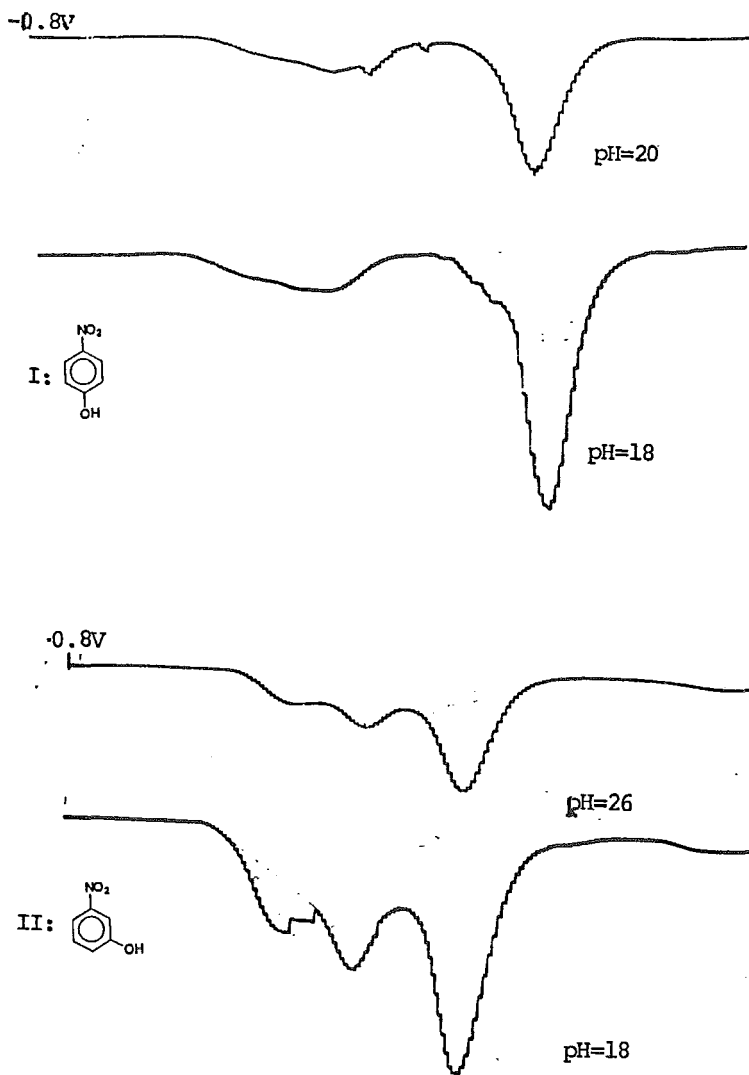


Figura 32 Polarogramas DP típicos, $v=10$ mV/s, $\Delta E=50$ mV, de: I: *p*-nitrofenol (8mM) en TBAP 0.1M en acetonitrilo en diferentes medios amortiguadores: a) NABBS pH=20; b) BBS pH=18; y II: *m*-nitrofenol (8 mM) en TBAP 0.1M en acetonitrilo en dos medios amortiguadores: a) NaANBS pH=26; b) NaBBS pH=20.

IV.1.4 Determinación del pKa' del par $\phi\text{-NO}_2\text{H}/\phi\text{-NO}_2^-$:

De manera análoga a la determinación polarográfica del pKa' del radical anión del *o*-nitrofenol en el capítulo III, se determinaron los valores correspondientes para los derivados *para* y *meta* nitrofenoles.

La figura 33 muestra la evolución de la corriente relativa I/I_0 de la primera onda de reducción del *p*-nitrofenol 8 mM en 0.1 M TBAP en AN y diversas disoluciones amortiguadoras. Del punto de inflexión se deduce un valor de $\text{pH}\cong 18$. Este valor está asociado al pKa' del par $p\text{-}\phi\text{-NO}_2\text{H}/p\text{-}\phi\text{-NO}_2^-$:

La figura 34 muestra la evolución de la corriente relativa I/I_0 de la primera onda de reducción del *m*-nitrofenol 8 mM en 0.1 M TBAP en AN y diversas disoluciones amortiguadoras. Del punto de inflexión se deduce un valor de $\text{pH}\cong 24$. Este valor está asociado al pKa' del par $m\text{-}\phi\text{-NO}_2\text{H}/m\text{-}\phi\text{-NO}_2^-$:

IV.1.5 Correlación estructural

El uso de valores de $\text{pH} > \text{pK}_{\phi\text{OH}}$ de los grupos fenólicos permite estabilizar a los radicales aniónicos generados de la primera electroreducción del grupo nitro (es decir, se inhibe la autoprotonación) y en consecuencia, es posible estudiar la influencia de la posición del radical fenolato sobre la reacción del radical-anión generado en sendos isómeros.

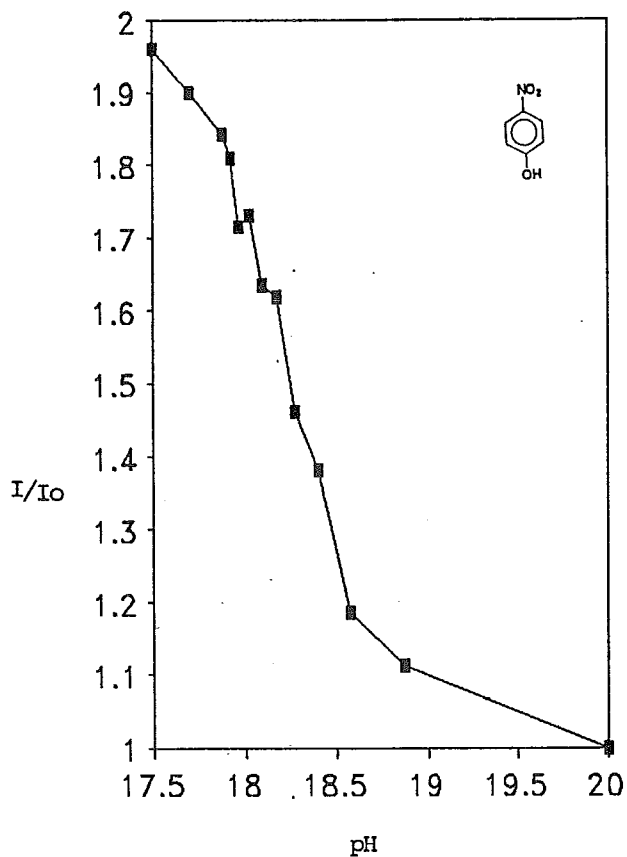


Figura 33 Dependencia de la corriente polarográfica relativa, I/I_0 , de la primera onda de reducción de *p*-nitrofenol en TBAP 0.1M y diferentes disoluciones amortiguadoras en AN. La forma de las curvas corresponden a una gráfica de disociación. $pH_{1/2} \cong 18$.

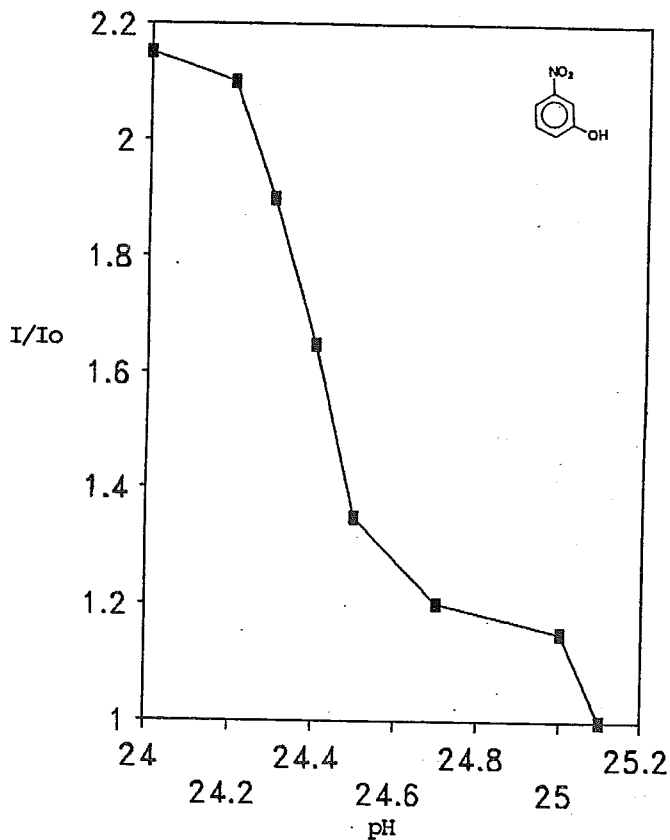


Figura 34 Dependencia de la corriente polarográfica relativa, I/I_o , de la primera onda de reducción de *m*-nitrofenol en TBAP 0.1M y diferentes disoluciones amortiguadoras en AN. La forma de las curvas corresponden a una gráfica de disociación. $\text{pH}_{1/2} \approx 24$.

Perrin, Dempsey y Serjeant⁽⁵³⁾ han propuesto relaciones de Hammet desarrolladas especialmente para la ionización de los fenoles con respecto a la reducción polarográfica de quinonas, y que pueden utilizarse como un parámetro de influencia estructural hacia la reducción del grupo nitro como una primera aproximación de estudio:

$$\sigma_o = 0.04; \sigma_m = 0.13 \quad \sigma_p = -0.03$$

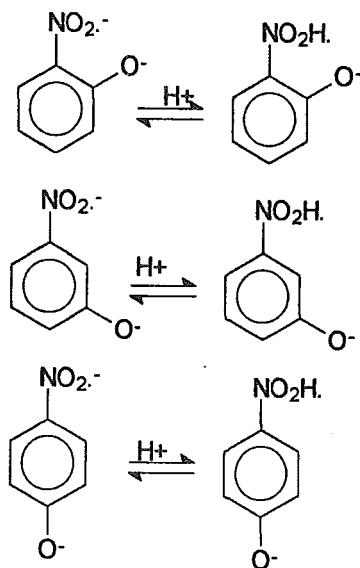
En el Anexo I se reporta la determinación espectrofotométrica de los valores de pKa' del grupo fenol de los isómeros del nitrofenol en acetonitrilo. Los valores encontrados fueron:

derivado	pKa	NO₂φ-OH/NO₂φ-O'
<i>orto</i>	19	
<i>meta</i>	25	
<i>para</i>	20	

Es importante recordar que los valores de pKa' encontrados corresponden a valores de constantes condicionales determinadas en nuestros medios de reacción que no son necesariamente los mismos que los empleados por otros autores en trabajos de investigación similares. Por lo tanto no necesariamente coinciden los valores aquí reportados con aquellos reportados en la literatura. La determinación o corroboración de los valores termodinámicos exactos de las constantes de acidez sale fuera del objetivo general de este trabajo.

Por lo que los valores de pK_a' de los radicales aniones, $\phi\text{-NO}_2\text{H}/\phi\text{-NO}_2^{\cdot-}$, determinados polarográficamente corresponden a las moléculas desionizadas en el grupo fenólico en los amortiguadores de $\text{pH} = 26, 20$ y 28 usados en sendos isómeros del nitrofenol. De esta manera es posible correlacionar los parámetros de Hammet indicados con el pK_a de los radicales aniones generados electroquímicamente ya que la protonación química del grupo fenol está controlada.

La figura 35 muestra la correlación entre el pK_a de los pares mostrados abajo (de los radicales dianiones/radical anión) y los valores de σ .



Se observa una correlación causal que deberá definirse con la inclusión de más sustituyentes diferentes a $-\text{OH}$. Dicha correlación sugiere una influencia estructural sobre la estabilidad básica de las especies electrogeneradas.

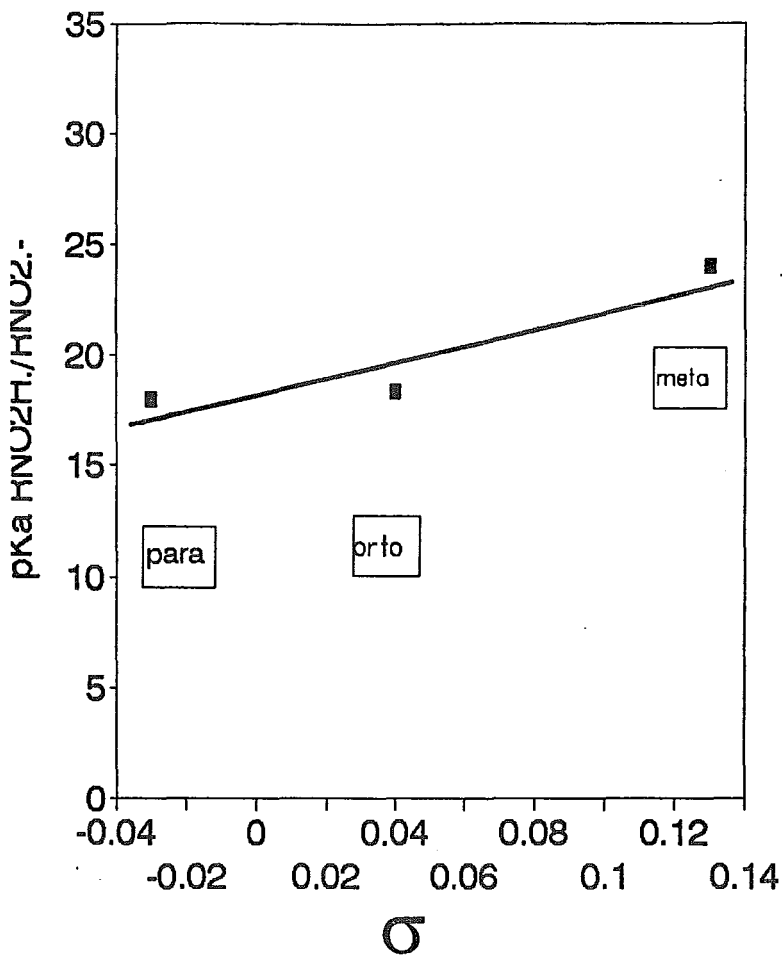


Figura 35 Valores de pKa del par $\phi\text{-NO}_2\text{H}/\phi\text{-NO}_2^-$ versus relaciones de Hammett para la disociación de ϕOH en posiciones *orto*, *meta* y *para* en las moléculas de nitrofenol.

IV.2 Conclusiones

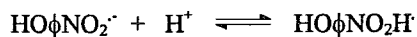
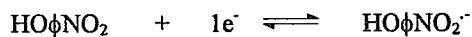
Con base en la información anterior y del estudio sistemático de las quinonas y el *o*-nitrofenol se puede proponer mecanismos generales para los derivados estudiados en este capítulo:

$\text{pH} > \text{pK}_{\text{a}\phi\text{OH}}$:

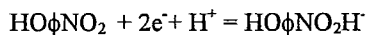
mecanismo E_r $\text{O}\phi\text{NO}_2 + 1e^- = \text{O}\phi\text{NO}_2^-$

$\text{pH} \cong \text{pK}_{\text{a}\phi\text{NO}_2\text{H}}$:

mecanismo DISM1 o DISM2



reacción global:



La imposición del nivel de acidez permitió tener acceso a los valores de las constantes de protonación de los radicales-dianiones formados durante la primera transferencia monoelectrónica. El cálculo de los valores del pK_{a} de estos pares, permitió establecer una correlación de éstos con algunos valores de σ .

CAPÍTULO V

Conclusiones y perspectivas

V Conclusiones y perspectivas de la tesis doctoral

En términos generales de los resultados obtenidos puede concluirse que:

El mecanismo de electroreducción del *o*-nitrofenol, *p*-nitrofenol y *m*-nitrofenol puede determinarse *a priori* si se trabaja en un medio de pH definido.

Es posible explorar la posibilidad de electrogenerar especies estables como el derivado nitroso y la hidroxilamina en posiciones *orto*, *meta* y *para* al grupo nitro.

Es posible electrogenerar especies reactivas y estabilizarlas como los respectivos radicales-anión o neutro, lo cual puede tener implicaciones interesantes en química sintética.

La metodología utilizada en este trabajo ha permitido estimar los valores de pKa' asociados a radicales libres de los isómeros del nitrofenol.

Se ha encontrado un medio de reacción para inhibir la reacción de autoprotonación de los nitrobenenos hidroxil-sustituídos, en cualquier posición, hacia el radical anión $-\text{NO}_2^{\cdot-}$.

En los tres capítulos presentados se confirman las hipótesis propuestas en el proyecto predoctoral, propuesto inicialmente y las publicaciones aceptadas corroboran el carácter de investigación original en electroquímica analítica.

Anexos

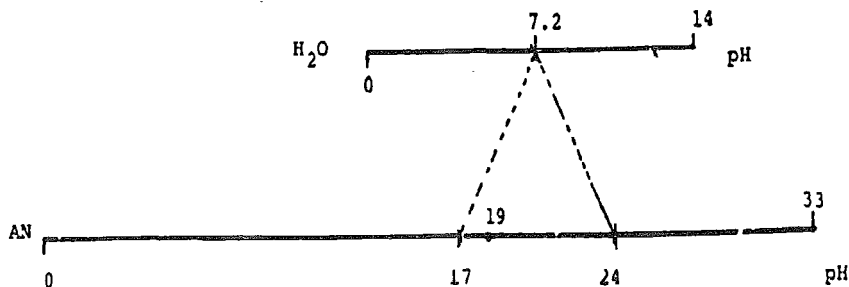
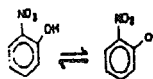
Anexo I

Determinación de los pKa de los grupos fenólicos en los isómeros del nitrofenol

El pKa del par conjugado $\text{HO}\phi\text{NO}_2/\text{ }^-\text{O}\phi\text{NO}_2$ se determinó espectrofotométricamente de acuerdo a Freiser y colaboradores⁽⁵⁴⁾, por medición de la absorbancia del color amarillo de la disolución a 390 nm de una disolución de *o*-nitrofenol 50 μM en TBAP 50 mM en AN en el intervalo de $8 < \text{pH} < 20$ en medio amortiguado; Se determina un valor de $\text{pK}_a \cong 19.0$. Por lo tanto, en NaBBS $\text{pH}=20$, el *o*-nitrofenol está prácticamente desprotonado en disolución. Cabe hacer notar que el valor de pKa encontrado para al *o*-nitrofenol en acetonitrilo es congruente con el valor de pKa predicho por el modelo extratermodinámico de correlación de propiedades termodinámicas⁽⁵⁵⁾ como se muestra a continuación al comparar el pKa reportado en agua con el valor predicho por la correlación de escalas:

$$\text{pKa}_{AN} = \text{pKa}_{H_2O} + \log \frac{\Gamma_{RO^-} \Gamma_{H^+}}{\Gamma_{ROH}}$$

$$\log \frac{\Gamma_{RO^-} \Gamma_{H^+}}{\Gamma_{ROH}} = 13.9 \pm 3.3$$

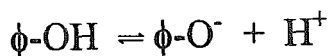


Determinación del pKa del grupo ϕ -ROH de los derivados meta y para nitrofenoles.

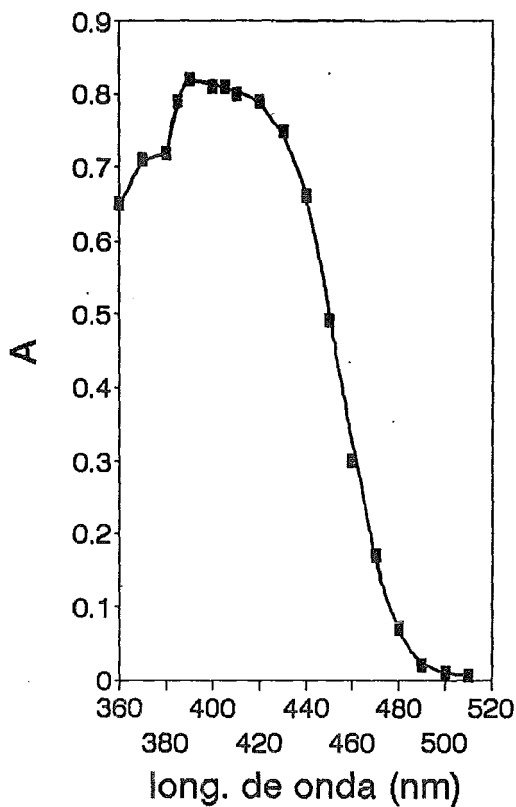
De manera análoga a la determinación espectrofotométrica del pKa de grupo fenol del derivado orto-nitrofenol⁽⁵⁴⁾, se determinaron los valores para los derivados *meta* y *para*, en los intervalos de pH en el que se pasa del fenolato al fenol. Los resultados obtenidos de linealizar las funciones de $\text{pH} = f(A/A_0 - A)$ se muestran a continuación:

isómero	λ_{\max}	$\log \epsilon$	b	m	r
<i>orto</i>	390	4.17	19 ± 0.11	0.94 ± 0.10	0.9654
<i>meta</i>	450	3.22	25 ± 0.06	1.05 ± 0.14	0.9884
<i>para</i>	405	3.36	20 ± 0.04	0.98 ± 0.04	0.9915

la ordenada a la origen, b , corresponde al valor del pKa del par:



A modo de ejemplo se muestra a continuación el espectro de absorción del *o*-nitrofenol 50 μM en TBAP 50 mM a pH=20:



A continuación, a modo de ejemplo, se muestran los valores de absorbancia a 390 nm, y los valores de pH de las disoluciones amortiguadas de *o*-nitrofenol 53 μM en TBAP 50 mM. El pH se determinó con el electrodo de vidrio como en todos los experimentos de esta investigación:

pH*	A(390 nm)
20	0.88 = A_0
19.1	0.50
18.9	0.28
18.5	0.14
18.2	0.10
17.8	0.04

*amortiguadores de ácido benzóico/benzoato de sodio

El pK_a' se determina con la siguiente fórmula:

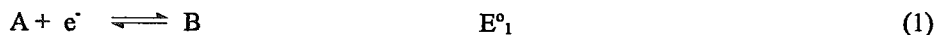
$$\text{pH} = \text{pK}_a' + \log (A/A_0 - a)$$

El resultado del análisis de regresión se reportan en la tabla arriba mostrada junto con los resultados de los otros isómeros del nitrofenol.

Anexo II Funciones voltamperométricas para mecanismos ECE, DISM1 y DISM2

Savéant y colaboradores han reportado en una serie de publicaciones, el estudio cinético sobre la reducción de moléculas orgánicas en medios apróticos ^(1,5,40,43,56,57).

Como ya se ha establecido en los capítulos II y III para el caso de las quinonas y el *o*-nitrofenol, la electroreducción y las reacciones de protonación acopladas pueden resumirse en una secuencia general de reacciones:



Donde las reacciones (2) y (5) pueden ser reacciones de transferencia de protones y la reacción (4) pueden ser transferencias homogéneas de carga.

Secuencias:

Reacciones (1), (2), (3) \Rightarrow mecanismo ECE, la etapa lenta es (2)

Reacciones (1), (2), (4) \Rightarrow mecanismo DISM1, la etapa lenta es (2)

Reacciones (1), (2), (4) \Rightarrow mecanismo DISM2, la etapa lenta es (4)

Anexo III Cronoamperometría de inversión de potencial periódico

Como puede observarse del anexo anterior, los criterios de diagnóstico voltamperométrico no pueden distinguir entre un mecanismo ECE y un mecanismo del tipo de DISM1. C. Amatore y J.M. Savéant⁽⁴¹⁾ demostraron que la cronoamperometría de doble pulso de potencial podía discernir entre estas dos situaciones mecánicas si se aplicaba el programa de pulsos de potenciales adecuados.

La figura 36 muestra el programa de pulsos de potencial propuesto, donde E_i = potencial de pulso inverso; E_f = potencial de pulso inverso; donde E_i = potencial de pulso directo; θ = tiempo de duración del pulso directo; T = tiempo de duración del pulso inverso.

La figura 37 muestra la respuesta de la corriente con el tiempo para diversos valores del parámetro adimensional $\lambda = k\theta$, para el mecanismo ECE y el de DISM1.

El efecto del factor cinético λ se puede representar más convenientemente si se elabora la gráfica del factor $IR = I_{2\theta}/I_{\theta}$ contra el $\log \lambda$.

La figura 38 muestra la variación de $IR = f(\log \lambda)$ para los casos ECE y DISM1.

b) mecanismo DISM1

$$\psi_p = 0.992$$

$$E_p = E^\circ - 0.077 + 0.03 \log [k/1+K] - 0.03 \log v$$

c) mecanismo DISM2

$$\psi_p = 1.054$$

$$E_p = E^\circ - 0.065 + 0.02 \log [K/k] - 0.02 \log v + 0.02 \log c$$

La siguiente tabla resume las variaciones de E_p para estas situaciones mecanísticas para los dos primeros electrones de la electroreducción:

	$dE_p/d\log v$	$dE_p/\log c$	$E_{p/2} - E_p$
ECE_i	29.6*	29.6	58.3
ECE_r	29.6	29.6	87.1
DISM1	29.6	29.6	58.3
DISM2	19.7	19.7	58.0

*mV

Los criterios de diagnóstico presentados son válidos también para tres y cuatro electrones intercambiados, para esto se sustituyen los factores estequiométricos adecuados en las ecuaciones diferenciales respectivas⁽¹⁾.

Anexo III Cronoamperometría de inversión de potencial periódico

Como puede observarse del anexo anterior, los criterios de diagnóstico voltamperométrico no pueden distinguir entre un mecanismo ECE y un mecanismo del tipo de DISM1. C. Amatore y J.M. Savéant⁽⁴¹⁾ demostraron que la cronoamperometría de doble pulso de potencial podía discernir entre estas dos situaciones mecánicas si se aplicaba el programa de pulsos de potenciales adecuados.

La figura 35 muestra el programa de pulsos de potencial propuesto, donde E_i = potencial de pulso inverso; E_f = potencial de pulso inverso; donde E_i = potencial de pulso inverso; E_f = potencial de pulso inverso; θ = tiempo de duración del pulso directo; T = tiempo de duración del pulso inverso.

La figura 36 muestra la respuesta de la corriente con el tiempo para diversos valores del parámetro adimensional $\lambda = k\theta$, para el mecanismo ECE y el de DISM1.

El efecto del factor cinético λ se puede representar más convenientemente si se elabora la gráfica del factor $IR = I_{2\theta}/I_0$ contra el $\log \lambda$.

La figura 37 muestra la variación de $IR = f(\log \lambda)$ para los casos ECE y DISM1.

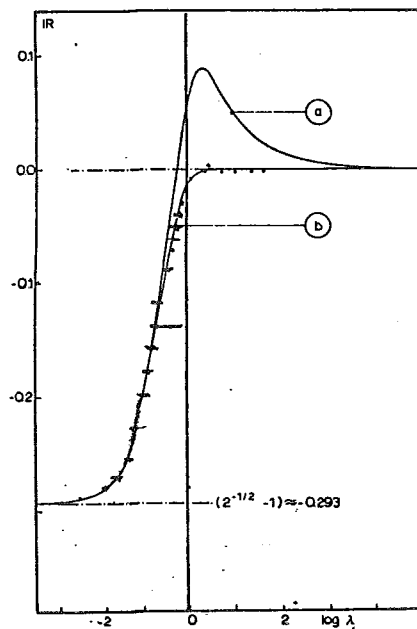


Figura 38 Cociente de las intensidades de corriente a 2θ y θ en función del parámetro cinético $\lambda=k\theta$ para a) ECE y b) DISM1.

En este trabajo de tesis se ha elegido un programa de perturbación periódica de potencial en lugar de una sola inversión, ya que un programa de este tipo permite que los valores experimentales de IR corresponden a un menor error experimental.

La figura 39 muestra el efecto mencionado para el caso del naftaleno en la DMF. Si bien en cada caso es necesario determinar el valor de T/θ para lograr el mejor efecto del doble pulso de potencial, se puede usar el valor de periodicidad $T/\theta = 10$ como una aproximación adecuada de trabajo.

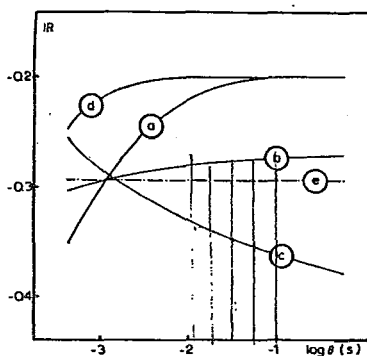


Figura 39 Efecto del pulso periódico sobre IR para naftaleno 1 mM en DMF⁽⁴¹⁾. Se muestran valores de T/θ de: a) 101; b) 11; c) 5; d) solo pulso directo; e) valor teórico.

Bibliografía

VI Bibliografía

- (1) C. Amatore, G. Capobianco, G. Farnia, G. Sandoná, J.M. Savéant, M.G. Severin, E. Vianello *J. Am. Chem. Soc.* **107**(1985)1815
- (2) J. Bessard, G. Cauquis and D. Serve, *Tetrahedron Lett.* **35**(1970)3103
- (3) G. Cauquis and G. Marbach, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **5**(1971)1908
- (4) B.R. Eggins and J.Q. Chambers, *J. Electrochem. Soc.*, **117**(1969)186
- (5) M. Mastragostino, L. Nadjo and J.M. Savéant, *Electrochim. Acta* **13**(1968)721
- (6) P. Wardman, T.S. Lin, A.C. Sarotrelli, *J. Med. Chem.* **29**(1986)1381
- (7) F.M. Kupchan, A. Karim and C. Marckc. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**(1968)5923.
- (8) F.M. Kupchan, A. Karim, C. Marckc. *J. Org. Chem.* **34**(1969)3912
- (9) O.S. Ksenzhek, S.A. Petrova, M.V. Kolodyashny and S.V. Oleinik, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **4** (1977) 335.
- (10) P. Siva Sankar and S.J. Reddy
Contemporary Electroanalytical Chemistry Edited by A. Ivaska, A. Lewenstam and R. Sara
Plenum Press, New York, Page 339, 1990
- (11) J. A. Squella, S. Bollo, J. de la Fuente and L.J. Núñez-Vergara
Bioelectrochem. and Bioenergetics. **34**(1994)13
- (12) O. Popovych and R. P. T. Tomkins
Nonaqueous Solution Chemistry
John Wiley & Sons
1981
- (13) I. M. Kolthoff and M.K. Chantooni, Jr. *J. of Phys. Chem.* **72**(1968)2270
- (14) D. D. Perrin, W. L. F. Amarego and D. R. Perrin
Purification of Laboratory Chemicals”
2nd Edition
Pergamon Press,
1980
- (15) S. Pons and S.K. Khoo *Electrochim. Acta* **27**(1982)1161

- (16) B. Trémillon
Electrochimie analytique et réaction en solution
Tome I
Masson
Pág. 253
1993
- (17) W.S. Muney and J.F. Coetzee *J. Phys. Chem.* **66**(1962)89
- (18) J. F. Coetzee and G. R. Padmanabhan *J. Phys. Chem.* **66**(1962)1708
- (19) I. M. Kolthoff and M.K. Chantooni, Jr. *J. of Amer. Chem. Soc.* **87**(1965)1004
- (20) I.M. Kolthoff and M.K. Chantooni, Jr. *J. Phys. Chem.* **70**(1966)856
- (21) I.M. Kolthoff *Anal. Chem.* **46**(1974)1992
- (22) I.M. Kolthoff and M.K. Chantooni, Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **97**(1975)1376
- (23) Z. Pawlak, G. Z. Zundel and J. Fritsch *Electrochim. Acta* **29**(1984)391
- (24) I. M. Kolthoff and M.K. Chantooni, Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **87**(1965)4428
- (25) I.M. Kolthoff, M.K. Chantooni, Jr. and S. Bhowmik *Anal. Chem.* **39**(1967)315
- (26) James S. Fritz
Acid-Base titrations in nonaqueous solvents
Allyn and Bacon Inc.
1973
- (27) K. Nomura and Y. Ujihira *Anal. Chem.* **60**(1988)2564
- (28) J. Valenzuela, A. Baeza
Determinación selectiva de la actividad de H⁺ en medio acuoso y no acuoso por electrodos sólidos no membranales
Tesis de licenciatura. Facultad de Química UNAM. México
1996.
- (29) F. A. Long and M. A. Paul *Chem. Rev.* **57**(1957)1
- (30) H. Strehlow *Z. Electrochem.* **64**(1960)483

- (31) F.J. González, J.M. Aceves, R. Miranda and I. González
J. Electroanal. Chem. **310**(1991)293
- (32) M. A. Stapanian and R.C. Metcall *J. Chem. Ed.* **67**(1990)623
- (33) Manual de operación del equipo *pH meter 3020 Orion*.
- (34) *Operation manual pH meter model LSX. Sargent Welch*
- (35) D.Hwley and S.W. Feldberg, *J. Phys. Chem.* **70**(1966)3459
- (36) L. Nadjo and J.M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* , **33**(1971)419
- (37) Jonathan, L.T., Che, C.T. Pezzuto, J.H. Fong, HF Farnsworth,
J. Nat. Prod. **52**(1989)575
- (38) C. Riussel and W. Jaenicke *J. Electroanal. Chem.* **199**(1986)139
- (39) G. Gritzner and J. Küta *J. Pure Appl. Chem.*, **4**(1984)462
- (40) C. Amatore and J. M. Savéant *J. Electroanal. Chem.* **102**(1979)21
- (41) C. Amatore and J. M. Savéant *J. Electroanal. Chem.* **107**(1980)353
- (42) A.J. Bard, L. Faulkner
Electrochemical Methods,
John and Wiley. New York, 1980.
- (43) C. Amatore and J. M. Savéant *J. Electroanal. Chem.* **85**(1977)27
- (44) E. Laviron and L. Roullier *J. Electroanal. Chem.* **288**(1990)165
- (45) S. H. Cadle, P.R. Tice and J. Q. Chambers *J. Phys. Chem.* **72**(1967)4336
- (46) G.J. Hoytink,
Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering
H. Gerischer and C. W. Tobias, eds. Vol. 7 Wiley Interscience, New York,
Pag. 221, 1970.
- (47) C. Karakus and P. Zuman *J. Electroanal. Chem.* **396**(1995)499
- (48) C.P. Andrieux, J.M. Savéant and D. Tessier *J. Electroanal. Chem.* **63**(1975)429
- (49) A.S. Baranski, W.R. Fawcett and C.M. Gilbert, *Anal. Chem.* **57**(1985)166
- (50) R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.* **102**(1965)176

- (51) J. Heyrovský,
Principles of Polarography, Academic Press New York and London,
Page 272, 1966
- (52) J. Koutecký, *Collect. Czech. Chem. Comm.* **18**(1953)597
- (53) D.D. Perrin, B. Dempsey and E.P. Sarjeant
pKa prediction for Organic Acids and Bases
Chapman and Hall
London
1981
- (54) H. Yamazaki, R.P. Sperline and H. Freiser, *Anal. Chem.* **64**(1992)2720
- (55) G. Charlot
Chimie Analytique Quantitative
Tome I Méthodes chimiques et physico-chimiques
Masson
Pag. 51
1984
- (56) J.M. Sáveant and E. Vianello *Electrochim. Acta* **12**(1967)629
- (57) L. Nadjo and J.M. Sáveant
J. Electroanal. Chem. and Interf. Electrochem. **48**(1973)113
- (58) I. M. Kolthoff, S. Bruckenstein and M. K. Chantooni
J. of Am. Chem., Soc. **83**(1961)3927