

17



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

---

---

FACULTAD DE QUIMICA

TESIS:

ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE METILCONACYTONA Y SUS DERIVADOS  
METILADOS A pH IMPUESTO EN ACETONITRILO.

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

QUIMICO

PRESENTA

CARLOS EDUARDO FRONTANA VAZQUEZ

MEXICO, D. F.

2001





Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Prof. UGALDE VARGAS REBECA

**VOCAL:** Prof. VILLANUEVA GONZÁLEZ PEDRO

**SECRETARIO:** Prof. FRONTANA URIBE BERNARDO ANTONIO

**1er. SUPLENTE:** Prof. QUERÉ THORENT ALAIN

**2do. SUPLENTE:** Prof. MÉNDEZ ITURBIDE DANIEL

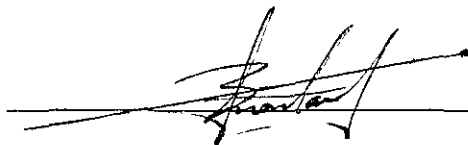
**Sitio donde se desarrolló el tema:**

Laboratorio de Electroquímica Analítica y Química en Disolución, de la Facultad de  
Química, UNAM.

Laboratorio de Electroquímica y Electrosíntesis, del Instituto de Química, UNAM.

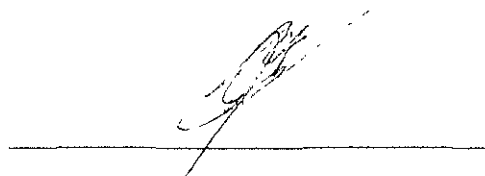
**Asesor del tema:**

**Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe**



**Sustentante:**

**Carlos Eduardo Frontana Vázquez**



**Los resultados son originales y se obtuvieron en experimentos llevados a cabo entre julio de 2000 y febrero de 2001 en el laboratorio de Electroquímica Analítica y Química en Disolución, de la Facultad de Química a cargo del Dr. José Alejandro Baeza Reyes y en el laboratorio de Electroquímica y Electrosíntesis, del Instituto de Química, a cargo del Dr. Bernardo A. Frontana Uribe. Se han presentado para su discusión y análisis en los siguientes foros de difusión científica:**

**Primera Conferencia Internacional de Química, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas, Santa Clara, Cuba.**

**5-9 diciembre de 2000.**

**Primer Simposio en Electroquímica Molecular. Instituto de Química, UNAM.**

**8 y 9 de febrero, 2001.**

**XVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Santiago de Querétaro,**

**Querétaro.**

**22-26 mayo de 2001.**

## ***AGRADECIMIENTOS***

Agradezco a los miembros del H. Jurado por sus atinados comentarios en la evaluación de este trabajo.

Agradezco también al Dr. José Alejandro Baeza Reyes por la sugerencia de emplear métodos de microescala para realizar este trabajo y por permitirme realizar los experimentos de cronoamperometría de pulso directo en su laboratorio.

Asimismo, agradezco al M. en C. Jorge Cárdenas Pérez, del laboratorio 2-8 en el Instituto de Química el haberme facilitado los compuestos de partida, así como a la M. en C. Alejandrina Acosta Huerta por la realización de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  que aquí se presentan.

Agradezco especialmente al Dr. Ignacio González Martínez, profesor y académico de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, por sus comentarios y apoyo en la evaluación de los datos experimentales, además de haberme permitido trabajar con él más como un amigo que como un doctor.

Y por último a mi asesor, Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe, por haberme introducido en el tema, apoyarme durante los momentos difíciles y mostrarse siempre atento a mis comentarios y tener la paciencia de guiarme, a pesar de mis atrevimientos

# ÍNDICE

<i>Resumen</i>	3
<i>Lista de abreviaturas</i>	4
<i>I. Introducción</i>	7
<i>II. Objetivos generales del trabajo de investigación</i>	10
<i>III. Antecedentes</i>	
<i>III.1. Quinonas Naturales</i>	11
<i>III.2. Fundamentos de Electroquímica Analítica y Sintética</i>	13
<i>III.3. Elucidación del Mecanismo de Transferencia Electrónica</i>	
<i>III.3.1. Generalidades sobre mecanismos de reacción</i>	16
<i>III.3.2. Técnicas empleadas en la elucidación del mecanismo</i>	20
<i>IV. Parte experimental</i>	
<i>IV.1. Experimentos de diagnóstico electroanalítico</i>	27
<i>IV.2. Experimentos de síntesis química</i>	29
<i>IV.3. Experimentos de síntesis electroquímica</i>	30
<i>V. Resultados y discusión</i>	
<i>V.1. 7<math>\alpha</math>-O-metilconacytona</i>	
<i>V.1.1. Estudio voltamperométrico y cronoamperométrico</i>	31
<i>V.1.2. Propuestas mecanísticas</i>	41

<i>V.2. 7<math>\alpha</math>,20-O-dimetilconacytona</i>	
<i>V.2.1. Estudio voltamperométrico y cronoamperométrico</i>	48
<i>V.2.2. Propuestas mecanísticas</i>	57
<i>V.3. 7<math>\alpha</math>,12,20-O-trimetilconacytona</i>	
<i>V.3.1. Estudio voltamperométrico y cronoamperométrico</i>	63
<i>V.3.2. Propuestas mecanísticas.</i>	71
<i>V.4. Consideraciones específicas</i>	73
<i>V.5. Electroalquilación preparativa de la 7<math>\alpha</math>-O-metilconacytona (I)</i>	76
<i>VI. Conclusiones.</i>	80
<i>VII. Anexos.</i>	
<i>Anexo 1. Caracterización de la celda electroquímica</i>	82
<i>Anexo 2. Comproporcionación de especies</i>	87
<i>Anexo 3. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de <math>^1\text{H}</math></i>	89
<i>VIII. Bibliografía</i>	95

## ***LISTA DE ABREVIATURAS.***

- AN** Acetonitrilo
- BBS** Amortiguador de benzoato de sodio saturado en acetonitrilo (pH=20)
- CA** Cronoamperometría de pulso directo
- C<sub>o</sub>; C** Concentración de una especie en solución (mol/cm<sup>3</sup>)
- CPC** Coulombimetría a potencial controlado
- D** Coeficiente de difusión de una especie química (cm<sup>2</sup>/s)
- DH** Donador de protones en solución
- DISM** Mecanismo de transferencia electrónica donde está presente la dismutación de especies químicas.
- E<sub>1/2</sub>** Potencial de media onda (V)
- E<sub>Aux</sub>** Electrodo Auxiliar
- ECE** Mecanismo de transferencia electrónica seguido de una reacción química acoplada y una segunda transferencia electrónica.
- E<sub>inic</sub>** Potencial de inicio (V)
- ENH** Electrodo Normal de Hidrógeno
- E<sup>o</sup>** Potencial de par referido al ENH (V)
- E<sup>o'</sup>** Potencial formal condicional respecto a la referencia empleada [Ag/AgCl↓] (V)
- E<sub>p</sub>** Potencial de pico (V)
- E<sub>Ref</sub>** Electrodo de Referencia
- E<sub>T</sub>** Electrodo de Trabajo
- E<sub>λ</sub>** Potencial de inversión (V)



<b>F</b>	<b>Faradio (96485 C/mol)</b>
<b>I</b>	<b>Corriente (A)</b>
<b>I<sub>d</sub></b>	<b>Corriente regida por la difusión en la ecuación de Cottrell (A)</b>
<b>I<sub>l</sub></b>	<b>Corriente límite de electrólisis (A)</b>
<b>I<sub>p</sub></b>	<b>Corriente de pico (A)</b>
<b>K</b>	<b>Cociente de k<sub>f</sub> y k<sub>b</sub></b>
<b>k</b>	<b>Constante de velocidad intrínseca en una reacción (k<sub>f</sub>+k<sub>b</sub>) (cm/s)</b>
<b>k<sub>b</sub></b>	<b>Constante de velocidad de desprotonación de una especie (cm/s)</b>
<b>K<sub>d</sub></b>	<b>Constante de equilibrio de una dismutación</b>
<b>k<sub>d</sub></b>	<b>Constante de velocidad de una dismutación (cm/s)</b>
<b>K<sub>eq</sub></b>	<b>Constante de equilibrio para una reacción en fase homogénea</b>
<b>k<sub>f</sub></b>	<b>Constante de velocidad de protonación de una especie (cm/s)</b>
<b>LBS</b>	<b>Amortiguador de lutidina/lutidinio en acetonitrilo (pH=18)</b>
<b>n</b>	<b>Número de electrones intercambiados en una reacción electroquímica</b>
<b>n<sub>α</sub></b>	<b>Número de electrones involucrados en la etapa determinante de la velocidad de reacción electroquímica.</b>
<b>pH</b>	<b>Cologaritmo de la actividad del protón solvatado</b>
<b>pKa</b>	<b>Cologaritmo de la constante de acidez de un par conjugado</b>
<b>Q</b>	<b>Cantidad de carga eléctrica (Coulombs)</b>
<b>Q</b>	<b>Quinona</b>
<b>QH</b>	<b>Quinona con capacidad de donar protones ácidos</b>
<b>S; A</b>	<b>Superficie (área) del electrodo de trabajo (cm<sup>2</sup>)</b>
<b>t</b>	<b>Tiempo (s)</b>

- $\nu$  Velocidad de barrido (V/s)
- $V$  Volumen de solución (cm<sup>3</sup>)
- VC Voltamperometría cíclica
- $\Psi$  Función adimensional corriente ( $\Psi = I/nFSCD^{1/2}(F\nu/RT)^{1/2}$ )
- $\alpha$  Coeficiente de transferencia electrónica
- $\tau$  Tiempo de muestreo en CA (s)

## *I. INTRODUCCIÓN.*

La electroquímica se ocupa del estudio de los fenómenos de transferencia de carga (iones o electrones), que ocurren en una interfase (electrodo), constituyendo así una rama típicamente interdisciplinaria de la ciencia. Gracias a ella, conocemos magnitudes tales como el coeficiente de difusión de sustancias, la constante de equilibrio de una reacción o su cinética, además de otras determinaciones de tipo analítico necesarias para la cuantificación de compuestos orgánicos e inorgánicos. El límite de detección que se puede alcanzar en electroquímica analítica es del orden de  $10^{-12}$  M.<sup>1</sup>

La importancia de estas técnicas radica, además de la determinación de la cantidad de una sustancia presente (concentración), en la evaluación del comportamiento químico de los componentes de una solución. Conociendo éste último, podemos controlarlo para generar compuestos de interés o estudiar fenómenos propios de la interfase metal-solución (electrocatalisis, adsorción, reacciones químicas acopladas, etcétera).

Existen diferentes ejemplos de sistemas redox cuyo comportamiento electroquímico depende del nivel de acidez en el medio. En el caso de los productos naturales hay una gran variedad de grupos funcionales que sufren reacciones redox. Dentro de estos destaca la presencia de sistemas quinoideos (1,4 o 1,2-benzoquinonas), los cuales experimentan una reducción característica en dos etapas en un medio aprótico, donde se forman radicales cargados como intermediarios, y que puede ser modificada a una reducción en una sola etapa bieletrónica cuando se controla el pH del medio de manera adecuada

Se han publicado varios reportes que involucran el control del mecanismo de las reacciones redox de quinonas, modificando el medio de reacción,<sup>2,3</sup> lo que permite la estabilización de intermediarios reactivos, como los radicales-ión generados en la reducción en dos etapas. En estos trabajos el control del nivel de acidez del medio se limita a agregar un donador de protones o una base suficientemente fuerte al medio, pero sin llevar a cabo una calibración del pH propiamente dicha. Esto es comprensible debido a que el control del pH en un medio esencialmente aprótico requiere del conocimiento de propiedades del medio como la constante de autoprotólisis del disolvente y de un adecuado sistema de monitoreo.

El empleo de métodos de calibración del pH en medios apróticos como el acetonitrilo ha permitido calcular los valores de pKa para diferentes pares ácido/base,<sup>4</sup> con lo que es posible diseñar sistemas amortiguadores del nivel de acidez. En el caso del acetonitrilo, la alternativa más viable consiste en el empleo del electrodo de vidrio comercial, calibrado espectrofotométricamente mediante la absorción en UV-Visible, con el cual se miden diferencias de potencial para un sistema de referencia <sup>5</sup>

Realizar dicha calibración resulta importante en estudios cinéticos, pues el mecanismo de reacción redox se ve influenciado fuertemente por la naturaleza del medio, permitiendo estabilizar especies que en otras condiciones serían altamente reactivas. Se vuelve entonces posible generar un producto específico de cada transferencia electrónica, controlando además el grado en que aparece

## ***II. OBJETIVOS GENERALES DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN***

- Caracterizar por dos metodologías electroanalíticas, la primera señal de reducción para la  $7\alpha$ -O-metilconacytona, a tres diferentes valores de pH en acetonitrilo anhidro.
- Caracterizar por dos metodologías electroanalíticas, la primera señal de reducción para la  $7\alpha,20$ -O-dimetilconacytona, a tres diferentes valores de pH en acetonitrilo anhidro.
- Caracterizar por dos metodologías electroanalíticas, la primera señal de reducción para la  $7\alpha,12,20$ -O-trimetilconacytona, a tres diferentes valores de pH en acetonitrilo anhidro.
- Proponer los probables mecanismos de electrorreducción de los compuestos caracterizados, en base a las condiciones de pH específicas en cada caso
- Determinar cualitativa y cuantitativamente el efecto del pH en la electrorreducción de estos compuestos.
- Proponer un método de electrólisis preparativa con miras a la obtención de un derivado metilado de estos compuestos.

### III. ANTECEDENTES.

#### III. 1. QUINONAS NATURALES.

Los productos naturales poseen una gran cantidad de grupos funcionales en su estructura, lo que les permite actuar de diversas maneras en organismos vivos. La función quinona por ejemplo, les confiere a los productos características de antioxidantes, debido a su bajo valor de potencial de reducción y su labilidad al reducirse u oxidarse. En muchos casos estos productos presentan propiedades farmacológicas de interés,<sup>7</sup> que pueden relacionarse con el comportamiento electroquímico de esta función, el cual conocemos con exactitud.<sup>8</sup>

La quinona más simple, la 1,4-benzoquinona (IV) se reduce en el valor de potencial de: 0.6692 V respecto al ENH<sup>9a)</sup>, generando la correspondiente hidroquinona (V). El sistema además presenta reversibilidad cinética, catalogándose como "Nernstiano", de acuerdo al siguiente esquema (Figura 2):

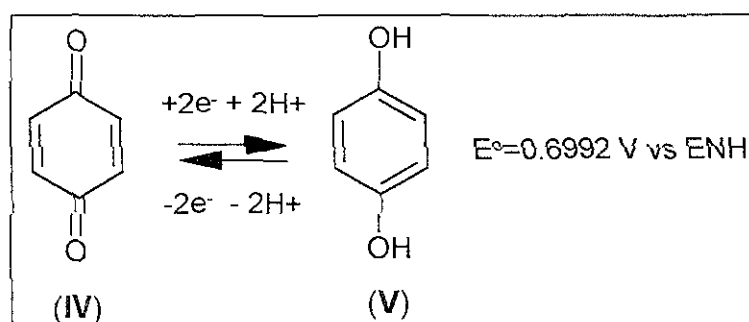


Figura 2. Electrorreducción de 1,4-benzoquinona (IV) en agua.

Además de su reactividad electroquímica, las quinonas presentan la capacidad de reaccionar fotoquímicamente en la zona del ultravioleta, debido a la presencia de transiciones electrónicas entre niveles  $n \rightarrow \pi$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$ .<sup>10</sup> Esto demuestra el interés que tiene el estudio de las reacciones de reducción en quinonas, pues conociendo esta información es posible diseñar rutas de transformación de este grupo funcional

Existe una gran variedad de productos que presentan en su estructura la función 1,4-benzoquinona, como la perezona (VI), la anastomosina (VII), y la royleanona (VIII), entre otros. Se han realizado estudios previos donde se aprovechan sus propiedades redox para la protección de la función quinona, pero no existe mención alguna acerca de la influencia del medio sobre los productos obtenidos.<sup>11</sup>

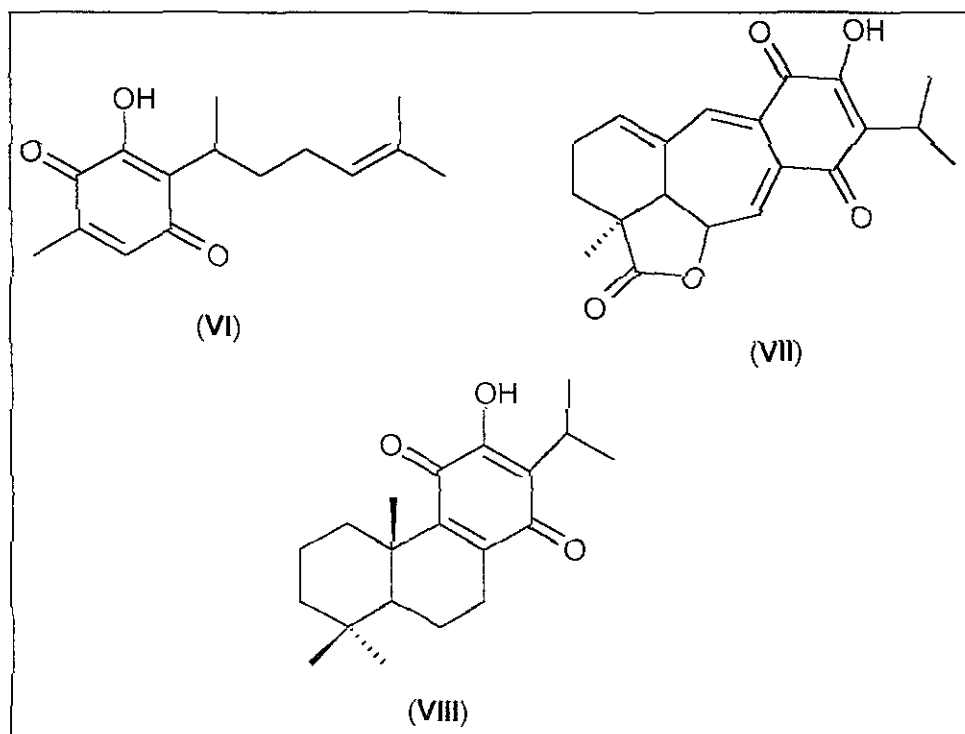
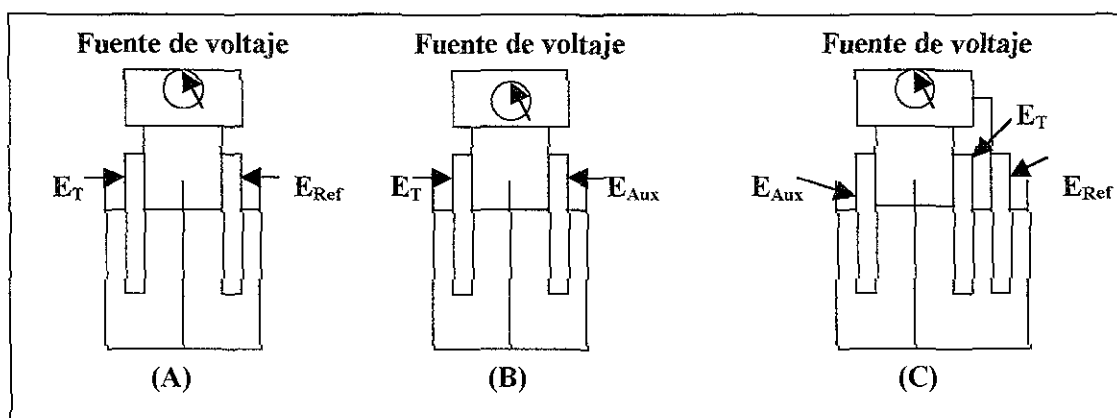


Figura 3. Algunos productos naturales con sistema 1,4-benzoquinona.

### III. 2. FUNDAMENTOS DE ELECTROQUÍMICA ANALÍTICA Y SINTÉTICA.

La electroquímica analítica agrupa un conjunto de técnicas en donde las relaciones intensidad-potencial-concentración de una sustancia específica (analito), permite la elucidación de su comportamiento electroquímico/químico o de su concentración. El estudio se basa en la manera en que ocurren los fenómenos de transferencia de carga entre dos interfases (sólido-líquido o líquido-líquido, por ejemplo) en sistemas compartimentalizados.

Tres son los sistemas electroquímicos más utilizados (Figura 4):<sup>12</sup>



**Figura 4.** Disposiciones comunes de celdas electroquímicas. **A, B:** Sistemas de dos electrodos; **C:** Sistema de tres electrodos.  $E_T$ : Electrodo de trabajo;  $E_{Ref}$ : Electrodo de referencia;  $E_{Aux}$ : Electrodo auxiliar.

En el primero (A), se pone en contacto con la solución un material cuyas características de transferencia de carga lo hagan polarizable, como mercurio, platino u otro metal y en el cual ocurrirá la reacción de interés ( $E_T$ : **electrodo de trabajo**). Además, se emplea para cerrar el circuito eléctrico un sistema redox cuya composición y características de resistencia (impedancia) eléctrica eviten un cambio en su valor de potencial asociado ( $E_{Ref}$ : **electrodo de referencia**) La medida de potencial y corriente se hace entre estas dos



terminales. El uso de este tipo de montajes es muy limitado, debido a que a valores altos de corriente la estructura del electrodo de referencia comienza a cambiar. En el esquema **B** no existe un sistema de referencia y el circuito eléctrico se cierra con un electrodo que puede ser inerte o consumible ( $E_{Aux}$ : Electrodo auxiliar). Con esta disposición es posible imponer valores de intensidad de corriente muy grandes, por lo que es muy empleado en electrosíntesis.

En el esquema **C** se presenta un sistema de tres electrodos, donde dos de estos cumplen las funciones reseñadas en el esquema **A** ( $E_T$  y  $E_{Ref}$ ). La incorporación de un electrodo auxiliar permite que el paso de la corriente eléctrica a través de la celda se realice por medio de éste, protegiendo al electrodo de referencia de cambios en su composición. La medida de potencial se realiza entre las terminales  $E_T$ - $E_{Ref}$  y la de corriente entre los electrodos  $E_T$ - $E_{Aux}$ . Este diseño es el más empleado en electroanálisis.

Las reacciones electroquímicas se caracterizan por ocurrir en sistemas heterogéneos, de manera que la información obtenida corresponde a los cambios en la estructura de la interfase generada (*electrodo*). Es común referirse a los “electrodos” como los materiales que se ponen en contacto con la solución y no a la interfase. Se mantendrá en este trabajo esta convención, pero es necesario resaltar la importancia de referirse al electrodo solamente cuando existe la interfase cargada.

Debido a que la concentración de las especies involucradas en cada reacción cambia con respecto al tiempo, son sistemas *fuera del equilibrio*. Además, permiten favorecer la

reacción estudiada en una dirección, por lo que son *unidireccionales*. Son *compartimentalizadas*, por lo que en cada electrodo ocurren reacciones opuestas, siendo necesario en algunos casos incorporara una separación física de estos para evitar que los productos generados en un electrodo interfieran con los formados en el complementario.

Los sistemas electroquímicos también pueden clasificarse de acuerdo a la manera en que se llevan a cabo las reacciones en la celda electroquímica, como galvánicos o electrolíticos. En las celdas *galvánicas*, la reacción ocurre de manera espontánea al conectar ambos electrodos (cátodo y ánodo), por medio de un conductor eléctrico, como en las baterías comerciales (celdas de Leclanché, de Pb/PbO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>). Las celdas electrolíticas en cambio, permiten llevar a cabo una reacción específica por imposición de un potencial externo diferente al potencial de equilibrio de la celda.<sup>9</sup>

Los equipos empleados en electroquímica consisten generalmente en celdas electrolíticas, controladas por aparatos electrónicos que permiten modular el potencial impuesto (potenciostato), o la corriente (galvanostato). Con ello podemos generar patrones específicos de perturbación en la celda, los cuales generan respuestas propias. De acuerdo a Bard<sup>9b)</sup>, estos experimentos pueden ser clasificados de acuerdo al esquema Estímulo -----> Sistema -----> Respuesta, el cual es el patrón empleado por todas las técnicas de análisis instrumental conocidas, dentro de las que se encuentran las metodologías electroquímicas.

### ***III. 3. ELUCIDACIÓN DEL MECANISMO DE TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA.***

#### ***III. 3.1. GENERALIDADES SOBRE MECANISMOS DE REACCIÓN.***

La imposición de un potencial eléctrico en una celda electroquímica genera una corriente de electrólisis que depende de diferentes factores:

1. La velocidad con que ocurre la reacción electroquímica.
2. La velocidad con que ocurren los procesos de transporte de masa en el electrodo (difusión de material hacia y desde el electrodo)
3. La velocidad de otros procesos químicos acoplados a la transferencia de carga.

No siempre ocurren reacciones químicas colaterales al proceso electroquímico, pero cuando están presentes, la corriente de electrólisis presenta cambios abruptos, lo que se debe a las interacciones entre la sustancia a electrolizar, o su producto de electrólisis, con el medio. La determinación de estos procesos químicos acoplados no siempre es sencilla, debido a la diversidad en su naturaleza (reacciones ácido-base, de dimerización, generación de radicales-ión, etcétera). Es entonces necesario recurrir a la medición de otras magnitudes, como el potencial de electrodo.

La comparación entre los valores obtenidos para dichas magnitudes y los generados por resolución de las ecuaciones integrales de sistemas de polarización en un esquema cinético dado, resulta en la predicción del comportamiento electroquímico de las sustancias de interés<sup>13,14</sup>

Sin pretender un análisis exhaustivo de las ecuaciones involucradas en cada esquema mecanístico presentado, se sabe que para resolver estos sistemas es necesario proponer diferentes aproximaciones, entre las que destacan:

- 1) El proceso de difusión de especies es lineal y semiinfinito.
- 2) Las actividades son iguales a las concentraciones de las especies involucradas.
- 3) Los efectos de la doble capa eléctrica y los fenómenos de adsorción son despreciables.
- 4) El transporte de masa de las especies electroactivas es nulo por migración y convección  
(“*Régimen de Difusión Pura*”)
- 5) Todas las especies involucradas tienen el mismo valor de coeficiente de difusión.
- 6) Las reacciones de transferencia de carga son rápidas
- 7) La reacción de dismutación de especies es irreversible.

Se han realizado diversas investigaciones para poder correlacionar las propiedades de esquemas mecanísticos propuestos teóricamente y los obtenidos en las determinaciones experimentales,<sup>15,16</sup> por lo que es posible catalogar los procesos involucrados de acuerdo a la secuencia entre reacciones de transferencia de carga electrónica (**E, electrochemical**) y reacciones químicas acopladas (**C, chemical**) a estos procesos. Para una quinona, representada por **QH**, la secuencia de reacciones involucradas es la siguiente:<sup>17</sup>



Donde **DH** representa un donador de protones (ácido) adicionado al medio y que puede ser la misma quinona.

En un medio aprótico puro, sin donador de protones, es común encontrar para una quinona dos reacciones de reducción sucesivas en valores de potencial diferente ( $E^{\circ}_2 < E^{\circ}_1$ ), siempre y cuando dicha quinona sea incapaz de donar protones al medio o lo haga a una velocidad despreciable ( $k_f \ll k_b$ ), como la 1,4-benzoquinona. A este mecanismo se le conoce como **EE**.

En el caso de las quinonas con posibilidad de transferir protones, como la 7 $\alpha$ -O-metilconacytona (**I**), la presencia de un esquema mecanístico particular depende de la velocidad de protonación ( $k_f$ ) del radical anión generado en la primera reducción (2), lo que lo hará más fácilmente reducible que el radical anión mismo ( $E^{\circ}_2 > E^{\circ}_1$ ).<sup>18</sup> Asimismo, la magnitud de la reacción de dismutación (4) puede ser un factor determinante en la reducción global de la quinona, ya que esta reacción limita a la segunda transferencia electrónica, por la pérdida del radical anión.

Conociendo lo anterior, pueden hacerse las siguientes clasificaciones:

Mecanismo **ECE**: La reacción de dismutación (4) es infinitamente lenta, lo que hace la protonación (2) reversible o irreversible. La secuencia de reacciones que ocurren es (1)\*, (2), (3).

Mecanismo **DISM1**: La segunda reacción de transferencia electrónica (3) no se lleva a cabo, debido a que la dismutación (4), tiene magnitud apreciable, pero es la protonación (2) la etapa determinante de la velocidad de reacción. El proceso global también tiene carácter bielectrónico porque se genera el dianión correspondiente. La secuencia de reacciones involucradas es (1), (2)\*, (4).

Mecanismo **DISM2**: Se caracteriza por que la reacción de dismutación (4) es la etapa determinante de la velocidad de reacción. La reacción (3), continúa teniendo una velocidad despreciable, al igual que en el caso anterior, por lo que la secuencia mecanística es la siguiente: (1), (2), (4)\*.

Donde \* indica la etapa determinante de la velocidad para cada mecanismo.

### III. 3. 2. TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA ELUCIDACIÓN DEL MECANISMO

#### VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA (VC).

La técnica de barrido lineal es una de las más empleadas en el análisis mecanístico de procesos electroquímicos, ya que múltiples tendencias pueden ser evaluadas a partir de los valores de potencial y corriente registrados en los experimentos,<sup>13,14</sup> debido a su relación con la velocidad de barrido de potencial y la concentración de las especies electroactivas. La técnica consiste en la imposición de un potencial variable con el tiempo en forma lineal, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$E_{\text{imp}}=E_o+v(t) \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde  $v$  representa la velocidad de barrido de potencial en Volts/s.

Los patrones de respuesta de esta técnica son curvas de intensidad-potencial, donde la corriente generada aumenta progresivamente conforme se incrementa el potencial en una dirección determinada (reducción u oxidación). Esto se debe a un aumento en la velocidad de transferencia de carga, respecto a la velocidad de transporte de masa al electrodo. Se llega entonces a un máximo correspondiente al límite de competencia entre ambos procesos (“*pico voltamperométrico*”), seguido de una disminución en la corriente generada, por el aumento progresivo de la velocidad de transferencia de carga, consumiendo con mayor velocidad a la especie electroactiva. Para poder evaluar las propiedades de las reacciones

complementarias, se invierte la dirección del barrido en un valor determinado de potencial, llamado potencial de inversión ( $E_\lambda$ ), apareciendo los picos de oxidación/reducción respectivos. Esto se representa en el siguiente esquema (Figura 5).<sup>9c)</sup>

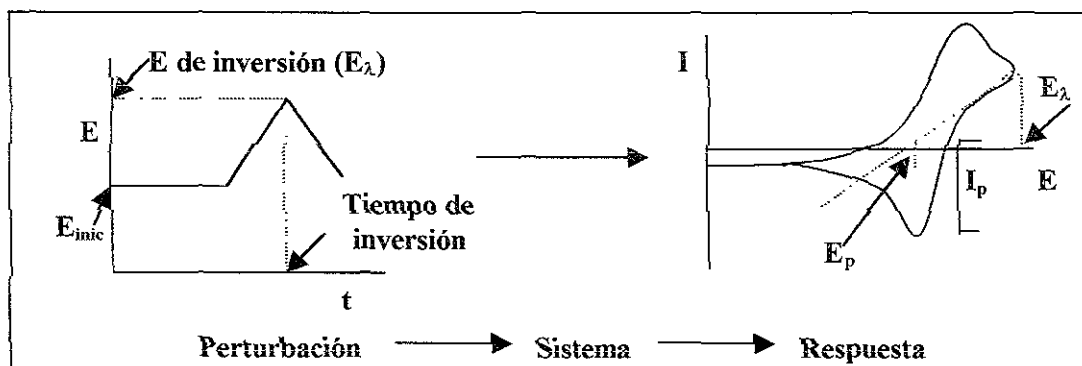


Figura 5. Programa de perturbación empleado en la voltamperometría cíclica y respuesta tipo.

El valor de corriente registrado en el máximo (corriente de pico,  $I_p$ ), es regido por la ecuación 2, conocida como ecuación de *Randles y Sěvcik* y es válida en sistemas que presentan un comportamiento reversible:

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} S D^{1/2} \nu^{1/2} C_0 \quad (\text{Ec. 2})$$

En sistemas irreversibles,  $n$  se modifica por  $\alpha n_\alpha$ , donde  $\alpha$  representa el coeficiente de transferencia electrónico<sup>9</sup> y  $n_\alpha$  el número de electrones transferidos en la etapa más lenta del proceso. Los datos generados en el pico voltamperométrico son de especial importancia en la evaluación de un mecanismo determinado, pues son valores límite que dependen de la velocidad relativa de transferencia de carga, de masa y de las reacciones químicas acopladas presentes.



Como puede verse en la figura 5, al valor de  $I_p$  le corresponde un valor de potencial asociado ( $E_p$ ; potencial de pico). Estas dos cantidades son especialmente importantes, pues se utilizan al evaluar las ecuaciones de polarización correspondientes a cada esquema mecanístico. Además, es posible generar curvas de calibración para una sustancia determinada del tipo  $I_p=f(C)$ , siempre y cuando el sistema presente reversibilidad cinética.

La resolución de las ecuaciones que rigen los procesos de transporte de masa y de transferencia electrónica nos lleva a las siguientes soluciones:

Mecanismo  $E_{rev}$  (Transferencia electrónica reversible)

$$I_p=0.256n^{2/3}C_oSD^{1/2}\nu^{1/2} \quad (\text{Ec. 3})$$

$$E_p=E_1^o-0.029/n \quad (\text{Ec. 4})$$

$$E_{p/2}-E_p=0.057/n \quad (\text{Ec. 5})$$

$$\Psi_p=0.446 \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde  $\Psi_p$  representa a la *función adimensional corriente*, cuyo valor es característico para cada esquema, y está dada por  $\Psi_p=I_p/nFSCD^{1/2}(F\nu/RT)^{1/2}$

Mecanismo  $ECE$  (Transferencia electrónica acoplada a procesos químicos)

$$i_p=0.597n^{3/2}C_oSD^{1/2}\nu^{1/2} \quad (\text{Ec. 7})$$

$$E_p=E^o-0.068+0.06\log(k^{1/2}/(1+K))-0.03\log \nu \quad (\text{Ec. 8})$$

$$\Psi_p=0.992 \quad (\text{Ec. 9})$$

Mecanismo **DISM1** (Transferencia electrónica con posterior dismutación de la primera especie reducida)

$$E_p = E^{\circ} - 0.077 + 0.03 \log (k/(1+K)) - 0.03 \log \nu \quad (\text{Ec. 10})$$

$$\Psi_p = 0.992 \quad (\text{Ec. 11})$$

Mecanismo **DISM2**: (Transferencia electrónica donde la posterior dismutación del producto se vuelve la etapa determinante de la velocidad de la reacción)

$$E_p = E^{\circ} - 0.065 + 0.02 \log (k_d/k) - 0.02 \log \nu + 0.02 \log C \quad (\text{Ec. 12})$$

$$\Psi_p = 1.054 \quad (\text{Ec. 13})$$

Es posible entonces distinguir entre procesos del tipo **ECE/DISM1** y **DISM2** mediante las técnicas de barrido lineal de potencial, pues una gráfica de  $E_p = f(\log C)$  presentará un comportamiento lineal, cuya pendiente será de cero volts para los primeros dos casos y de 0.02 V para el caso **DISM2**.

### CRONOAMPEROMETRÍA DE PULSO DIRECTO (CA).

La cronoamperometría permite la elucidación entre procesos **ECE** o **DISM1**, debido a que es posible evaluar datos de corriente donde éste valor es independiente del potencial impuesto, por lo que se ve influenciado por la presencia de reacciones acopladas. La técnica consiste en la imposición de un pulso de potencial constante durante cierto tiempo, y el registro de la corriente que circula por la celda. Esto se representa en el siguiente esquema (Figura 6) <sup>9d)</sup>

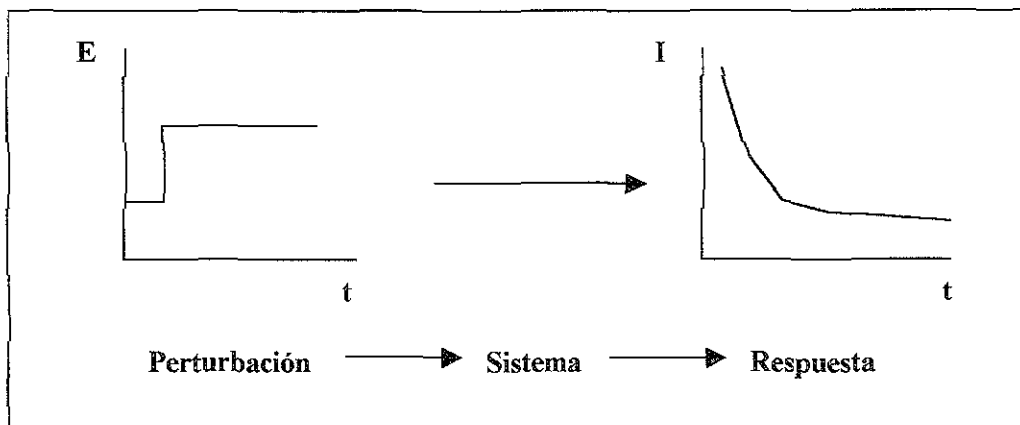


Figura 6. Programa de perturbación empleado en la cronoamperometría de pulso directo y respuesta tipo.

La ecuación que rige la corriente generada en este experimento se conoce como *ecuación de Cottrell* (Ec. 14) y describe una funcionalidad lineal de la corriente controlada por la difusión ( $I_d$ ) respecto a  $t^{-1/2}$ , por lo que la existencia de reacciones químicas acopladas se pone en evidencia con cualquier variación de la linealidad<sup>19</sup>.

$$I_d = nFSD^{1/2}C_o(\pi t)^{-1/2} \quad (\text{Ec. 14})$$

Existe la posibilidad de generar curvas intensidad-potencial a partir de datos de cronoamperometría de pulso directo,<sup>9d)</sup> las cuales permiten una evaluación del número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica mediante el análisis de curvas  $E - f(\log i_d - i/i)$ , como en polarografía clásica<sup>9e)</sup> La manera de construir estas curvas se representa en el siguiente esquema (Figura 7):

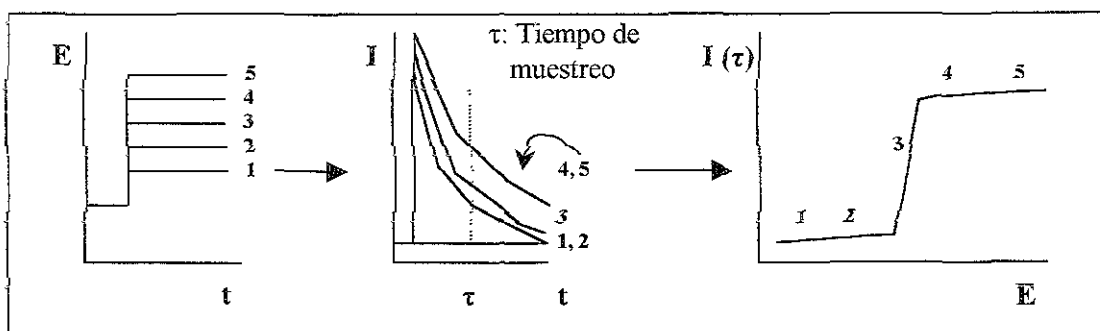


Figura 7. Obtención de curvas  $I/E$  a partir de cronoamperometría de pulso directo.

Una mejor diferenciación entre un esquema **ECE** o **DISMI** es posible mediante datos obtenidos por cronoamperometría de doble pulso de potencial, imponiendo el programa de pulsos adecuado.<sup>14</sup>

### COULOMBIMETRÍA A POTENCIAL CONTROLADO (CPC)<sup>90</sup>

Esta técnica analítica permite la evaluación directa del número de electrones intercambiado en una reacción electroquímica, mediante la imposición de un potencial constante a la celda electroquímica, siguiendo el mismo patrón de perturbación de la cronoamperometría (**Figura 6**). Para obtener la cantidad de carga total se integra el área bajo la curva de  $I$  vs tiempo, siguiendo la ecuación 15:

$$Q = \int_{t=0}^t I dt = nFSD^{1/2}C_o\pi^{-1/2} \int_{t=0}^t t^{-1/2} dt = 2nFSD^{1/2}C_o\pi^{-1/2}t^{1/2} \quad (\text{Ec. 15})$$

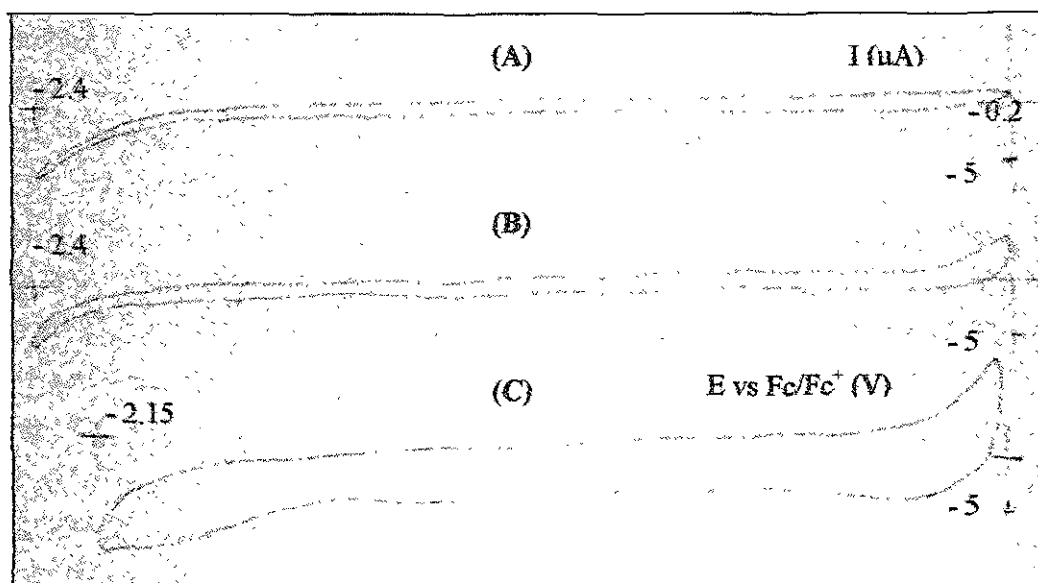
Una variante de esta técnica puede emplearse para monitorear la electrólisis de grandes cantidades de muestra (“*electrólisis exhaustiva*”). Debido a que la cantidad de materia a electrolizar disminuye de manera exponencial con el tiempo, se requieren tiempos de reacción bastante largos y muchas veces está acompañada de agitación, para que toda la sustancia presente en la solución pueda electrolizarse, a diferencia de la técnica analítica.

## ***IV. PARTE EXPERIMENTAL***

### ***IV.1. EXPERIMENTOS DE DIAGNÓSTICO ELECTROANALÍTICO***

Para la realización de este trabajo se empleó como disolvente acetonitrilo (AN) grado R.A. marca Aldrich®, en el cual se reporta un contenido de agua menor al 0.0005%, siendo útil para los experimentos de diagnóstico electroanalítico.<sup>17</sup> El disolvente se empleó sin mayor purificación tomándolo con jeringas estériles en las cantidades necesarias. Como electrolito soporte se empleó *perclorato de tetrabutilamonio (TBAP)*, secado en la estufa a 100 °C, previo a su uso. Para obtener los medios amortiguados de pH se empleó lutidina (2,6-dimetil-piridina), de pureza 99% sin mayor purificación y benzoato de sodio grado R.A. secado en la estufa a 100 °C. en la noche previa a su uso. La calibración de los medios ya ha sido previamente reportada,<sup>20</sup> donde una solución de lutidina 0.1 M tiene un pH de 18 (**LBS**), mientras que una solución saturada de benzoato de sodio en AN (**BBS**), este valor es de 20.

Las soluciones se burbujearon con nitrógeno grado 5, el cual pasa primero por una trampa de humedad y se satura con AN anhidro, para evitar pérdidas de volumen en la celda de trabajo. Los dominios de electroactividad fueron trazados respecto a una referencia de  $\text{Ag}/\text{AgCl}\downarrow$ , empleando un electrodo de trabajo de platino de  $0.0027 \text{ cm}^2$  de área superficial y un electrodo auxiliar de acero inoxidable con un área estimada de  $0.47 \text{ cm}^2$ , obteniendo un medio limpio en el rango comprendido entre 0.1 y  $-2\text{V}$  vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}\downarrow$ , útil para nuestro trabajo (**Figura 8**)



**Figura 8.** Medios de electroactividad obtenidos. (A) Medio sin amortiguador (AN anhidro: TBAP 0.1M); (B) Medio LBS (pH=18); (C) Medio BBS (pH=20).  $E_T$ :Pt;  $E_{Aux}$ : Acero inox.;  $E_{Ref}$ : Ag/AgCl $\downarrow$ .  $v$ : 200 mV/seg.

Se emplearon celdas cilíndricas de 2 ml de capacidad, donde se probó la respuesta de una solución de ferroceno 0.035M para verificar si se cumplía un régimen de difusión similar al propuesto por *Randles y Sèvecik* o bien observar si el comportamiento era el de una celda *Thin-Layer*,<sup>9h)</sup> es decir, donde la capa de difusión generada al electrodo tuviera una magnitud comparable a las dimensiones del electrodo, debido a un valor grande en la relación  $A/V$ . Por la forma de los voltamperogramas obtenidos se sugiere que la celda presenta un comportamiento difusivo de *Randles y Sèvecik*. A esta explicación cualitativa se suma la forma lineal de las funciones  $I_p=f(v^{1/2})$  para cada una de las quinonas, lo que señala que el comportamiento electroquímico está gobernado por difusión, de manera que es posible utilizar las ecuaciones propuestas en la parte anterior de este trabajo para evaluar mecanismos de reacción (Ver Anexo 1).<sup>21</sup>

La celda presentó una caída óhmica importante debido a un fenómeno que se explica en el Anexo 1, además de que las bases agregadas tienen un grado de adsorción al electrodo. Estos efectos fueron tomados en cuenta para la adecuada valoración de los datos experimentales.

Los voltamperogramas que se presentan fueron obtenidos en un potencióstato/galvanostato modelo **EG&G PAR 273A** acoplado a una computadora mediante una interfase GPIIB, caracterizando la primera etapa de reducción. Se incluyen además algunos datos generados por medio de un potencióstato/galvanostato modelo **EG & G PAR 173**, acoplado a un programador universal de rampas de voltaje y un graficador XY. Para obtener los datos de cronoamperometría de pulso directo se empleó un potencióstato/galvanostato **Radiometer Tacussel** modelo *PGP 201*, y se emplea el software de adquisición de datos adecuado (*Voltmaster 1*).

#### ***IV.2. EXPERIMENTOS DE SÍNTESIS QUÍMICA.***

La 7 $\alpha$ -O-metilconacytona (**I**) fue proporcionada por el M. en. C. Ricardo Jorge Cárdenas Pérez, del laboratorio 2-8 del área de Productos Naturales del Instituto de Química, la cual fue previamente aislada de *Salvia Candicans*<sup>22</sup> y *Salvia Anastomosans*.<sup>23</sup> Esta quinona fue el producto de partida para la síntesis de 7 $\alpha$ , 20-O-dimetilconacytona (**II**), que se obtiene por metilación de (**I**) con metanol y ácido para-toluensulfónico, durante 24 horas (Rendimiento del 80%). La 7 $\alpha$ ,12,20-O-trimetilconacytona (**III**) se obtiene por tratamiento de (**II**) con una solución de diazometano en éter hasta que se consume la



materia prima (Rendimiento del 80%).<sup>24</sup> Los productos se purifican mediante cromatografía *flash* y se recristalizan de acetato de etilo/hexano. Las características espectroscópicas de estos compuestos se presentan en el Anexo 3 de este trabajo.

### ***IV.3. EXPERIMENTOS DE SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA.***

Para los experimentos de electroalquilación preparativa de la 7 $\alpha$ -O-metilconacytona (I) se empleó el equipo **EG & G PAR 173**, monitoreando la reacción mediante el coulombímetro digital integrado al aparato (modelo **EG & G PAR 179**). Se usó una celda dividida empleando un cátodo de platino de área aproximada de 4.5 cm<sup>2</sup> y un contraelectrodo de acero inoxidable, con la referencia anteriormente reseñada. El medio de reacción consiste en el amortiguador de pH=20 (**BBS**), empleando como electrolito soporte TBAP 0.1 M. Se realiza la electrólisis a un potencial controlado de -950 mV respecto a Fc/Fc<sup>+</sup>, hasta que se consume la materia prima (205 mg, 0.545 mmol), durante el que se registra el paso 65.45 coulombs, equivalentes a 1.24 mol de electrones por mol de quinona. Se añade yoduro de metilo al final de la electrólisis para metilar el producto reducido. La separación del producto se lleva a cabo mediante cromatografía *flash* y cromatografía en placa preparativa, seguidas de recristalizaciones sucesivas de acetato de etilo/hexano. Los datos de espectroscopía de RMN del producto mayoritario obtenido se muestran en el Anexo 3

## V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### V.1. 7 $\alpha$ -O-METILCONACYTONA (I)

#### V.1.1. ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO Y CRONOAMPEROMÉTRICO

Los estudios voltamperométricos se realizan mediante la técnica de barrido triangular de potencial en el intervalo comprendido entre  $E_o = 0.1$  V y  $E_\lambda = -2$  V vs  $Ag/AgCl$ , a diferentes velocidades de barrido, para una disolución de la quinona con concentración formal 0.0126M. En la siguiente figura se presentan algunos voltamperogramas obtenidos para la 7 $\alpha$ -O-metilconacytona (I).

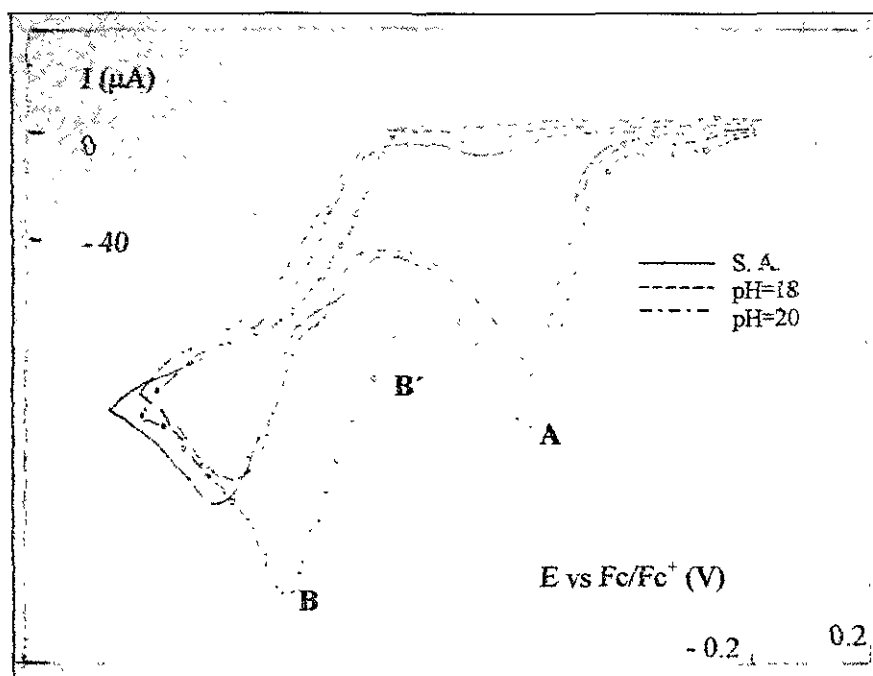


Figura 9. Voltamperogramas típicos para la 7 $\alpha$ -O-metilconacytona (I) en los medios estudiados  $E_T$ . Pt.  $E_{Aux}$ . Acero inox ;  $E_{Ref}$ .  $Ag/AgCl$ .  $v$ : 1000 mV/s

Se observa que los voltamperogramas a una  $v=1000$  mV/s en todos los valores de pH estudiados presentan dos picos de reducción característicos. El primer pico (**A**) presenta un comportamiento irreversible, con un  $E_p=-0.94$  V vs  $Fc/Fc^-$ , en un medio sin amortiguamiento del pH; a pH=18, el valor cambia hasta un  $E_p=-0.899$  V vs  $Fc/Fc^+$ , y a pH=20, se alcanza un valor de  $E_p=-0.904$  V vs  $Fc/Fc^+$ .

El segundo pico (**B**) está asociado a una señal previa (**B'**) que aparece en un valor de potencial cercano a  $-1.59$  V vs  $Fc/Fc^+$  en un medio sin amortiguamiento, mientras que el pico **B** presenta un  $E_p= -1.9366$  V vs  $Fc/Fc^+$ . A pH=18, el pico **B** tiene un  $E_p= -1.90$  V vs  $Fc/Fc^+$ , además de que disminuye la corriente asociada a esta señal, acompañado de un ligero incremento en la corriente asociada a la señal **B'**, que aparece en un valor de potencial cercano a  $-1.6$  V vs  $Fc/Fc^+$ . A pH=20, aparece un sólo pico en un valor de  $E_p= -1.70$  V vs  $Fc/Fc^+$ .

Al disminuir la velocidad de barrido ( $v=500$  mV/s, **Figura 10**) se observa con mayor claridad la disminución de corriente asociada al segundo pico (**B**), y la aparición progresiva de la señal intermedia (**B'**) hasta que ésta alcanza un valor de corriente asociada, tan grande como tenía el pico que desaparece

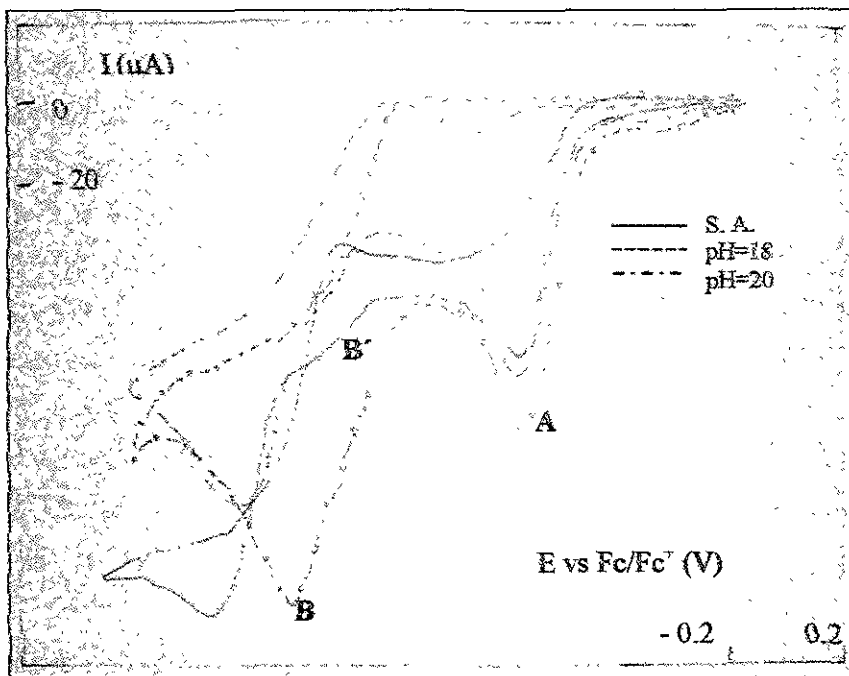


Figura 10. Voltamperogramas cíclicos para (I)  $E_T$ : Pt,  $E_{Aux}$ : Acero inox.;  $E_{Ref}$ : Ag/AgCl. Vel. de barrido: 500 mV/s

Dado que la presencia de las señales **B** y **B'** está ligada a la reducción previa de la quinona original (pico **A**), es importante analizar las propiedades de este último pico en los diferentes valores de pH ensayados, además de la evaluación de las magnitudes  $E_p$ ,  $I_p$  asociadas

Al evaluar la variación de la función  $I_p \cdot \nu^{-1/2} = f(\nu)$  (Figura 11), se observa un ligero incremento en la función en un medio de pH=20, de manera que es posible identificar un cambio de mecanismo de electroreducción, aunque dicho cambio no es significativo en el número de electrones asociados a esta etapa de reducción, comparado con los otros dos medios. Dicha gráfica también nos sugiere evaluar  $\Psi_p$  a una  $\nu=1000$  mV/s, que es donde el valor de la función asociada es prácticamente constante, por lo que se garantiza que el mecanismo de electroreducción está controlado por difusión

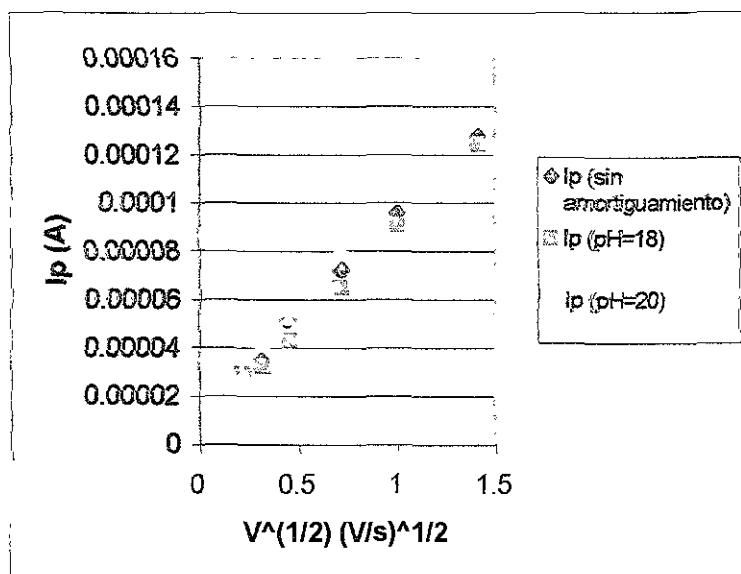


Figura 13. Variación de la función  $I_p=f(v^{1/2})$  para la 7 $\alpha$ -O-metilconaytona (I) en los medios estudiados.

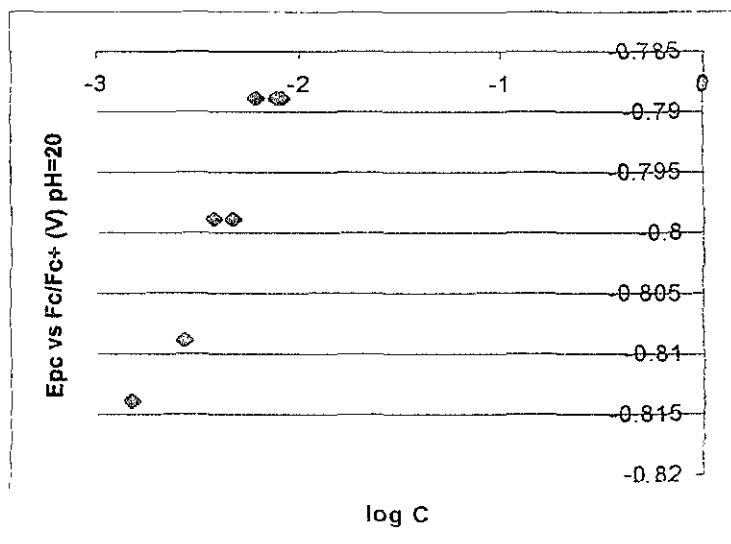
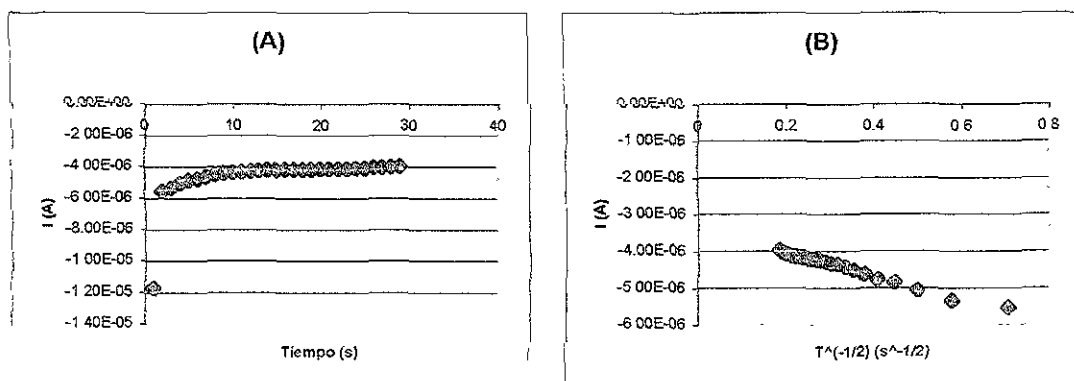


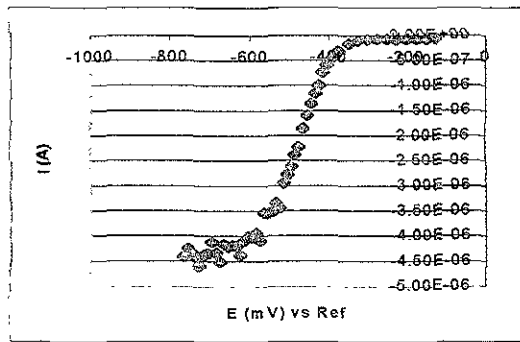
Figura 14 Variación de la función  $E_{pc}=f(\log C)$  para la 7 $\alpha$ -O-metilconaytona (I) a pH=20 (BBS).

Para el estudio cronoamperométrico de la 7 $\alpha$ -O-metilconacytona (**I**) se empleó la técnica propuesta por Bard<sup>9</sup>, que consiste en imponer pulsos de potencial de duración fija y evaluar la corriente de muestreo a un tiempo determinado ( $\tau$ ). Así, se construyeron curvas **I/E** para la primera etapa de reducción de (**I**) en los medios de pH=18 y 20, evaluando los resultados obtenidos a  $\tau=15$  segundos, que es donde se observan valores de corriente que son independientes de la corriente de carga de la doble capa eléctrica, y que dependen exclusivamente de la difusión de las especies a la solución. Se obtiene el siguiente comportamiento cronoamperométrico en el medio pH=18 (**LBS**).



**Figura 15.** (A) Cronoamperograma típico de la 7 $\alpha$ -O-metilconacytona (**I**) a pH=18: (B) Trazo de la función  $I_d=f(t^{-1/2})$ .  $E_T$ : Pt;  $E_{Aux}$ : Acero inox.  $E_{Ref}$ : Ag/AgCl $\downarrow$ .  $E_{imp}=-655$  mV vs Ref

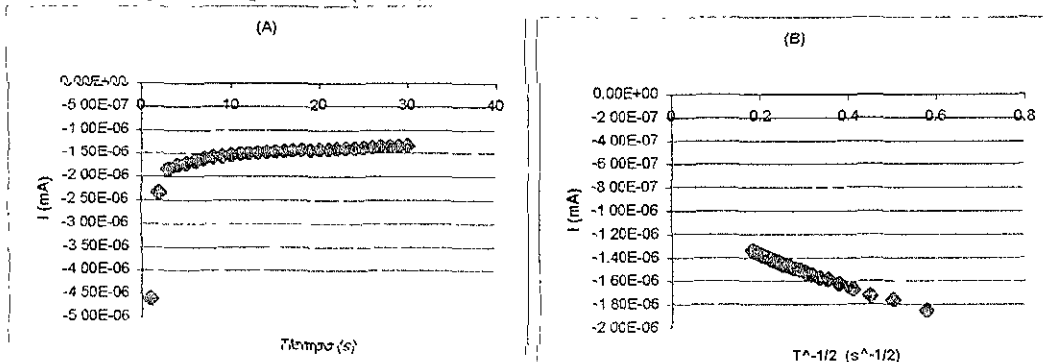
Como puede verse de la **figura 15.B.**, la función  $I_d=f(t^{-1/2})$ , no se comporta de acuerdo a un sistema regido por la ecuación de Cottrell es decir, no presenta reversibilidad electroquímica. En muchos casos, esto se debe a la presencia de reacciones químicas acopladas al proceso de reducción, lo que confirma el comportamiento voltamperométrico para la quinona en este medio. Se obtiene entonces la siguiente curva **I/E** (**Figura 16**).



**Figura 16.** Curva I/E para la 7 $\alpha$ -O-metilconacytona (I), a pH=18 (LBS).  $E_T$ : Pt;  $E_{Aux}$ : Acero inox.  $E_{Ref}$ : Ag/AgCl  $\downarrow$  t=15 s.

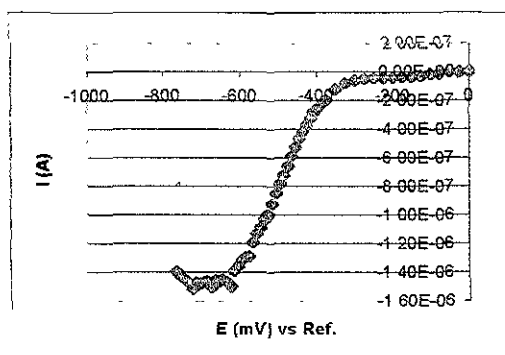
Al realizar un análisis de la curva del tipo  $E=f(\log I_d-I/I)$ , se obtiene una pendiente con valor de 94.336 mV ( $r^2 > 0.9$ ), el cual es más alto que el esperado si se tratara de una etapa de reducción monoelectrónica reversible ( $m=60$  mV). Siguiendo los lineamientos propuestos por Bard<sup>9</sup>, se obtiene un valor de  $\alpha n_\alpha = 0.5745$ , el cual es aproximadamente el valor de  $\alpha$ , ya que la etapa de reducción es bielectrónica y sólo una etapa de transferencia electrónica es determinante de la velocidad de reducción ( $n_\alpha=1$ ), congruente con un mecanismo del tipo ECE. Se obtiene un valor de  $E_{1/2} = -0.675$  V vs Fc/Fc<sup>+</sup>.

En la siguiente figura se presenta el comportamiento cronoamperométrico de la 7 $\alpha$ -O-metilconacytona a pH=20 (BBS):



**Figura 17** (A) Cronoamperograma típico de la 7 $\alpha$ -O-metilconacytona (I) a pH=20; (B) Trazo de la función  $I_d = f(t^{-1/2})$ .  $E_T$ : Pt,  $E_{Aux}$ : Acero inox.  $E_{Ref}$ : Ag/AgCl  $\downarrow$ .  $E_{emp} = -665$  mV vs Ref

La función  $I_d=f(t^{-1/2})$  presenta un comportamiento lineal, de acuerdo a lo propuesto por Cottrell (**Figura 17.B.**), lo que no sugiere la presencia de reacciones químicas acopladas a este medio, por lo que el análisis cronoamperométrico no permite apreciarlas de manera cualitativa, aunque cuantitativamente se ven reflejadas al evaluar la curva **I/E** correspondiente (**Figura 18**):



**Figura 18.** Curva I/E para la 7 $\alpha$ -O-metilconacytona (I), a pH=20 (BBS).  $E_T$ : Pt;  $E_{Aux}$ : Acero inox.  $E_{Ref}$ : Ag/AgCl  $t=15$  s.

Al evaluar la función  $E=f(\log I_d-I/I)$ , se encuentra una pendiente con valor de 125.89 mV ( $r^2>0.9$ ), el cual es mayor que el encontrado en el medio a pH=18. Además, el valor de  $E_{1/2}$  es -0.6865 V vs Fc/Fc', menor al encontrado a pH=18. Esto sugiere que entre ambos medios existe un cambio en el mecanismo de electroreducción de la quinona, lo cual es consecuencia del incremento del pH en el medio, ya que en el medio más básico (BBS), se desprotona una mayor cantidad de la quinona, generando una disminución en la corriente  $I_d$  asociada a la meseta de la curva **I/E** respecto al medio **LBS**.

Al igual que en el medio anterior, se evalúa el valor de  $\alpha n_\alpha$  para estas condiciones, arrojando el análisis un valor de  $\alpha=0.4305$ , congruente con el hecho de que la etapa determinante de la velocidad intercambia un solo electrón en este proceso bieletrónico



( $n_{\alpha}=1$ ). El hecho de que este valor sea menor que en el medio a  $\text{pH}=16$ , sugiere que el mecanismo de electroreducción entre ambos medios es diferente y que en este caso la primera transferencia electrónica determina con mayor importancia la velocidad global de reducción, congruente con un mecanismo del tipo **DISM2**, donde la segunda transferencia electrónica no se lleva a cabo, pero también se forma el dianión correspondiente de la quinona, por el proceso de dismutación.

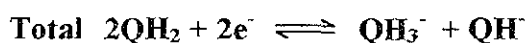
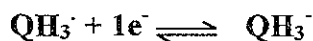
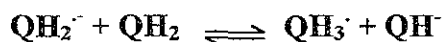
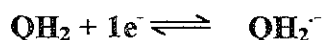
## V.1.2. PROPUESTAS MECANÍSTICAS

Con los resultados anteriormente expuestos, se proponen los siguientes mecanismos para la electroreducción de la 7 $\alpha$ -O-metilconacytona (**I**) en los medios estudiados.

En el *medio sin amortiguamiento* y representando (**I**) por  $\text{QH}_2$

Por los datos generados por los experimentos de diagnóstico electroanalítico, se propone un mecanismo del tipo ECE para la primera señal de electroreducción presente:

### Pico A



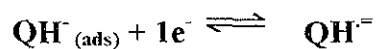
La segunda señal de reducción (**Pico B**) no estaría asociada a la reducción del radical anión de  $\text{QH}_2$ . Dado que  $\text{QH}_2$  es la única especie electroactiva presente en la solución, lo más probable es que se trate de la reducción de un derivado de ésta, pero desprotonado. Este anión, nombrado “*metilconacytonato*” ( $\text{QH}^-$ ) se reduce a un potencial mucho mayor que el de  $\text{QH}_2$ , ya que es una especie cargada negativamente. La señal previa

al pico **B** representaría la reducción de una fracción de esta especie adsorbida en la superficie del electrodo.

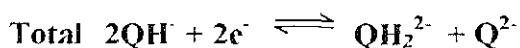
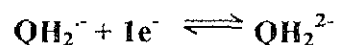
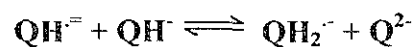
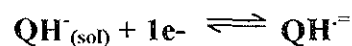
Es posible también observar que la corriente asociada al pico **B** (Figura 9) tiene casi la misma magnitud que en el caso del pico **A**, por lo que podemos sugerir que se trata de una transferencia bielectrónica del tipo **ECE/DISM**, pero como el objetivo de este trabajo no es caracterizar esta señal de reducción, esta conclusión es meramente cualitativa y estará sujeta a los resultados de análisis posteriores de las funciones voltamperométricas y cronoamperométricas correspondientes. La propuesta mecanística para explicar esta señal es la siguiente:



**B**



**Pico B**



Esta última secuencia es particularmente importante, ya que explica los resultados favorables en experimentos previos de electroalquilación de esta quinona,<sup>11</sup> aunque también sugiere que el rendimiento global de la reacción de reducción es muy bajo, por la formación de diferentes subproductos generados por la desprotonación de  $\text{QH}_2$ , lo cual ocurrió en dichos experimentos. Por ejemplo,  $\text{Q}^{2-}$  es susceptible de metilarse químicamente si el agente metilante se añade *in situ*, tal como ocurrió en dichas experiencias, lo que explicaría la presencia de productos permetilados, ya que esta especie aún puede reducirse electroquímicamente.

En el medio amortiguado de pH=18 (LBS)

Primero ocurre una reacción previa entre la quinona ( $\text{QH}_2$ ) y la base agregada, generando un par conjugado que nivela el valor de pH del medio.

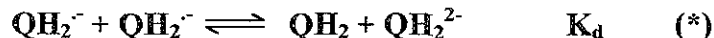


Donde **L** representa a la lutidina, que es la base agregada, mientras que  $\text{LH}^+$  es su correspondiente ácido conjugado (lutidinio). Por supuesto, la cantidad formada del *metilconacytonato* ( $\text{QH}^-$ ), está en función de la cantidad de **L** agregada y la constante de equilibrio de la reacción.

Al analizar los voltamperogramas correspondientes a este medio (**Figura 9**), se observa una ligera disminución en la corriente asociada al primer pico de reducción (**A**), además de que aumenta ligeramente el  $E_p$  correspondiente, lo cual puede ser consecuencia

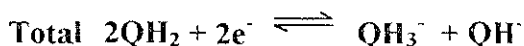
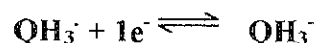
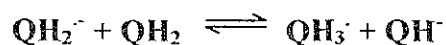
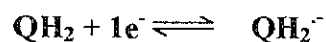
de una reacción de autoprotonación, ya que se favorece la reducción del radical anión generado por la reducción de la quinona original. Así se confirma, de manera cualitativa, que es la misma quinona la que actúa como donador de protones en la reacción, al menos en la capa de difusión generada al electrodo.

Por los datos generados en el análisis voltamperométrico puede considerarse la existencia de una reacción de dismutación (\*) competitiva al proceso global de reducción. La disminución en la corriente asociada al pico A puede explicarse mediante la adsorción de la base adicionada a la superficie del electrodo. La existencia de esta adsorción disminuye la superficie electroactiva del electrodo, por lo que la corriente de pico asociada disminuye también.

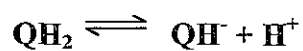


La propuesta mecanística para el primer pico sería esencialmente la misma que en el medio anterior (mecanismo ECE):

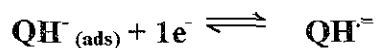
#### Pico A



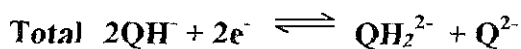
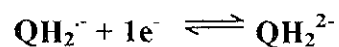
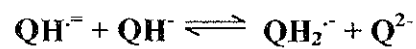
Para comprobar esta propuesta es necesario evaluar lo que ocurre en un medio con un pH mayor, ya que la reacción de dismutación propuesta estará limitada por la cantidad de protones presentes en el medio, ya que se verá favorecida si se disminuye la protonación del radical anión. Para las siguientes señales, las propuestas cualitativas siguen siendo las mismas que en el medio anterior, favorecidas por una mayor desprotonación del  $\text{QH}_2$  original:



**B'**



**Pico B**



En el *medio amortiguado*  $pH=20$  (BBS), ocurre lo siguiente:

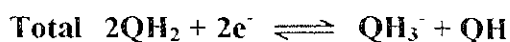
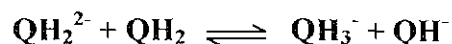
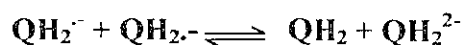
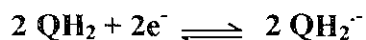
Ahora, la interacción entre  $QH_2$  y la base agregada se representa por la ecuación química:



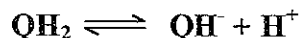
Es importante resaltar que esta constante de equilibrio es diferente a la generada con la lutidina (L), dado que el benzoato ( $Bz^-$ ) es una base más fuerte, con lo que se espera que este equilibrio esté más desplazado a la formación del *metilconacytonato*, lo que tiene implicaciones muy interesantes en la reactividad de la especie.

Iniciando nuestro análisis por el pico A, se observa que este pico ha incrementado la corriente asociada de una manera considerable, lo que dice que existe una mayor cantidad de  $QH_2$  en la interfase del electrodo. Para explicar esto se propone la siguiente secuencia de reacciones, considerando un mecanismo del tipo **DISM2**.

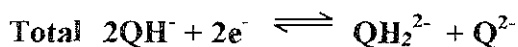
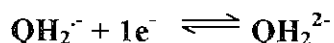
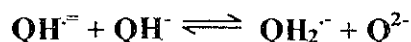
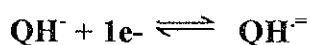
#### Pico A



El proceso global sigue siendo bieletrónico, lo que hace que la corriente asociada al pico **A** no se incremente de una manera considerable, pero el pico **B** sí lo hace, ya que se genera una mayor cantidad de  $\text{QH}^-$  por la dismutación que ocurre en el pico **A**. También se observa que el pico **B** aparece sólo en el voltamperograma, sin la señal de reducción **B'**, lo que sugiere que la adsorción de  $\text{QH}^-$  a la superficie del electrodo es de naturaleza ácido-base. Como el objetivo de este trabajo no es estudiar y caracterizar dicha adsorción, sólo se considera su presencia como indicativo de la reducción de  $\text{QH}^-$ . Dado que la señal de reducción se presenta en un valor de potencial menos catódico que en los medios anteriores, se puede proponer que el mecanismo de electroreducción en este sistema está también gobernado por la autoprotónación, lo que favorece la idea de que esta reducción también es bieletrónica:



### Pico B

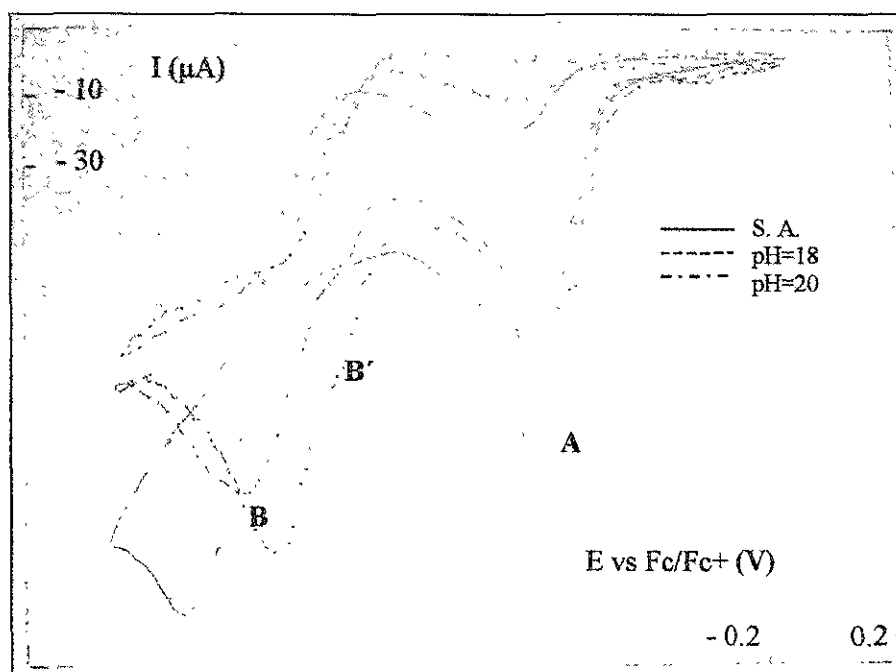




## V.2. 7 $\alpha$ ,20-O-DIMETILCONACYTONA (II)

### V.2.1. ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO Y CRONOAMPEROMÉTRICO

A diferencia de (I), la 7 $\alpha$ , 20-O-dimetilconacytona presenta metilación en el grupo hidroxilo en la posición 20 de la molécula es decir, en el grupo alcohol secundario, por lo que se convierte en una especie química capaz de donar solamente un protón al medio, comparado con los dos que podía donar (I). Esto genera una variación en el comportamiento electroquímico de la quinona, como se muestra en los siguientes voltamperogramas a una velocidad de 1000 mV/s (**Figura 19**):



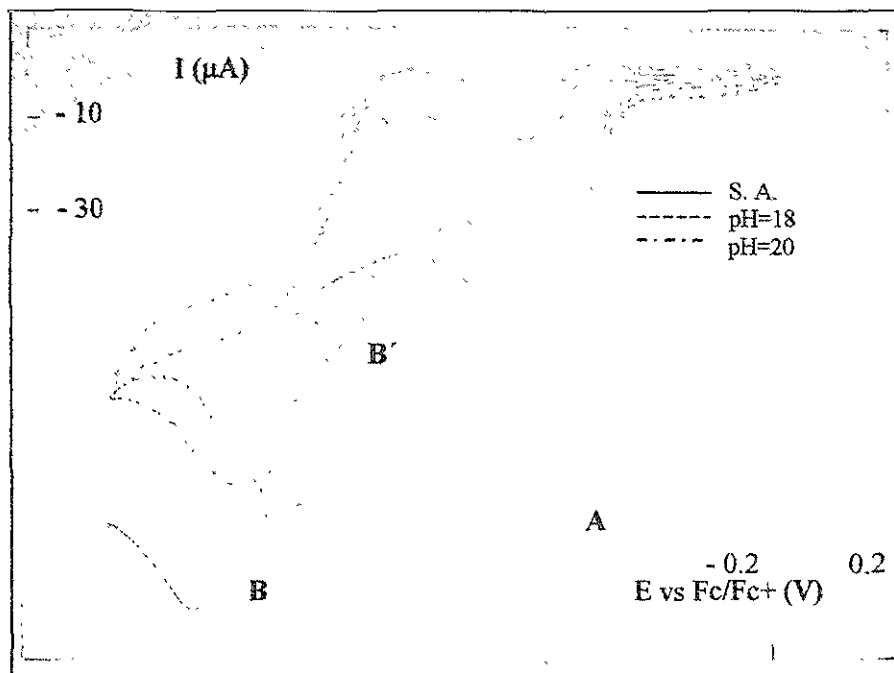
**Figura 19** Voltamperogramas típicos para la 7 $\alpha$ ,20-O-dimetilconacytona (II).  $E_T$ : Pt.  $E_{\text{Aux}}$ : Acero inox.;  $E_{\text{Ref}}$ : Ag/AgCl.  $v$ : 1000 mV/s

En el caso del voltamperograma obtenido en un medio sin amortiguamiento se observa un pico de reducción (A) a un  $E_p = -0.9352$  V vs  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ; en el medio de pH=18 (LBS), este pico presenta un  $E_p = -0.8877$  V vs  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ , mientras que en el medio a pH=20

(**BBS**), se observa este pico a un  $E_p = -0.886$  V vs  $Fc/Fc^+$ . Al igual que en (**I**), también se observa un segundo pico de reducción (**B**)

Para el medio sin amortiguamiento, se observa el pico **B** sólo a un  $E_p = -2.063$  V vs  $Fc/Fc^+$ ; en el medio amortiguado a  $pH=18$  (**LBS**), se observa la presencia del pico B a un  $E_p = -1.8623$  V vs  $Fc/Fc^+$  y en el medio a  $pH=20$  (**BBS**) este pico está presente a un valor de  $E_p = -1.7911$  V vs  $Fc/Fc^+$ . Por su parte, **B'** aparece tanto en el medio de  $pH=18$  como en el de  $pH=20$  en un valor de potencial cercano a  $-1.573$  V vs  $Fc/Fc^+$ .

Este mismo comportamiento se observa si se hace el barrido de potencial con una menor velocidad (500 mV/s, **Figura 20**).



**Figura 20.** Voltamperogramas típicos para la 7 $\alpha$ ,20-O-dimetilconacytona (**II**)  
 $E_t$ : Pt;  $E_{Aux}$ : Acero inox. ;  $E_{Ref}$ : Ag/AgCl $\downarrow$ .  $v$ : 500 mV/s

Al igual que en el caso de la 7 $\alpha$ -O-metilconacytona (**I**), se evalúa la función  $I_p \cdot v^{1/2} = f(v)$  (**Figura 21**), lo que nos indica que no existe una diferencia apreciable en los valores de esta función entre los diferentes medios para la quinona (**II**). Además, es posible ver que a una velocidad de 1000 mV/s, se cumple la condición de un mecanismo controlado por la difusión, por lo que es con este valor con que se calcula  $\Psi_p$ .

Se realiza el mismo análisis sobre los valores de  $I_p$  y  $E_p$  asociados al primer pico (**A**) de reducción de la quinona. Así, se evalúan las funciones  $E_p = f(\log v)$  (**Figura 22**),  $I_p = f(v^{1/2})$  (**Figura 23**) y  $\Psi_p$  para los diferentes medios ensayados. Para el medio sin amortiguamiento se obtiene una pendiente de  $-0.0287 \text{ V}$  ( $r^2 > 0.9$ ) para la función  $E_p = f(\log v)$ , cercano al valor de  $-0.03$  que caracteriza a un esquema del tipo **ECE**. La gráfica  $I_p = f(v^{1/2})$  tiene un comportamiento lineal ( $r^2 > 0.9$ ) y  $\Psi_p$  toma un valor de 0.991, que propone un mecanismo del tipo **ECE** o **DISM1**.

Analizando las funciones respectivas a pH=18 (**LBS**), la pendiente de la función  $E_p = f(\log v)$  toma un valor de  $-0.023 \text{ V}$  ( $r^2 \sim 0.9$ ) que se encuentra entre un esquema del tipo **ECE/DISM1** y uno **DISM2**. Se observa un comportamiento lineal de la función  $I_p = f(v^{1/2})$  ( $r^2 \sim 0.9$ ) y  $\Psi_p$  toma un valor de 0.912, lo que nos dice que el comportamiento electroquímico de la función quinona sigue un mecanismo **ECE** o **DISM1** en este medio.

En el caso del medio a pH=20 (**BBS**), la pendiente de la función  $E_p=f(\log \nu)$  tiene un valor de  $-0.021 \text{ V}$  ( $r^2 > 0.9$ ), muy cercano al  $-0.02$  característico de un mecanismo **DISM2**. La gráfica  $I_p=f(\nu^{1/2})$  vuelve a presentar un comportamiento lineal ( $r^2 > 0.9$ ), mientras que  $\Psi_p$  toma un valor de 0.989, cercano a un esquema del tipo **ECE** o **DISM1**. Para poder discernir entre el tipo de mecanismo, se realiza la gráfica  $E_p=f(\log C)$  (**Figura 24**), la cual genera una pendiente de  $-0.008 \text{ V}$  ( $r^2 > 0.9$ ), el cual es un valor bastante pequeño como para proponer un mecanismo del tipo **DISM2**, pero que no es de cero como podría esperarse para un esquema **ECE** o **DISM1**.

Dadas las similitudes mostradas en el comportamiento voltamperométrico de **(I)** y **(II)**, se puede proponer que en esta quinona **(II)** la etapa de dismutación del radical anión generado no limita la velocidad de la misma manera que en el caso de la quinona **(I)**. Conviene recordar que la dismutación es un proceso que está en competencia con la protonación y dado que **(II)** presenta un grado menor de protonación que **(I)**, por la pérdida del grupo OH secundario en la posición 22, es de esperarse que dicha dismutación se lleve de manera diferente, debido a la diferencia en basicidad de los aniones generados.

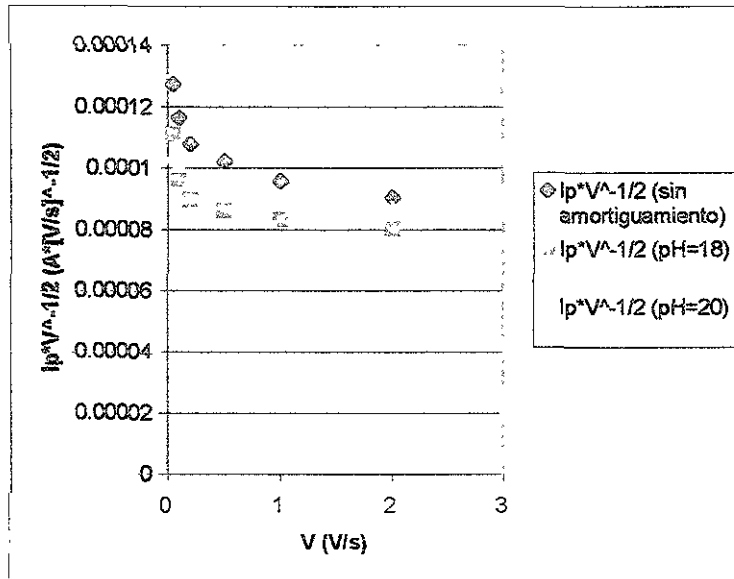


Figura 21. Variación de la función  $I_p \cdot v^{1/2} = f(v)$ , para la 7 $\alpha$ ,20-O-dimetilconacytona (II) en los medios estudiados.

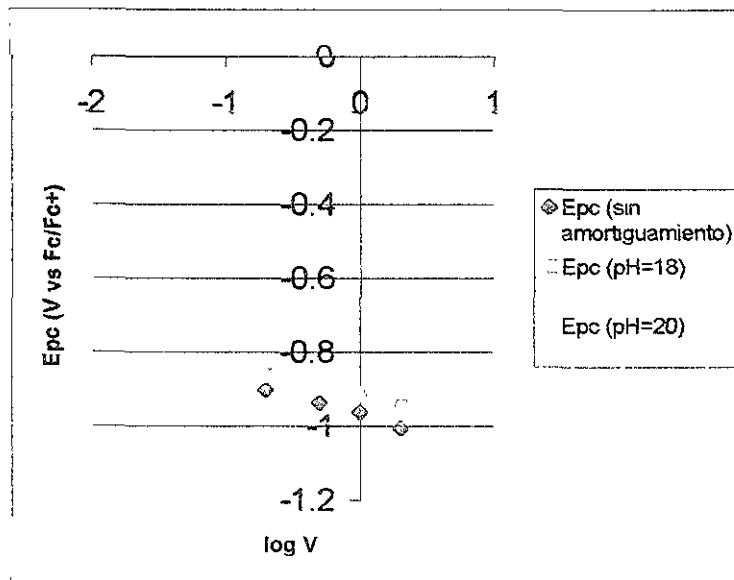


Figura 22 Variación de  $E_p = f(\log v)$  para la 7 $\alpha$ ,20-O-dimetilconacytona (II) en los medios estudiados.

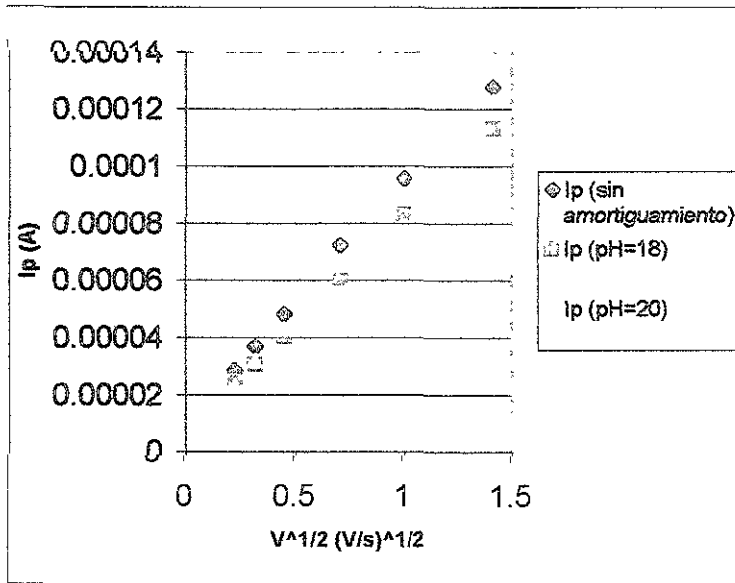


Figura 23. Variación de  $I_p=f(v^{1/2})$  para la 7 $\alpha$ ,20-O-dimetilconacytona (II) en los medios estudiados.

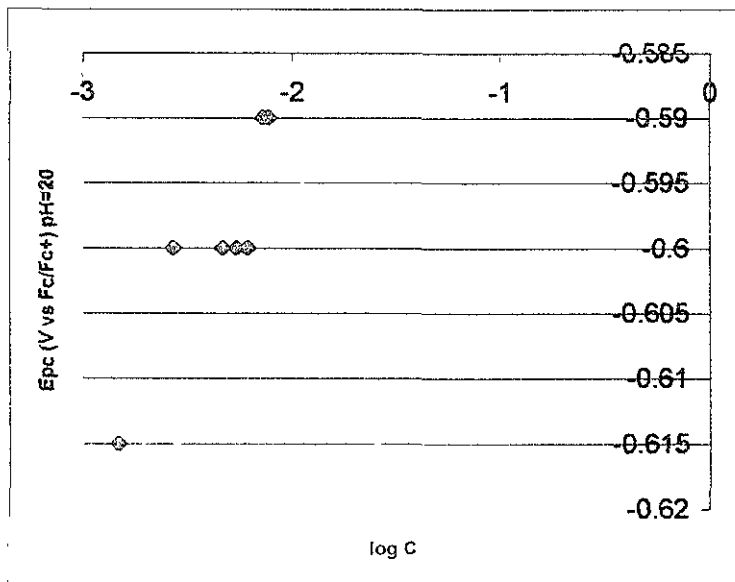


Figura 24 Variación de  $E_p=f(\log C)$  para la 7 $\alpha$ ,20-O-dimetilconacytona (II) a pH=20 (BBS).

Al igual que en en caso de la quinona (I), se empleo la técnica de cronoamperometría de pulso directo para construir curvas I/E para la 7 $\alpha$ ,20-O-dimetilconacytona (II), en los medios amortiguados de pH=18 y pH=20. El tiempo de muestreo empleado ( $\tau$ ) fue de 15 segundos y se obtienen los siguientes resultados en el medio a pH=18 (LBS, Figura 25):

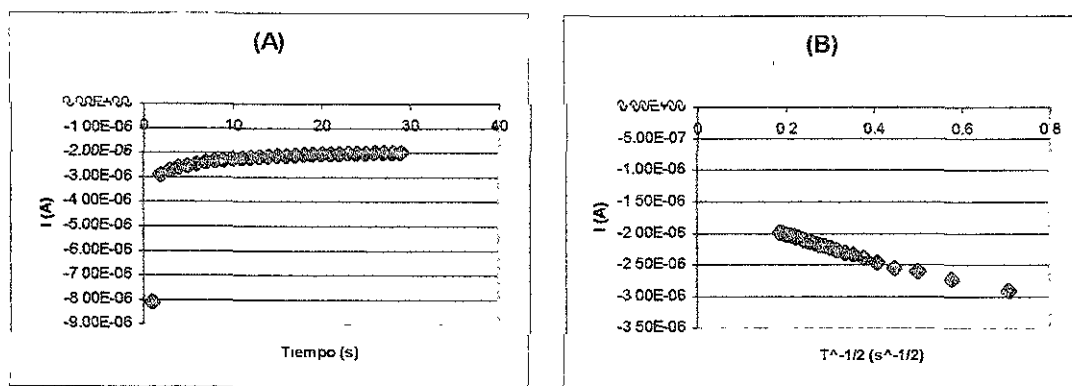


Figura 25. (A) Cronoamperograma típico para la 7 $\alpha$ ,20-O-dimetilconacytona (II) a pH=18; (B) Trazo de la función  $I_d=f(t^{-1/2})$ .  $E_T$ : Pt.  $E_{Aux}$ : Acero inox.  $E_{Ref}$ : Ag/AgCl $\downarrow$ .  $E_{imp}=-565$  mV vs Ref.

La función  $I_d=f(t^{-1/2})$  no varía demasiado respecto al comportamiento propuesto por Cottrell, por lo que la presencia de reacciones químicas acopladas no es evidente por esta técnica. Al trazar la curva I/E correspondiente (Figura 26) se obtiene lo siguiente:

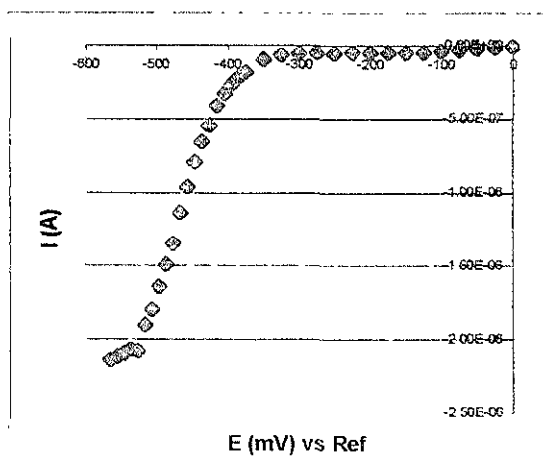


Figura 26 Curva I/E para (II), a pH=18 (LBS)  $E_T$  Pt.  $E_{Aux}$ : Acero inox.  $E_{Ref}$ : Ag/AgCl $\downarrow$ ,  $\tau=15$  s

Con esta gráfica se evalúa la función  $E = \log(I_d - I/I)$ , cuya pendiente tiene un valor de 71.37 mV ( $r^2 > 0.9$ ), lo que genera un valor de  $\alpha n \alpha$  de 0.76, característico para la etapa de reducción más lenta. Además, se obtiene un valor de  $E_{1/2} = -0.6941$  vs  $Fc/Fc^+$ .

El análisis respectivo a pH=20 (BBS) genera los siguientes datos (Figura 28):

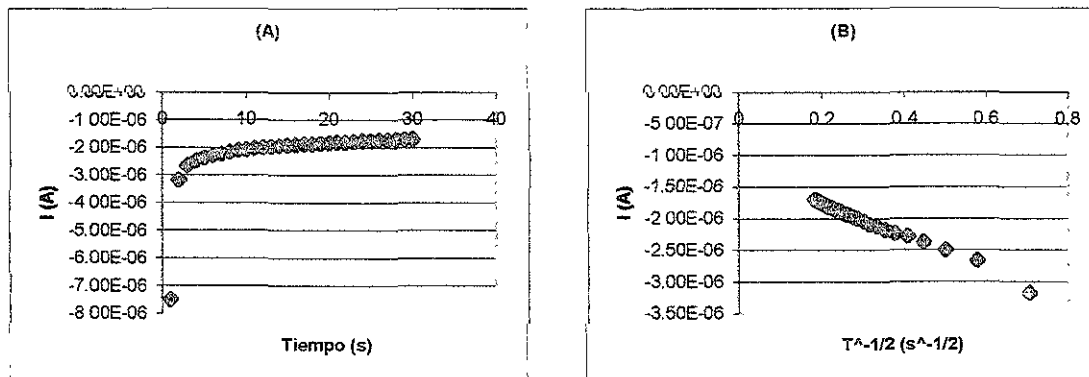


Figura 27. (A) Cronoamperograma típico de (II) a pH=20; (B) Trazo de la función  $I_d = f(t^{-1/2})$ .  $E_T$ : Pt;  $E_{Aux}$ : Acero inox.  $E_{Ref}$ : Ag/AgCl↓.  $E_{imp} = -565$  mV vs Ref.

La función  $I_d = f(t^{-1/2})$  (Figura 27.B) no varía considerablemente del comportamiento lineal propuesto por la ecuación de Cottrell, por lo que no es posible de esta gráfica verificar la presencia de reacciones químicas acopladas a la transferencia electrónica. Al igual que en el medio anterior, se traza las curva  $I/E$  correspondiente (Figura 28):



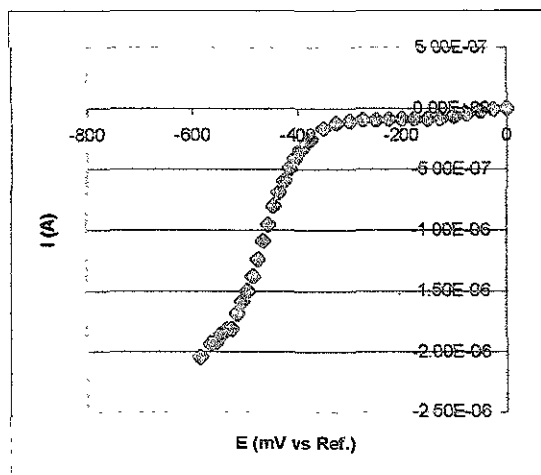


Figura 28. Curva I/E para (II), a pH=20 (BBS).  $E_T$ . Pt;  $E_{Aux}$ : Acero inox.  $E_{Ref}$ : Ag/AgCl $\downarrow$ ,  $\tau=15$  s.

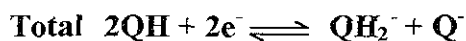
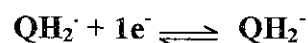
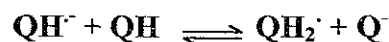
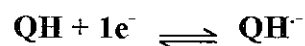
En esta última gráfica se analiza la función  $E=\log(I_d-I/I)$ , de la cual se obtiene una pendiente de 75.65 mV ( $r^2>0.9$ ), lo cual genera un valor de  $\alpha n_\alpha$  de 0.716, el cual indica que esta quinona no cambia su mecanismo de electroreducción como (I) en los diferentes medios. Así se confirma, al menos cualitativamente, que la desprotonación del grupo oxhidrilo de la posición 20 ejerce una influencia sobre el mecanismo de electroreducción de (I), y al no estar presente en (II), este efecto ya no es observable. Incluso los valores de  $I_1$  generados para (II) en los dos medios estudiados son de magnitud comparable, a diferencia de (I), donde existía una gran diferencia entre el generado a pH=18 y el de pH=20. Se obtiene un valor de  $E_{1/2}$  de -0.649 V vs Fc/Fc $^+$ . Esto nos hace suponer que el mecanismo de electroreducción en ambos medios es el mismo, proponiéndose un esquema del tipo ECE.

### V.2.2. PROPUESTAS MECANÍSTICAS.

Representando (II) como **QH**, ya que ahora sólo tiene la capacidad de donar un protón en el medio, se proponen las siguientes rutas de electroreducción.

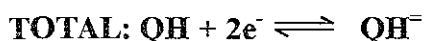
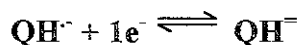
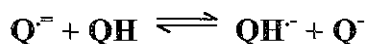
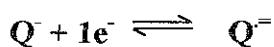
En el *medio sin amortiguamiento*:

#### Pico A.



La protonación del  $\text{QH}_2^-$  generado en la segunda transferencia electrónica dependerá de la acidez relativa de **QH**, ya que es el único donador de protones en el medio. Se observa además la presencia de una nueva base conjugada a **QH**:  $\text{Q}^-$  o *dimetilconacytonato*. Nuevamente este *dimetilconacytonato* es la única especie que puede seguirse reduciendo en este medio, pero al estar cargada negativamente, se reduce a valores de potenciales mucho más bajos que el **QH** de partida, lo que genera el pico **B**.

**Pico B.**



Esta propuesta es cualitativa, ya que no se obtienen valores asociados para las funciones voltamperométricas correspondiente. Sin embargo, resulta muy importante esta propuesta, ya que es posible predecir un mayor rendimiento en la síntesis del derivado protegido de (II), comparado con el de (I), ya que se generaría el dianión en una cantidad apreciable al segundo pico de reducción. Conviene recordar que esta es una *propuesta* y que está sujeta a comprobación en experimentos posteriores.

En el *medio amortiguado de pH=18 (LBS)* puede distinguirse lo siguiente:

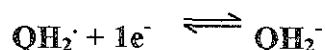
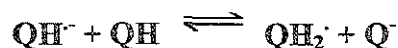
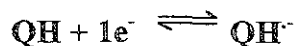
Previo a las reacciones de transferencia electrónica ocurre la reacción ácido-base:



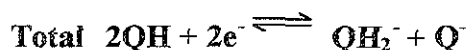
Esta reacción nivela la acidez del medio y estará desplazada a la formación del *dimetilconacytonato* si la base es suficientemente fuerte para desprotonar a **QH**, lo cual no se aprecia en los experimentos voltamperométricos, ya que la magnitud de la corriente de pico asociada a la primera señal de reducción (**Pico A**), no se altera considerablemente. La

secuencia de reacciones involucradas en el pico A, siguiendo un mecanismo del tipo ECE, es:

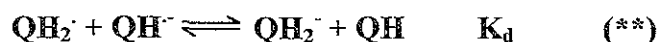
Pico A



-----



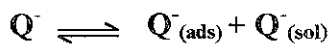
Por los datos voltamperométricos es posible sugerir la presencia de una reacción de dismutación (\*\*\*) como la siguiente:



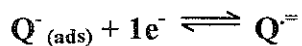
Esta reacción de dismutación estará en competencia con el proceso de protonación del radical anión de QH, por lo que su presencia se verá reflejada si se incrementa el pH del medio.

El pico B será, al igual que en el caso anterior, la reducción del *dimetilconacytonato* generado por desprotonación de QH. La disminución global de las corrientes de pico en los diferentes sistemas es producto de la adsorción de la base adicionada al medio, lo que disminuye la superficie activa del electrodo. En este medio puede verse la presencia de un sistema previo al pico B (B') que es similar al presentado por el *metilconacytonato*, aunque

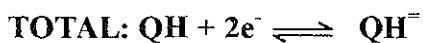
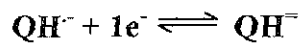
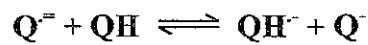
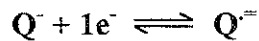
ahora se observa su aparición con el aumento del pH del medio, lo que sugiere una relación entre la estructura de la quinona y su grado de adsorción al electrodo, además de la anteriormente mencionada naturaleza ácido-base. La secuencia de reacciones propuesta sería la siguiente:



**B'**



**Pico B**



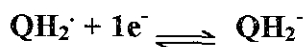
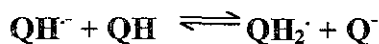
En el medio amortiguado a pH=20 (BBS) ocurre lo siguiente:

Previo a la transferencia electrónica se establece una reacción previa en el seno de la solución entre **QH** y la base adicionada al medio:

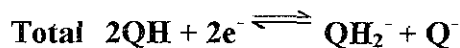


Al igual que en el caso de (I), la reacción se desplazará a la derecha de acuerdo a la fuerza relativa de la base agregada. Por la diferencia de basicidad entre las dos especies, la constante de equilibrio asociada a esta reacción tiene un valor más alto que la correspondiente con lutidina. Así y siguiendo los datos generados por voltamperometría cíclica se propone el siguiente mecanismo de electroreducción pensando en un esquema del tipo ECE:

**Pico A**

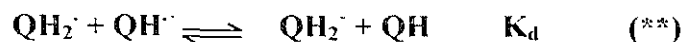


-----



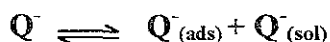
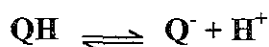
Por la gráfica  $E_p=f(\log C)$  se puede distinguir la presencia de una reacción de dismutación del radical anión de **QH**, pero dicha reacción no tiene la misma velocidad que en el caso de (I), lo que hace que el mecanismo esté entre los límites de uno del tipo **ECE** y uno **DISM2**. Esto comprueba que la ausencia del segundo grupo desprotonable genera efectivamente un cambio en la reactividad electroquímica de la quinona.

La reacción de dismutación es la siguiente:

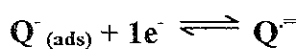


La comprobación de este hecho es que los valores de pendiente asociados a las funciones  $E=f(\log I_a-I/I)$ , obtenidas por cronoamperometría, no difieren considerablemente entre uno y otro medio, de manera que aún en este medio la reacción de dismutación no se lleva a cabo y el mecanismo de la primera electroreducción es esencialmente el mismo.

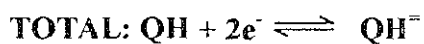
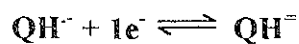
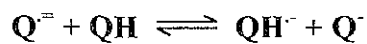
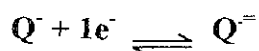
El comportamiento del pico **B** resulta idéntico al del medio amortiguado a pH=18 (**LBS**), aunque el desplazamiento de la señal de transferencia electrónica a valores más positivos es una sugerencia de la autoprotónación propuesta para la electroreducción de  $QH^+$ , de manera que se propone el siguiente mecanismo:



**B'**



**Pico B**



### VII.3. 7 $\alpha$ , 12, 20-O-TRIMETILCONACYTONA (III)

#### VII.3.1. ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO Y CRONOAMPEROMÉTRICO

Esta quinona presenta un comportamiento muy peculiar en la técnica de barrido triangular de potencial. Al someterla a experimentos de voltamperometría cíclica entre un  $E_{mic} = 0.1$  V y un  $E_{\lambda} = -2$  V vs Ag/AgCl $\downarrow$ , se encuentra una primera señal de reducción reversible (**Pico A**), característica de un sistema de quinona que no experimenta reacciones químicas acopladas, pero la segunda transferencia electrónica presenta un comportamiento cuasirreversible (**Pico B**) con una corriente de pico asociada de menor magnitud que la del primer pico. Este comportamiento sugiere una reacción colateral a la segunda reducción, pero no del tipo ácido-base (**Figura 28**).

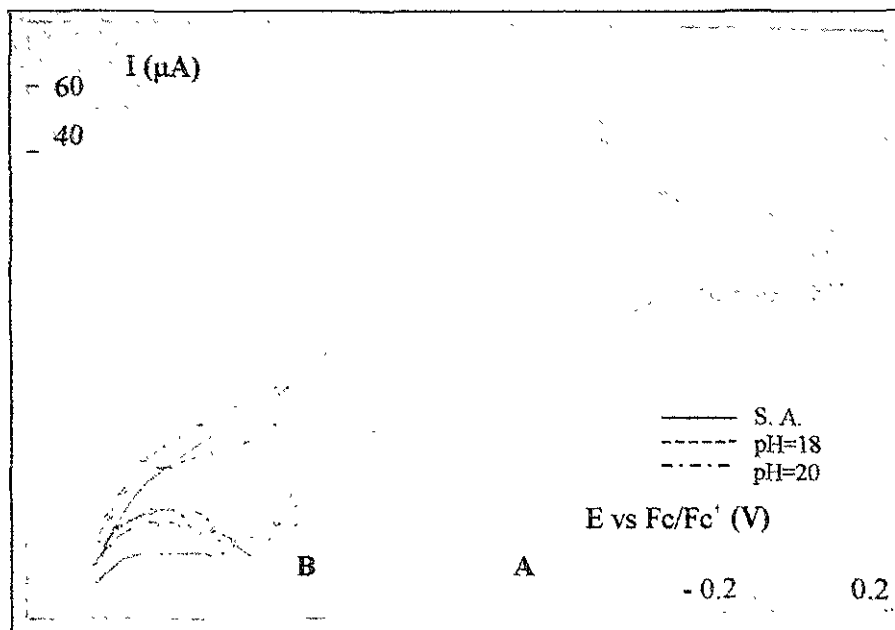
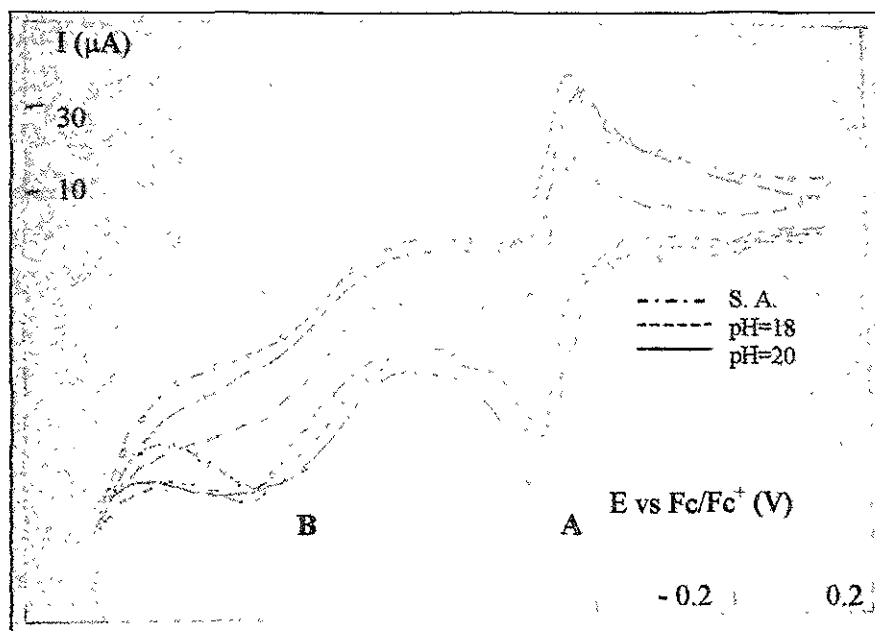


Figura 28. Voltamperogramas típicos para la 7 $\alpha$ , 12, 20-O-trimetilconacytona (III).  
 $E_T$ : Pt,  $E_{Au}$ : Acero inox.;  $E_{Ref}$ : Ag/AgCl $\downarrow$ ,  $v$ : 1000 mV/s.



Este mismo perfil de comportamiento aparece al realizar el barrido de potencial a una velocidad de 500 mV/s (**Figura 30**):



**Figura 30.** Voltamperogramas típicos para la 7 $\alpha$ ,12,20-O-trimetilconacytona (III).  $E_T$ :Pt;  $E_{Aux}$ : Acero inox. ;  $E_{Ref}$ : Ag/AgCl $\downarrow$ . v: 500 mV/s.

Utilizando los valores de potencial de pico anódico y catódico para la primera transferencia electrónica, se encuentra un valor de potencial del par  $E^{o'} = -0.904$  V vs  $Fc/Fc'$ , donde  $E^{o'}$  está dado por  $(E_{pa} + E_{pc})/2$ . Además, se observa la presencia de un segundo sistema redox, característico de la función 1,4-benzoquinona, pero se advierte una disminución dramática en el valor de corriente de pico asociada a esta etapa de reducción, además de un ensanchamiento en la señal.

El mismo comportamiento aparece al cambiar el valor de pH del medio a 18 (**LBS**), aunque la corriente asociada a las señales de reducción disminuye considerablemente, lo que sugiere que esta quinona experimenta de manera considerable el efecto de adsorción de

la base adicionada. El potencial de par para la primera reducción  $E^{0'}$  toma un valor de  $-0.887$  V vs  $Fc/Fc^+$ . Por último, se observa un comportamiento similar en el medio a  $pH=20$  (**BBS**), donde la primera etapa de reducción presenta un  $E^{0'}=-0.861$  V vs  $Fc/Fc^+$ .

Como en los casos anteriores, al analizar la función  $I_p * v^{1/2}=f(v)$  (**Figura 30**), es posible apreciar que la diferencia entre los valores de la función para los medios estudiados, es más marcada que en las quinonas anteriores, aunque no resulta significativa al compararla con los valores obtenidos para el resto de las funciones voltamperométricas. Con estos datos es posible saber que el mejor valor para evaluar  $\Psi_p$  es a una  $v=1000$  mV/s, que es donde la función es prácticamente constante, lo que indica un control por difusión.

Nuevamente se evalúan las funciones  $I_p=f(v^{1/2})$  (**Figura 31**) y  $E_p=f(\log v)$  (**Figura 32**) en los diferentes medios estudiados para el primer pico de reducción, además de  $\Psi_p$ , con el fin de obtener el mecanismo de electroreducción correspondiente. En el medio sin amortiguamiento se obtiene para la función  $E_p=f(\log v)$  una pendiente con valor de  $-0.006$  V ( $r^2 > 0.9$ ), el cual es suficientemente pequeño para poder verificar que el potencial del primer pico de reducción no es dependiente de la velocidad de barrido. La función  $I_p=f(v^{1/2})$  mantiene su comportamiento lineal ( $r^2 > 0.9$ ) y  $\Psi_p$  toma un valor de  $0.797$ , el cual sugiere un mecanismo de transferencia electrónica reversible ( $E_{rev}$ ), ya que no alcanza el valor de un mecanismo del tipo ECE y durante el experimento puede verse claramente la onda de oxidación del radical anión generado.

En el medio a pH=18 (**LBS**), el comportamiento de la función  $E_p=f(\log v)$  mantiene un comportamiento similar, con una pendiente de  $-0.002 \text{ V}$  ( $r^2 > 0.9$ ). La función  $I_p=f(v^{1/2})$  mantiene su comportamiento lineal ( $r^2 > 0.9$ ) y  $\Psi_p$  toma un valor de 0.589, por lo que nuevamente el mecanismo sugerido es del tipo  $E_{rev}$ . A pH=20 (**BBS**) la función  $E_p=f(\log v)$  revela una pendiente de  $-0.007 \text{ V}$  ( $r^2 > 0.9$ ), con un comportamiento lineal de la función  $I_p=f(v^{1/2})$  ( $r^2 > 0.9$ ), mientras que  $\Psi_p$  toma un valor de 0.692, lo que sugiere un mecanismo del tipo  $E_{rev}$  para esta quinona en este medio.

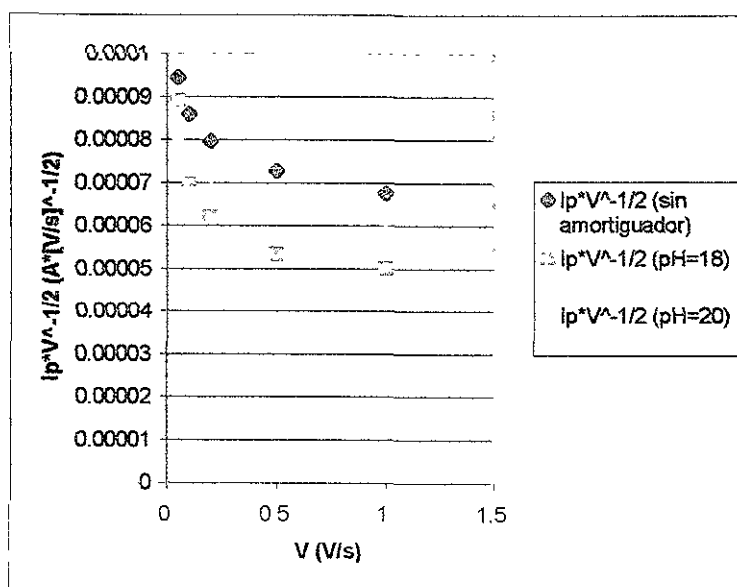


Figura 30. Variación de la función  $I_p \cdot v^{1/2} = f(v)$ , para (III) en diferentes medios.

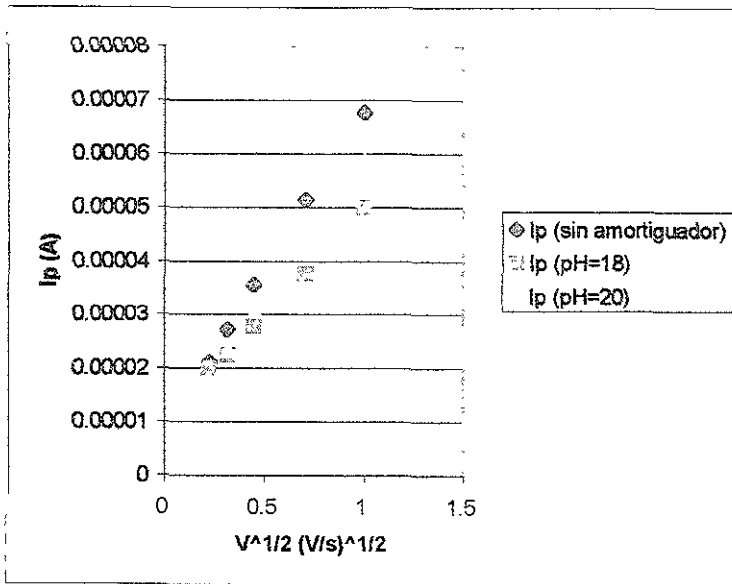


Figura 31. Variación de la función  $I_p \cdot v^{1/2} = f(v)$ , para (III) en diferentes medios.

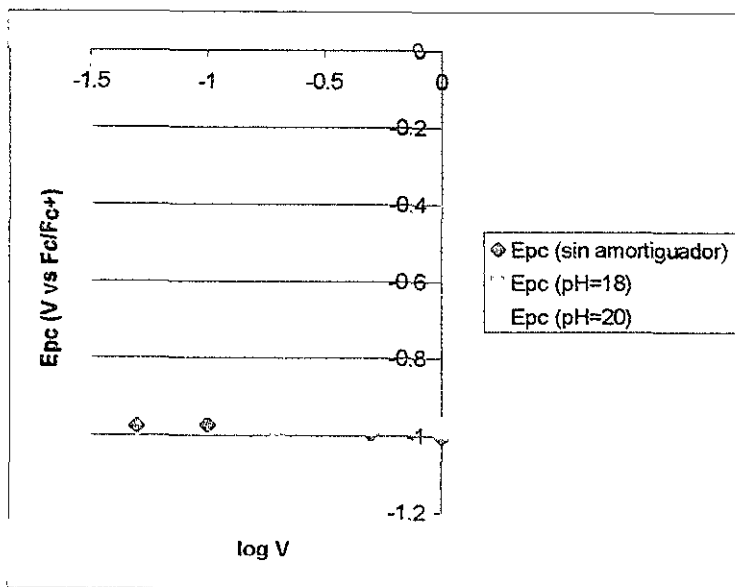
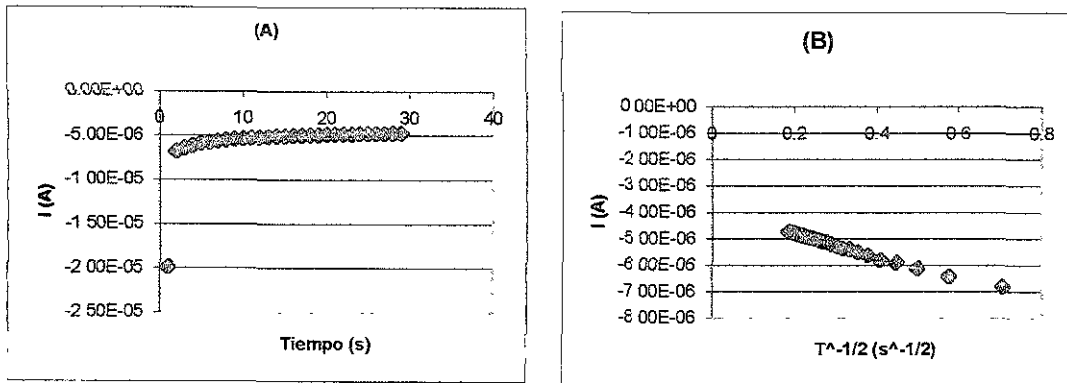


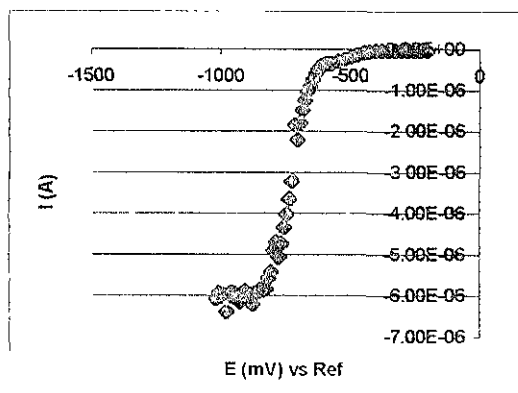
Figura 32. Variación de la función  $E_p = f(\log v)$ , para (III) en diferentes medios

Al igual que en los casos anteriores, se empleó la técnica de cronoamperometría de pulso directo para obtener las curvas  $E=f(\log I_d-I/I)$ , caracterizando la primera transferencia electrónica. Los resultados obtenidos para el medio a pH=18 (LBS) son los siguientes (**Figura 33**):



**Figura 33.** (A) Cronoamperograma típico de la 7 $\alpha$ ,12,20-O-trimetilconacytona (**III**) a pH=18; (B) Trazo de la función  $I_d=f(t^{-1/2})$ .  $E_T$ : Pt;  $E_{Aux}$ : Acero inox.  $E_{Ref}$ : Ag/AgCl $\downarrow$ .  $E_{imp}=-775$  mV vs Ref.

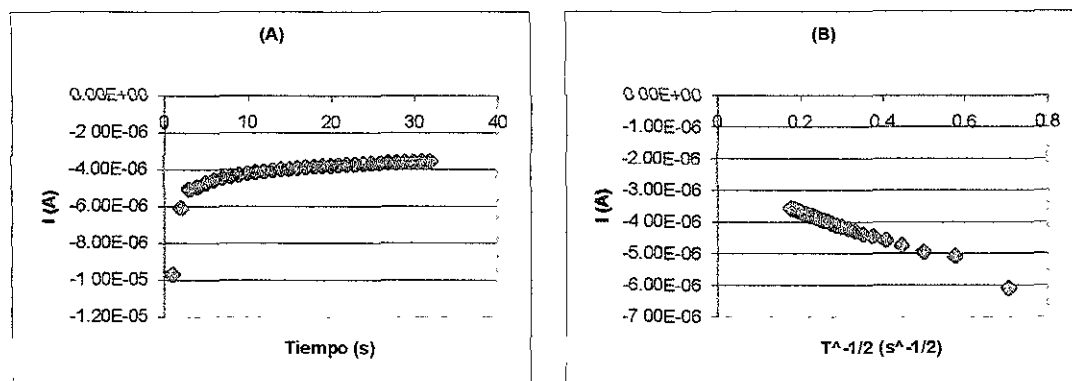
De las gráficas anteriores puede verse que no existen reacciones químicas acopladas al proceso de reducción o, al menos, no son visibles en los datos generados por los experimentos de cronoamperometría, por lo que se traza la curva  $I/E$  correspondiente (**Figura 34**):



**Figura 34.** Curva  $I/E$  para la 7 $\alpha$ ,12,20-O-trimetilconacytona (**III**), a pH=18 (**LBS**)  $E_T$ : Pt.  $E_{Aux}$ : Acero inox.  $E_{Ref}$ : Ag/AgCl $\downarrow$   $t=15$  s.

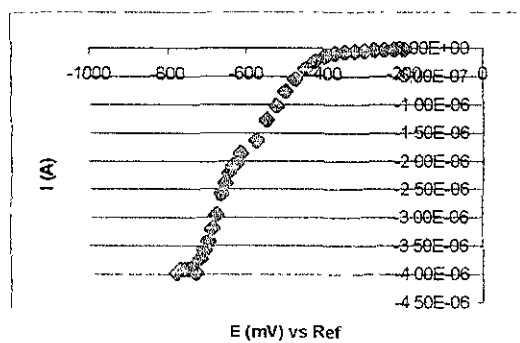
A partir de esta gráfica se determina un  $E_{1/2} = -0.92$  V vs  $Fc/Fc^+$ , el cual es ligeramente inferior al valor encontrado por voltamperometría cíclica, pero no muy distinto. La pendiente de la función  $E=f(\log I_d-I/I)$  es de 73.3 mV ( $r^2 > 0.9$ ), la cual es cercana a una pendiente característica de 60 mV para una transferencia de un electrón.

En el medio amortiguado a pH=20 (BBS) se encuentra lo siguiente (Figura 35):



**Figura 35.** (A) Cronoamperograma típico para la 7 $\alpha$ .12.20-O-trimetilconacytona (III) a pH=20; (B) Trazo de la función  $I_d=f(t^{-1/2})$ .  $E_T$ : Pt;  $E_{Aux}$ : Acero inox.  $E_{Ref}$ : Ag/AgCl $\downarrow$ .  $E_{imp} = -775$  mV vs Ref.

No se aprecian variaciones lineales de la función  $I_d=f(t^{-1/2})$ , lo que pondría en evidencia la presencia de reacciones químicas acopladas. Con esto en mente se traza la curva I/E correspondiente a este medio (Figura 36):



**Figura 36.** Curva I/E para la 7 $\alpha$ .12.20-O-trimetilconacytona (III), a pH=20 (BBS).  $E_T$ : Pt.  $E_{Aux}$ : Acero inox.  $E_{Ref}$ : Ag/AgCl $\downarrow$   $t=15$  s.

Con esta gráfica se obtiene un valor de  $E_{1/2} = -0.847 \text{ V vs Fc/Fc}^+$ , el cual es muy similar al obtenido por voltamperometría cíclica. La pendiente de la gráfica  $E=f(\log I_d-I/I)$  genera un valor de  $55.5 \text{ mV}$  ( $r^2 > 0.9$ ), el cual sigue siendo muy cercano al valor de  $60 \text{ mV}$  característico de una reducción monoelectrónica. Con estos datos se confirma la presencia de un mecanismo del tipo  $E_{rev}$  para todos los medios en esta quinona, para la primera transferencia electrónica.

### VII.3.2. PROPUESTAS MECANÍSTICAS

La primera transferencia electrónica presenta un mecanismo en todos los medios estudiados que sigue la reacción:



Donde **Q** representa a **(III)**. La variación en el potencial de reducción  $E^{0'}$  no puede explicarse mediante un esquema de autoprotonación, ya que **(III)** no presenta ningún grupo desprotonable, por lo que es posible que este cambio sea reflejo de un fenómeno de adsorción entre la quinona y la superficie del electrodo de trabajo, que afecta además la corriente de pico relativa de esta primera transferencia ya que disminuye al pasar del medio sin amortiguamiento a los otros dos medios.

Aunque el objetivo de este trabajo es caracterizar la primera señal de reducción de este compuesto resulta muy interesante verificar lo que le ocurre al segundo pico **(B)**, ya que podría esperarse que no hubiera ningún comportamiento anómalo, dada la carencia de un sistema que pudiera protonar al radical anión generado en el pico **A**. El hecho de que la corriente del segundo pico disminuya de manera considerable respecto al valor correspondiente de la primera, ensanchando la señal, sugiere la presencia de una reacción entre el dianión generado en el pico **B** con la quinona sin reaccionar que llega a la superficie del electrodo por transporte de masa:





Ambos casos han sido explorados recientemente<sup>25, 26, 27</sup>, aunque en estos artículos no se explica la naturaleza de esta reacción, cuya presencia altera algunos de los postulados señalados en las páginas 16 y 17 de este trabajo. Algunos detalles acerca del fenómeno de comproporciónación (**Ruta 2**), se presentan en el **Anexo 2** de este trabajo.

#### V.4. CONSIDERACIONES ESPECÍFICAS.

Las siguientes son las gráficas comparativas del comportamiento de las quinonas

(I), (II) y (III) para los diferentes medios estudiados (Figuras 37, 38, 39):

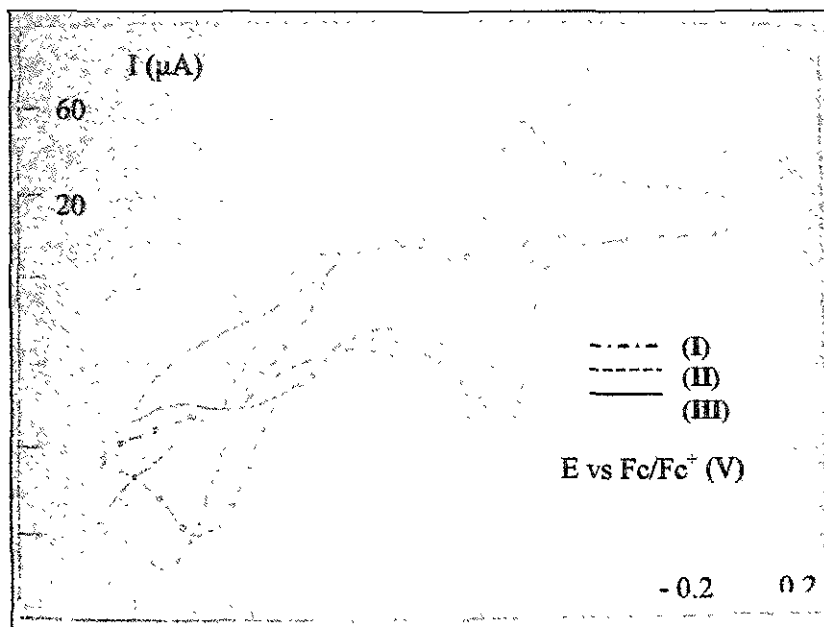


Figura 37. Voltamperogramas típicos para (I), (II) y (III) en un medio sin amortiguamiento.  $E_T$ : Pt;  $E_{Aux}$ : Acero inox.;  $E_{Ref}$ : Ag/AgCl $\downarrow$ .  $v$ : 1000 mV/s

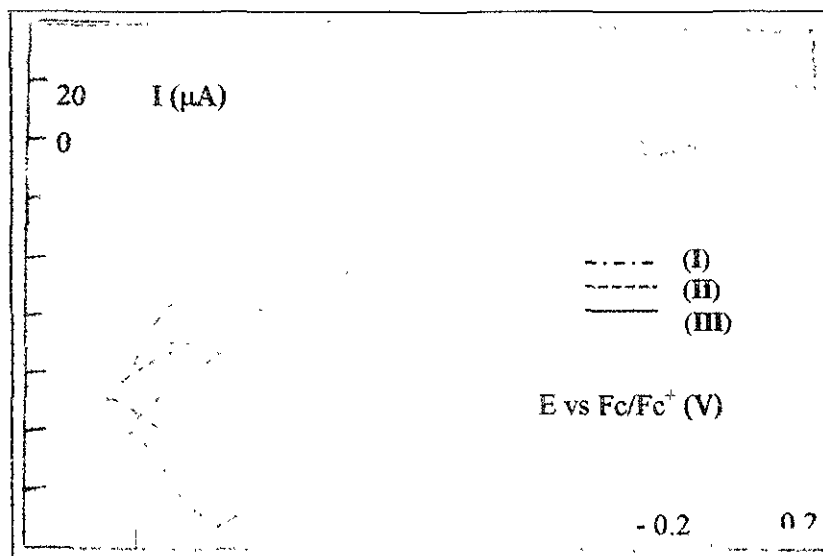


Figura 38. Voltamperogramas típicos para (I), (II) y (III) en un medio de pH=18 (LBS).  $E_T$ : Pt,  $E_{Aux}$ : Acero inox.,  $E_{Ref}$ : Ag/AgCl $\downarrow$ .  $v$ : 1000 mV/s

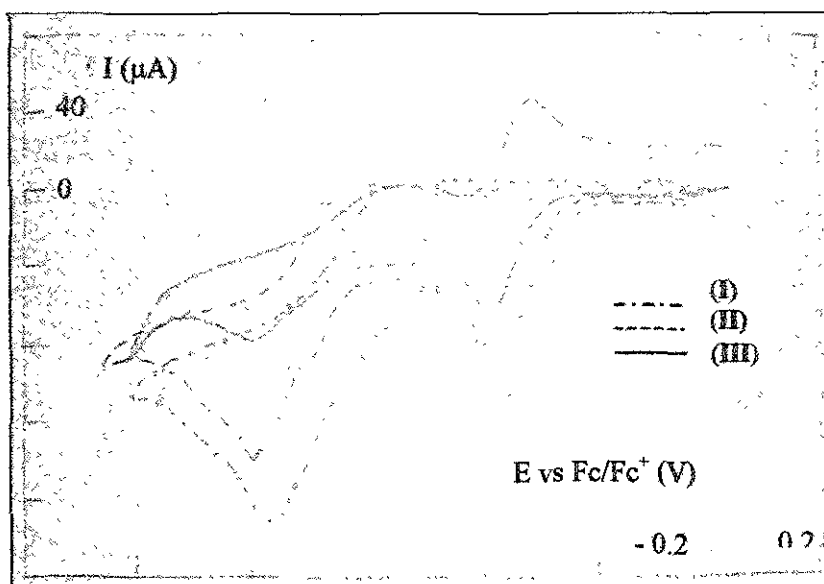


Figura 39. Voltamperogramas típicos para (I), (II) y (III) en un medio de pH=20 (BBS).  $E_T$ : Pt;  $E_{Aux}$ : Acero inox.;  $E_{Ref}$ : Ag/AgCl.  $v$ : 1000 mV/s

Observando los voltamperogramas presentados en las figuras anteriores, es posible verificar dos cosas: la primera es la diferencia en magnitud de la corriente asociada a la primera reducción en (I) y (II) respecto a (III), lo que nos habla de la naturaleza bielectrónica de dicha reacción electroquímica en los primeros dos compuestos (mecanismos ECE/DISM2), comparada con la transferencia de un solo electrón en el caso de (III) (mecanismo  $E_{rev}$ ). Este mismo comportamiento se aprecia en los siguientes medios, por lo que podemos afirmar que los mecanismos bielectrónicos están asociados con la presencia de grupos desprotonables en la quinona de partida (I/II), además de que se reducen a valores de potencial menores que la quinona sin grupos desprotonables (III).

El segundo aspecto de interés es la dependencia del segundo pico de reducción para (I) y (II) respecto a su capacidad de desprotonarse. En el medio sin amortiguamiento la diferencia entre los dos valores de  $E_p$  correspondientes es de casi 100 mV, siendo más positivo el valor para la quinona (I). Cuando se pasa al medio a pH=18 (LBS), esta

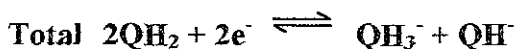
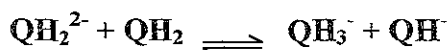
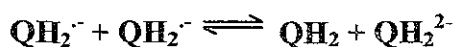
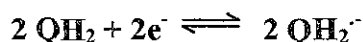
diferencia se vuelve prácticamente nula y los dos picos aparecen alrededor del mismo valor de potencial. En el medio de pH=20 (BBS), la diferencia se hace de casi 50 mV, donde nuevamente es mayor el pico correspondiente a la quinona (I). Esto es una demostración cualitativa del efecto de *autoprototonación*, la cual es mayor en (I) que en (II) para todos los medios, debido a la presencia de un mayor número de grupos desprotonables.

Este mismo efecto altera el comportamiento de la posible adsorción del quinonato correspondiente (*metilconacytonato / dimetilconacytonato*), ya que la onda de adsorción para la quinona (I) aparece en el medio sin amortiguamiento y en el medio a pH=18, pero en el caso de la quinona (II), esta señal aparece solamente en los medios amortiguados. Dado que el objetivo de este trabajo no es caracterizar esta señal, estas observaciones pueden ser el punto de partida para un estudio más profundo.

## V.5. ELECTROALQUILACIÓN PREPARATIVA DE LA 7 $\alpha$ -O-METILCONACYTONA.

Analizando los resultados generados para la 7 $\alpha$ -O-metilconacytona (**I**), es posible ver que el primer pico de reducción caracteriza a un esquema del tipo **DISM2** en un medio de pH=20, lo que genera al dianión de la quinona correspondiente según la secuencia:

### Pico A



El hecho de poder generar el dianión en una sola etapa de reducción resulta muy importante por dos razones: (1) Se pueden emplear técnicas de electrosíntesis con un menor gasto de energía, comparado con una reducción en dos etapas, donde sería necesario aplicar un mayor potencial para formar el dianión,<sup>11</sup> y (2) dado que esta formación es irreversible, el compuesto no es capaz de reoxidarse, garantizando una mayor eficiencia en el proceso. Este último punto tiene el inconveniente de necesitar que la etapa que controla el proceso global de reducción no sea la formación del radical anión, lo que generalmente ocurre.

Así, se realizó la electrólisis de **(I)** a un valor de potencial de  $-950\text{ mV vs Fc/Fc}^+$  y cuantificando la carga que se transfería en el proceso, teniendo una solución rojiza, característica de la desprotonación del grupo hidroxilo de la posición 12. Se observó el paso de 1.24 electrones por cada mol agregado de quinona, considerando que se esperaba el paso de 2 electrones por mol de quinona. Esto sugiere que en el tiempo ventana de este experimento, existen diferentes reacciones acopladas que compiten con la electrólisis total de **(I)**, como la formación del *metilconacytonato*, la cual es favorecida por el pH del medio. Al final de la electrólisis se observó la solución se tornó morada, color que no desapareció a pesar de agregar un exceso de  $\text{CH}_3\text{I}$  para obtener el derivado protegido de la quinona.

Se aisló el compuesto mayoritario (4 mg.), que no presentaba la estructura básica de **(I)**, sino que se identificó como un fragmento de la molécula (**Anexo 3, Espectro 4**), que pudo ser generado por una mayor estabilidad del radical anión durante la reducción de la molécula, degradándola. Esto genera reacciones colaterales de dimerización o ruptura de enlaces, lo que hace imposible el aislamiento del compuesto protegido. Se ha observado que para que estas reacciones sean favorecidas se debe coelectrolizar la quinona con el agente metilante. En nuestro caso esto no fue posible ya que el  $\text{CH}_3\text{I}$  es electroactivo en la zona de trabajo.<sup>24</sup> Una posible ruta de transformación se presenta en la **Figura 40**, mientras que la celda de trabajo se muestra en la **Figura 41**

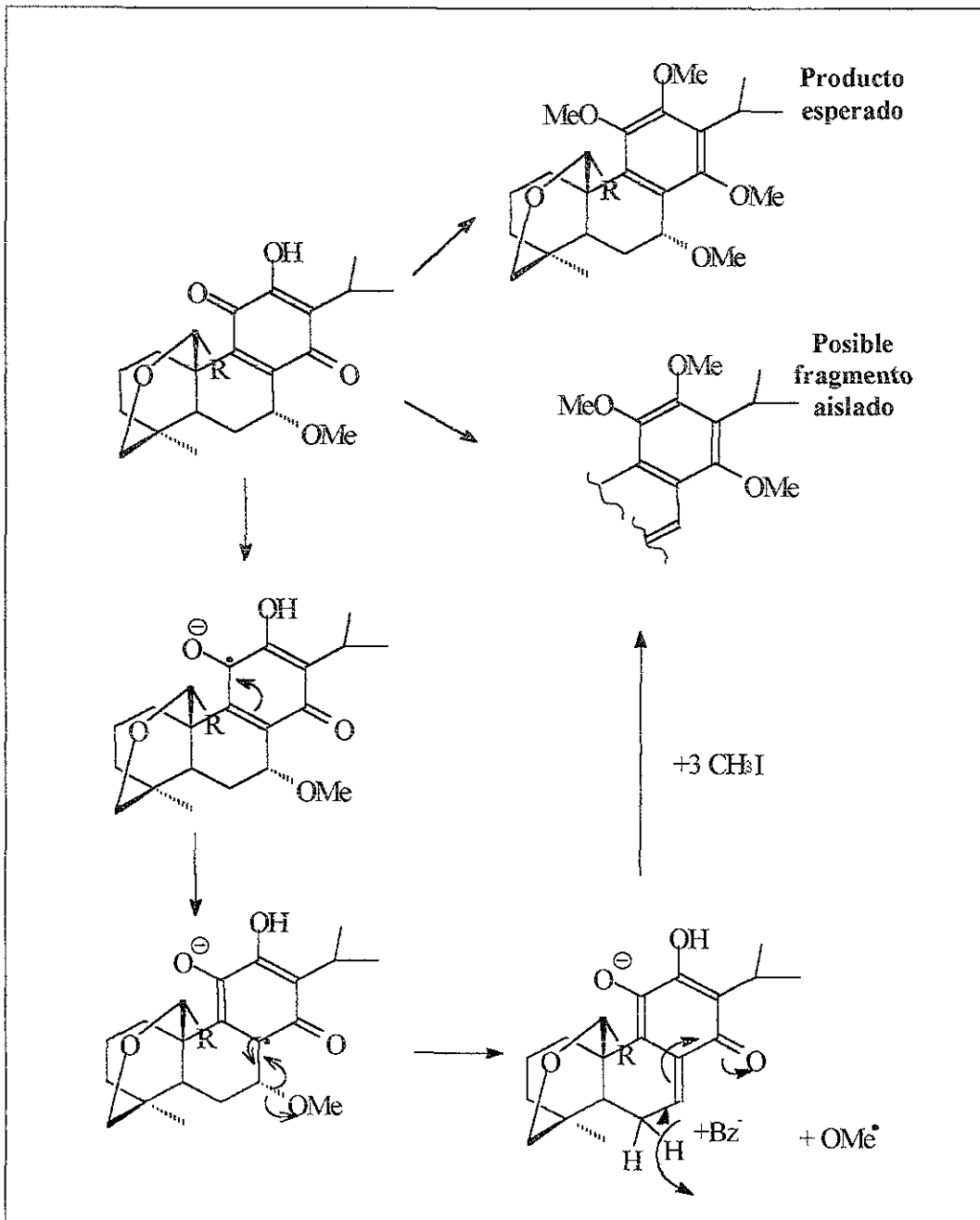


Figura 40. Ruta propuesta para la electrotransformación de (I).  $R=OH$



Figura 41. Celda de electrólisis preparativa

POSTA TECNOLÓGICA  
DE LA UNAM



## VI. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados presentados es posible concluir lo siguiente:

1. La 7 $\alpha$ -O-metilconacytona (I) presenta un mecanismo de electroreducción para la primera transferencia electrónica del tipo ECE en los medios sin amortiguamiento y a pH=18. Dicho mecanismo cambia por uno del tipo **DISM2** en un medio de pH=20.
2. La 7 $\alpha$ , 20-O-dimetilconacytona (II) presenta un mecanismo de electroreducción para la primera transferencia electrónica del tipo ECE para todos los medios estudiados.
3. La 7 $\alpha$ , 12, 20-O-trimetilconacytona (III) presenta un mecanismo de electroreducción para la primera transferencia electrónica del tipo  $E_{rev}$  para todos los medios estudiados.
4. La 7 $\alpha$ , 12, 20-O-trimetilconacytona (III) presenta un esquema de comproporción para la segunda señal de transferencia electrónica, aunque dicho mecanismo no fue caracterizado cuantitativamente

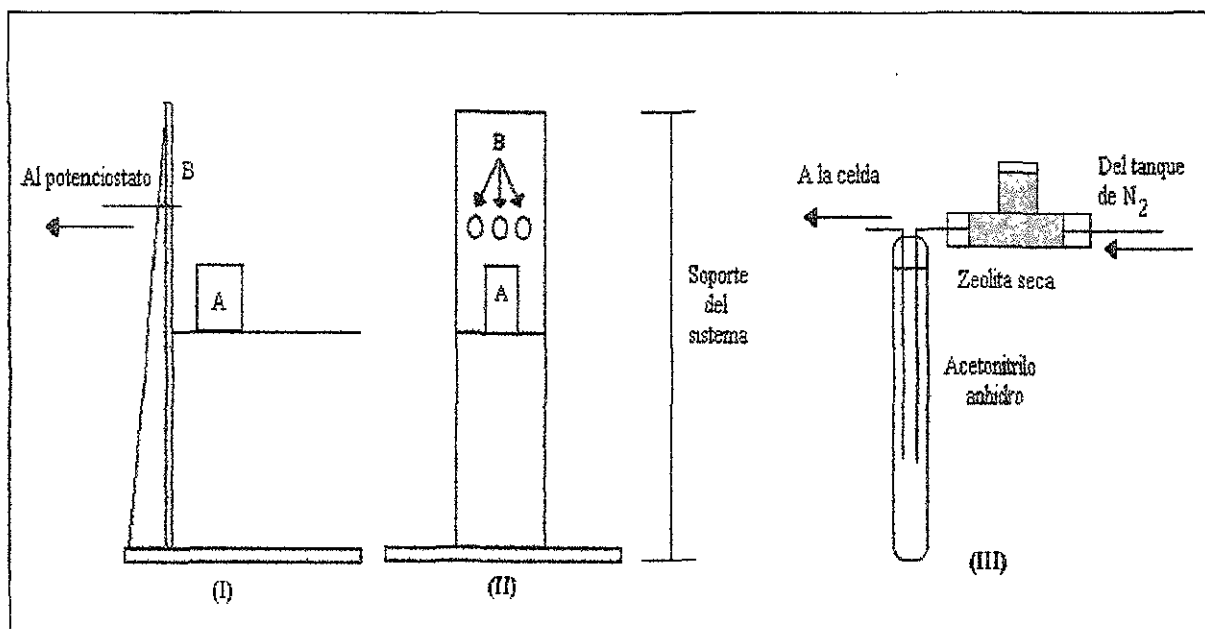
5. Es posible diseñar esquemas de electrosíntesis para la obtención de derivados de interés, los cuales deberán estar fundamentados en los conocimientos generados por las técnicas de electroanálisis correspondientes.

## *VII. ANEXOS.*

### *ANEXO 1. CARACTERIZACIÓN DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA.*

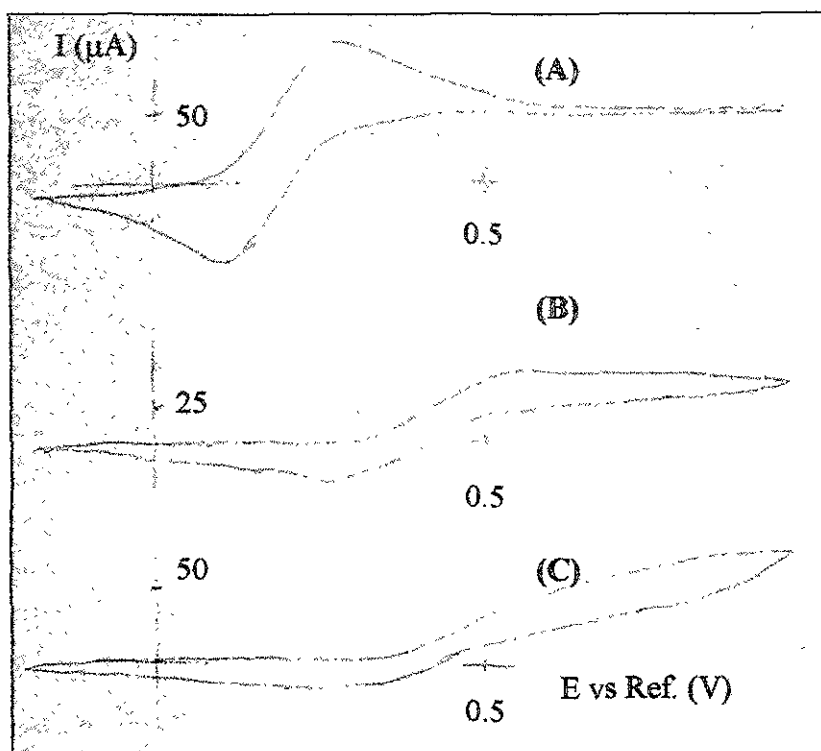
Las quinonas estudiadas son productos naturales (**I**), o derivados obtenidos por síntesis química de este precursor (**II** y **III**), por lo que se disponía inicialmente de una cantidad muy pequeña de cada compuesto para el trabajo experimental a desarrollar, siendo necesario diseñar una celda de electroanálisis y un sistema de electrodos adecuado para disminuir al máximo el gasto de cada quinona. Para garantizar que los resultados obtenidos en esta celda fueran congruentes con los esperados por experimentos de electroanálisis en celdas convencionales, se llevaron a cabo estudios de calibración empleando sistemas de comportamiento electroquímico conocido (1,4-benzoquinona y ferroceno).

El equipo de trabajo consistió en una celda cilíndrica (**A**) de 1 cm. de diámetro, por 2 cm. de altura, lo que genera una capacidad máxima de 1.6 ml. de volumen total, montada sobre una base de acrílico que sostiene la celda y donde además están presentes las conexiones para los electrodos (**B**) Se empleó un sistema de burbujeo de nitrógeno también diseñado para este sistema, con el fin de disminuir al máximo las pérdidas de disolvente por evaporación (**Figura 42**)



**Figura 42.** Sistema de trabajo para electroanálisis. (I) vista lateral; (II) vista frontal; (III) sistema de secado de nitrógeno. (A) Celda de trabajo; (B) Conexiones para electrodos.

Se diseñaron también electrodos adecuados para la realización de este trabajo. Se empleó como electrodo de trabajo un alambre de platino soldado en un tubo capilar de vidrio, con una superficie electroactiva de  $0.0027 \text{ cm}^2$ , y empleando como elemento transductor de la señal mercurio líquido y un alambre de acero inoxidable. La superficie de este electrodo se trató con una solución de ácido nítrico 5 M durante 30 segundos para eliminar cualquier residuo de impurezas después de cada sesión experimental. Como electrodo de referencia se empleó un alambre de Ag recubierto de  $\text{AgCl}\downarrow$  formado por oxidación directa del metal con una batería de 9V en una solución de KCl 2 M, durante 15 segundos. Se empleó un electrodo auxiliar de acero inoxidable para cada experimento, con un área superficial de  $0.47 \text{ cm}^2$ . Con este sistema se obtuvo el siguiente comportamiento voltamperométrico para una solución de ferroceno 0.035 M (**Figura 43**).



**Figura 43.** Voltamperogramas típicos para ferroceno 0.035 M en los diferentes medios estudiados. (A) medio sin amortiguamiento; (B) medio amortiguado pH=18 (LBS); (C) medio amortiguado pH=20 (BBS).  $E_T$ : Pt;  $E_{Aux}$ : Acero inox;  $E_{Ref}$ : Ag/AgCl↓.  $v$ : 200 mV/s

De acuerdo con la figura anterior, es posible ver que las señales de oxidación y reducción respectivas para el par redox  $Fc/Fc^+$ , están separadas por una diferencia superior a 60 mV, valor esperado para un sistema monoelectrónico reversible. Esto resulta contradictorio con el hecho de que el uso de microelectrodos en el trabajo de electroanálisis reduce el aporte de caída óhmica ( $IR$ ), en una celda<sup>28</sup>. Por el contrario, se observa un valor de  $IR$  alto, siendo necesario considerar dicho aporte para cada dato generado en los experimentos de electroanálisis y corregir los resultados obtenidos.

Además, es posible ver que en el medio a pH=18 (B), se presenta una adsorción de la base adicionada a la superficie del electrodo, por lo que se observa la pasivación del electrodo de trabajo. Este efecto de adsorción resulta mucho mayor en el caso del medio a pH=20 (C), por lo que se observó una disminución en las corrientes de pico asociadas a señales voltamperométricas.

Se empleó la técnica de cronoamperometría de pulso directo para generar una curva I/E para la primera transferencia electrónica de 1,4-benzoquinona (Figura 44):

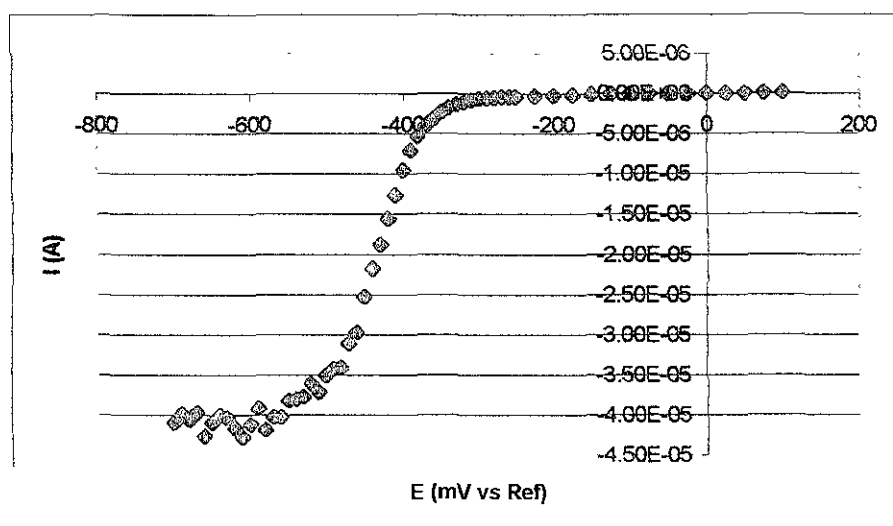


Figura 44. Curva I/E para 1,4-benzoquinona  $E_T$ : Pt;  $E_{Am}$ : Acero inox.;  $E_{Ref}$ : Ag/AgCl

A partir de esta gráfica se obtiene la función  $E=f(\log I_d-I/I)$ , obteniendo una pendiente de 63.388 mV y un valor de  $E_{1/2}$  de  $-0.631$  V vs  $Fc/Fc^+$ . Este comportamiento es característico de un sistema que no presenta reacciones acopladas al proceso de transferencia electrónica, como está descrito en la literatura, por lo que se confirma la posibilidad de utilizar la celda para determinaciones analíticas.

Para explicar el alto valor en el potencial de caída óhmica se propuso la formación de una interfase triple formada en el electrodo de trabajo. Como se mencionó antes, el metal electroactivo (platino), se mantiene en contacto con un metal transductor de la señal eléctrica (mercurio), montado en un tubo capilar. Se conoce que el soldado de Pt con vidrio no es total y una parte de la solución o del mercurio pueden migrar a través de esta unión.<sup>29</sup> Por lo tanto, la contribución resistiva de la solución (conductor *iónico*) se hace mayor por la presencia de dos conductores *electrónicos*, formando una interfase, lo que da como resultado un incremento en la resistencia global de la solución.

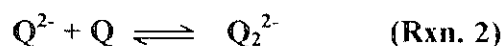
## ANEXO 2. COMPROPORCIONACIÓN DE ESPECIES.

En años recientes se han publicado reportes,<sup>25, 26, 27</sup> donde la segunda reducción de sistemas de quinona presenta un comportamiento irreversible. Evans<sup>25, 26</sup> ha estudiado a fondo este proceso y propone la presencia de una reacción de comproporción asociada a la reducción del radical anión de la quinona correspondiente, pero la naturaleza de esta reacción no es muy clara. Su primera propuesta es la siguiente:<sup>25</sup>



Así, el dianión generado en la segunda etapa de reducción reaccionaría con la quinona sin reducir que llega al electrodo por difusión. Dado que esta reacción es la inversa de una reacción de dismutación propuesta para un mecanismo del tipo **DISM** (páginas 45 y 59), se espera que su cinética sea lenta si el dianión generado difunde lentamente hacia la solución, lo que favorecería la reacción correspondiente con la quinona original. Estas diferencias en los valores de coeficientes de difusión respectivos tendrían que ser bastante significativas, por lo que en este tipo de sistemas las aproximaciones en su comportamiento, expresadas en la página 17, no serían del todo válidas.

En el año 2001, el mismo Evans publicó un reporte donde asocia este mismo comportamiento a la siguiente reacción:<sup>26</sup>





Donde la formación del dímero justifica la ausencia de un pico de oxidación para este sistema y su irreversibilidad electroquímica. Este tipo de compuestos han sido reportado en el caso de sistemas de quinona donde su reducción es catalizada por métodos organometálicos,<sup>30</sup> aunque no se ha reportado la formación de un dímero de este tipo por síntesis electroquímica y este no explica la presencia del pico de oxidación del radical anión de la quinona, el cual se perdería también de manera irreversible o disminuiría según la cinética de la reacción 2.

Al parecer, esta reacción tiene ciertos indicios que apoyan la hipótesis de la reacción 1, donde el coeficiente de difusión tendría grandes cambios de acuerdo al grado de complejidad de la quinona a reducir (impedimento estérico), ya que este tipo de comportamiento se ha reportado antes para quinonas con grupos asociados de tamaño suficiente como para interferir en la reducción<sup>27</sup>. El mismo Evans incluye en su reporte del año 2001<sup>26</sup> compuestos con la presencia de grupos metoxilo en la posición orto a un carbonilo de quinona, lo que genera disminución en la corriente asociada a la reducción del radical anión correspondiente, aunque nunca señala este efecto.

### ***ANEXO 3. ESPECTROS DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE <sup>1</sup>H.***

#### **7 $\alpha$ -O-metilconacytona (I), ESPECTRO 1:**

La 7 $\alpha$ -O-metilconacytona (I) fue aislada previamente en gran cantidad de *Salvia candicans*<sup>21</sup> y *Salvia anastomosans*<sup>22</sup>, y facilitada por el M. en C. Jorge Cárdenas Pérez del laboratorio 2-8 de Productos Naturales, en el Instituto de Química. (pF. 210-213 °C): RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm; J Hz: 7.1 (s, 1H, int D<sub>2</sub>O, -OH fenólico), 5.6 (d, 1H, J=2.6, H-20), 4.43 (dd, 1H, J=3.2, 2.2, H-7), 3.86 (dd, 1H, J=11, 2.4, H-19), 3.34 (dd, 1H, J=11, 1.4, H-19), 3.45 (s, 3H -OMe), 3.2 (hept., 1H, J= 7, H-15), 1.25, 1.22 (d, 3H, J=7, Me-16 y Me-17), 0.825 (s, 3H, Me-18).

#### **7 $\alpha$ ,20-O-dimetilconacytona (II), ESPECTRO 2:**

La 7 $\alpha$ -O-metilconacytona (I) en metanol y en presencia de ácido *para*-toluensulfónico, se agitó magnéticamente por 24 hrs a temperatura ambiente. Se evaporó el disolvente en un rotavapor y el producto crudo se separó por cromatografía relámpago de silica gel, aislando un aceite amarillo (II, 86 %): RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm J Hz: 7.05 (s, 1H, int D<sub>2</sub>O, -OH fenólico), 5.05 (s, 1H, H-20), 4.37 (dd, 1H, J=5.5, 3, H-7), 3.63 (dd, 1H, J=11, 2.4, H-19), 3.43 (s, 3H -OMe), 3.3 (dd, 1H, J=11, 1.3, H-19), 3.2 (hept, 1H, J= 7, H-15), 3.12 (s, 3H -OMe), 1.25, 1.23 (d, 3H, J=7, Me-16 y Me-17), 0.78 (s 3H Me-18)

4-VI-00

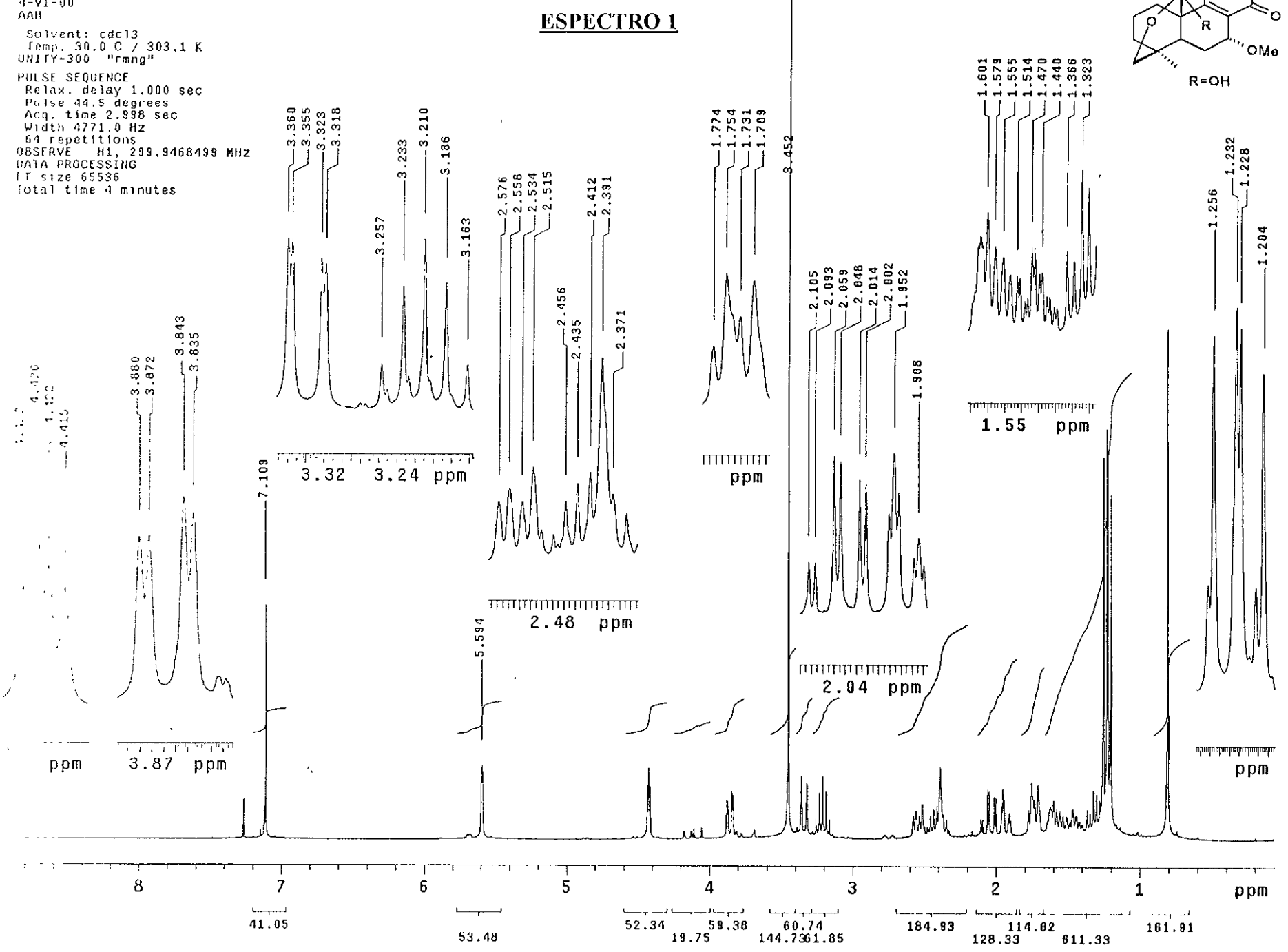
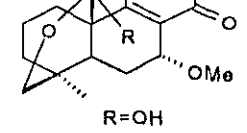
AAH

# ESPECTRO 1

Solvent: cdc13  
Temp. 30.0 C / 303.1 K  
UNITY-300 "rmng"

## PULSE SEQUENCE

Relax. delay 1.000 sec  
Pulse 44.5 degrees  
Acq. time 2.998 sec  
Width 4771.0 Hz  
54 repetitions  
OBSERVE H1, 299.9468498 MHz  
DATA PROCESSING  
F1 size 65536  
total time 4 minutes

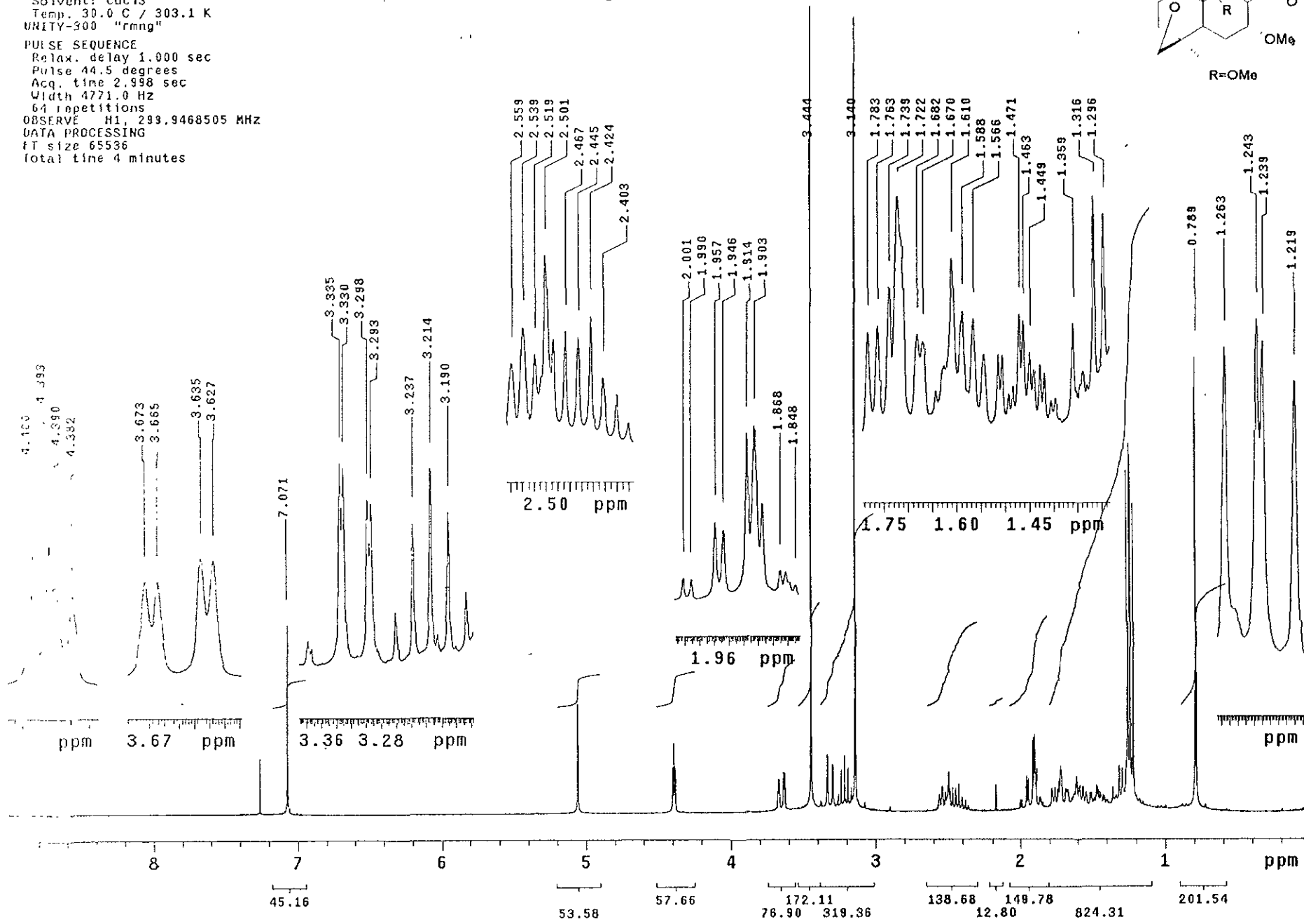
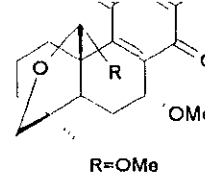


Solvent: cdc13  
Temp. 30.0 C / 303.1 K  
UNITY-300 "rmng"

PULSE SEQUENCE

Relax. delay 1.000 sec  
Pulse 44.5 degrees  
Acq. time 2.998 sec  
Width 4771.0 Hz  
64 repetitions  
OBSERVE H1, 293.9468505 MHz  
DATA PROCESSING  
ft size 65536  
Total time 4 minutes

# ESPECTRO 2

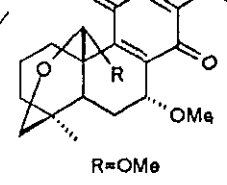


01. B. Frontana-C. Frontana  
6-11-01  
AAH

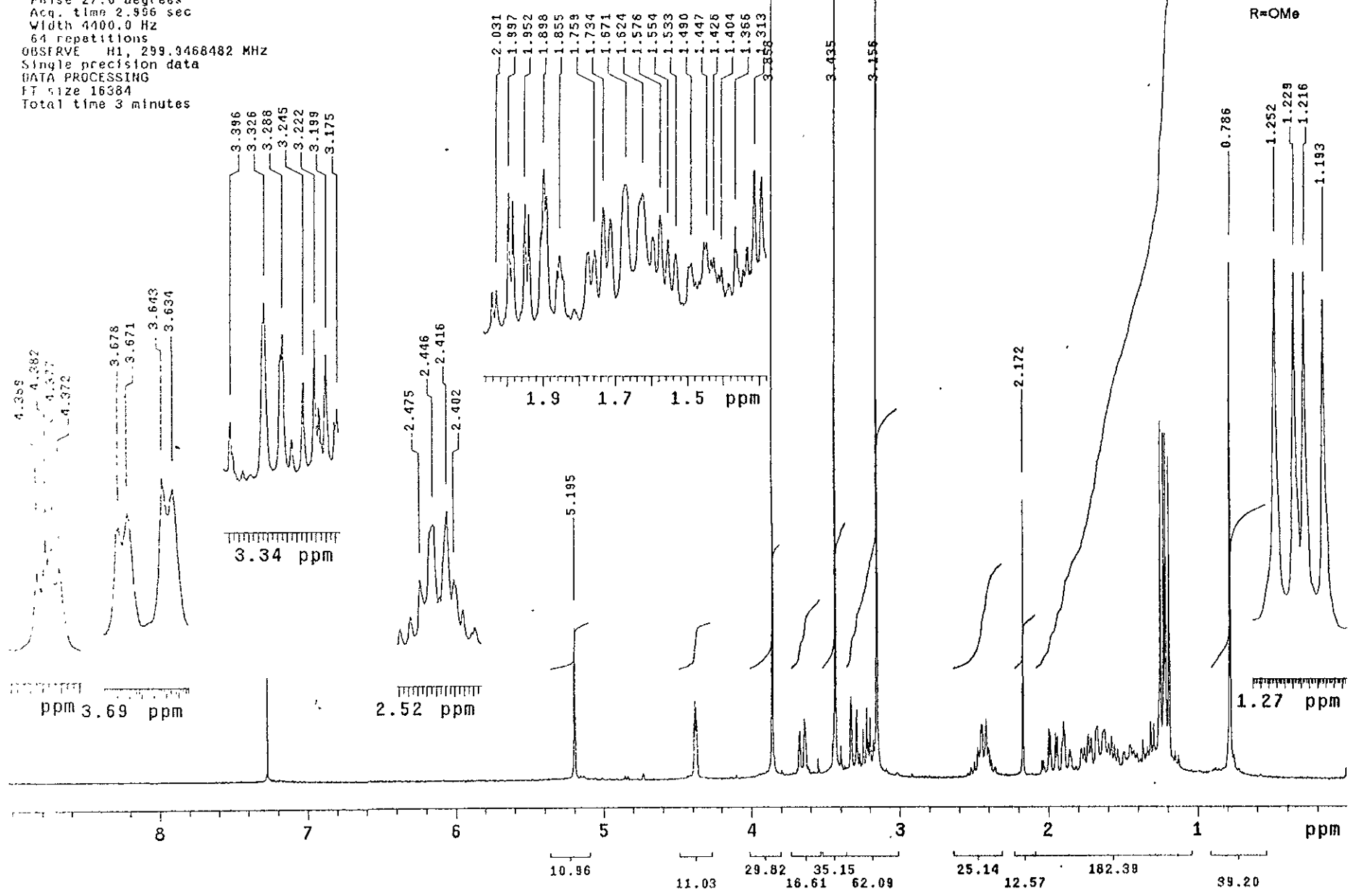
Solvent: cdc13  
Temp. 27.0 C / 300.1 K  
UNITY-300 "rmng"

PULSE SEQUENCE  
Pulse 27.0 degrees  
Acq. time 2.956 sec  
Width 4400.0 Hz  
64 repetitions  
OBSERVE H1, 299.3468482 MHz  
Single precision data  
DATA PROCESSING  
FT size 16384  
Total time 3 minutes

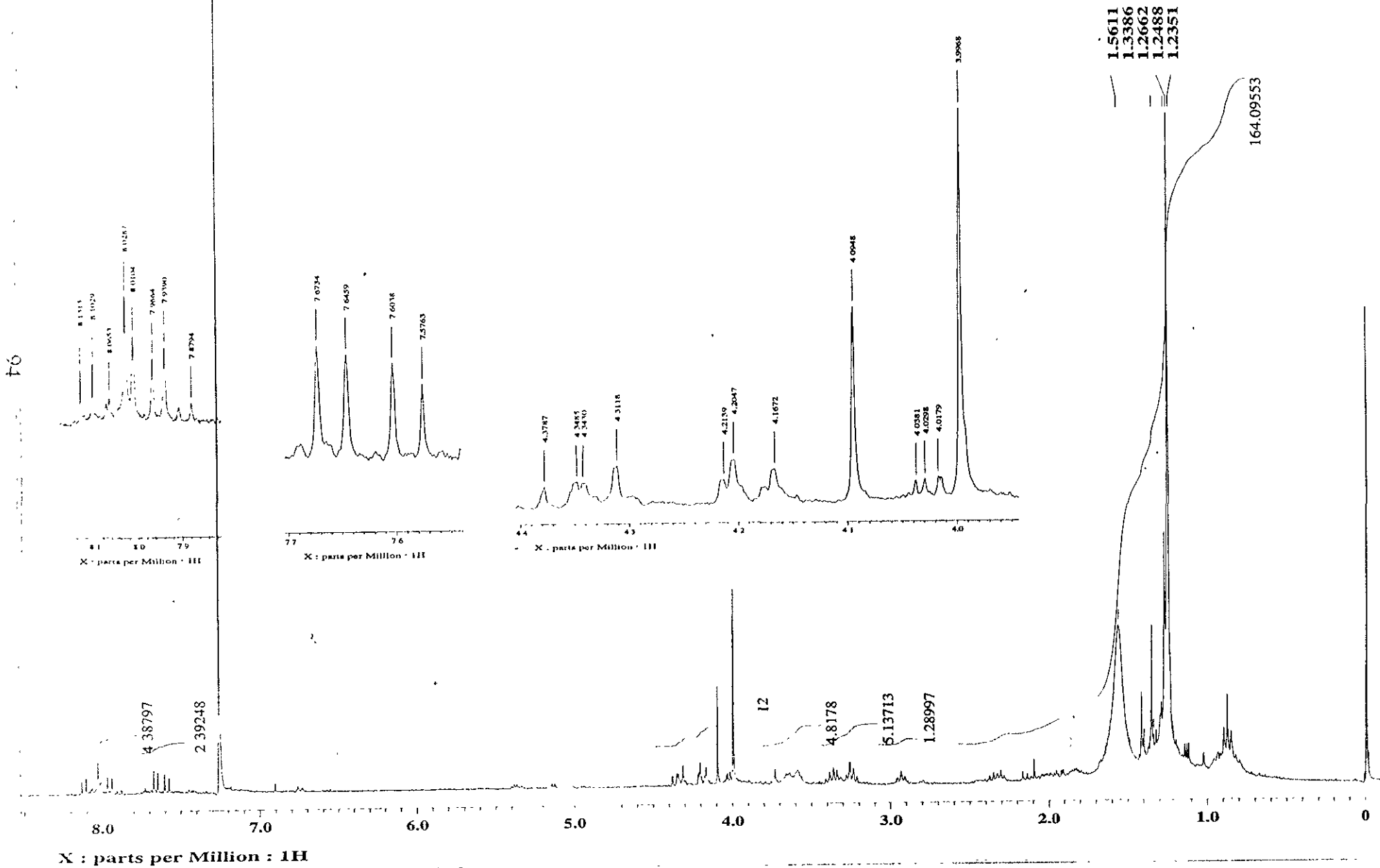
### ESPECTRO 3



50



ESPECTRO 4



## VIII. BIBLIOGRAFÍA

- <sup>1</sup> Wang, J. *Analytical Electrochemistry*. VCH Publishers. EUA. pp 2.
- <sup>2</sup> Hwley, D.; S. W. Feldberg. *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 3459
- <sup>3</sup> Nadjo, L.; Savéant, J.M.; *J. Electroanal. Chem.* 33 (1971) 419
- <sup>4</sup> Kolthoff, I. M.; Chantooni, M.K.; *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 4428
- <sup>5</sup> Ortiz, J.L.; Delgado, J.D.; Baeza, A.; González, I.; Sanabria, R.; Miranda, R. *J. Electroanal. Chem.* 411 (1996) 103
- <sup>6</sup> a) Miyase, T.; Rüedi, P.; Eugster, H. *Helv. Chem. Acta.* 60 (1977) 2789  
b) Burnell, R.H.; Jean, M.; Poirier, D. *Can. J. Chem.* 65 (1987) 775  
c) Martin, J.D.; *Tetrahedron* 29 (1973) 2553
- <sup>7</sup> O.S., Ksenzhek, S.A., Petrova; Kolodyashny, M.V.; S.V., Oleinik. *Bioelectrochem. Bioenerg.* 4 (1977) 335
- <sup>8</sup> Kolthoff, I.M.; Lingane, J.J. *Polarography*. 2<sup>nd</sup>. Ed. Interscience. New York, 1952. Vol 1. Cap. XIV, XV. Vol. 2, Cap. XL.
- <sup>9</sup> Bard, A.; Faulkner, L. *Electrochemical Methods*. 4<sup>th</sup> ed. John Wiley & Sons. New York. 1980. a) pp 699.; b) pp 18; c) pp 215; d) pp 138; e) pp 160; f) 290; g) 406; h) 167-170.
- <sup>10</sup> Patai, S.; Rapport Z. *The chemistry of the quinonoid compounds*. Vol. 2. Part. 2. John Wiley & Sons. EUA. 1988
- <sup>11</sup> Frontana, B.A.; Cárdenas, J.; Rodríguez-Hahn, L.; Baeza, A.; *Tetrahedron* 53 (1997) 469
- <sup>12</sup> Vassos, B. H.; Ewing, G. W. *Electroquímica Analítica* 1<sup>a</sup> ed. Noriega Editores. México. 1987. Pp 17-21
- <sup>13</sup> Amatore, C.; Savéant, J.M.; *J. Electroanal. Chem.* 85 (1977) 27.
- <sup>14</sup> Amatore, C.; Savéant, J.M.; *J. Electroanal. Chem.* 107 (1980) 353
- <sup>15</sup> Amatore, C.; Capobianco, G.; Farnia, G.; Sardoná, G.; Savéant, J.M.; Severin, M.G.; Vianello, E. *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1815.
- <sup>16</sup> Mastragostino, M.; Nadjo, L.; Savéant, J M *Electrochim. Acta.* 13 (1968) 721
- <sup>17</sup> Baeza Reyes, J. A. *Tests de grado. Doctorado en Ciencias Químicas*, Química Analítica. 1997. UNAM pp 63.

- <sup>18</sup> Aguilar-Martínez, M.; Cuevas, G.; González, I.; Macías Ruvalcaba, N.A.; Bautista J.A.; *Propiedades electroquímicas de anilino y sus derivados en medios apróticos a diferentes pH. Memorias del Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, 1999.*
- <sup>19</sup> Alberts, G. S.; Shain, I. *Anal. Chem.* 35 (1963) 1859
- <sup>20</sup> Ortiz Aparicio, José Luis. *Tesis de grado. Licenciatura en Química, UNAM. 2000*
- <sup>21</sup> McDonald, D.D.; *Transient techniques in electrochemistry.* Plenum Press. New York. 1981.
- <sup>22</sup> Cárdenas J.; Rodríguez-Hahn L, *Phytochemistry*, 38 (1995) 199
- <sup>23</sup> Sánchez C.; Cárdenas J.; Rodríguez-Hahn L, *Phytochemistry*, 28 (1989) 1681
- <sup>24</sup> Frontana Uribe, Bernardo Antonio. *Tesis de grado. Maestría en Ciencias Químicas. Química Orgánica. 1995. UNAM*
- <sup>25</sup> Evans, D.; Lehmann, M., *Anal. Chem.*, 71 (1999) 1947
- <sup>26</sup> Evans, D.; Lehmann, M., *J. Electroanal. Chem.*, 500 (2001) 12
- <sup>27</sup> Aguilar-Martínez, M.; Cuevas, G.; Jiménez-Estrada, M.; González, I.; Lotina-Hennsen, B.; Macías-Ruvalcaba, N.; *J. Organomet. Chem.*, 64 (1999) 3684
- <sup>28</sup> Štultík, K.; Amatore, C.; Holub, K.; Mareček, V.; Kunter, W. *Pure Appl. Chem.*, 72 (2000) 1483.
- <sup>29</sup> Comunicación personal del Dr. Ignacio González Martínez.
- <sup>30</sup> Durst, H.D ; Mack, M.P.; Wudl, F., *J. Organomet. Chem.*, 40 (1975) 268