

00550

13



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**ELECTROOXIDACIÓN DE DIFENILAMINA A pH
CONTROLADO EN EL ACETONITRILLO**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. JOSE LUIS ORTIZ APARICIO

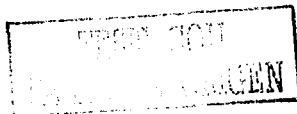


**Ciencias
Químicas**

TUTOR: Dr. J. Alejandro Baeza Reyes

AÑO: 2003

A





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:


Presidente	Dra. Martha Aguilar Martínez (FQ, UNAM)
Vocal	Dr. Ignacio González Martínez (UAM-I)
Secretario	Dr. Joan Genescá Longueras (FQ, UNAM)
Primer suplente	Dra. María Teresa Ramírez Silva (UAM-I)
Segundo suplente	Dr. Bernardo A. Frontana Uribe (IQ, UNAM)

Sitio donde se desarrolló el tema:

**Laboratorio de Electroquímica Analítica y Química en disolución
Anexo de posgrado 3F, Facultad de Química, UNAM**

Sustentante. Q. José Luis Ortiz Aparicio

Asesor: Dr. Alejandro Baeza Reyes

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la
UNAM a difundir en formato electrónico e imprimir el
contenido de mi Trabajo de Grado.
NOMBRE: José Luis Ortiz
Aparicio
FECHA: 13 octubre 2003
FIRMA: 

B

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por la oportunidad de haber sido estudiante de esta institución y por la formación académica que recibí.

A cada uno de los miembros del jurado el tiempo, paciencia e interés, así como sus comentarios que ayudaron a mejorar este trabajo.

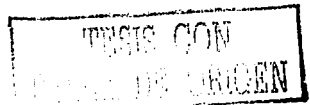
Un agradecimiento y un reconocimiento especial, con respeto, cariño y admiración al Dr. Alejandro Baeza por la oportunidad que me dio al trabajar en su laboratorio, por la formación académica y su generosa amistad que me ha brindado a lo largo de todo este tiempo.

A mi familia, a mi madre Felipa Aparicio Aparicio, por su paciencia, ejemplo y amor que me ha dado. A mi padre Jose Luis y a mis hermanos Carolina y David que gracias a su apoyo he logrado esta meta, entre muchas.

A Citlalli Gama, quien ha sido parte importante en mi vida durante mucho tiempo, y quien ha estado conmigo en buenos y malos momentos, su serena y generosa presencia me ha motivado a seguir adelante.

A todos los compañeros del laboratorio 3E y 3F de la Facultad de Química.

A mis amigos de la facultad, quienes han compartido parte de su vida conmigo y a quienes agradezco cada enseñanza que me dieron, gracias por enseñarme que los lazos humanos de amistad y fraternidad se pueden construir por encima de motivaciones materiales.



C

Resumen

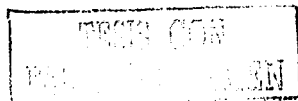
El estudio de la electrooxidación de difenilamina en acetonitrilo se realizó con el objetivo de controlar y determinar cuantitativamente el valor de pH, para ello se utilizaron diferentes amortiguadores ácido-base. El estudio se realizó por medio de voltamperometría cíclica, cronoamperometría y voltamperometría de disco rotatorio.

El electrodo de vidrio se calibró para determinar el pH en acetonitrilo, realizando primero una calibración primaria con o-nitroanilina y posteriormente una calibración secundaria con amortiguadores de pH conocido. Los amortiguadores usados fueron: benzoato de sodio (NaBz), benzoato de sodio-ácido benzoico (NaBz/HBz), salicilato de sodio-ácido salicílico (NaSal/HSal) y metansulfonato de sodio-ácido metansulfónico (NaMet/HMet).

El mecanismo de electrooxidación de difenilamina a diferentes valores de pH, se utilizó como sistema para asignar cambios de mecanismo a cambios de pH. Los amortiguadores utilizados fueron ácido metansulfónico para medio ácido, piridina, 2,6-lutidina, benzoato de sodio, benzoato de tetraetilamonio y acetato de tetraetilamonio para medios alcalinos. Posteriormente se realizó el estudio de los equilibrios químicos involucrados en los sistemas amortiguadores y se construyeron diagramas de abundancia relativa.

Los diagramas de abundancia relativa mostraron la formación de especies homoconjugadas en concentraciones apreciables en las condiciones experimentales. En el caso de las bases carboxílicas, este complejo depende de la concentración de la base agregada, a concentraciones bajas, la especie homoconjugada no predomina. Los valores de pH se relacionaron con el mecanismo de electrooxidación.

En medio ácido la difenilamina dimeriza formando un enlace C-C, con un mecanismo radical-radical. En este medio se observó un perfil característico de electropolimerización al realizar ciclos sucesivos.



En medio alcalino el mecanismo depende de la fuerza de la base empleada. En presencia de derivados de piridina, la formación de enlaces C-C ó CN aún no ha sido aclarada, sin embargo, para este medio de reacción se propuso un mecanismo global que explica la formación de diversos dímeros con enlaces C-C, C-N y N-N, los cuales dependen del pH de la disolución. El intervalo de valores de pH impuesto por la piridina es de 15 a 18.5.

Al incrementar el pH de la disolución con 2,6-lutidina a valores de 20.2, se observó un comportamiento electroquímico asociado a la formación de un dímero con un enlace N-N, formando la hidracina. Para valores de pH de 18.5, el comportamiento electroquímico se asoció a la formación de un derivado de fenilendiamina y a difenilbencidina. El intervalo de pH impuesto por la lutidina es de 15.6 a 20.2. Con un electrodo de disco rotatorio, se observó la influencia de la piridina y la lutidina en las curvas i-E, lo cual se atribuyó a reacciones químicas no controladas que generan productos electroactivos que son oxidados en el electrodo. El número de electrones transferidos en la oxidación de difenilamina en estos medios fue de 2 moles de electrones por mol de difenilamina.

Los amortiguadores carboxílicos imponen valores de pH mayores, en estas condiciones, el producto de la electrooxidación difenilamina se asoció a la formación de tetrafenilhidracina, las bases usadas fueron benzoato de sodio, benzoato de tetraetilamonio y acetato de tetraetilamonio. La concentración de la sal sódica está limitada por su solubilidad, por lo que se sintetizaron las sales de tetraetilamonio, solubles en acetonitrilo. La sal de benzoato alcanza niveles de pH de 22.9 y 23.2 para acetato de sodio. En este caso, la convección forzada mostró un proceso químico que ocurre en la capa de reacción, posterior a la oxidación de la amina, involucrando la oxidación del grupo carboxílico de benzoato. La transferencia de electrones fue de 1.5 moles por mol de difenilamina.

TESIS CON
FALTA DE PAGEN

E

CAPITULO I.

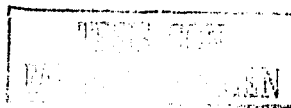
INTRODUCCIÓN

1.0	Introducción.....	1
2.0	Antecedentes.....	4
2.1	Electrooxidación de la difenilamina.....	4
2.2	Amortiguamiento del nivel de acidez.....	23
2.2.1	El disolvente.....	23
2.2.2	Equilibrios ácido-base en acetonitrilo.....	26
2.2.3	Determinación del pH.....	34
2.2.4	Determinación experimental del nivel de acidez en acetonitrilo.....	35
2.2.5	Capacidad amortiguadora	37
2.2.6	Naturaleza química de las bases orgánicas.....	39
2.3	Criterios de diagnóstico de reacciones químicas acopladas.....	41
2.3.1	Voltamperometría cíclica.....	41
2.3.2	Voltamperometría de disco rotatorio.....	50
2.4	Objetivos.....	55

CAPITULO II.

PARTE EXPERIMENTAL

3.0	Parte experimental.....	56
3.1	Los reactivos y disolventes utilizados.....	56
3.2	Medio de reacción y disoluciones.....	56
3.3	Electrodo y sistema electroquímico.....	57
3.4	Celda electroquímica.....	58
3.5	Equipo	59
3.6	Sistema electroquímico.....	61
3.7	Sistema de electrólisis.....	62

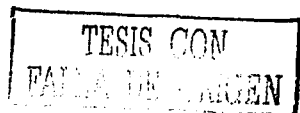


F

CAPITULO III. RESULTADOS

4.0	Determinación experimental del pH en acetonitrilo.....	63
4.1	Tratamiento del electrodo de vidrio en acetonitrilo.....	63
4.2	Determinación potenciométrica del pH en acetonitrilo.....	63
4.3	Calibración del electrodo de vidrio en el acetonitrilo.....	64
4.4	Aplicación a valoraciones ácido-base diversos compuestos.....	67
4.5	Conclusiones.....	70
5.0	Electrooxidación de ferroceno.....	71
5.1	Electrodo de trabajo de mercurio.....	71
5.2	Electrooxidación de ferroceno sobre platino.....	73
5.3	Conclusiones.....	82
6.0	Estudio de los diferentes amortiguadores en el acetonitrilo.....	83
7.0	Electrooxidación de la difenilamina en acetonitrilo en medio sin Amortiguamiento.....	88
7.1	Voltamperometría cíclica.....	88
7.2	Voltamperometría lineal de disco rotatorio.....	102
7.3	Conclusiones.....	106
8.0	Electrooxidación de difenilamina en acetonitrilo en medio ácido.....	107
8.1	Voltamperometría cíclica.....	107
8.2	Efecto de la concentración de difenilamina.....	112
8.3	Determinación del número de electrones de la oxidación de difenilamina en presencia de ácido metansulfónico.....	118
8.3.1	Voltamperometría cíclica.....	118
8.3.2	Voltamperometría lineal.....	120
8.3.3	Ultramicro electrodo.....	122
8.4	Conclusiones.....	125
9.0	Efecto del H₂O en la electrooxidación de difenilamina.....	128
10.0	Electrooxidación de la difenilamina en acetonitrilo en medio alcalino.....	132
10.1	Piridina.....	132
10.1.1	Voltamperometría cíclica.....	132
10.1.2	Efecto de la concentración de piridina.....	140

G

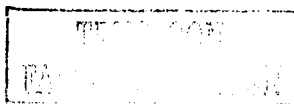


10.2	2,6-lutidina.....	147
	10.2.1 Voltamperometría cíclica.....	147
	10.2.2 Efecto de la concentración de lutidina.....	158
10.3	Conclusiones.....	171
10.4	benzoato de sodio.....	172
10.5	benzoato de tetraetilamonio.....	176
	10.5.1 Voltamperometría cíclica.....	176
	10.5.2 Estudio por cronoamperometría.....	187
	10.5.3 Estudio por voltamperometría de disco rotatorio.....	189
10.6	Acetato de tetraetilamonio.....	197
	10.6.1 Voltamperometría cíclica.....	197
	10.6.2 Estudio por voltamperometría de disco rotatorio.....	204
10.7	Electrólisis del acetonitrilo [CH₂CN'].....	208
10.8	Conclusiones.....	211
11.0	Cálculo del número de electrones intercambiados.....	213

CAPITULO IV. CONCLUSIONES

12.0	Conclusiones Generales.....	218
13.0	Anexos.....	221
14.0	Bibliografía.....	227

H



CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

I



1.0 INTRODUCCIÓN

El entendimiento de los procesos mecanísticos, involucrados en los procesos electroquímicos, es importante en términos prácticos para el desarrollo de nuevos materiales en general, y en particular en el desarrollo de productos de la oxidación de aminas aromáticas. Estos últimos son muy importantes en la producción de compuestos de interés, tales como polímeros conductores, colorantes, entre otros.

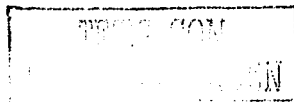
El estudio de los procesos de oxidación de diferentes derivados de aminas aromáticas en acetonitrilo, ya ha sido estudiado anteriormente. Sin embargo, no se han realizado estudios en los cuales se asignen valores de pH en acetonitrilo, para estudiar mecanismos de reacciones orgánicas.

Algo que es fundamental en electroquímica analítica, es la asignación cuantitativa de los parámetros asociados a las propiedades termodinámicas del medio de reacción, con la finalidad de controlar dichos procesos: nivel de acidez, temperatura, fuerza iónica, complejantes y otras variables.

Es necesario utilizar este tipo de estrategias para el control de los procesos que se estudian, lo cual hace posible observar zonas en las cuales ocurre un cambio de proceso al cambiar las condiciones del medio de reacción. En medios no acuosos, el estudio de los equilibrios químicos ha sido poco considerado, es por ello que la medición cuantitativa de parámetros como el nivel de acidez es de suma importancia para el control de las condiciones del medio de reacción.

Hasta donde se tiene conocimiento, en la literatura se han informado estudios sobre los mecanismos de electrooxidación de las aminas aromáticas en diferentes medios, tanto acuosos como no acuosos. Sin embargo, los medios de reacción utilizados comúnmente, el nivel de acidez se modifica en términos muy cualitativos y generales, lo que no permite establecer con precisión las condiciones mecanísticas de las electrooxidaciones estudiadas.

Muchos de los procesos electroquímicos involucran reacciones químicas acopladas de tipo ácido-base, los cuales influyen en la ruta o mecanismo de reacción. Algunas condiciones de acidez permiten estabilizar moléculas, mientras que en otras condiciones

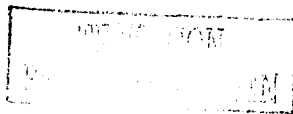


éstas no son estables. La asignación de valores teóricos del nivel de acidez es difícil debido a la complejidad observada en disolventes como el acetonitrilo, en el cual se llevan a cabo reacciones de homocjugación, producto de su constante dieléctrica. Por lo anterior, la determinación experimental del pH en disolventes no acuosos ha sido una herramienta útil en la asignación cuantitativa de valores de acidez del medio de reacción en los que ocurren cambios de mecanismo. Sin embargo, la calibración del electrodo de vidrio requiere de mediciones potenciométricas acopladas a determinaciones espectrofotométricas las cuales consumen mucho tiempo. Uno de los objetivos de este trabajo es proporcionar una metodología de calibración del electrodo de vidrio en acetonitrilo, que solamente requiera del uso de cantidades conocidas de pares ácido-base, lo cual impone un nivel de acidez de pH conocido. A partir de la calibración con estos amortiguadores se realiza la asignación de los valores experimentales de pH en el acetonitrilo.

En este trabajo se realizó el estudio de los procesos de electrooxidación de la difenilamina, como compuesto modelo, en diferentes condiciones de amortiguamiento ácido-base en el acetonitrilo, utilizando diferentes bases orgánicas para imponer el pH. Además, se asignaron valores numéricos para describir las condiciones de acidez experimentales, es decir, se determinó experimentalmente el valor de pH y se asignaron zonas en las cuales predomina la formación de diferentes derivados durante la oxidación.

El sistema de la difenilamina es muy interesante para este estudio de la influencia del nivel de acidez en la investigación de mecanismos de reacción electroquímicos, ya que el proceso de electrooxidación de la amina es fuertemente influenciado por las condiciones ácido-base del medio, y los productos obtenidos son totalmente diferentes dependiendo de las condiciones de acidez. En este trabajo se realizó el estudio de la electrooxidación de la difenilamina en diferentes niveles de acidez, realizando mediciones cuantitativas de pH, proponiéndose rutas mecanísticas para la oxidación en medios alcalinos.

La electrooxidación de difenilamina depende de las condiciones de acidez del medio de reacción, pudiéndose formar enlaces C-C, C-N y N-N. El mecanismo para la

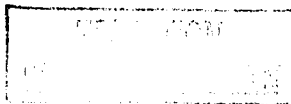


formación de este tipo de dímeros, puede ser diferente, radical-radical, radical-sustrato, diión-sustrato.

La formación de enlaces C-C se favorece en medios ácidos y en medio neutro, la formación de enlaces C-N se ha observado en medio alcalino en presencia de 2,6-dimetilpiridina, sin embargo aún no se ha aclarado el tipo de mecanismo. Se realizaron diferentes experimentos que indican un proceso complejo por reacciones químicas acopladas diferentes a la dimerización.

La formación de enlaces N-N, se lleva a cabo en medios con valores de pH muy alcalinos y en presencia de bases muy fuertes como acetato y cianuro, en este caso se propuso el uso de benzoato como base fuerte para el control del medio de reacción.

Este trabajo retoma los estudios de equilibrio químico, en la determinación cuantitativa y cualitativa de las especies que estén presentes en la disolución, utilizando datos termodinámicos como constantes de acidez, de homoconjugación, entre otros, para su aplicación en un problema concreto, la electrooxidación de difenilamina y la generación de diversas rutas mecanísticas al variar el pH del acetonitrilo y de esta manera asociar cuantitativamente el pH con el mecanismo obtenido.



2.0 ANTECEDENTES

2.1 Electrooxidación de la difenilamina y sus derivados

La anilina y sus derivados son fácilmente oxidados electroquímicamente⁽¹⁻³⁾ en disoluciones acuosas y también en sistemas no acuosos. El cambio de disolvente cambia el tiempo de vida de los intermediarios inestables y por lo tanto altera la estructura de los productos finales.

La electrooxidación de las aminas aromáticas implica en la primera etapa la remoción de un electrón del átomo de nitrógeno o del sistema conjugado. Los potenciales de oxidación anódica dependen de los efectos inductivos y de resonancia, puesto que el sistema conjugado facilita la remoción de un electrón, logrando mayor estabilidad del radical catión generado y permite la formación de más productos por la cantidad de reacciones que da lugar la deslocalización del radical generado.

Algunos radicales generados pueden ser muy estables y otros muy inestables. La degradación del radical forma un nuevo enlace C-C, C-N o bien N-N mediante una reacción de dimerización⁽¹⁻¹⁵⁾. La estabilidad del radical catión generado depende de los siguientes factores:

- a) el grado de deslocalización de los electrones y
- b) la presencia de grupos en posiciones en el anillo que impidan la dimerización del compuesto

El estudio de la difenilamina (DFA) y sus derivados ha sido de gran interés y se han realizado varios trabajos en los cuales se estudia el proceso de electrooxidación en acetonitrilo⁽¹²⁻²⁸⁾ (AN) en diferentes condiciones de acidez.

La ruta de oxidación de la difenilamina depende fuertemente de las condiciones del medio de reacción, ya que al agregar diferentes tipos de ácidos y de bases orgánicas se obtienen diferentes productos dependiendo de la fuerza de éstos.

En general, los productos que se pueden obtener en la electrooxidación de difenilamina y sus derivados son la N,N'-diarilbenzidina, la 5,10-diaril-5,10 dihidrofenazina, la N,N,N'-triaril-



p-fenilendiamina y/o la tetraarilhidrazina. A continuación se presentan los principales productos de oxidación de la difenilamina y sus derivados^(11,16,17,21,22).

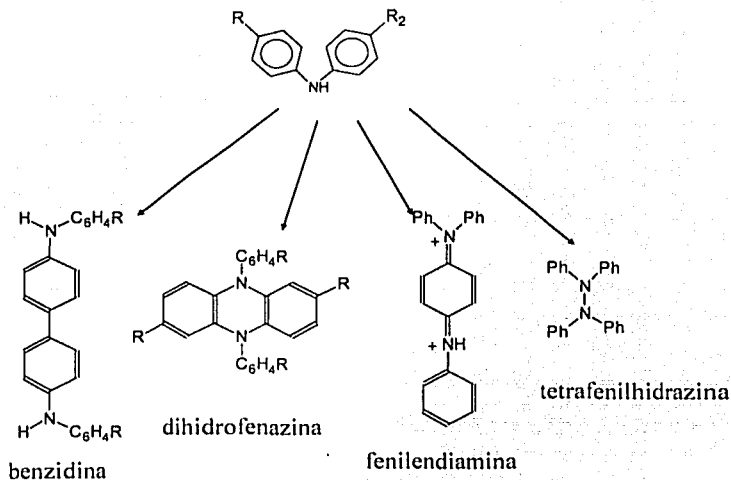
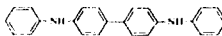


Figura 2.1. Principales productos observados durante la electrooxidación de difenilamina en diferentes condiciones de reacción⁽¹⁾

Dvorak⁽¹³⁻¹⁵⁾ y sus colaboradores, y posteriormente Knobloch⁽¹⁸⁾, estudiaron un gran número de aminas aromáticas en acetonitrilo (AN) sin amortiguamiento, encontrando similitudes en los mecanismos de reacción y evidenciando la formación de derivados de la benzidina. En el caso de la difenilamina (DFA), se ha mencionado que el producto obtenido en la electrooxidación de la amina es un compuesto que presenta un color violeta⁽¹³⁾, que es la forma dicatiónica u oxidada de la N,N'-difenilbenzidina o difenilbenzidina¹ (ver figuras 2.1 y 2.2), lo cual también se observó en agua. Las gráficas I-E obtenidas por medio de voltamperometría de

¹ difenilbenzidina ó DFB tiene la siguiente estructura:



disco giratorio muestran un valor de $E_{1/2} = 0.83V$ vs ECS (separado por una membrana de la disolución de acetonitrilo) seguido de un pequeño incremento en $1.60V$ después del cual la corriente disminuye (pasivación del electrodo). El mecanismo propuesto por los autores se muestra a continuación:

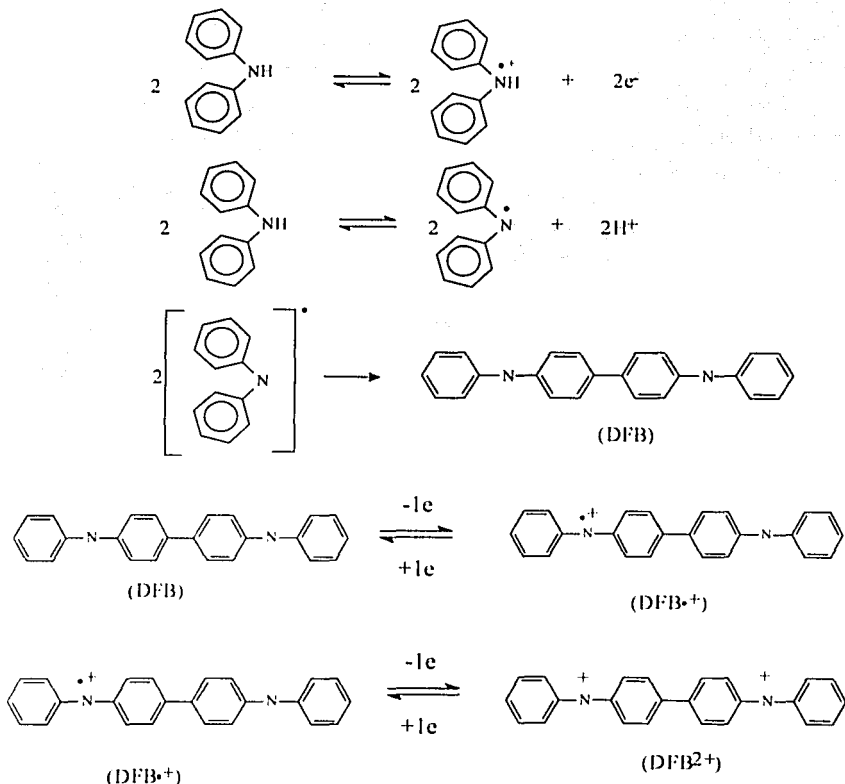
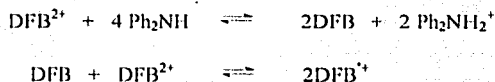


Figura 2.2. Mecanismo de oxidación de la difenilamina en el acetonitrilo sin amortiguamiento del nivel de acidez.



Cauquis y Serve también estudiaron la electrooxidación de la difenilamina⁽¹⁶⁾ y sus derivados⁽¹⁷⁾ en acetonitrilo, encontrando que el perfil de las ondas voltamperométricas depende tanto de la cantidad de agua como de la cantidad de ácidos y de bases presentes en el medio. En la voltamperometría cíclica para la electrooxidación de la difenilamina, los autores mencionan la aparición de dos señales de oxidación⁽¹⁶⁾, una señal en 0.62V vs Λ_g^0/Λ_g^+ asociada a la oxidación de Ph_2NH y otra en 0.77V asociada a la oxidación de Ph_2NH_2^+ que se forma a partir de la liberación de H^+ durante la formación de la difenilbenzidina en la forma oxidada (DFB^{2+}). La presencia de agua provoca la disminución de la señal asociada a Ph_2NH_2^+ , localizada en 0.77V, e incrementa la primera señal, es decir, el agua actúa como base y ésta se protona en vez de la propia difenilamina.

Cuando se realizó la electrólisis de difenilamina en 0.9V no se observa el radical $\text{Ph}_2\text{NH}^{\bullet}$, sino la aparición de DFB^{2+} (N,N'-difenilbenzidina), siendo una transferencia de 2 electrones por mol de amina en medio no tamponado y en medio ácido, lo cual se atribuye a la siguiente secuencia de reacciones.



Los autores utilizaron en este trabajo⁽¹⁶⁾ una base orgánica, la cual modifica el pH del medio y cambia el mecanismo de reacción. Para la electrooxidación de la difenilamina se utilizó como base la 2,6-lutidina. Cuando la relación $R = [\text{Base}]/[\text{DFA}]$ tiene un valor alrededor de 1 y se utiliza como base la 2,6-lutidina, por medio de la voltamperometría cíclica aparece un nuevo par redox ($E_{pc} = 0.09\text{V}$ y $E_{pa} = 0.185\text{V}$), atribuido al sistema de la fenilendiamina (I), al realizar una electrólisis en 0.5 V y con $R = 1.5$ se obtiene el dicatión (forma oxidada) de ésta (II) y cuando R es mayor a 1.5 el producto obtenido es la tetrafenilhidrazina (III), con un valor de $E_{1/2} = 0.49\text{V}$, la cual se genera con mayor rendimiento al agregarse una base más fuerte⁽¹⁶⁾ como la



difenilguanidina y/o los iones acetato y cianuro. Las estructuras que pueden generarse se muestran a continuación:

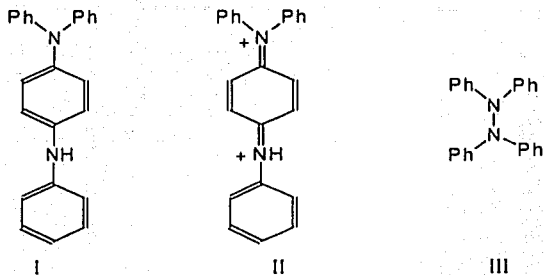


Figura 2.3. Posibles productos obtenidos en la oxidación de la difenilamina en presencia de bases⁽¹⁶⁾.

Los resultados que se han obtenido a partir de los trabajos mencionados se muestran en la siguiente tabla:

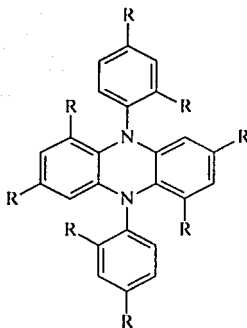
Tabla 2.1

Productos de electrooxidación de difenilamina obtenidos en diferentes medios de reacción con diferentes niveles de acidez.

Medio de reacción	Producto obtenido
muy alcalino	tetrafenilhidrazina
ácido-neutro	difenilbenzidina
intermedio	N,N,'N'-trifenilendiamina

En otro trabajo, Cauquis y Serve estudiaron el efecto de diferentes sustituyentes en los anillos aromáticos de la difenilamina⁽¹⁷⁾. En este caso, si la estructura de las difenilaminas no presentan grupos en posición *para* al grupo amino, el producto principal de la oxidación anódica es la N,N'-difenilbenzidina, sin embargo cuando presenta sustituyentes en esta posición sí se puede estabilizar el radical catión o se favorece la síntesis de dihidrofenazinas⁽¹⁷⁾.





dihidrofenazina

En el caso de las difenilaminas *p,p'*-disustituídas, como $(p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_2\text{NH}$ (di-*p*-anisilamina), $(p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{NH}$ (di-*p*-tolilamina) y $(p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_2\text{NH}$ (di-*p*-clorodifenilamina), el mecanismo de electrooxidación en acetonitrilo en condiciones de no amortiguamiento para los dos primeros compuestos, permite observar al radical catión $\text{Ph}_2\text{NH}^{+\cdot}$, observando en presencia de agua residual un tiempo de vida media mayor (de horas) para $(p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_2\text{NH}$. Para el tercer compuesto se observa una degradación más rápida que da lugar a la formación de la dihidrofenazina correspondiente, la cual se obtiene debido a la presencia de agua residual que actúa como base. En los dos primeros casos, cuando la concentración de agua es de 0.3M se obtiene la dihidrofenazina más rápidamente.

Si la oxidación de la amina se realiza en presencia de una base más fuerte como la 2,6-lutidina en concentraciones molares equivalentes, el producto obtenido es la dihidrofenazina, cuando la concentración de lutidina aumenta al doble se obtiene una mezcla de la dihidrofenazina y la tetraarilhidrazina, ésta última en menor cantidad. Al utilizar una base más fuerte como cianuro o acetato, en concentraciones de cianuro dos veces mayores que la difenilamina, el rendimiento de la electrólisis es mayor de 90% de tetraarilhidrazina formada.

En trabajos posteriores de estos autores y otros, se han estudiado más detalladamente los perfiles electroquímicos de los posibles productos de la electrooxidación de la



difenilamina^(12,19,20), así como diferentes derivados de la difenilamina^(21,22), acoplando técnicas espectroscópicas de uv-vis y resonancia paramagnética electrónica. De manera general los mecanismos de la oxidación de la difenilaminas se muestran en la figura 2.1.

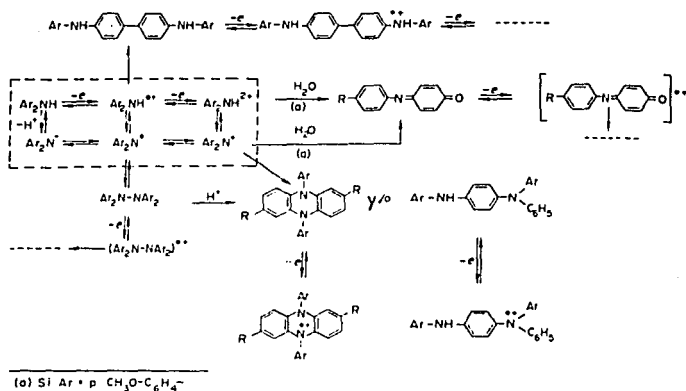
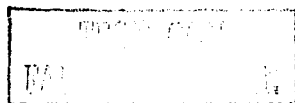


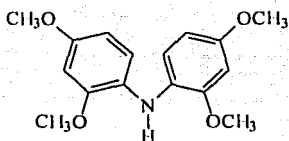
Figura 2.4 Esquema de las posibles rutas del mecanismo de electrooxidación de difenilamina y sus derivados. G. Cauquis, J. Cognard et D. Serve, *Electrochim. Acta*, 20(1975)1011

Cauquis y colaboradores realizaron estudios de las propiedades electroquímicas de la difenilbenzidina⁽¹⁹⁾ y sus derivados, dihidrofenazinas⁽²⁰⁾ y tetraarilhidrazinas⁽²⁰⁾. Estos trabajos permiten caracterizar los posibles productos que se generan durante el proceso de oxidación.

Para el estudio de los derivados de difenilamina^(21,22) se utilizaron bases como 4-cianopiridina, 2,6-lutidina, acetato y cianuro de tetraetilamonio con valores reportados de pKa de 8, 15, 22 y 23.6 respectivamente⁽²²⁾.

Cauquis y colaboradores^(21,22) abordaron nuevamente el estudio de la oxidación anódica de varias de ellas, en primer lugar, una amina disustituída: la tetrametoxidifenilamina, que presenta sustituyentes metoxilo en posiciones *orto* y *para* al anillo respecto al grupo amino.

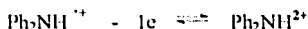
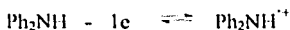




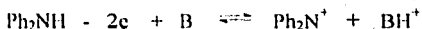
tetrametoxidifenilamina

Se puede observar que las posiciones requeridas para la formación de la benzidina y parcialmente la de formación de dihidrofenazina están bloqueadas.

En la electrooxidación de la tetrametoxidifenilamina, se observa un perfil en el cual se presentan dos sistemas reversibles monoelectrónicos, a 0.18 y 0.73 V vs Ag/AgNO₃ (10⁻² M.) y con una concentración de 5mM H₂O en el medio de reacción, evidenciando en la primera onda la estabilidad del radical catión generado incluso por algunas horas. El segundo sistema implica una reacción ácido base acoplada para generar el ión nitrenio (Ar₂N⁺), es decir



La adición de la 2,6-lutidina origina un cambio en el perfil del voltamperograma cíclico, de un sistema de transferencias sucesivas de dos electrones y cambia a uno global

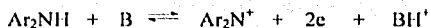


Mediante estudios espectroelectroquímicos, estos autores confirmaron la presencia de Ar₂N⁺ como la especie predominante de la oxidación bielectrónica de la amina.

En presencia de 4-cianopiridina, una base de fuerza media, se observa un desplazamiento de la segunda señal de oxidación y no se observa la respectiva señal de reducción, el primer sistema permanece sin modificación. En presencia de una base más fuerte, en este caso dos equivalentes de 2,6-lutidina, se observa un sistema reversible con una señal de oxidación



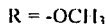
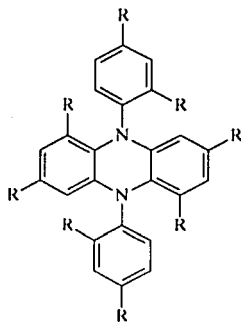
bieletrónica, el valor de $i_{pc}/i_{pa} = 1$ y $\Delta E_p = 0.1V$. La secuencia de reacciones que se proponen son las siguientes



La especie Ar_2N^+ se hidroliza en el medio de reacción produciendo la N-aril-p-benzoquinonimina.

En presencia de un amortiguador de acetatos⁽²¹⁾ ($Bu_4NAcO/AcOH$) y por medio de la técnica de resonancia paramagnética electrónica (RPE), se evidenció la presencia del radical neutro, Ar_2N^{\cdot} . Con una mayor concentración de acetato la concentración del radical neutro es pequeña a causa de un ataque nucleofílico del ión acetato. En presencia de cianuro⁽²¹⁾ se lleva a cabo una reacción de adición entre Ar_2N^{\cdot} y el ión CN^- .

Los autores realizaron la electrólisis de la diarilamina en presencia de lutidina, generando la especie Ar_2N^{\cdot} , posteriormente la hicieron reaccionar con la diarilamina, Ar_2NH obteniendo la dihidrofenazina correspondiente (figura 2.1).



Se estudiaron también difenilaminas p,p'-disustituidas⁽²¹⁾. En presencia de bases piridínicas o agua, la dihidrofenazina es el compuesto principal, el cual se forma mediante la dimerización del radical Ph_2NH^{\cdot} .

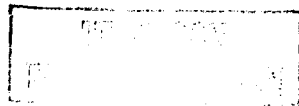
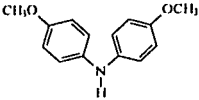
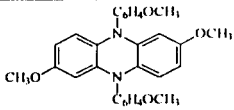
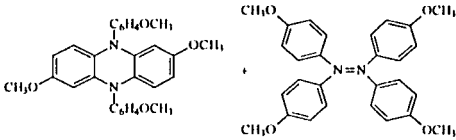
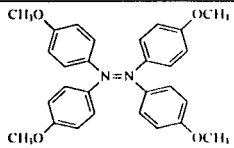
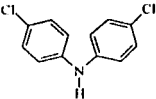
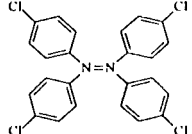


Tabla 2.2

Productos de electrooxidación de derivados de la difenilamina en presencia de diferentes medios de reacción y diferentes niveles de acidez⁽¹⁷⁾.

Compuesto	Medio de reacción	Producto obtenido
	En presencia de lutidina	
	En presencia de ácido-acetato	
	En presencia de cianuro	
	En presencia de lutidina	

El mecanismo de oxidación de las difenilaminas p-monosustituidas⁽²²⁾ depende de la alcalinidad del medio, obteniendo benzidina, dihidrofenazina, fenilendiamina y/o hidrazina. Los últimos dos se observan solamente en medio alcalino. La dihidrofenazina se forma probablemente al reaccionar Ph_2NH y Ph_2N^+ .

La electrooxidación de la p-anisilamina en presencia de lutidina produce la dihidrofenazina. En presencia del par acético/acetato se forma una mezcla de dihidrofenazina y

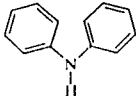
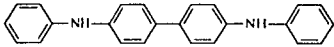
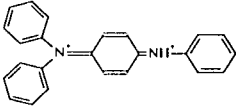
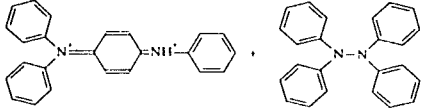
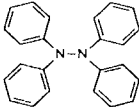


de hidracina. Con cianuro se obtiene predominantemente la hidrazina. En el caso de di-p-clorodifenilamina, en presencia de lutidina se obtiene la hidrazina, lo que indica que la estructura del producto final depende tanto de las condiciones de acidez del medio como de la estructura de la molécula. Esto se muestra en la tabla 2.2.

El medio de reacción o la fuerza de la base, es importante en la ruta mecanística de oxidación de la difenilamina y sus derivados. Es importante para ello, conocer de forma cuantitativa los niveles de acidez que se alcanzan con los compuestos mencionados.

En el caso de la difenilamina, las especies que se obtienen como producto así como los medios de reacción se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 2.3
Productos de electrooxidación de la difenilamina en presencia de diferentes medios de reacción y diferentes niveles de acidez⁽¹⁶⁾.

Compuesto	Medio de reacción	Producto obtenido
	En medio neutro o ácido.	
	En presencia de Lutidina Lut/Ph ₂ NH = 1:1	
	En presencia de Lutidina Lut/Ph ₂ NH > 1	
	En presencia de cianuro	 alrededor de 80%



En general, los mecanismos de oxidación de la difenilamina, en presencia de diferentes ácidos y bases, se pueden describir de la siguiente manera: aquellos que están en presencia de una base fuerte, de una base de fuerza media, de un ácido y en ausencia de ácidos y bases. Para el cuarto caso de un medio, el mecanismo de electrooxidación se presenta en la figura 2.2.

A continuación se presentan los mecanismos de electrooxidación de difenilamina en presencia de bases y de ácidos.

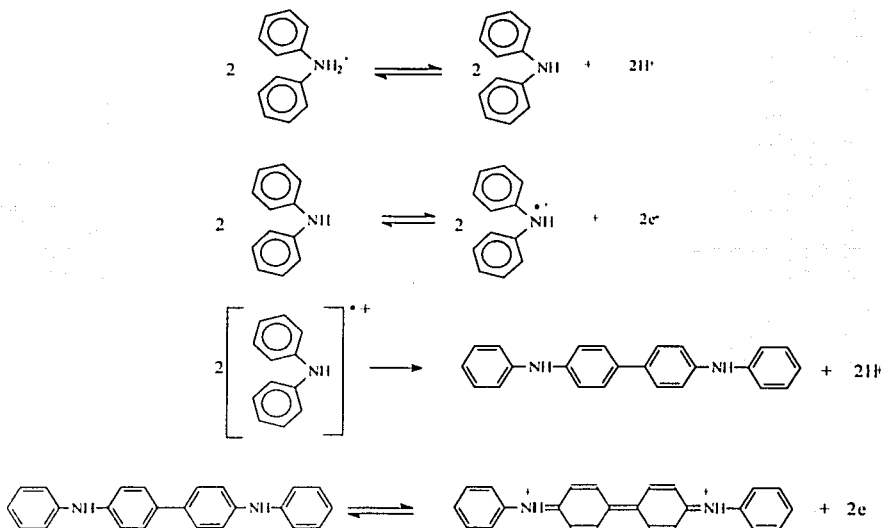


Figura 2.5. Mecanismo de oxidación de la difenilamina en presencia de un ácido.



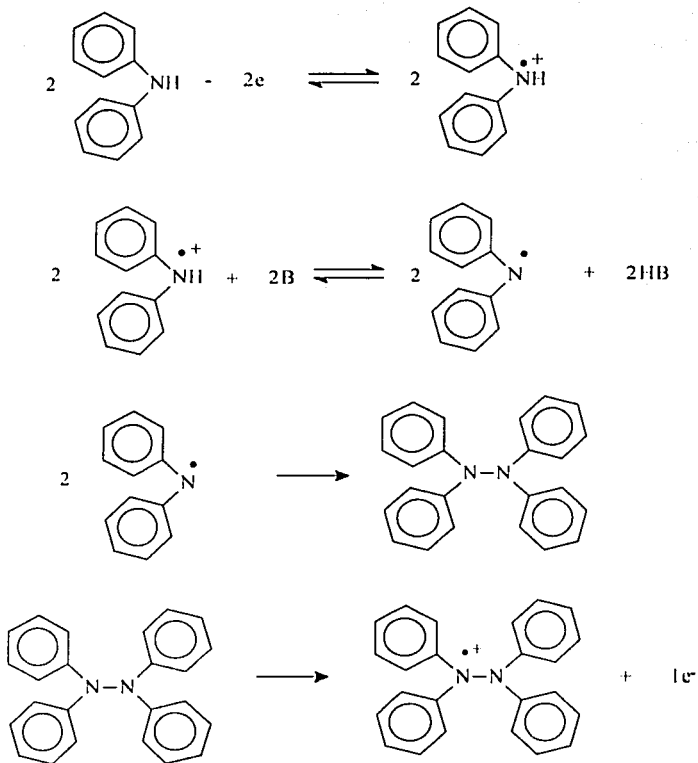


Figura 2.6. Mecanismo de oxidación de la difenilamina en presencia de una base fuerte.

El mecanismo de electrooxidación de difenilamina en presencia de una base de fuerza media aún no se ha aclarado. El mecanismo siguiente ha sido propuesto por Serve⁽²²⁾ como el más probable. Este implica la formación de un ión nitrenio, Ph_2N^+ , el cual reacciona con el sustrato para formar la fenilendiamina.

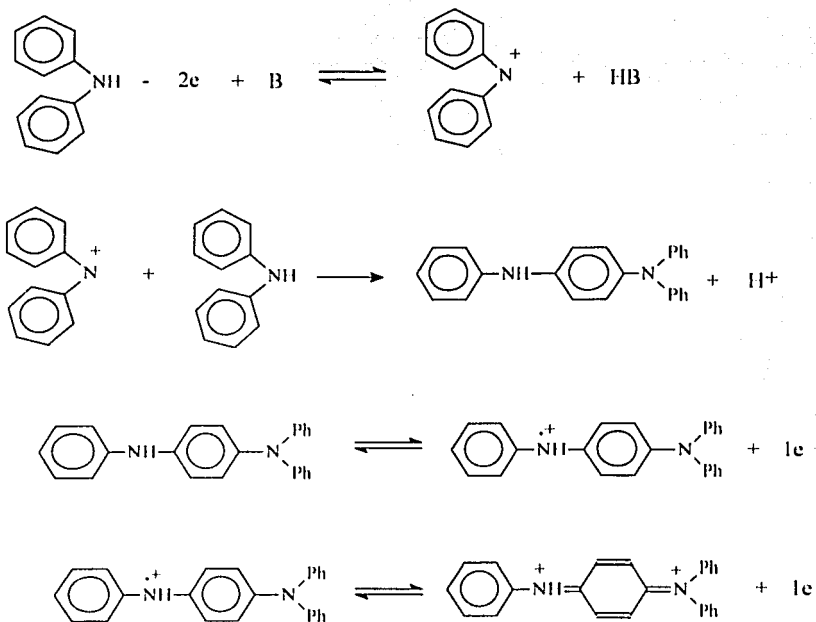


Figura 2.7. Mecanismo de oxidación de la difenilamina en presencia de una base de fuerza moderada.

Otro mecanismo que puede llevarse a cabo se muestra en la figura 2.8, en este caso, el equilibrio ácido base de la reacción posterior a la primera reacción de oxidación no está desplazado cuantitativamente hacia productos, lo que permite que el radical neutro reaccione con el radical catión no protonado.

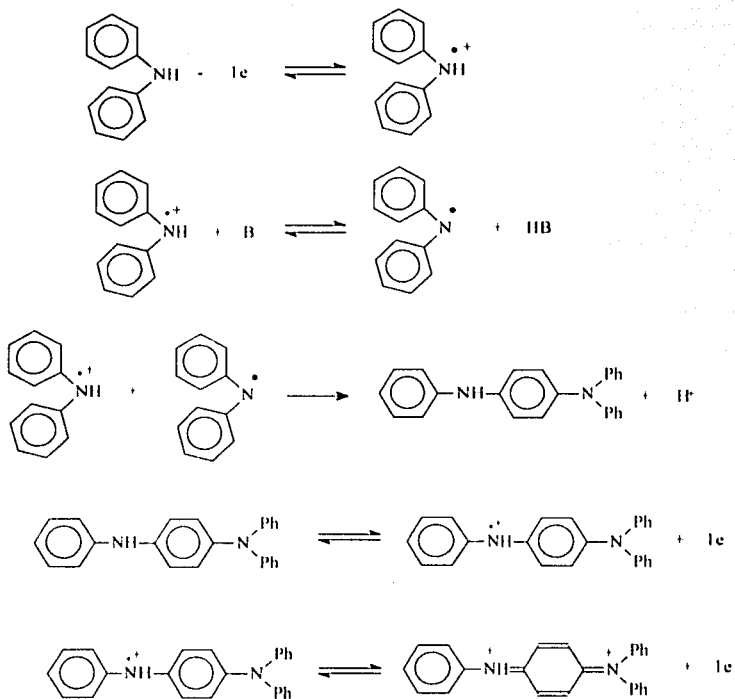
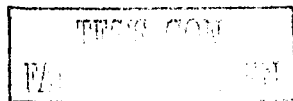


Figura 2.8. Mecanismo de oxidación de la difenilamina en presencia de una base de fuerza moderada.



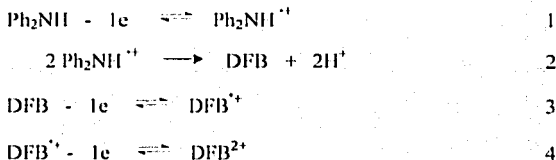
Estudios posteriores de la electrooxidación de la difenilamina, revelan que uno de los productos es la polidifenilamina⁽²³⁻²⁵⁾, las condiciones necesarias para la formación del polímero son: una diferencia de potencial de 3V durante 1/2 hora y 2 horas. En ciclos sucesivos de la voltamperometría cíclica, se observa un sistema menos anódico respecto a la primera señal observada, y muestra la formación de una película de polímero que cambia de un color verde (forma oxidada) a un color café (forma reducida) conforme cambia el potencial de 0V a 1.56V, y por medio de experimentos de conductividad se muestra un comportamiento similar al del polipirrol.

Yang y Bard⁽²⁶⁾ investigaron el proceso de dimerización que tiene lugar durante la electrooxidación de la difenilamina en acetonitrilo. Utilizaron microelectrodos (d= 0.5 mm) y ultramicroelectrodos (d= 5µm), ambos de platino. En los experimentos de voltamperometría cíclica se aplicaron velocidades de barrido desde 0.1V/s hasta 10000V/s.

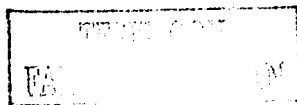
Las señales obtenidas por medio de voltamperometría cíclica, muestran dos picos de oxidación cuando se tienen condiciones anhidras. La primera señal es debida a la oxidación de la DFA y la segunda se asocia con la oxidación de la DFA protonada durante el proceso de electrooxidación, que también había sido observada anteriormente^(16,22). La presencia de agua desplaza a la DFA como base, lo cual simplifica la interpretación del voltamperograma.

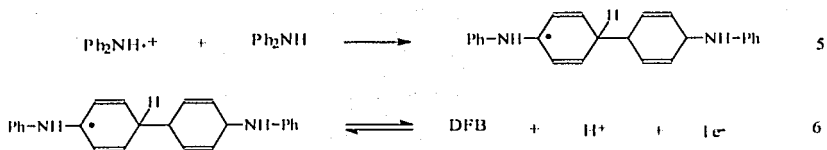
Hay tres mecanismos de reacción posibles que proponen los autores, en cuanto al proceso de dimerización, los cuales son los siguientes:

a) Radical - Radical (Dimerización, DIM)

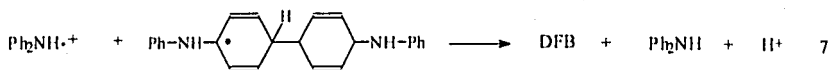


b) Radical - Sustrato (Mecanismo ECE): Reacciones 1, 5, 6, 3, 4





e) **Radical sustrato** (Dismutación, DISM): Reacciones 1, 5, 6, 7, 3, 4



A partir de los resultados obtenidos experimentalmente, y por medio de la simulación digital de los procesos de dimerización del radical catión en la electrooxidación, los autores favorecieron la posibilidad de que ocurra el proceso de dimerización (a). Para la simulación del comportamiento electroquímico, se utilizó el criterio de la diferencia de potencial de pico (E_p) y el potencial de media altura de pico ($E_{p/2}$), el cual aporta información acerca del mecanismo de dimerización.

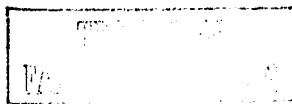
El número aparente de electrones, n_{app} , depende de la cantidad de Ph_2NH que se protona, es decir, de la cantidad de sustrato que sirve a la vez como base y que participa en el proceso electroquímico:



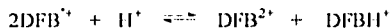
dando lugar a una reacción global de una transferencia de 1 mol de electrón por mol de DFA



Se realizó la electrooxidación utilizando piridina en el medio de reacción, lo que ocasiona que ésta actúe como base en lugar del sustrato, ocasionando que la transferencia sea de 2 mol de electrones por mol de DFA.



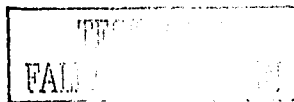
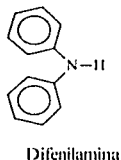
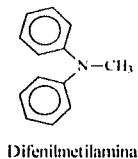
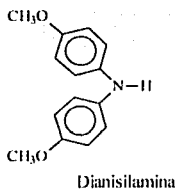
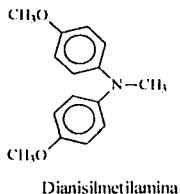
Se reportó un trabajo⁽²⁷⁾ en el cual se realizó el estudio de la oxidación anódica de la difenilamina en acetonitrilo utilizando las técnicas de resonancia Raman y espectroscopía de reflectancia, en este estudio se observa una reacción de dismutación, reportado anteriormente^(12,16),



la cual juega un papel importante en el proceso de oxidación de la DFA. Durante la reducción de los productos de oxidación también se ha observado la siguiente reacción, también reportada anteriormente durante el proceso de electrólisis de la DFA^(12,16),



Andrieux y colaboradores reportaron⁽²⁸⁾ el estudio de la oxidación electroquímica de diferentes aminas aromáticas en presencia de bases, tales como 2,6-lutidina, sim-colidina, quinuclidina e hidróxido de tetrametilamonio. Las aminas aromáticas se muestran a continuación:

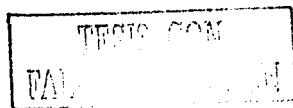


En el caso de los derivados metoxilados, los autores obtuvieron voltamperogramas que mostraron sistemas reversibles y rápidos⁽²⁸⁾, en los cuales se estabilizó el radical catión formado. La oxidación de la dianisilmetilamina en presencia de lutidina o sim colidina, en un exceso de 100 veces no modificó el perfil del voltamperograma, al agregar una base más fuerte como hidróxido de tetrametilamonio se observó una modificación del voltamperograma cíclico, incrementándose el número de electrones transferidos de 1 a 2. La variación de E_{pa} -log v fue de 0.02V/década. Los autores propusieron que la reacción química acoplada que limita el proceso es una desproporción de segundo orden, DISP2, la cual es posterior a una reacción ácido base de desprotonación del radical catión.

En el caso de la dianisilamina, la adición de lutidina modifica el proceso de oxidación. Se observó un aumento de la relación de corriente de pico en ausencia y en presencia de lutidina de 2.5. se observó también una disminución del ancho del pico de oxidación a lo que se atribuyó a que una reacción química limita la cinética del proceso. La variación de E_{pa} -log v fue de 20 mV/década, esta variación sugiere la formación de especies díméricas. Los autores propusieron la formación de un derivado de la dihidrofenazina

La oxidación de la difenilamina en presencia de lutidina muestra la aparición de una nueva señal de oxidación, la cual se encuentra hacia potenciales más negativos, cuando la relación de base y de sustrato (DFA) es $R \geq 2$ el número de electrones intercambiados es de 2. El producto de oxidación se asoció a la formación de N,N'-difenilbencidina. Por otra parte, la adición de bases más fuertes provoca la aparición de potenciales de oxidación menos positivos y en este caso no se observa la aparición de las señales asociadas al sistema de la difenilbencidina.

Finalmente para difenilmetilamina se propuso que la formación de la difenilbencidina es la que ocurre y en presencia de una base más fuerte provoca el cambio de las señales de oxidación. Estos resultados difieren de los obtenidos por Cauquis y colaboradores^(16,17).



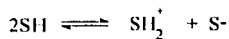
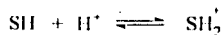
2.2 Amortiguamiento del nivel de acidez.

2.2.1 El disolvente

El estudio de los equilibrios ácido-base es y ha sido de gran importancia en química analítica para la resolución de problemas de tipo químico. Las reacciones ácido-base se han estudiado ampliamente en medio acuoso, sin embargo también se han hecho trabajos en disolventes no acuosos⁽²⁹⁻⁴⁴⁾, debido a que se favorecen reacciones que no se llevan a cabo en medio acuoso.

Algunos autores clasifican los disolventes de acuerdo a sus propiedades de permitividad y de acidez, otros los clasifican de acuerdo a propiedades ácido-base, los cuales se dividen en dos grupos: los disolventes anfipróticos y los apróticos⁽⁶⁸⁾.

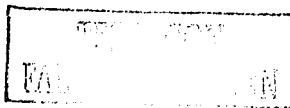
Los disolventes anfipróticos tienen propiedades ácidas y básicas, es decir pueden generar y aceptar iones H^+ , por lo que se puede asignar una constante de autoprotólisis, K_{SH} , para el disolvente



$$K_{SH} = a_{SH}^{2+} a_{S^-}$$

Los disolventes que tienen un carácter ácido, comparado con el agua, se les conoce como disolventes protogénicos, aquellos con características alcalinas son protofilicos y los que son parecidos al agua se les conoce como disolventes neutros.

Los disolventes apróticos no tienen átomos de hidrógeno unidos a átomos electronegativos sino a átomos de carbono. Por lo que estos disolventes tienen débiles propiedades para liberar o aceptar iones H^+ . En cuanto a las propiedades de basicidad, se pueden clasificar como protofilicos (fuerte basicidad) y protofóbicos (basicidad débil). Aquellos disolventes que tienen una constante de permitividad relativamente alta ($\epsilon \geq 15$ o 20) o momentos dipolo altos ($\mu \geq 2.5$ D) se les llama disolventes apróticos bipolares. Los que tienen un



valor bajo de permitividad o de momento dipolo se les llama disolventes inertes. La tabla siguiente, 2.4, muestra algunos ejemplos de estos disolventes

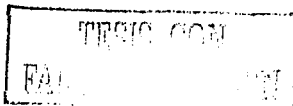
Tabla 2.4 ⁽⁶⁸⁾

Clasificación de diferentes disolventes de acuerdo a sus propiedades ácido-base

Disolventes anfipróticos	
Neutros	H ₂ O, CH ₃ OH, etilenglicol, t-BuOH
Protogénicos	H ₂ SO ₄ , HF, HCOOH CH ₃ COOH
Protofílicos	NMF; DMSO, tetrametilurea, formamida, NH ₃ , etilendiamina, tetrametilguanidina
Disolventes apróticos	
Protofílicos bipolares	DMF, DMSO, NMP, HMPA, piridina, THF, dietiléter
Protofóbicos bipolares	AN, PC, NM, TMS, Ac, MIBK, metiletilcetona
Inertes	Hidrocarburos alifáticos, benceno, CCl ₄ , DCE

NMF (N-metilformamida); DMSO (dimetilsulfóxido), DMF (dimetilformamida), NMP (N-metil-2-pirrolidinona), HMPA (amida del ácido hexametilsulfórico), THF (tetrahydrofurano), AN (acetonitrilo), PC (carbonato de propileno), NM (nitrometano), TMS (sulfolano), Ac (acetona), MIBK (metil isobutilecetona), DCE (1,2-dicloroetano)

El acetonitrilo es prácticamente un disolvente aprótico, lo que simplifica las reacciones electroquímicas puesto que el disolvente no participa en reacciones ácido-base, como sucede en el caso del agua. Tiene una constante dieléctrica intermedia⁽⁴¹⁾, $\epsilon = 36$, que permite valores altos de conductividad, no es una base fuerte como es el caso de la dimetilformamida y el dimetilsulfóxido, forma complejos estables con iones Ag(I) y Cu(I), es un buen disolvente para



muchos compuestos orgánicos polares y algunas sales inorgánicas. La constante de autoprotólisis no ha sido calculada con exactitud. Se ha reportado un valor de $pK_i \geq 32$, siendo el valor límite de $33^{(39)}$. Tiene un valor de viscosidad de 0.33 mPa s. Los electrolitos usados son en general sales de amonio cuaternario, perclorato de litio, entre otros.

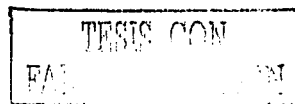
La ventana de potenciales que se pueden alcanzar con este disolvente, así como la de otros, , junto con sales utilizadas como electrolito soporte, se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 2.5 ⁽⁶⁸⁾

Ventana de potenciales de varios disolventes para sustratos de platino y mercurio

Disolvente	Electrolito	Ventana, V vs Electrodo ECS	
CH ₂ Cl ₂	Bu ₄ NPF ₆	+2.0 a -2.0	Pt
		+0.9 a -2.0	Hg
THF (Tetrahidrofurano)	Bu ₄ NPF ₆	+1.3 a -2.4	Pt
		+0.8 a -2.9	Hg
AN	Bu ₄ NPF ₆	+0.6 a -2.8	Hg
		+2.5 a -2.0	Pt
Acetona	Bu ₄ NPF ₆	+0.6 a -2.5	Hg
		+1.4 a -2.1	Pt
DMF (Dimetilformamida)	Bu ₄ NPF ₆	+0.5 a -2.8	Hg
		+1.5 a -2.8	Pt
	NaClO ₄	+0.5 a -2.0	Hg
		+1.6 a -1.6	Pt
DMSO (Dimetilsulfóxido)	Bu ₄ NPF ₆	+0.3 a -2.8	Hg
	NaClO ₄	+0.2 a -1.9	Hg

En el caso de oxidaciones, los sustratos que son adecuados para el estudio en un intervalo de potenciales suficientemente positivos son: platino, oro y carbón vítreo.



2.2.2 Equilibrios ácido-base en acetonitrilo.

Se debe advertir que es diferente hablar de cantidad de ácido en disolución y nivel de acidez del medio. La cantidad de ácido en el medio es la cantidad de masa (mol) que esta presente de una sustancia de tipo HA que puede liberar iones H^+ . La acidez refleja la actividad del ión H^+ solvatado en disolución y el valor de pH es el que se asocia con este grado de acidez. El nivel de acidez del medio implica una medición cuantitativa de la actividad de H^+ en el medio de reacción, a partir de un ácido HA que puede tener un equilibrio de disociación como el que se muestra a continuación



El pH es un parámetro que ha sido utilizado en agua para cuantificar el nivel de acidez de un medio de reacción específico, sin embargo en medios no acuosos, la determinación y el control del nivel de acidez no es muy común y lo que se ha hecho es una correlación con parámetros obtenidos en agua como las funciones de Hammet⁽⁴⁵⁾ y Strehlow⁽⁴⁶⁾, los cuales se basan respectivamente en la medición de valores de absorbancia y potencial de equilibrio de pares ácido base de referencia, los cuales están referidos al agua. Posteriormente se realizan las mediciones de absorbancia y de potencial de equilibrio en el disolvente no acuoso y se comparan con las obtenidas en agua.

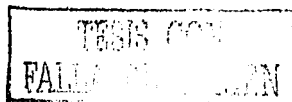
Función de Hammet

$$H_o = (pKa)_{H_2O} + \log \frac{[B]_{dolv}}{[HB]_{dolv}}$$

Función de Strehlow

$$R_o = \frac{F}{2.3RT} (E_{H_2O}^0 - E_{dolv}^0)$$

En los disolventes no acuosos, incluyendo obviamente el acetonitrilo, el uso de ácidos y de bases es importante en la dirección de mecanismos de reacción, puesto que muchos de los procesos, tanto de oxidación como de reducción electroquímica, involucren la transferencia de



iones H^+ , y de acuerdo a las condiciones del medio de reacción, el proceso sigue uno u otro mecanismo de electrotransformación. Por lo anterior, es necesario utilizar amortiguadores ácido-base a fin de controlar el nivel de acidez del medio.

Las propiedades ácido-base de los diferentes disolventes varían entre sí, el intervalo de valores de pH a los cuales se puede trabajar dependen de la naturaleza de éstos. La siguiente figura muestra la ventana de pH de los diferentes disolventes que se utilizan.

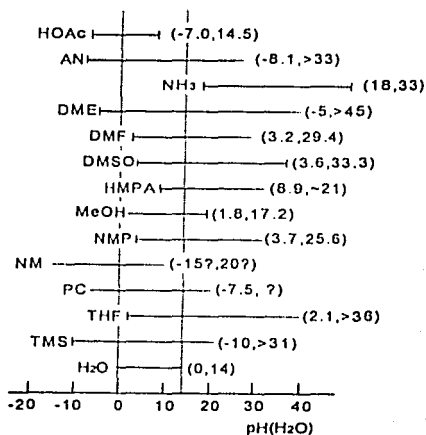
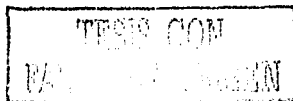


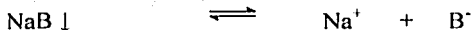
Figura 2.9. Intervalos de pH de trabajo para diferentes disolventes orgánicos referidos a la escala de pH en H_2O



Cuando se utilizan bases iónicas, de tipo B⁻, se usan generalmente en forma de sales de amonio cuaternarias, las sales de amonio pueden ser de tetrametilamonio, tetraetilamonio, tetrabutilamonio, etc, las cuales se disocian cuantitativamente en acetonitrilo:



a diferencia de las sales sódicas que precipitan.



Se han publicado trabajos⁽³¹⁻³⁵⁾ en los cuales se hace uso de pares ácido-base, los cuales juegan un papel importante en la dirección del mecanismo de electroreducción. En estos trabajos⁽³¹⁻³⁵⁾ se emplearon bases sódicas, las cuales presentan una solubilidad muy baja en acetonitrilo y se encuentran en forma de precipitado.

Aunque el estudio de los equilibrios en disolución de disolventes no acuosos no es muy extenso^(29,30,34,36,38), como en el caso del medio acuoso, en la literatura se han reportado valores de constante de acidez en acetonitrilo para diversos pares ácido-base, así como constantes de reacciones de homo-conjugación, que son muy frecuentes en este tipo de disolventes de pobre solvatación.

Para un ácido tipo HA, los equilibrios que se pueden llevar a cabo en acetonitrilo son los siguientes:

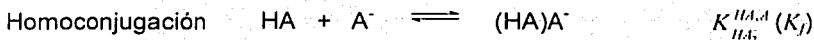
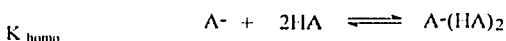


Tabla 2.6

Valores de constantes de acidez y constantes de homoconjugación de diferentes ácidos orgánicos en acetonitrilo^(29,30,34,36,38,68)

Ácido	Abreviaturas	pKa	log K _f (HA ₂)
Ácido acético	HAcO	22.3	3.7
Ácido benzoico	HBz	20.7	3.6
Ácido salicílico	HSal	16.7	3.3
Bioxalato de sodio	HOx	27.7	4.3
Ácido oxálico	H ₂ Ox	14.5	3.6
Ácido metanosulfónico	HMet	10	3.9

Se han reportado valores de constantes⁽⁴³⁾ de homoconjugación en acetonitrilo de 5.7×10^{-7} y 1×10^{-7} para iones acetato y benzoato respectivamente, con dos moléculas de su respectivo par ácido-base, tal como se muestra en el siguiente equilibrio

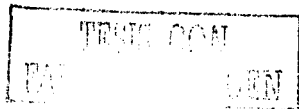


Se han publicado trabajos^(43,44) en los cuales se ha estudiado la formación de especies homo conjugadas, incluso se ha reportado la formación de iones triple para las sales de bencensulfonato y de difenilfosfato, en varios disolventes como acetonitrilo, benzonitrilo y nitrobenzeno. Se ha reportado la formación de iones triple⁽⁴⁴⁾ del ácido metano sulfónico y otros derivados en benzonitrilo.

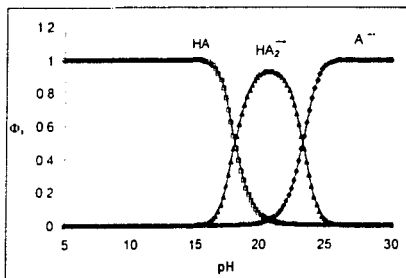
Debido a la complejidad de los equilibrios que ocurren y la dificultad para el cálculo del pH, es necesario realizar mediciones y determinar experimentalmente dicho valor en las disoluciones amortiguadoras.

De acuerdo a los datos de la tabla 2.6, se construyeron los diagramas de abundancia relativa para diferentes sistemas ácido-base en acetonitrilo en fase homogénea, los cuales se presentan en las figuras 2.10 y 2.11 .

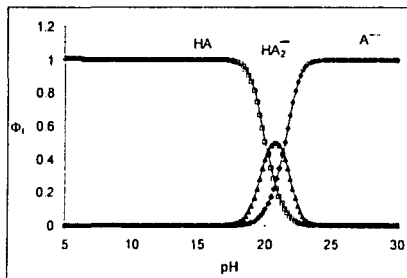
El equilibrio de homoconjugación se vuelve menos importante al disminuir la concentración total del sistema ácido base, por ejemplo, para benzoatos se puede observar este perfil. La figura 2.8a muestra que el predominio de la especie homoconjugada es más importante



cuando la concentración total de A es 0.1M. El predominio de la especie homoconjugada es menor cuando la concentración es 10^{-3} M., figura 2.8b.



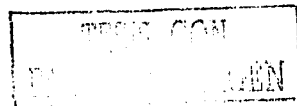
(a)



(b)

Figura 2.10. Diagramas de distribución del sistema de benzoatos en acetonitrilo para concentraciones diferentes: (a) 0.1M; (b) 0.001M.

Para observar el efecto de los valores de pKa de diferentes sistemas ácido base sobre las curvas de los diagramas de abundancia relativa, se construyeron las gráficas con los valores de la tabla 2.3. Las siguientes figuras muestran las gráficas para ácido benzoico, ácido salicílico y ácido metanosulfónico en concentraciones totales de 0.01M. Se puede observar que las curvas para HA y A- se intersecan en un valor de pH igual al valor de pKa correspondiente, ya que es cuando ocurre la protonación de A-. El máximo de la curva de HA₂⁻ se encuentra en el mismo valor.



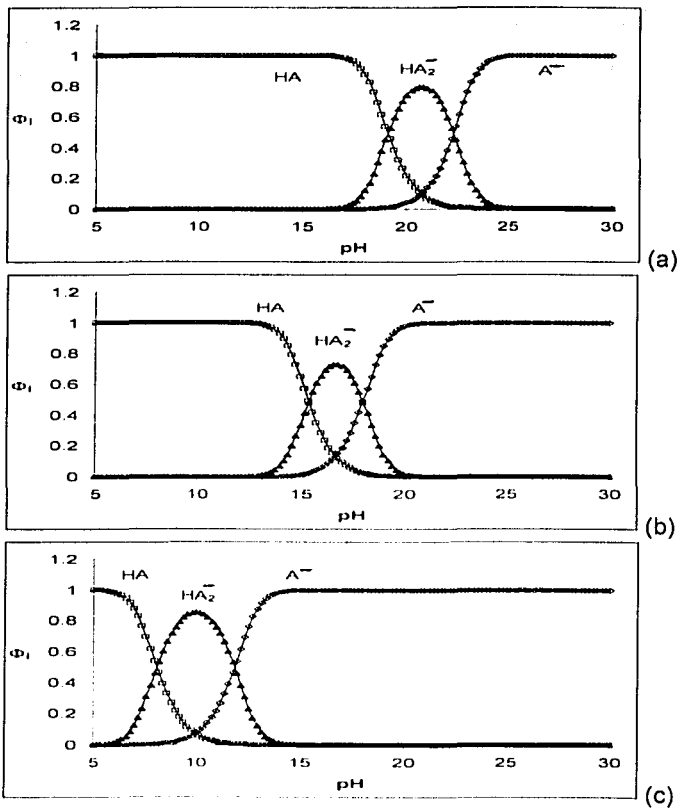
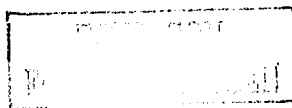


Figura 2.11 . Diagramas de abundancia relativa para los sistemas ácido-base de (a) benzoatos; (b) salicilatos y (c) metanosulfonatos en el acetnitrilo. La concentración total considerada es de 0.01M.

Cuando se trata de sales sódicas, en la construcción de los diagramas se debe tomar en cuenta el valor de la constante de solubilidad, K_s . En el caso de benzoato de sodio se determinó



experimentalmente el valor de pK_s , el cual tiene un valor de 6.81, ver anexo 8.2, es decir que la cantidad de Bz^- disuelto es de 3.9×10^{-4} mol/L. La figura 2.12 muestra el diagrama de abundancia relativa para esta concentración

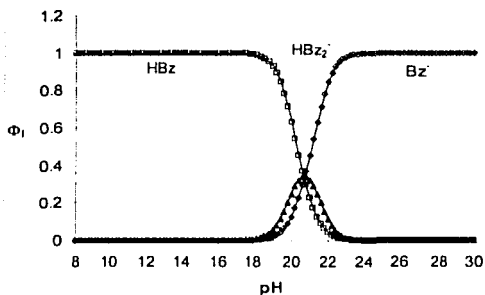


Figura 2.12. Diagrama de abundancia relativa para benzoato de sodio en acetonitrilo, $c = 3.9 \times 10^{-4}$ mol/L.

Teniendo en cuenta la constante de solubilidad, se puede construir la gráfica de solubilidad en función del pH, $\log S = f(pH)$, la cual se muestra en la figura 2.13

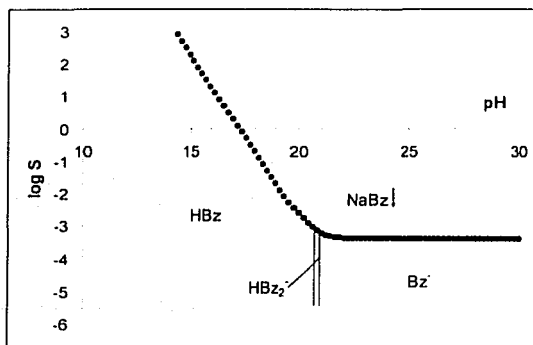
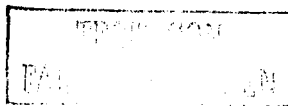


Figura 2.13. Diagrama de solubilidad-predominio para el sistema de benzoato de sodio en acetonitrilo.





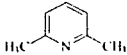

Se pueden observar las respectivas zonas de predominio para NaBz (s), HBz, Bz' y HBz₂'. De esta manera se puede predecir cual especie predominará en determinadas condiciones de pH y de concentración total de un sistema ácido-base en acetonitrilo.

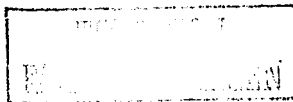
Con el fin de dirigir el mecanismo de electroreducción de un derivado de benzoquinona⁽⁴⁷⁾ y de o-nitrofenol⁽⁴⁸⁾, se han utilizado amortiguadores ácido base en fase heterogénea. Estos amortiguadores han mostrado ser eficaces en el control del pH. La cantidad de base en el medio permanece constante y la presencia de una cantidad de base sódica insoluble asegura el suministro de base en la disolución cuando ésta se consuma.

Otros sistemas ácido base también se han descrito en la literatura⁽²²⁾, los cuales se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 2.7

Valores de pKa para diferentes sistemas ácido-base reportados en acetonitrilo^(22,68), los cuales corresponden a un equilibrio simple de disociación.

Compuesto	Estructura	pKa
4-cianopiridina		8
piridina		12.3
2,6-lutidina		15
Acetato de tetraetilamonio		22
Cianuro de tetraetilamonio	CN ⁻	23.6



2.2.3 Determinación del pH.

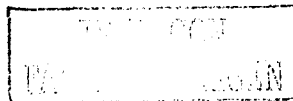
En los trabajos descritos anteriormente⁽¹³⁻²⁸⁾ para la electrooxidación de difenilamina en acetonitrilo, no se menciona el uso de amortiguadores de pH conocido y tampoco la determinación experimental de los valores de pH para los diferentes medios utilizados. En este sentido los trabajos de Kolthoff⁽³⁰⁾ son fundamentales en la caracterización y determinación del nivel de acidez en el acetonitrilo y en general de las propiedades ácido-base de diferentes compuestos en este medio.

La calibración del electrodo de vidrio es una de las principales herramientas en la determinación experimental de los valores de pH y en la asignación de valores de pKa para diferentes pares ácido-base. Dicha calibración se realiza utilizando métodos espectrofotométricos para disoluciones con diferentes relaciones de la forma ácida y alcalina $[Base]/[Ácido]$, de un compuesto de referencia, en este caso o-nitroanilina, y se calcula el pH de la disolución a partir de los datos de absorbancia obtenidos. Posteriormente se mide la diferencia de potencial para cada disolución y se asocian con los valores de pH determinados.

Debido a la complejidad de los procesos que se llevan a cabo en este disolvente, es difícil realizar cálculos teóricos debido a la formación de diferentes especies, es por ello que una herramienta práctica es la determinación experimental del pH, con el fin de conocer las condiciones del medio de reacción.

La determinación experimental del pH en el acetonitrilo ha sido soporte para el estudio de mecanismos de reacción de electroreducción de moléculas orgánicas⁽⁴⁷⁻⁵¹⁾, la horminona y el o-nitrofenol. El mecanismo de electroreducción de estas moléculas depende fuertemente del nivel de acidez del medio. El aporte de estos trabajos es el **control del mecanismo de reducción** a partir del uso de amortiguadores ácido-base de pH conocido **determinado experimentalmente**. Se ha podido dirigir el mecanismo de electroreducción de manera más cuantitativa para la horminona⁽⁴⁷⁾, y para la electroreducción del o-nitrofenol⁽⁴⁶⁾ se ha podido estabilizar el radical anión generado en una etapa monoeléctronica.

En este trabajo, se pretende realizar el estudio de la electrooxidación de la difenilamina con amortiguadores ácido base utilizados anteriormente, con la finalidad de no sólo demostrar la



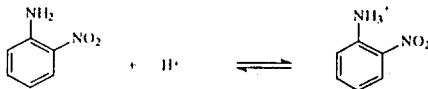
influencia del nivel de acidez, sino de ir más allá en la asignación cuantitativa de intervalos de pH, lo que puede ayudar al desarrollo de trabajos inmediatos en la realización de diagramas de predominio de especies en acetonitrilo.

Para dicho estudio, se emplearán técnicas electroanalíticas tales como voltamperometría lineal, voltamperometría cíclica, cronoamperometría, entre otras.

2.2.4 Determinación experimental del nivel de acidez en acetonitrilo.

La determinación del pH en disolventes no acuosos se ha realizado por medio del electrodo de vidrio comercial.

I.M. Kolthoff⁽³⁰⁾ reportó la determinación del pH en acetonitrilo en presencia de perclorato de tetrabutilamonio, por medio de determinaciones de absorbancia del par o-nitroanilina/o-nitroanilinio. La o-nitroanilina tiene un máximo de absorción en 400 nm, con $pK_a = 4.85$



en este caso la absorptividad molar de la especie protonada es despreciable, por lo que el cálculo de pH se simplifica.

Por medio de la siguiente ecuación, se pueden determinar los valores de pH, conociendo los valores de absorbancia al agregar cantidades sucesivas del ácido fuerte.

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

donde A_0 es la absorbancia inicial de o-nitroanilina, A es la absorbancia cuando se le agregan alícuotas de ácido perclórico y se forma el par conjugado.

Una vez obtenido este valor, se relaciona con la diferencia de potencial que se mide con el electrodo de vidrio respecto a un electrodo de referencia de $Ag^0/AgNO_3$ 20 mM, obteniendo una función $E = f(pH)$, mediante la cual se puede determinar el valor de pH.



Esta calibración se ha llevado a cabo en trabajos publicados anteriormente⁽⁴⁷⁻⁵¹⁾, en los cuales se determinó el valor de pH para diversos amortiguadores en acetonitrilo. Estos sistemas han sido probados y controlados, por lo que si se conoce el valor del pH que se obtiene para determinada proporción de ácido y de base, para los diferentes pares específicos, éstos se pueden utilizar como disoluciones de referencia y realizar una curva de calibración para determinar el pH en otras condiciones de acidez.

La siguiente tabla muestra los sistemas ácido-base, las concentraciones ensayadas, así como los valores de pH obtenidos experimentalmente en trabajos anteriores.

Tabla 2.8
Valores de pH obtenidos para diferentes cantidades totales (mmol)
de NaA y de HA agregadas al acetonitrilo.

	Amortiguador	cantidades(mmol)	pH
Benzoato de sodio	NaBz (sat)	0.05	20.0
Benzoato de sodio/Ác. Benzoico	NaBz (sat)/HBz	0.05/0.05*	17.5
Salicilato de sodio/Ác. Salicílico	NaSal (sat)/HSal	0.05/0.05*	14.5
Metanosulfonato de sodio/Ác. Metanosulfónico	NaMet (sat)/HMet	0.05/0.05*	6.8
		* (HA/NaA)	

Las cantidades presentadas corresponden a la cantidad total de base (como sal sódica) y la cantidad total de ácidos mezclados en 5 ml. de medio de reacción.

Los amortiguadores conocidos pueden usarse como sistemas de calibración del electrodo de vidrio en el acetonitrilo, evitando la calibración con o-nitroanilina.



2.2.5 Capacidad amortiguadora

La capacidad amortiguadora se define como la variación de la concentración de ácido o base que se requiere para producir un cambio en el valor de pH de un par ácido-base. Esta es una manera de conocer el intervalo de pH en el cual el amortiguamiento será máximo

$$\beta = \frac{dC_{base}}{dpH} = - \frac{dC_{acido}}{dpH}$$

Los equilibrios de homoconjugación tienen influencia en las gráficas de capacidad amortiguadora (figura 2.14).

I. M. Kolthoff⁽³⁰⁾, ha reportado la capacidad amortiguadora para diferentes sistemas ácido-base en el acetonitrilo. Cuando se toma en cuenta el equilibrio de homoconjugación y el equilibrio de disociación simple, la gráfica de capacidad amortiguadora tiene la forma de la figura 2.12⁽³⁰⁾ para diferentes casos de $K_{HA_2}^{HA,A} C_{HA}$, cuando el equilibrio de homoconjugación no predomina se tiene solamente un máximo, típico de un amortiguador para un sistema de disociación simple. Esta gráfica muestra diferentes casos de $K_{HA_2}^{HA,A} C_{HA}$, se observa que cuando el equilibrio de homoconjugación no predomina, la curva de capacidad amortiguadora tiende a una de tipo Van Slyke para un equilibrio de disociación simple, y el pH se puede determinar por medio de la siguiente relación

$$pH = pKa(\text{acetonitrilo}) + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

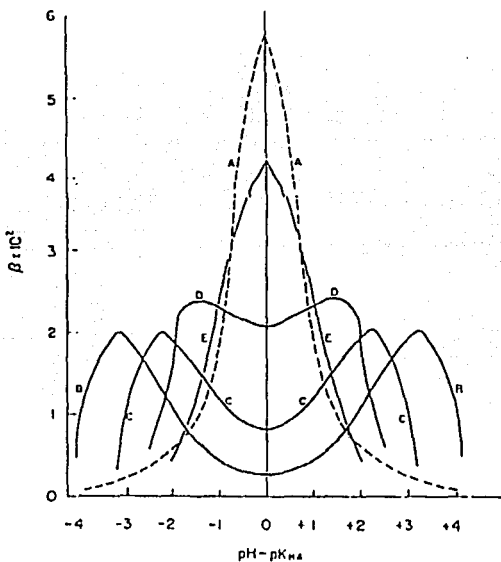
esto permite una predicción de las condiciones de amortiguamiento de sistemas ácido-base en acetonitrilo. Si el valor de $\log K_{HA_2}^{HA,A} C_{HA} < -0.90$, predomina el equilibrio de disociación simple, si $\log K_{HA_2}^{HA,A} C_{HA} > 1.95$, predomina el equilibrio de homoconjugación, y el pH se calcula mediante

$$pH = pKa - \log K_{HA_2}^{HA,A} + \log \frac{[HA_2^-]}{[HA]^2}$$



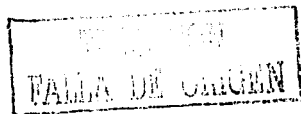
Se puede observar que se presenta un amplio intervalo de amortiguamiento de pH cuando se tiene la influencia de la reacción de homoconjugación.

En este caso, al realizar un cálculo experimental del pH en el medio de reacción a utilizar, y utilizando los diagramas de abundancia relativa y de predominio de especies, se puede obtener mayor información acerca del medio de reacción y por ello realizar una mejor interpretación de los resultados experimentales.



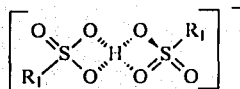
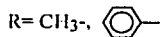
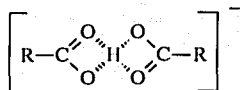
Según referencia 30

Figura 2.14 Capacidad amortiguadora para diferentes mezclas de HA y R_4NA , se muestran diferentes casos de $\log K_{HA}^{H_4A} C_{H_4A}$: (A) disociación simple; (B) $K_{HA}^{H_4A} C_{H_4A} = 10^1$; (C) 10^2 ; (D); 10 ; (E) 1



2.2.6 Naturaleza química de las bases orgánicas

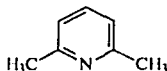
De acuerdo a la estructura de los compuestos que presentan equilibrios de homoconjugación, es recurrente la presencia de grupos carboxilo o sulfónico, los cuales se asocian de la siguiente manera



La presencia de átomos de H⁺ y de oxígeno provoca la formación de enlaces puente de hidrógeno que estabilizan el complejo homoconjugado. Esto no ocurre con bases como piridina o derivados de ésta, como la 2,6-lutidina.



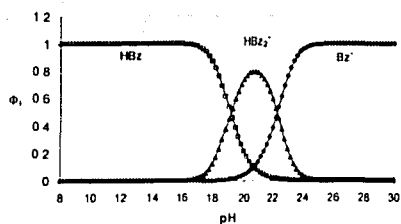
Piridina



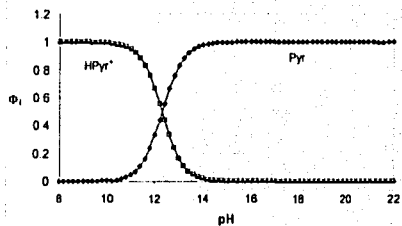
2,6-lutidina

Este tipo de compuestos tiene una estructura tal que no produce enlaces puente de hidrógeno, mientras que el acetato y benzoato si pueden formar especies homoconjugadas. Las bases que se utilizarán en el estudio de la oxidación de la difenilamina son la piridina, 2,6-lutidina, benzoato de sodio y de tetraetilamonio, además acetato de tetraetilamonio. Es interesante observar la influencia de compuestos derivados de piridina y compuestos carboxílicos.

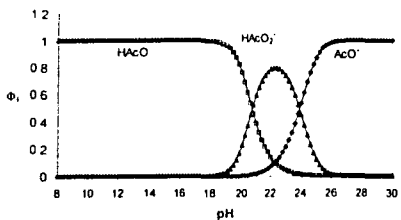
Los diagramas de distribución de especies (figura 2.15) muestran la formación de especies homoconjugadas para benzoico/benzoato (HBz/Bz⁻), acético/acetato (AcOH/AcO⁻) y metansulfónico/metansulfotato (HMet/Met⁻). Se observa un incremento en el intervalo de predominio de la especie homoconjugada al incrementarse la concentración. En el caso de la piridina (Pyr) y de lutidina o 2,6-dimetilpiridina (Lut) no se han reportado constantes de homoconjugación y solamente presentan un equilibrio ácido-base de disociación simple. Estos diagramas son útiles para determinar las especies predominantes en el intervalo de pH de trabajo.



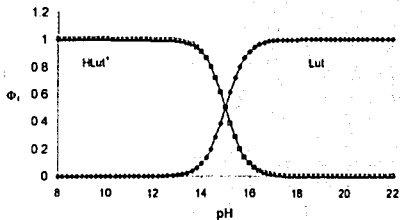
(a)



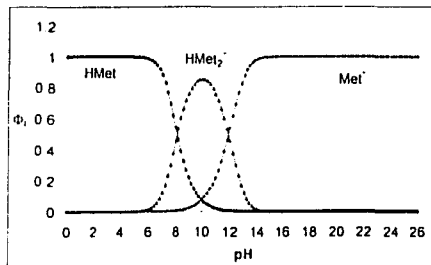
(c)



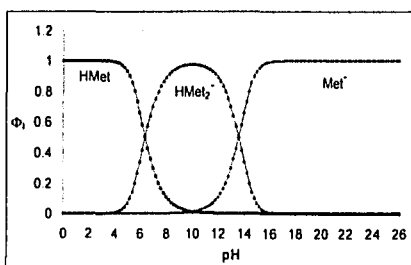
(b)



(d)

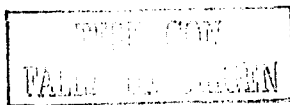


(e)



(f)

Figura 2.15. Diagramas de distribución de especies ácido base para (a) 0.01M Et_4NBz ; (b) 0.01M Et_4NAcO ; (c) piridina; (d) 2,6-lutidina; (e) ácido metansulfónico 0.01M; (f) ácido metansulfónico 0.5M



2.3 Criterios de diagnóstico de reacciones químicas acopladas

2.3.1 Voltamperometría cíclica

En general, las reacciones electroquímicas son procesos más complejos que una simple transferencia de carga, éstas involucran reacciones químicas, ya sea de los reactivos o de los productos, las cuales se llevan a cabo durante el proceso electroquímico.

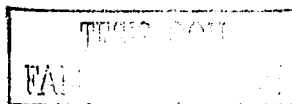
La naturaleza de los productos generados y las condiciones del medio de reacción pueden ser tales que pueden reaccionar posteriormente, esto puede involucrar diferentes tipos de reacciones ya sea ácido-base, de sustitución nucleofílica, entre otras. A este tipo de reacciones se les conoce como reacciones químicas acopladas a la reacción electroquímica.

Existen métodos para caracterizar los procesos electroquímicos que se llevan a cabo e identificar el tipo de reacción química acoplada que participa en el proceso, entre ellos se encuentran las técnicas de voltamperometría lineal y cíclica, cronoamperometría, voltamperometría con disco rotatorio, métodos espectroscópicos, entre otros.

Una de las técnicas que arroja información valiosa acerca de las reacciones químicas acopladas que se llevan a cabo durante el proceso electroquímico, es la voltamperometría cíclica y la voltamperometría lineal. Varios autores han realizado estudios para poder caracterizar los diferentes procesos que se lleva a cabo, entre ellos están los trabajos de Nicholson y Shain⁽⁷⁰⁻⁷³⁾, Bard⁽⁷⁴⁾, Savéant⁽⁷⁵⁻⁸⁴⁾, así como de V. D. Parker^(67,85,86). Estos autores han desarrollado modelos cinéticos que describen la influencia de las reacciones químicas acopladas en la respuesta de corriente de pico y potencial de pico de los voltamperogramas lineales y cíclicos, obtenidos al variar la velocidad de barrido de potencial y/o la concentración de sustrato en disolución. A partir de estas características, se puede hacer un diagnóstico del tipo de proceso que se lleva a cabo, de acuerdo al comportamiento de los resultados obtenidos.

Para describir las reacciones, se nombra al proceso de transferencia de carga como E, y a las reacciones químicas acopladas como C, debido a sus siglas en inglés.

La naturaleza de las reacciones puede variar, en general se pueden describir las siguientes:



2.3.2 Influencia de las reacciones químicas acopladas en los parámetros electroquímicos

Transferencia de carga reversible

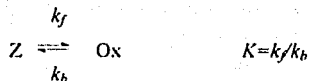


- E_p es independiente de v
- $E_{pc} - E_{pa} = 59/n$ mV a 250C y es independiente de v
- $i/v^{1/2}$ es independiente de v
- i_{pa}/i_{pc} es 1 e independiente de v
- La forma de la onda es independiente de v

$$E_p = E_{1/2} - \frac{28.8mV}{n}$$

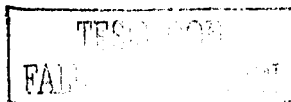
$$E_{p/2} = E_{1/2} + \frac{28.8mV}{n}$$

Reacción química acoplada reversible anterior a la transferencia de carga



En este caso, se espera que la corriente sea sensible a la velocidad de la reacción química acoplada. Si el equilibrio está desplazado hacia Z, es decir, que la velocidad de la reacción es lenta (comparada con la escala de tiempo de la técnica) no se llevará a cabo una transformación significativa de Ox y la corriente estará determinada por la concentración al equilibrio de las especies. La influencia del equilibrio de la reacción química sobre la corriente se expresa en la siguiente relación

$$\frac{i_a}{i_d} = \frac{1}{\left[1.02 + 0.47 \frac{(a/k)^{1/2}}{K} \right]}$$



donde i_k es la corriente de pico observada, i_d es la corriente de pico controlada por difusión, $k = k_f + k_b$

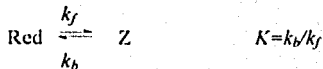
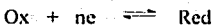
$$a = \frac{nFv}{RT}$$

se puede observar que cuando el valor de K es grande, el equilibrio es desplazado hacia la formación de productos y el cociente de picos tiende a $1/(1.02) = 0.98$. Sin embargo, cuando el valor de K es pequeño el valor del cociente tiende a cero, lo que indica que el valor de corriente observado será menor.

A continuación se mencionan otros criterios de diagnóstico, característicos de este tipo de mecanismo.

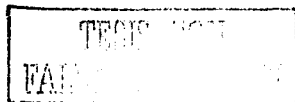
- E_p cambia anódicamente con un incremento en v
- $i_p/v^{1/2}$ disminuye conforme v se incrementa
- i_{pa}/i_{pc} generalmente es más grande que la unidad y se incrementa conforme v aumenta, el valor se aproxima a 1 a velocidades de barrido bajas.

Reacción química acoplada reversible posterior a la transferencia de carga



En este caso, el efecto de la reacción química acoplada sobre la corriente de reducción no será apreciable, sin embargo, sí se puede observar sobre la corriente de oxidación al invertir el barrido de potencial. Esto se observará para el caso en el cual la velocidad de la reacción química hacia productos sea grande, así como el valor de la constante de equilibrio. En el caso contrario el sistema se observará como uno reversible.

La variación del potencial de pico respecto a parámetros cinéticos también se ha descrito por Nicholson y Shain, en el cual obtuvieron una expresión en la cual se observa un desplazamiento del potencial de pico.



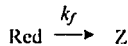
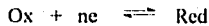
- E_p cambia catódicamente con un incremento en v aproximadamente en $60/n$ por década en incremento de v , si k es grande y K es pequeña; valores intermedios de K y de k darán lugar a cambios de menor magnitud.
- $i_p/v^{1/2}$ virtualmente constante con v
- $i_p a/i_p c$ disminuye de 1 conforme aumenta v

Variación de E_p respecto a $\log v$, para k/a grande y $(a/k)^{1/2} K^{-1}$ pequeño

$$E_p = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \left[0.780 + \ln \left(\frac{a}{k} \right)^{1/2} - \ln(1 + K) \right]$$

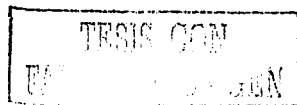
$$E_p^i = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \left[0.78 + \ln K \left(\frac{nFv}{(k_1 + k_2)RT} \right)^{1/2} - \ln(1 + K) \right]$$

Reacción química acoplada irreversible posterior a la transferencia de carga



- E_p cambia catódicamente por $30/n$ mV para v pequeñas, con un menor cambio a v grandes
- $i_p/v^{1/2}$ es independiente de v
- $i_p a/i_p c$ se incrementa a 1 al aumentar v

$$E_p^i = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} 0.78 + \frac{RT}{2nF} \ln \frac{RT}{nF} + \frac{RT}{2nF} \ln \frac{k_1}{v}$$



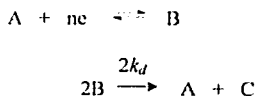
Regeneración catalítica del reactivo



- E_p cambia anódicamente a un valor máximo de $60/n$ mV por unidad logarítmica de v ; no se observa dependencia de E_p con v , a valores pequeños o grandes de kc/a
- $i_p/v^{1/2}$ se incrementa a valores pequeños y es independiente a valores grandes
- $i_{pa}/i_{pc} = 1$
- Cuando kc/a es grande la respuesta de la curva es de tipo sigmoide; i_{pc} es siempre más grande que la respuesta reversible.

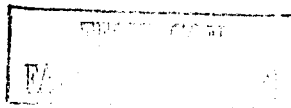
Reacciones de dismutación

Esta reacción es un tipo especial de mecanismo de regeneración, en el cual el producto de la reacción electrónica lleva a cabo una reacción cruzada de segundo orden para formar una molécula inicial. Se trata de una reacción de dismutación redox en el que los reactivos tienen el mismo estado redox aunque no necesariamente el mismo estado ácido-base, por ejemplo uno de ellos puede estar protonado.



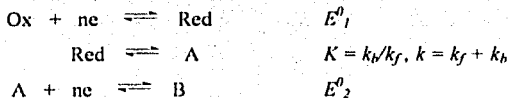
- i_p cambia catódicamente por $20/n$ mV por unidad logarítmica de v que se incrementa y disminuye con Cox^*
- $i_p/v^{1/2}$ disminuye por más de un factor de 2 como v se incrementa
- i_{pa}/i_{pc} se incrementa con v y disminuye conforme Cox^* se incrementa.

$$E_p = E^0 - \frac{0.071}{n} - \frac{0.0197}{n} \log n + \frac{0.0197}{n} \log \left(\frac{k_1 C^*}{v} \right)$$



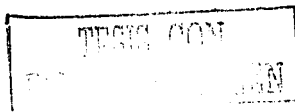
Reacciones ECE

Este tipo de reacción implica una primera transferencia de electrones seguida de una reacción química acoplada y posteriormente una segunda transferencia de electrones del producto generado.



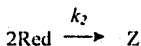
Existen dos casos que pueden ocurrir, el primero es en el cual $|E^0_2| > |E^0_1|$, es decir, primero ocurre la reducción de Ox a Red, posteriormente ocurre la reacción química acoplada, en E^0_2 ocurre posteriormente la siguiente transferencia de electrones la cual es más catódica, y puede tener características de reversibilidad. La primera transferencia de carga puede tener las características de una reacción EC.

El siguiente caso es cuando la diferencia de los valores de E^0_2 y E^0_1 es menor, lo cual provoca un comportamiento más complejo. Se han desarrollado modelos que describen la variación de $E_p - \log v$ para este tipo de reacciones. En condiciones de control cinético puro, la variación es de 30 mV/log v.



Reacción de dimerización irreversible posterior a la transferencia de carga.

Este tipo de reacciones son importantes en este trabajo, ya que los productos de oxidación de las aminas aromáticas, en general involucran reacciones de dimerización. Como se mencionó en la sección 2.1, los productos de oxidación de la difenilamina cambian con las condiciones del medio de reacción, originando diferentes tipos de dimerización, para formar la difenilbencidina, la fenilendiamina y la tetrafenilhidrazina. Esta reacción de dimerización de segundo orden, posterior a la transferencia de carga, puede representarse de la siguiente forma



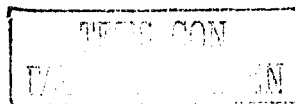
Uno de los criterios de diagnóstico de los procesos de dimerización, es el valor de las pendientes de las gráficas E_p -log v y E_p -log C_i . Para diferenciar un proceso EC de uno EC_{dim} , se pueden comparar las siguientes relaciones para una reacción de tipo EC y una de tipo EC_{dim} ⁽⁶⁷⁾:

Tabla 2.9

Criterios de diagnóstico⁽⁶⁷⁾ para procesos de tipo EC y $EC_{\text{dimerización}}$

Proceso EC	Proceso EC_{dim}
$E_p = E_{r,v} - 0.780 \frac{RT}{nF} + \frac{RT}{2nF} \ln \left[\frac{k}{v} \left(\frac{RT}{nF} \right) \right]$	$E_p = E_{r,v} - 0.902 \frac{RT}{nF} + \frac{RT}{3nF} \ln \left[\frac{kC_i}{v} \left(\frac{2RT}{3nF} \right) \right]$
$-dE_p / d \log v = (\ln 10) \frac{RT}{nF}$	$-dE_p / d \log v = (\ln 10) \frac{RT}{3nF}$
$dE_p / d \log C_i = 0$	$dE_p / d \log C_i = \ln 10 \frac{RT}{3nF}$

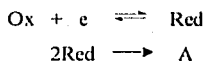
La pendiente de la gráfica E_p -log v , de un proceso que involucra una reacción de dimerización es menor que la de un proceso EC. Para una transferencia monoelectrónica la pendiente para un proceso EC es de 0.06V/dec y para uno de dimerización la pendiente es de 0.02V/dec EC_{dim} .



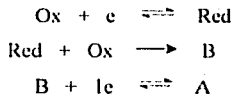
Sin embargo, las reacciones de dimerización pueden ser más complicadas, pueden participar 2 mol del radical catión generado al electrooxidar al sustrato, condensarse y formar la especie dimérica, o bien, puede ocurrir una reacción entre el radical catión y el sustrato. Otro de los factores que ocurre es el tipo de dímero que se forma, el cual depende de factores estructurales, es decir, de acuerdo al grupo funcional de la molécula, que en el caso de las aminas aromáticas consideraremos al átomo de nitrógeno como la cabeza de la molécula y la posición para del anillo aromático como la cola de la molécula. La dimerización puede ocurrir de diferentes maneras: cabeza-cabeza, cabeza-cola y cola-cola. Esto dependerá de las condiciones del medio y de la estabilidad de los intermediarios.

Saveant ha realizado varios trabajos sobre el proceso de dimerización, en los cuales desarrolla modelos cinéticos que describen este proceso. Las reacciones de dimerización se pueden clasificar como:

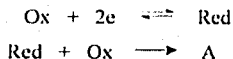
Dimerización simple radical-radical (DIM1)



Dimerización radical-sustrato (DIM2)



Dimerización producto de reducción de 2 electrones-sustrato (DIM3)



La variación de E_p -log v arroja información acerca del mecanismo de dimerización. En la tabla 2.10 se muestran diferentes ejemplos de valores de las pendientes de las gráficas.

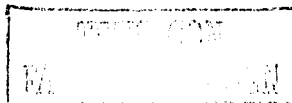


Tabla 2.10

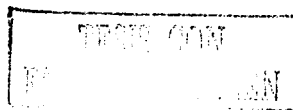
Variación de E_p respecto a logaritmo de la velocidad de barrido de potencial para diferentes casos de reacciones de dimerización acopladas a reacciones de transferencia de carga

Mecanismo	Ecuación	$\frac{\partial E_p / mV}{\partial \log v}$	$\frac{\partial E_p / mV}{\partial \log C}$	$E_{p,2} - E_p$
DIM1	$E_p = E^0 - 1.038 \frac{RT}{F} + \frac{RT}{3F} \ln \left(\frac{RT}{F} \frac{k_1 C'}{v} \right)$ $E_p = E^0 - 0.058 + 0.0197 \log \left(\frac{k_1 C'}{v} \right)$	19.7	19.7	38.8
DIM2	$E_p = E^0 - 0.456 \frac{RT}{F} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{RT}{F} \frac{k_1 C'}{v} \right)$ $E_p = E^0 - 0.059 + 0.0296 \log \left(\frac{k_1 C'}{v} \right)$	29.6	29.6	58.3
DIM3	$E_p = E^0 - 0.401 \frac{RT}{F} + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{RT}{F} \frac{k_1 C'}{v} \right)$ $E_p = E^0 - 0.0338 + 0.0148 \log \left(\frac{k_1 C'}{v} \right)$	14.8	14.8	29.3

Otros factores que pueden caracterizar las reacciones de dimerización se mencionan a continuación:

- E_p cambia católicamente por $20/n$ mV por unidad logarítmica de incremento de v y por disminución en concentración inicial, Cox^*
- $ip/v^{1/2}$ disminuye un máximo de 20% de valores de v bajos a altos.
- ipa/ipc se incrementa con v y disminuye conforme Cox^* se incrementa.

En este trabajo, las condiciones del medio se pueden controlar por medio de la imposición y medición del nivel de acidez con amortiguadores adecuados. Posteriormente se puede asignar valores de pH para intervalos en los cuales se obtengan los diferentes productos.



2.3.2 Voltamperometría lineal en régimen hidrodinámico

Una técnica que puede arrojar información adicional acerca de los mecanismos de reacción en los procesos electroquímicos, es la voltamperometría lineal en régimen hidrodinámico de disco giratorio⁽⁵²⁻⁶²⁾.

La ecuación de Levich relaciona la corriente límite de las gráficas i-E, obtenidas a diferentes valores de velocidad angular (velocidad de giro del electrodo). Cuando el proceso esta gobernado por el transporte de masa, la ecuación es:

$$I_{lim} = 0.62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}c^S$$

donde n es el número de electrones, F es la constante de Faraday, D es el coeficiente de difusión, ν es la viscosidad cinemática, c es la concentración en disolución y ω es la velocidad angular.

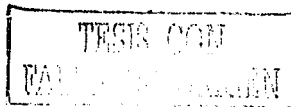
También es importante en el estudio de transferencia de carga y la determinación de parámetros cinéticos de las reacciones electroquímicas. La relación de Koutecky-Levich involucra términos de corriente relacionados tanto con el transporte de masa como con la transferencia de carga. Esta relación indica procesos diferentes a aquellos limitados por la difusión. La ecuación se muestra a continuación:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{nFAk_c C_{ox}} + \frac{1.61\nu^{1/6}}{nFAD^{2/3}C_{ox}} \cdot \frac{1}{\omega^{1/2}}$$

Dicha ecuación es válida para reacciones de primer orden, y también se puede expresar en términos de

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_{d,ox}}$$

donde i_k es el término que corresponde a la corriente limitada por la transferencia de carga, que también se le llama densidad de la corriente cinética verdadera, el término $i_{d,ox}$ corresponde a la parte que depende de la transferencia de masa al electrodo y depende de ω .



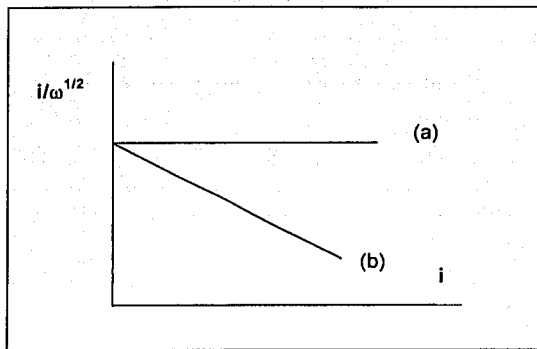
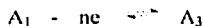
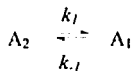


Figura 2.13. Perfiles de la relación de $i/\omega^{1/2} - i$ para diferentes procesos (a) un proceso de transferencia de electrones tipo E; (b) un proceso electroquímico tipo CE^(59,60).

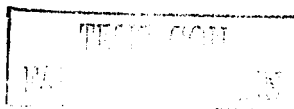
Por otra parte, de acuerdo a la literatura⁽⁵⁹⁻⁶⁰⁾ cuando se realizan los gráficos de $i/\omega^{1/2} = f(i)$, y si el proceso está controlado por difusión la función será independiente de la intensidad de corriente, figura 5.64, si el control es cinético la intensidad de corriente dependerá de la velocidad de giro del electrodo, es decir de $i/\omega^{1/2}$, esto se aplica para un proceso en el cual la reacción química acoplada es anterior a la reacción electroquímica, es decir, un sistema de tipo CE como el que se muestra a continuación



A continuación se muestra la ecuación para $i/\omega^{1/2}-i$.

$$\frac{i}{\omega^{1/2}} = \frac{i_{d2}}{\omega^{1/2}} - \frac{D^{1/6} K^{1/2}}{1.61 D^{1/2} k_1} \cdot i$$

o bien



$$\frac{i}{\omega^{1/2}} = \frac{i_{d2}}{\omega^{1/2}} - \frac{D^{1/6}}{1.61\nu^{1/2}k_1} \left(\frac{k_{-1}}{k_1} \right)^{1/2} i$$

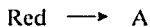
donde i_{d2} es la densidad de corriente de difusión que corresponde a la oxidación directa de A_2 , K es k_{-1}/k_1 , ν es el coeficiente de viscosidad cinemática.

Si el término de k_1 es más grande la función tiende a un valor constante, esto quiere decir que la velocidad de la reacción química acoplada es tan grande que pareciera que no afecta al proceso global. Si el término k_1 es más grande entonces la reacción química acoplada limita la reacción electroquímica. El siguiente esquema muestra la dependencia de $i/\omega^{1/2}$ con respecto a la corriente límite en el caso de procesos electroquímicos de tipo CE. Este modelo se ha desarrollado para diferenciar procesos de tipo CE, por lo que es importante para proporcionar información de este tipo.

Otros criterios de discriminación de reacciones químicas acopladas

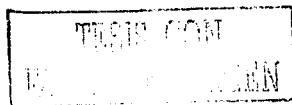
El proceso de electrorreducción que involucra un mecanismo de tipo EC como el que se muestra en la siguiente secuencia de reacciones, ha sido descrito para voltamperometría lineal de disco rotatorio.

Mecanismo EC₁



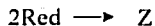
El potencial de media onda depende de la velocidad angular de rotación del electrodo como se muestra en la ecuación. Esta ecuación ha sido aplicada para mecanismos de tipo EC₁.

$$E_{1/2}^A = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln(1.61\nu^{1/6} D_{Red}^{-1/6}) + \frac{RT}{2nF} \ln\left(\frac{k_1}{\omega}\right)$$



Reacción de dimerización irreversible posterior a la transferencia de carga.

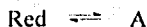
La siguiente secuencia de reacciones muestra el proceso de dimerización. La influencia de esta reacción sobre el valor de $E_{1/2}$ se muestra en la siguiente ecuación, se puede observar que a diferencia de una reacción de tipo EC, en este caso el potencial de media onda depende tanto de la velocidad angular, como de la concentración del sustrato, lo que concuerda con lo observado para la voltamperometría cíclica.



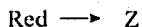
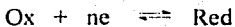
$$E_{1/2}^k = E_f^0 + \frac{RT}{3nF} \ln(0.863\nu^{1/3}D^{-1/3}) + \frac{RT}{3nF} \ln\left(\frac{k_1 C_{\text{Ox}}}{\omega}\right)$$

La naturaleza de las reacciones puede variar, en general se pueden describir las siguientes:

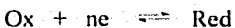
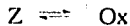
Mecanismo EC_i



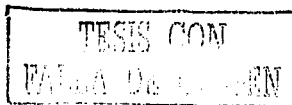
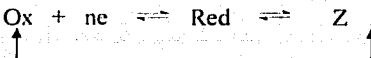
Mecanismo EC_i



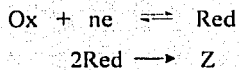
Mecanismo C_iE



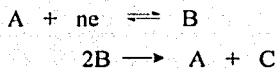
Regeneración catalítica del reactivo



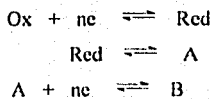
Reacción de dimerización irreversible posterior a la transferencia de carga.



Reacciones de dismutación



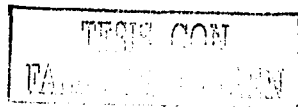
Mecanismo ECE



2.4 OBJETIVOS.

1. Establecer las condiciones para la determinación del valor de pH en el acetonitrilo, mediante un electrodo de vidrio comercial, utilizando amortiguadores ácido base de pH conocido como método alternativo al reportado por Kolthoff⁽⁴⁵⁾ y determinar experimentalmente los valores de pH en las condiciones experimentales de trabajo.

2. Demostrar que la oxidación electroquímica de la difenilamina depende de las condiciones de acidez del medio de reacción y que el mecanismo de electroreducción cambia al variar el pH.
 - Realizar el estudio de la electrooxidación de la difenilamina en acetonitrilo en condiciones de amortiguamiento a pH neutro y ácido.
 - Realizar la electrooxidación de la difenilamina en condiciones de amortiguamiento a pH alcalino. Proponer un mecanismo de electrooxidación en presencia de bases de fuerza moderada.
 - Evaluar la influencia de bases orgánicas tipo piridina y carboxilo en el mecanismo de electrooxidación de difenilamina.



CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

3.0 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Los reactivos y disolventes utilizados:

Se realizó la síntesis de benzoato de tetraetilamonio, dicha síntesis se describe en el anexo 1. La piridina (Aldrich) se purificó mediante una destilación al vacío.

Todos los demás reactivos empleados son grado R.A., y no se realizó una purificación posterior de éstos. Las bases sódicas orgánicas utilizadas en los experimentos en acetonitrilo (AN), se secaron en la estufa a 80°C. durante 12 horas antes de realizar los experimentos. El acetonitrilo (Aldrich) se usó directamente del frasco del reactivo comercial, cuyo contenido de agua fue menor a 0.01% determinado por una valoración Karl-Fisher, lo cual se considera aceptable para utilizarlo como disolvente en los estudios electroquímicos.

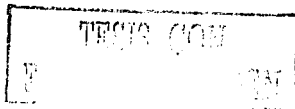
Para los estudios en acetonitrilo, el medio de reacción se burbujó con nitrógeno conectado previamente a una trampa para atrapar agua y luego a una trampa con acetonitrilo para saturar al nitrógeno con el disolvente.

A continuación se muestra la lista de los reactivos utilizados en este trabajo: Ferroceno, piridina, difenilamina (Eastman Kodak), acetonitrilo (Aldrich), perclorato de tetrabutilamonio (Fluka Chemika), 1,4-benzoquinona, 2,6-lutidina ó 2,6-dimetilpiridina (Aldrich), hidróxido de tetraetilamonio al 35% en peso con H₂O (Aldrich), benzoato de sodio (Aldrich), ácido benzoico (Aldrich), ácido metanosulfónico (Aldrich), metanosulfonato de sodio (Aldrich), ácido salicílico (Baker Analyzed), salicilato de sodio, ácido perclórico al 69-72% (Aldrich), nitrato de plata (Merck), acetato de sodio (Fisher Scientific), ácido acético (Baker Analyzed).

3.2 Medio de reacción y disoluciones

Como electrolito soporte en acetonitrilo se usó la sal inerte de perclorato de tetrabutilamonio (TBAP). Se prepararon disoluciones de ferroceno, p-benzoquinona y 1 mM difenilamina, las cuales se utilizaron como sustrato en los experimentos electroquímicos.

Se prepararon disoluciones de piridina, 2,6-lutidina, benzoato de tetraetilamonio en concentraciones 1M en los tres casos. Estas bases orgánicas se utilizaron como



amortiguadores del pH, por lo que la proporción de base respecto al sustrato se mantuvo del orden de 10 veces o mayor a este valor.

Se agregaron diferentes ácidos y bases sódicas para amortiguar el pH en acetonitrilo, así como benzoato de sodio anhidro (NaBz), para obtener un amortiguamiento a pH 20. La preparación de los amortiguadores se realizó pesando una cantidad de 0.05 mmol de base y 0.05 mmol de ácido conjugado y posteriormente se disuelven en 5 mL de 0.1M TBAP en acetonitrilo. En el caso de benzoato de sodio, se pesa una cantidad de 0.05 mmol y se agregan a 5 mL de medio de 0.1M TBAP.

Cabe señalar que el uso de las bases sódicas se realiza en condiciones de saturación, es decir que la fase condensada está presente en todo momento, lo cual proporciona una concentración de saturación constante en el seno de la disolución. Sin embargo si un intermediario, producto de una reacción electroquímica involucra una reacción electroquímica. Los valores de pH se tomaron de lecturas de potenciometría, con un electrodo convenientemente calibrado en acetonitrilo, según la técnica de Kolthoff⁽³⁰⁾.

3.3 Electrodo y sistema electroquímico.

Se utilizó un microdisco de platino con cubierta de teflón como microelectrodo de trabajo, de diámetro de 2 mm., marca Taccussel, figura 3.1.

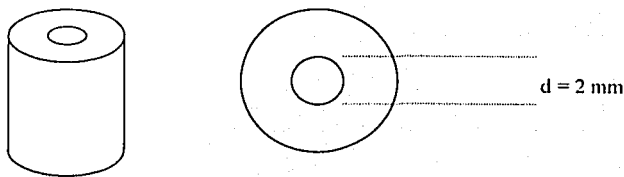
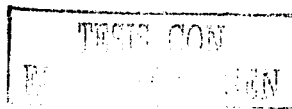


Figura 3.1 Punta de un microelectrodo de disco de platino marca Taccussel con un diámetro de 2 mm. Usado como electrodo de trabajo.



Se trabajó también con un ultramicroelectrodo de platino marca EG & G PAR con un diámetro de 10 μm .

Como electrodo de referencia se utilizó un tubo de vidrio con una membrana separadora de vicor, la cual mostró un buen comportamiento. Dentro del capilar se agrega una disolución de nitrato de plata 0.02M disuelta en acetonitrilo, introduciendo un alambre de plata en dicha disolución a fin de tener el sistema Ag^0/Ag^+ , la membrana de vicor ha mostrado ser impermeable a los iones presentes en el interior del electrodo de referencia¹. La figura 3.2 muestra el esquema del electrodo de referencia utilizado. Como electrodo auxiliar se utilizó un alambre de oro.

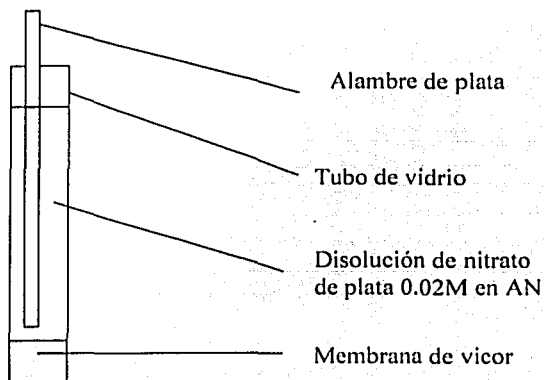


Figura 3.2. Electrodo de referencia típico utilizado en los experimentos en acetonitrilo.

3.4 Celda electroquímica

Se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos, como se muestra en la figura 3.3. Se utilizaron como electrodo de trabajo un microdisco de platino; como electrodo

¹ En los casos en que la membrana es permeable al nitrato de plata se observa una señal asociada con la reducción de Ag^+ , sin embargo cuando ésta es impermeable no se observa ninguna señal.

auxiliar se utilizó una barra de oro o bien una barra de acero inoxidable; en sistema descrito anteriormente.

Para la electrólisis de acetonitrilo se utilizó un recipiente con una cantidad de mercurio en el fondo el cual se utiliza como electrodo de trabajo. Como electrodo auxiliar se utilizó una barra de oro dentro de un compartimento separado de la disolución, el cual se detallará más adelante.

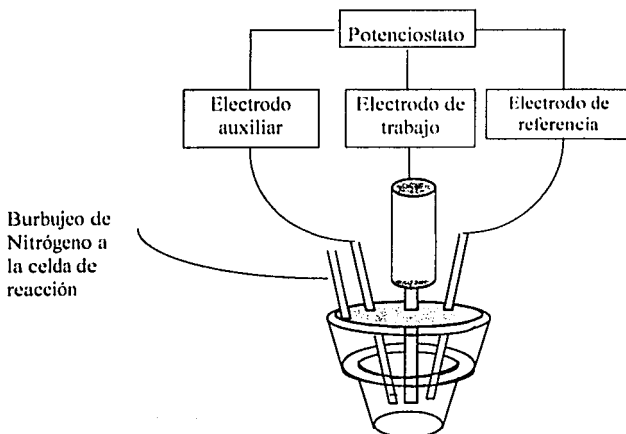
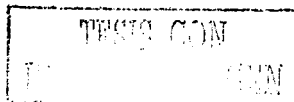


Figura 3.3 Celda para experimentos electroquímicos: electrodo de trabajo (platino); electrodo auxiliar (oro); electrodo de referencia: sistema $\text{Ag}^+/\text{AgNO}_3$ 0.02M.

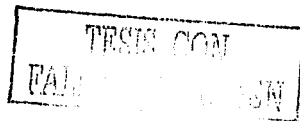
3.5 Equipo:

Los voltamperogramas cíclicos se realizaron en un polarógrafo *BAS CV-27*, las celdas fueron las utilizadas en los módulos de *PAR*.

Los voltamperogramas y cronoamperogramas fueron obtenidos por medio de un potencióstato-galvanostato *Radiometer-Tacussel PGP 201*. Como electrodo de trabajo se utilizó un microdisco de platino, carbón vítreo y para los experimentos de electrorreducción



(Anexos) se utilizó un microdisco de mercurio el cual se deposita sobre un electrodo de oro (Electrodo de capa fina de mercurio), que es la punta de un módulo marca *Tacussel Electronique CTV101T*; como electrodo auxiliar se utilizó una barra de Au y finalmente un electrodo de referencia de 0.01M $\text{AgNO}_3 / \text{Ag}(0)$. El electrodo de referencia utilizado en medio acuoso fue un electrodo de plata cloruro de plata. Para los experimentos de potenciometría se utilizó un potenciómetro *Orion Research Model 701A1 digital Ionalyzer*.



3.6 Sistema electroquímico.

Para los estudios voltamperométricos en medio acuoso y en acetonitrilo se montó el siguiente sistema, fig. 3.4.

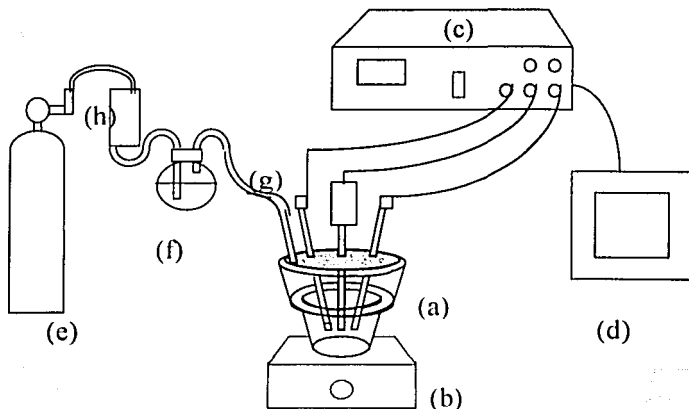
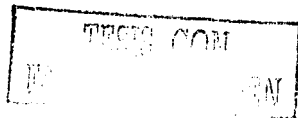


Figura 3.4 . Sistema electroquímico empleado en los experimentos en acetonitrilo. Donde (a) celda de reacción de 5 mL; (b) agitador magnético; (c) potencióstato; (d) registrador o bien la computadora; (e) tanque de nitrógeno; (f) trampa de acetonitrilo para humedecer el nitrógeno; (g) capilar para burbujeo de nitrógeno; (h) trampa de zeolita para atrapar trazas de agua.

En acetonitrilo, el medio de reacción debe permanecer en condiciones anhidras, para ello se implementó un sistema mediante el cual el nitrógeno primero se hace pasar por una malla de zeolita, (h), para atrapar las posibles trazas de agua que pudieran estar presentes en el gas, posteriormente se hace pasar por una trampa de acetonitrilo para evitar que el nitrógeno arrastre el medio de reacción, (f).



3.7 Sistema de electrólisis

Para la electrólisis rápida se aisló el electrodo auxiliar, con el fin de que al electrolizar al sustrato en el electrodo de trabajo, éste no presente la reacción inversa en el electrodo auxiliar, además de evitar la contaminación por la generación de diversos productos en dicho electrodo auxiliar. Para ello se utilizó el compartimento separador del electrodo de referencia de calomel de la celda del equipo Methrom, que consiste en un recipiente con la punta esmerilada que tiene un tapón esmerilado y se agrega en el interior un volumen determinado del electrolito utilizado, que separa el contenido de este recipiente y el seno de la disolución. La disposición de los demás electrodos es similar al de la figura 3.3.

El mismo dispositivo se utilizó en los experimentos de electrólisis de acetonitrilo para la generación de su base conjugada. Para este fin se utilizó como electrodo de trabajo mercurio metálico.

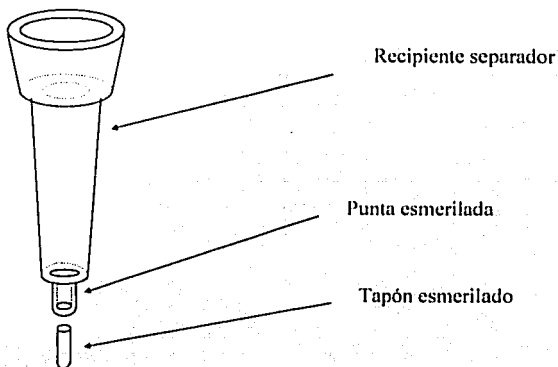


Figura 3.5. Recipiente separador del electrodo auxiliar del seno de la disolución en los experimentos de electrólisis.



CAPITULO III

RESULTADOS

4.0 RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 Tratamiento del electrodo de vidrio en acetonitrilo.

La determinación del pH en este disolvente se inició gracias a los trabajos realizados por Kolthoff^(30,33-36), el método consiste en sumergir el electrodo de vidrio durante varias horas en el acetonitrilo, previamente sumergido en metanol durante dos horas, con el fin de que la membrana se adapte al nuevo disolvente y evitar así un cambio brusco de potencial por el cambio en la unión líquida, debida al cambio de disolvente. Inmediatamente después de utilizar al electrodo, éste se sumerge en agua destilada para evitar la deshidratación de la membrana.

4.2 Determinación potenciométrica del pH con el electrodo de vidrio en el acetonitrilo.

Para la determinación potenciométrica del pH en acetonitrilo, el electrodo de vidrio se sumerge durante 14 horas en acetonitrilo y se calibra con los amortiguadores caracterizados y utilizados en trabajos anteriores⁽⁴⁵⁻⁴⁹⁾, es decir, se pesa una cantidad determinada de la base orgánica de tipo sódico en forma de polvo perfectamente molido, se agrega una cantidad de su ácido conjugado, se agita la disolución durante 5 minutos y posteriormente se sumerge el electrodo de vidrio en la disolución amortiguadora, registrando la diferencia de potencial para cada disolución amortiguadora preparada. Se utilizan dichos amortiguadores como alternativa al método de calibración descrito por Kolthoff⁽³⁰⁾. Los pares ácido base, así como las cantidades necesarias para imponer determinado valor de pH se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 4.1

Valores de pH obtenidos con diferentes cantidades totales en mmol de base sódica y ácido conjugado en el acetonitrilo

	Amortiguador	cantidades(mmol)	pH
Benzoato de sodio	NaBz (sat)	0.05	20.2
Benzoato de sodio/Ac. Benzoico	NaBz (sat)/HBz	0.05/0.05	17.5
Salicilato de sodio/Ac. Salicílico	NaSal (sat)/HSal	0.05/0.05	14.5
Metanosulfonato de sodio/Ac. Metanosulfónico	NaMet (sat)/HMet	0.05/0.05	6.8

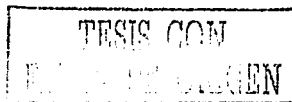
Las cantidades presentadas corresponden a la cantidad total de base y la cantidad total de ácidos mezclados

4.3 Calibración del electrodo de vidrio en el acetonitrilo.

La calibración del electrodo de vidrio que se propone en el presente trabajo es mediante el uso de amortiguadores ya caracterizados. El tratamiento de la membrana de vidrio se realizó siguiendo los pasos descritos anteriormente, sumergiendo el electrodo en acetonitrilo durante 14 horas e igualmente se realizó con el tratamiento de las bases de tipo sódico las cuales se colocaron en la estufa a 80°C durante 12 horas.

Se realizó la determinación de los valores de potencial para cada amortiguador preparado, el tiempo en el cual el electrodo presentó estabilidad en la lectura fue de aproximadamente de 5-7 minutos. Los valores de pH con los cuales se relacionan los valores de potencial medidos, han sido determinados experimentalmente mediante mediciones de absorbancia de un compuesto de referencia en el intervalo de longitudes de onda del espectro visible, en este caso se usa la o-nitroanilina (pKa = 4.85). Estos espectros se trazaron para diferentes relaciones de concentración de la forma alcalina y de la forma ácida del compuesto, [base]/[ácido], en este caso se logra mediante adiciones de ácido perclórico. A partir de estas mediciones se puede calcular el valor de pH

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



A_0 es la absorbancia inicial de o-nitroanilina, A es la absorbancia medida cuando se le agregan alícuotas de ácido perclórico.

Posteriormente se realiza una gráfica $E = f(\text{pH})$, a partir de la cual se pueden determinar los valores de pH de un medio de reacción midiendo la diferencia de potencial con el electrodo de vidrio, calibrado con o-nitroanilina, de esta manera se determinaron los valores de pH para diferentes amortiguadores ácido-base en el acetónitrilo, tabla 4.1.

La propuesta de este trabajo, en cuanto a la calibración del electrodo de vidrio, es el uso de amortiguadores ácido-base ya caracterizados anteriormente⁽⁴⁵⁻⁴⁹⁾ como amortiguadores de calibración. De acuerdo a lo anterior, se realizaron las mediciones de diferencia de potencial de los amortiguadores y se les asignaron los valores anteriormente obtenidos en la calibración con o-nitroanilina. Con los resultados obtenidos experimentalmente, se realizó una gráfica del potencial medido en función del valor del pH asignado en esas condiciones, y con esas cantidades de base y/o de ácido señalada se en cada caso en la tabla 5.1.

A partir de un análisis de regresión lineal se obtuvieron los siguientes resultados para la relación de $E = f(\text{pH})$, figura 4.1, el cual arrojó los siguientes resultados: un coeficiente de correlación de 0.9989 y un valor de la pendiente de -52.307 mV. De esta gráfica se determinaron los valores de pH para los medios de reacción utilizados en este disolvente.

El valor de coeficiente de correlación permite señalar que la respuesta del electrodo de vidrio es lineal en el intervalo de trabajo. De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede afirmar que la respuesta del electrodo de vidrio es aceptable, considerando que solamente se tienen cuatro amortiguadores, por lo que esta función se tomó en cuenta para la asignación de valores de pH en el medio.

A pesar de que la calibración se realizó utilizando un par ácido-base en un intervalo de pH ácidos, lo cual implica una mayor dispersión de los valores de pH determinados en una región de pH alcalino, el valor de la pendiente obtenido y el coeficiente de correlación de la gráfica $E = f(\text{pH})$ indican que existe una buena aproximación de los valores de pH. Esto puede deberse primero a que la respuesta del electrodo de vidrio es de tipo nernstiano

en un amplio intervalo de pH que abarca valores ácido y alcalinos, tal que diferencia de pH y de potencial de los pares ácido-base ensayados tengan una pendiente de -52.3 mV.

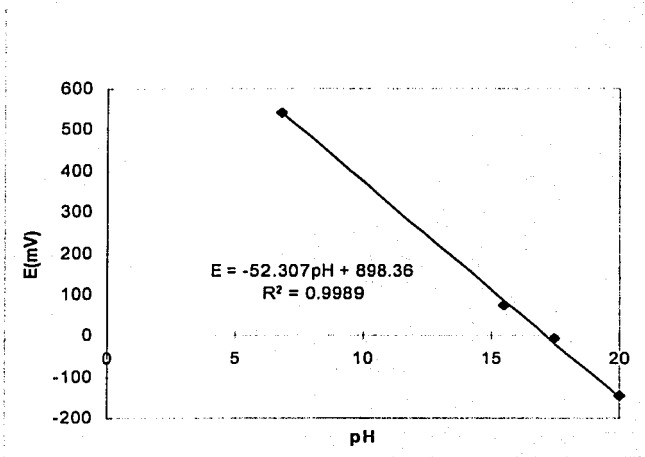
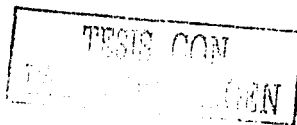


Figura 4.1 Gráfica típica obtenida en los experimentos de calibración del electrodo de vidrio en 0.1M de TBAP en acetonitrilo, utilizando los amortiguadores ácido base: NaBz, HBz/NaBz, NaSal/HISal, NaMet/HMet.

Con el fin de comparar la curva de calibración construida con los amortiguadores de la tabla 4.1 y la obtenida con el método de o-nitroanilina, se realizó la curva de calibración por medio de la medición por medio de absorbancia y de potencial. Al realizar la calibración con el electrodo de vidrio con o-nitroanilina/o-nitroanilinio, los valores obtenidos del análisis de regresión lineal muestran los siguientes resultados

$$E = 912 - 54.4 pH \quad (r^2 = 0.9932)$$

Se puede observar que los valores son muy parecidos a los que se muestran en la figura 4.1, por lo que se muestra que la respuesta del electrodo es parecida en el intervalo de pH alcalino y cercano al pKa de la o-nitroanilina (pKa = 4.8).



4.4 Aplicación a valoraciones ácido-base para diversos compuestos.

A partir de la curva de calibración obtenida, se puede realizar la medición experimental de los valores de pH en el acetonitrilo. La figura 4.2 muestra la valoración de diferentes bases orgánicas utilizadas, en este caso son la 2,6-lutidina, benzoato de sodio y benzoato de tetraetilamonio. A partir de esta gráfica se puede evaluar y determinar la fuerza relativa de las bases, se pueden asignar valores cuantitativos del nivel de acidez del medio de reacción.

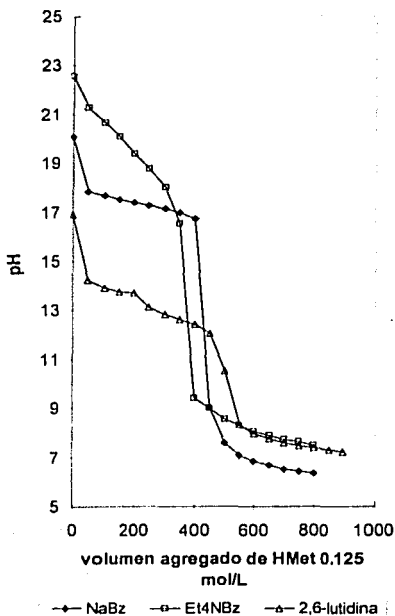


Figura 4.2. Valoración de 2,6-lutidina, benzoato de tetraetilamonio y benzoato de sodio con ácido metanosulfónico en el acetonitrilo.

La valoración de benzoato de sodio (NaBz), 2,6-lutidina y benzoato de tetraetilamonio (Et₄NBz) se realizó con ácido metanosulfónico. Se puede observar que las reacciones son cuantitativas debido a la separación de los valores de pKa de las tres bases orgánicas y la del ácido metanosulfónico.

En esta gráfica se puede observar que el pH obtenido por cada base es diferente, al inicio la lutidina impone un valor de pH de 17 en el acetonitrilo, en benzoato de sodio en 20 y el benzoato de tetraetilamonio cerca de 23. En el caso del benzoato de sodio y de tetraetilamonio, la diferencia se debe a efectos de concentración. La presencia de la sal soluble de benzoato hace posible alcanzar valores de pH más altos. En el caso del benzoato de sodio, se

puede observar que la meseta varía considerablemente menos que en el caso de la sal soluble de amonio cuaternario, en el cual hay que recordar que predomina la especie homoconjugada, ver figura 2.11 y 2.12. En el caso del benzoato de sodio, se lleva a cabo la valoración de toda la fase sólida, siendo la solubilización de NaBz rápida.

El punto de equivalencia corresponde a las cantidades agregadas de NaBz, Et₄NBz y 2,6-lutidina, las cuales fueron diferentes en los tres casos y que corresponden a la cantidad agregada de 0.125M de ácido metanosulfónico. Para el estudio del mecanismo de oxidación es importante conocer la cantidad de benzoato de sodio soluble.

El producto de solubilidad, pK_s, de benzoato de sodio (NaBz) determinado experimentalmente es de 6.81 y la solubilidad es de **0.39 mM** (ver anexo).

Para evaluar la capacidad amortiguadora de los amortiguadores ácido base, se construyeron las gráficas de capacidad amortiguadora de NaBz, Et₄NBz y 2,6-lutidina. La figura 4.3 muestra las gráficas de capacidad amortiguadora obtenidas experimentalmente para lutidina, benzoato de sodio y benzoato de tetraetilamonio.

$$\beta = \frac{\Delta C_{\text{HMe}}}{\Delta pH}$$

En el caso de benzoato de sodio, se observa un máximo en pH = 17.4, con una forma de tipo equilibrio simple de disociación, esto es debido a que el equilibrio de homoconjugación es menos importante cuando está presente una sal sódica insoluble.

En el caso de benzoato de amonio cuaternario, se observa un comportamiento típico de un amortiguamiento en el cual se tiene un equilibrio de homoconjugación.

Para la lutidina se observan dos máximos, uno en pH 13 y el otro en 14. Aparentemente, tiene un perfil parecido a una curva de capacidad amortiguadora en la cual se presenta una reacción de homoconjugación, sin embargo al incrementar el tiempo de equilibrio de la valoración se obtuvo la curva 4.3d.

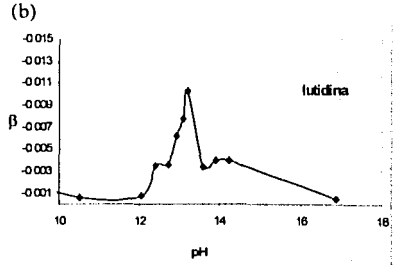
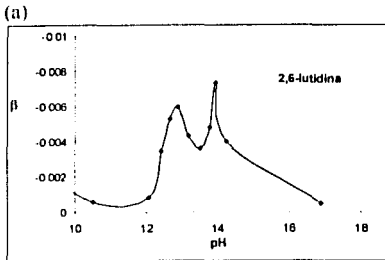
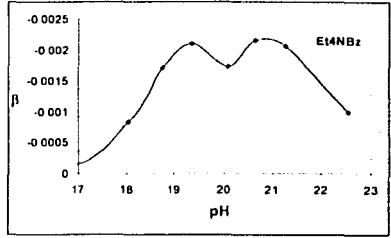
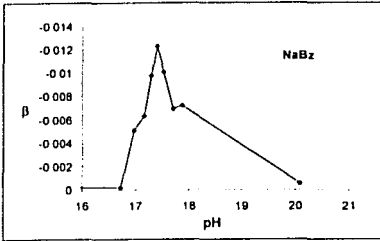
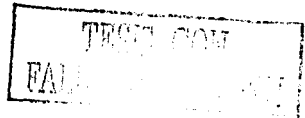


Figura 4.3. Capacidad amortiguadora para (a) benzoato de sodio; (b) benzoato de tetraetilamonio; (c) 2,6-lutidina. (d) 2,6-lutidina, tiempo de equilibrio: 10 min



4.5 Conclusiones

Se realizó la calibración del electrodo de vidrio en el acetonitrilo obteniendo una respuesta de tipo nemstiana en el intervalo de pH de trabajo. Esta respuesta es adecuada para la calibración realizada puesto que esta se realizó a partir de o-nitroanilina en valores de pH ácidos, la ecuación obtenida para el electrodo de vidrio es la siguiente

$$E = 912 - 54.4 \text{ pH} \quad (r^2 = 0.9932)$$

Los amortiguadores utilizados como patrones de calibración secundarios dieron valores de pH los cuales se muestran en la tabla 5.1.

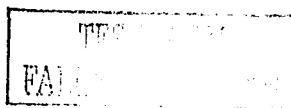
En una calibración posterior utilizando los amortiguadores ácido-base de la tabla 5.1 como patrones de calibración se obtuvo una relación de (figura 5.1). La cual se usará para la determinación de los valores de pH

$$E = 898.4 - 52.307 \text{ pH} \quad (r^2 = 0.9989)$$

Se realizó el estudio de las propiedades ácido base de diferentes compuestos que serán usados como amortiguadores en acetonitrilo, observándose un intervalo de pH de amortiguamiento. Para 2,6-lutidina y benzoato de tetraetilamonio el efecto es por concentración y para benzoato de sodio y de tetraetilamonio el efecto de pH es debido a la concentración en solución.

Se obtuvieron las curvas de capacidad amortiguadora para 2,6-lutidina, benzoato de tetraetilamonio y benzoato de sodio, obteniendo perfiles para una influencia de equilibrios de homoconjugación para el caso de benzoato de tetraetilamonio.

En el caso de los compuestos carboxílicos, como benzoato y acetato, se mostró la formación de especies homoconjugadas, las cuales dependen de la concentración de la especie en disolución.



5.0 Electrooxidación de ferroceno.

5.1 Electrodo de trabajo de mercurio.

Uno de los sustratos utilizados anteriormente⁽⁴⁵⁻⁴⁹⁾ ha sido el mercurio, sobre el cual se han realizado estudios del efecto de diferentes amortiguadores ácido-base en el acetonitrilo. Con el fin de estudiar el efecto del electrodo de platino sobre la oxidación de difenilamina se realizó el estudio previo sobre un sustrato conocido y utilizando un compuesto de referencia conocido: el ferroceno.

Antes de realizar los experimentos, se deja en el desecador una cantidad determinada de perclorato de tetrabutilamonio (TBAP), que sirve para preparar el electrolito soporte el mismo día de trabajo. El electrodo de mercurio se prepara mediante el contacto directo de la superficie del electrodo de oro con el mercurio metálico, el contacto se mantiene durante 10 minutos y posteriormente se pule dicho electrodo. El acetonitrilo se toma directamente del reactivo comercial.

Para probar el funcionamiento de los diversos componentes del sistema electroquímico, tales como los electrodos auxiliar, de referencia y de trabajo, los cuales fueron usados anteriormente en acetonitrilo⁽⁴⁵⁻⁴⁹⁾, se realizó el estudio de la electrooxidación de ferroceno en acetonitrilo, el cual sirve como sistema control.

Los resultados obtenidos, figura 5.1, muestran en primer lugar el dominio de electroactividad en el acetonitrilo, el cual presenta un intervalo limpio en un intervalo de potenciales de $+0.40\text{V vs Ag}^0/\text{Ag}^+$ a $-1.30\text{V vs Ag}^0/\text{Ag}^+$, figura 5.1a. En la figura 5.1b, se observa el voltamperograma para la oxidación de ferroceno el cual presenta un perfil reversible y característico para estas condiciones, con un valor de i_{pa}/i_{pe} cercano a la unidad, la diferencia de potenciales de pico tiene un valor de $\Delta E_p = 98\text{ mV}$, lo que indica un comportamiento lento del sistema. Las funciones voltamperométricas ensayadas corresponden efectivamente a un sistema limitado por difusión. Estos voltamperogramas se realizaron para corroborar que se obtuvieran las señales esperadas en acetonitrilo.



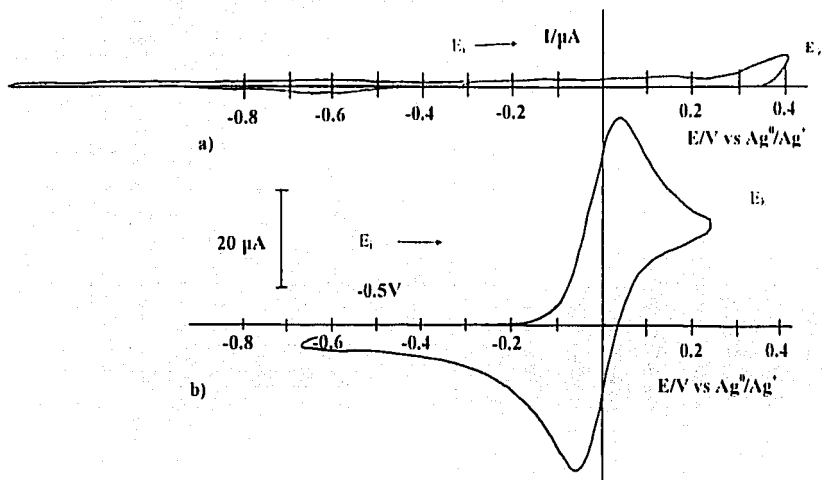
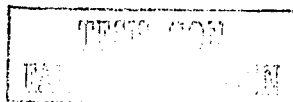


Figura 5.1 (a) Voltamperograma cíclico para el dominio de electroactividad para una disolución de 5 ml. de 0.1M TBAP en acetonitrilo. Electrodo de trabajo: se utiliza una amalgama de mercurio sobre un microdisco de oro; electrodo auxiliar: se utiliza una barra de oro. La velocidad de barrido es de 400 mV/s. $E_i = -0.5V$, $E_f = +0.4V$. (b) voltamperograma cíclico de electrooxidación de 1 mM ferroceno en las condiciones descritas en (a)



5. 2 Electrodo de trabajo de platino.

Debido a que las oxidaciones se presentan en valores de potencial positivos, es necesario utilizar electrodos de platino, oro o carbón vítreo, los cuales presentan dominios de electroactividad más amplios hacia potenciales anódicos. Para este estudio se utilizó como electrodo de trabajo un microdisco de platino.

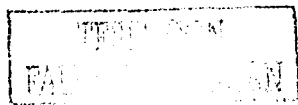
En la figura 5.2a se muestra el dominio de electroactividad de 0.1M TBAP en acetonitrilo anhidro, se observa un intervalo en el cual no se presentan procesos faradaicos, el intervalo ensayado abarca de +1.0V a -1.0V vs Ag^0/Ag^+ . En la figura 5.2b se muestra el voltamperograma cíclico típico de electrooxidación de 1 mM ferroceno. Este presenta un valor de cociente de picos (i_{pa}/i_{pc}) de prácticamente 1, la diferencia de potenciales de pico es de aproximadamente 61 mV, lo que indica que se trata de un sistema rápido y reversible. El valor de E^0 puede calcularse mediante la siguiente relación: $E^0=(E_{pc}+E_{pa})/2$ lo cual arroja un valor de 63 mV vs Ag^0/Ag^+ .

Para obtener parámetros sobre el proceso de electrooxidación de ferroceno se procede a graficar $i_{pc} = f(v^{1/2})$ de acuerdo a la relación de Randles y Sevcik

$$i_p = 2.72 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C^S v^{1/2}$$

donde i_p es la corriente de pico, n es el número de electrones, A es el área del electrodo, D es el coeficiente de difusión, C^S es la concentración en la disolución y v es la velocidad de barrido de potencial.

Se realizaron los voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido de potencial. La gráfica de corriente de pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido se ajusta a una función lineal con un coeficiente de correlación de 0.9924, lo que indica que la reacción electroquímica está limitada por difusión, como se puede observar en la figura 5.3. Se puede apreciar que la curva de calibración, estadísticamente no pasa por el



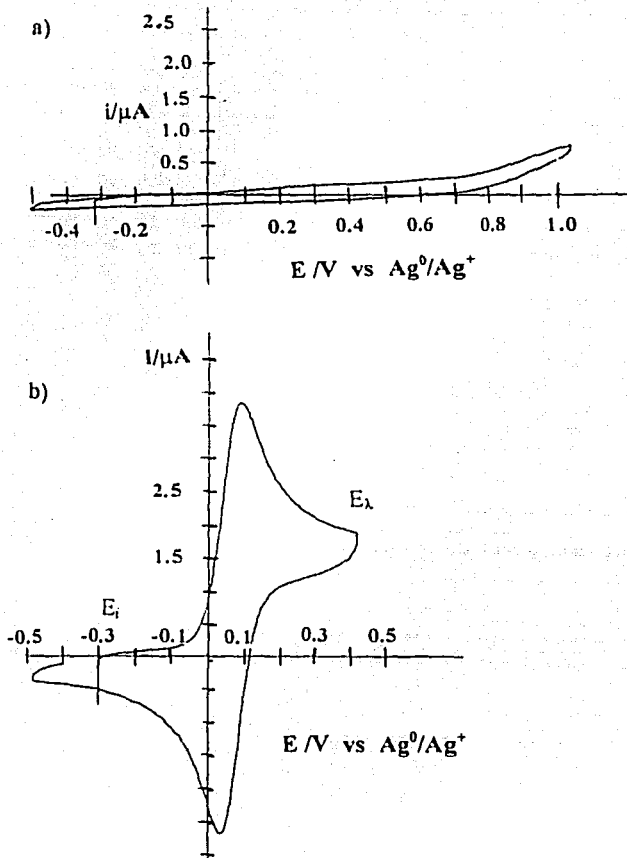
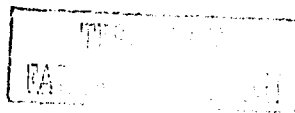


Figura 5.2. Oxidación de 1 mM de ferroceno en 0.1M de TBAP en acetonitrilo. Electrodo de trabajo: un microdiscos de platino; electrodo de referencia: el sistema Ag^0/Ag^+ y como electrodo auxiliar: una barra de oro, $E_i = -0.35\text{V}$, $v = 50\text{ mV/s}$. a) dominio de electroactividad, b) voltamperograma cíclico de ferroceno.



origen, probablemente debido a que en la medición gráfica de i_{pc} se mide un aporte residual o bien hay otro proceso acoplado, como procesos de adsorción.

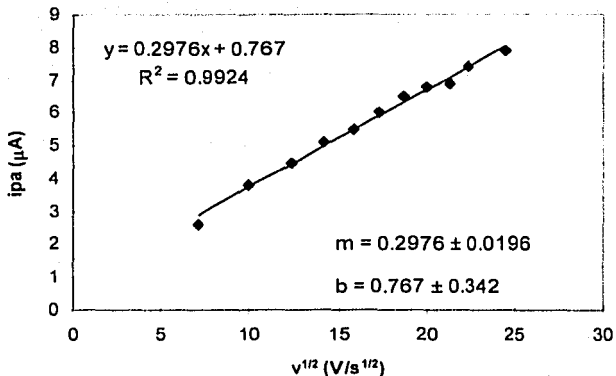
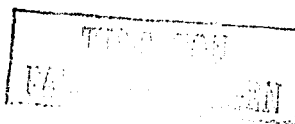


Figura 5.3. Variación de la corriente de pico anódico respecto al cambio de la velocidad de barrido de potencial, $i_{pa} = f(v^{1/2})$, para la oxidación de 1.96 mM ferroceno en 0.1M de TBAP en acetonitrilo.

La figura 5.4 muestra el perfil de las gráfica de $i_{pa}/v^{1/2} = f(v)$. Se observa un valor constante en el intervalo de velocidades de barrido ensayadas, lo que indica que el proceso está limitado por difusión en la ventana de tiempo de trabajo.



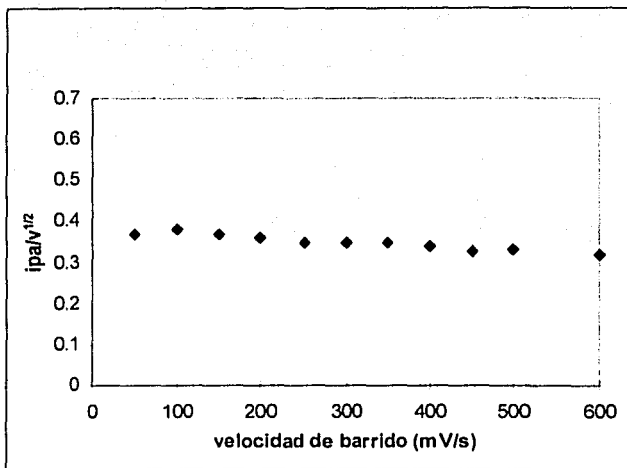
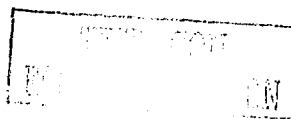


Figura 5.4. Variación de $i_{pa}/v^{1/2}$ respecto al cambio de la velocidad de barrido de potencial para ferroceno 1.96 mM en 0.1M de TBAP en acetonitrilo.

La figura 5.5 muestra la curva obtenida para la relación de $E_{pa} = f(\log v)$ para la electrooxidación de ferroceno sin amortiguar el pH. La figura muestra un valor prácticamente constante en el intervalo de velocidades de barrido menores a 250 mV/s. Al aumentar la velocidad de barrido se observa una disminución del valor de E_{pa} , indicando un proceso que posiblemente sea debido a adsorción de ferroceno sobre platino. El cambio de potencial es de aproximadamente 10 mV. Al realizar un análisis de regresión lineal en el intervalo de velocidades de barrido mayores a 250 mV/s se obtiene una pendiente de -0.0115 V/dec, si se asume que la disminución de 10 mV del potencial de pico es debido a un proceso de adsorción del ferroceno y que a velocidades de barrido mayores a 250 mV/s no se observan reacciones químicas acopladas ni el proceso de adsorción, implica que la variación de -0.0115V/dec se debe a la caída ohmica de la celda y por tanto cualquier



cambio de potencial mayor al mencionado será debido a procesos electroquímicos y no a caída ohmica.

La relación $i_{pc}/i_{pa} = 1$, que corresponde aun mecanismo Er sin reacciones químicas acopladas (en esta ventana de tiempo) como se esperaba para el sistema de referencia ferroceno/ferricinio. Lo anterior demuestra que la electrooxidación está limitada por difusión.

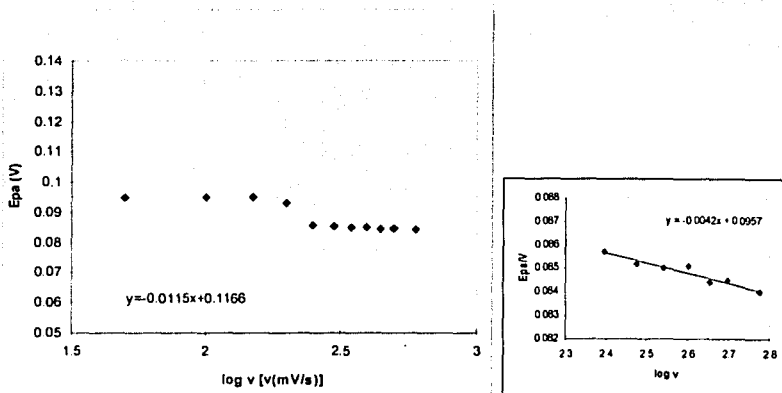
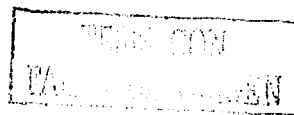


Figura 5.5. Relación del potencial de pico anódico respecto al cambio del logaritmo de la velocidad de barrido de potencial para ferroceno 1.96 mM en 0.1M de TBAP en acetonitrilo.



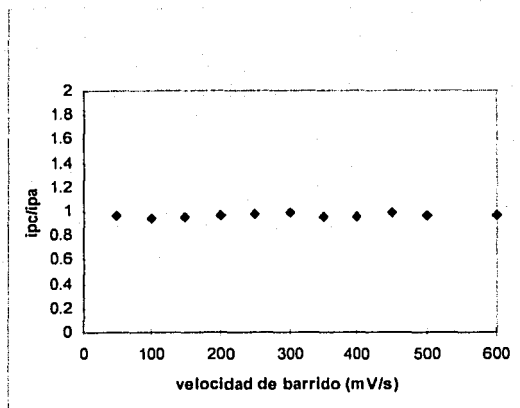
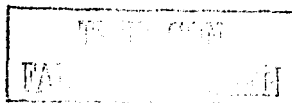


Figura 5.6. Relación obtenida para la relación de cociente de pico catódico y anódico respecto al cambio de la velocidad de barrido de potencial para ferroceno 1.96 mM en 0.1M de TBAP en acetonitrilo.

Con el fin de obtener información adicional para los procesos electroquímicos, se usó la técnica de voltamperometría lineal de disco rotatorio.

En la figura 5.7a se muestra el voltamperograma lineal para ferroceno en régimen hidrodinámico, se puede observar la zona creciente controlada por la transferencia de carga y posteriormente una zona mixta hasta llegar a una meseta o zona de difusión. El potencial de media onda se localiza en 59 mV lo que concuerda con el resultado obtenido por medio de la voltamperometría cíclica.

Al variar la velocidad de rotación del electrodo la corriente límite aumenta proporcionalmente a la raíz cuadrada de la velocidad de rotación del electrodo. La figura 5.7b muestra la gráfica obtenida para $i_{lim} = f(\omega^{1/2})$, donde ω es la velocidad angular. Se puede observar que los datos experimentales se ajustan a un modelo lineal.



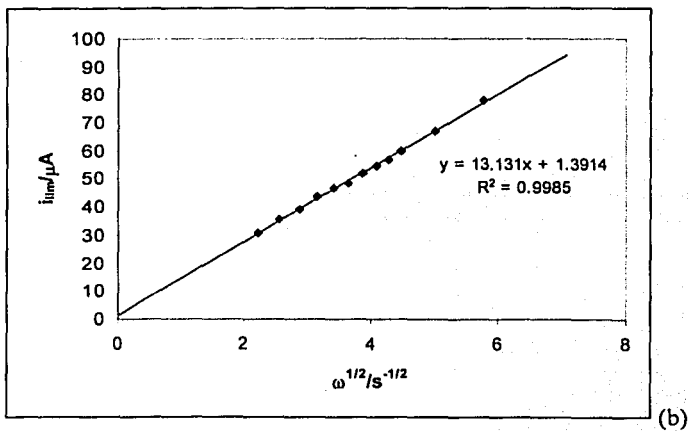
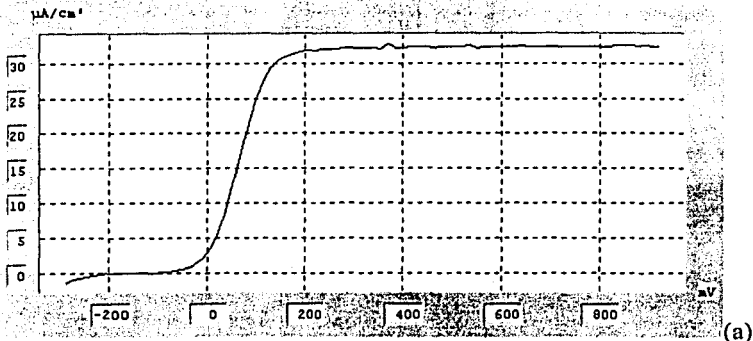
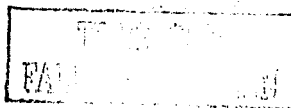


Figura 5.7. (a) Voltamperograma lineal para la oxidación de 1 mM ferroceno en 0.1M TBAP en acetonitrilo, $v = 8.33$ mV/s. (b) Variación de la corriente límite de oxidación de 0.1M ferroceno en función de la velocidad de rotación del electrodo.



También se muestra el cronoamperograma de doble pulso de potencial para la oxidación de ferroceno, se puede apreciar un incremento en la corriente debido a la carga de la doble capa, posteriormente se observa un descenso debido al proceso limitado por difusión, figura 5.8. Al invertir el pulso de potencial, se obtiene una señal de reducción del producto de electrooxidación, sin embargo, rápidamente disminuye a cero, posiblemente debido a la difusión de los productos de oxidación ya que los tiempos de muestreo son muy grandes, lo que permite el proceso de difusión.

La figura 5.9 muestra la función de Cottrell, que describe la variación de corriente en función del tiempo a un potencial impuesto.

$$i = \frac{nFAD_B^{1/2}C^S}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$

donde n es el número de electrones transferidos, A es el área del electrodo, D_B es el coeficiente de difusión de la especie B , C_B^S es la concentración de B en la disolución, t es el tiempo de muestreo.

En el caso de ferroceno se puede observar una tendencia lineal lo que implica que el proceso está limitado por difusión.

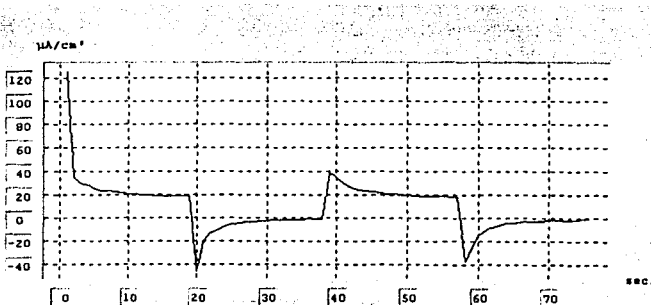


Figura 5.8 Curva cronoamperométrica de doble pulso para dos ciclos de la oxidación de 1 mM ferroceno en 0.1M TBAP en acetonitrilo. $E_1 = +400$ mV, $E_2 = -120$ mV.



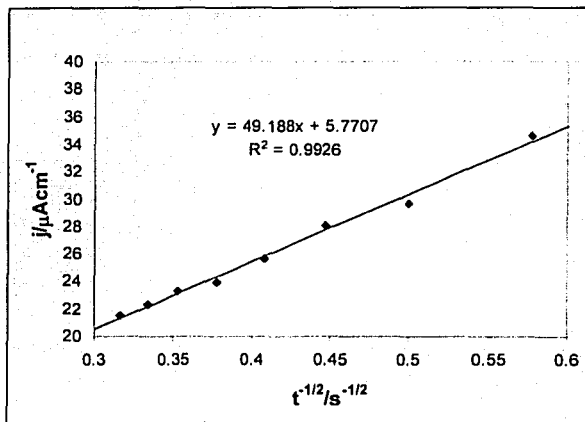
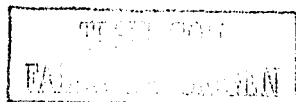


Figura 5.9. Función de $i-t^{1/2}$ obtenidos a partir de los voltamperogramas de reducción de ferroceno, $E = 0.5\text{V}$. Microelectrodo de platino como electrodo de trabajo.



5.3 Conclusiones

El mecanismo de electrooxidación de ferroceno se usó como sistema control. En la electrooxidación de ferroceno sobre mercurio se obtuvo un sistema reversible con un valor de $i_{pc}/i_{pa} = 0.97$. Sin embargo, la diferencia de potenciales de pico, $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$, es de 98 mV, lo que indica que sobre esta superficie, el ferroceno es un sistema reversible y lento.

Sobre una superficie de platino, de acuerdo a los datos experimentales en el intervalo de velocidades de barrido, la relación de corriente pico anódico y catódico, i_{pc}/i_{pa} , es prácticamente 1. La diferencia de potenciales de pico (ΔE_p) es de 60 mV en el mismo intervalo de velocidades de barrido.

La relación $i_{pa} \cdot v^{1/2}$ es lineal lo que indica que la reacción electroquímica está limitada por difusión en el intervalo de velocidades de barrido de potencial y que no hay reacciones químicas acopladas que modifiquen la relación lineal.

La función $i_{pa}/v^{1/2}$ es independiente de la velocidad de barrido, lo que corrobora lo observado con la función de $i_{pa} \cdot v^{1/2}$. Sin embargo, la ordenada al origen en $i_{pa} \cdot v^{1/2}$ no pasa por cero, lo que indica que puede presentarse un proceso de adsorción de ferroceno sobre platino. En la variación de $E_p - \log v$ se observó una disminución del potencial a velocidades mayores a 200 mV/s, lo que evidenció un proceso acoplado a la reacción electroquímica lo que puede deberse a la adsorción observada con la función de corriente de pico.

A partir de los datos de cronoamperometría, se realizó la gráfica de $i \cdot t^{-1/2}$, en este caso se observó una relación lineal que no es afectada por reacciones químicas acopladas.

La voltamperometría lineal con disco rotatorio mostró un valor de $E_{1/2}$ de 59 mV y se observó una zona limitada por difusión.

Estos resultados se usarán como sistema control para la comparación de los resultados experimentales de la difenilamina en diferentes medios de reacción.



6.0 Estudio de los diferentes amortiguadores en el acetonitrilo.

Para el estudio de la electrooxidación de la difenilamina se utilizaron diferentes compuestos orgánicos con el fin de cambiar la ruta mecanística. Estos compuestos fueron piridina, 2,6-lutidina, benzoato de tetraetilamonio, acetato de tetraetilamonio, ácido metanosulfónico y benzoato de sodio. Antes de realizar el estudio de la electrooxidación de la difenilamina se procedió a realizar el estudio electroquímico de los diferentes medios de reacción a utilizar.

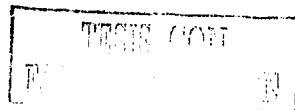
En las figuras 6.1, 6.2 y 6.3, se muestran los voltamperogramas cíclicos para 0.1M TBAP en acetonitrilo en ausencia y en presencia de diferentes bases orgánicas. En ausencia de bases orgánicas se puede observar que no se observan procesos faradaicos en un intervalo de potenciales de -1.0V a +1.0V vs Ag^0/Ag^+ . A potenciales más positivos se observó una señal de oxidación en 1.25V, asociada a la formación de óxidos de platino.

La influencia de la piridina se puede observar en la figura 6.3b. Se observa un intervalo libre de reacciones electroquímicas en un intervalo de potenciales de -1.0V a +1.0V. A valores de potencial mayores a +1.0V se observa un incremento de la corriente. La concentración de piridina es 0.020M.

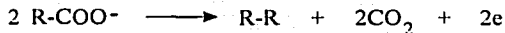
La presencia de 0.02M lutidina ocasionó un incremento de la corriente en potenciales mayores de 0.85V, lo cual es similar al efecto obtenido con la adición de piridina. Este incremento en ambos casos puede deberse al proceso de oxidación del medio de reacción.

El benzoato y el acetato de tetraetilamonio modificaron fuertemente el dominio de electroactividad, se observa una señal capacitiva mayor, esto probablemente debido a procesos de adsorción de los ácidos carboxílicos sobre la superficie de platino. El benzoato, en forma soluble a pH 23, está presente como ión benzoato (Bz^-) y forma también una especie homoconjugada.

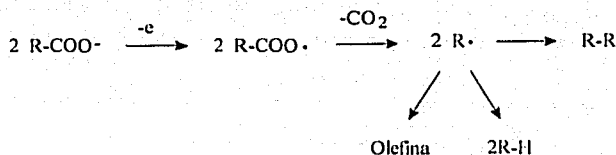
La presencia de benzoato de sodio no modificó fuertemente el dominio de electroactividad, debido a que la concentración en solución fué menor a 1 mM, en este caso la solubilidad de la sal sódica se determinó experimentalmente, la cual tiene un valor de 0.39 mM.



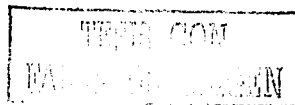
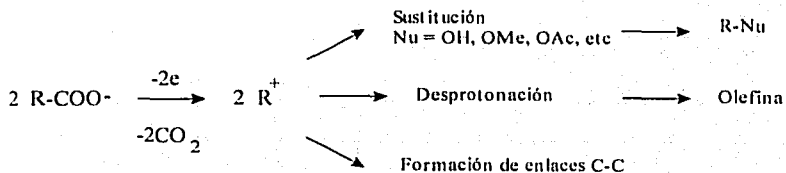
Para el benzoato y acetato de tetraetilamonio, se puede observar que los dominios de electroactividad presentan señales de oxidación a partir de -1.1V vs Ag^0/Ag^+ , debido a la oxidación del grupo carboxílico de la molécula. El intervalo de potencial sin procesos faradaicos es de -0.9V hasta -1.0V. La oxidación de carboxilatos da lugar a reacciones de dimerización como la que se muestra a continuación:



La ruta mecanística de la oxidación de ácidos carboxílicos implica la formación de un radical neutro y una descarboxilación,



Otro tipo de proceso involucra la formación del ión carbenio el cual puede sufrir reacciones de sustitución, desprotonación, entre otras.



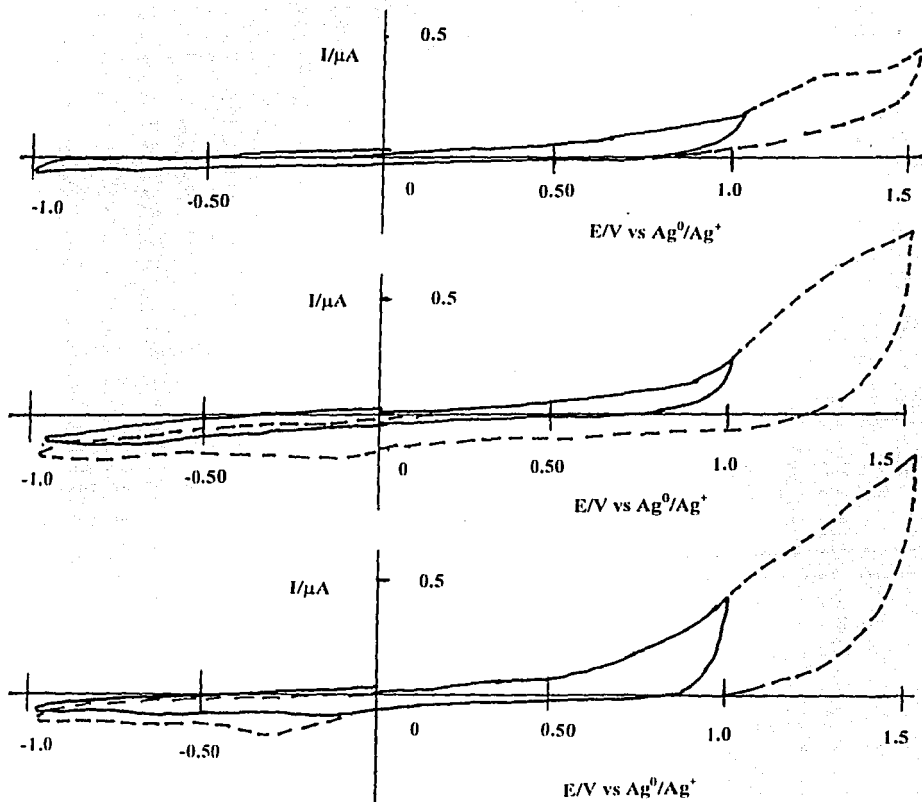
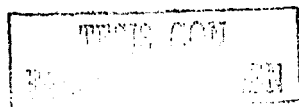


Figura 6.1. Dominios de electroactividad típicos de 0.1M TBAP en presencia de diferentes amortiguadores. Velocidad de barrido: 50 mV/s. (a) En ausencia de amortiguador; (b) piridina 0.02M; (c) 2,6-lutidina 0.02M



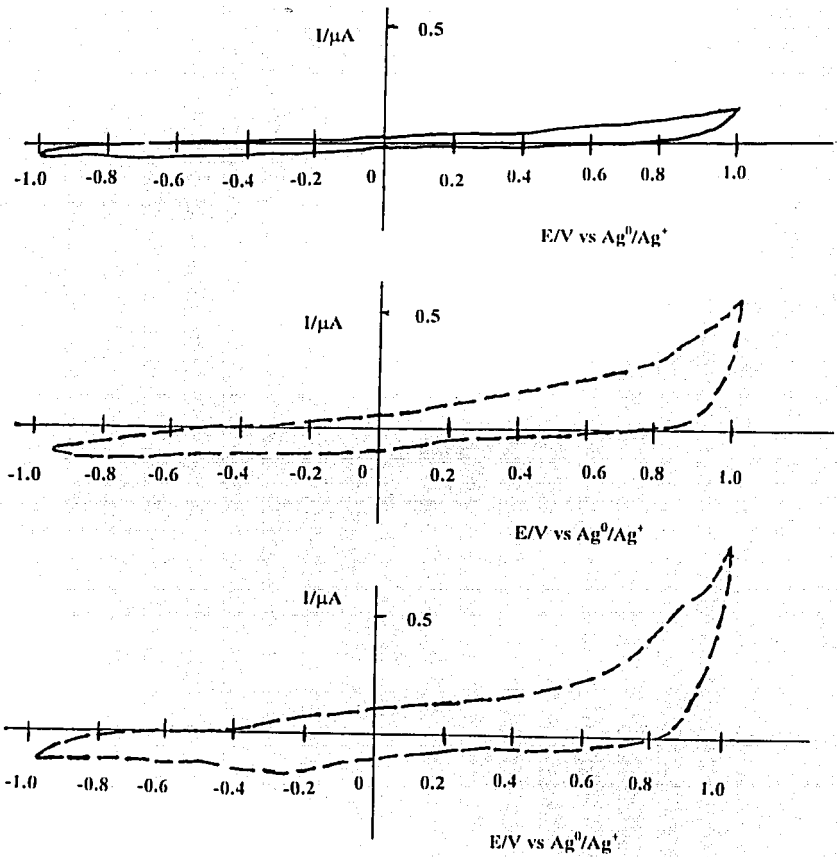
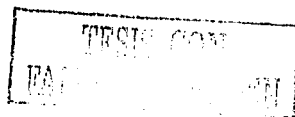


Figura 6.2. Dominios de electroactividad típicos de 0.1M TBAP en presencia de diferentes amortiguadores. Velocidad de barrido: 50 mV/s. (a) Benzoato de sodio saturado; (b) benzoato de tetraetilamonio 0.02M; (c) acetato de tetraetilamonio 0.02M



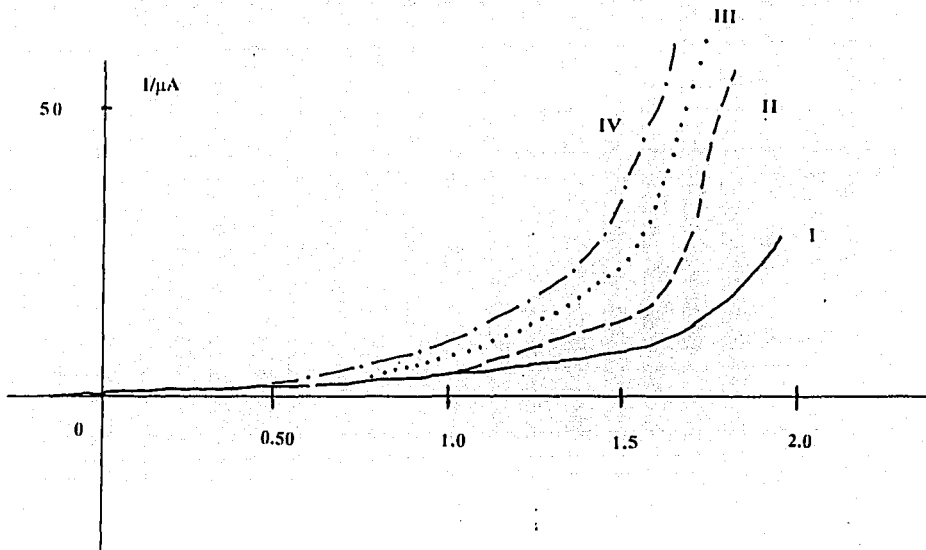
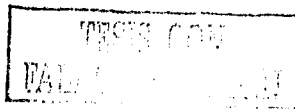


Figura 6.3. Dominios de electroactividad típicos de 0.1M TBAP en presencia de diferentes amortiguadores. Velocidad de barrido: 50 mV/s. I: En ausencia de amortiguador; II: piridina 0.02M; III: 2,6-lutidina 0.02M; IV: benzoato de tetraetilamonio 0.02M



7.0 Electrooxidación de la difenilamina en acetonitrilo en medio sin amotiguamiento.

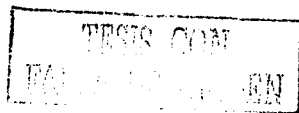
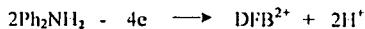
7.1 Voltamperometría cíclica

En las figuras 7.1 y 7.2 se muestran los voltamperogramas típicos de electrooxidación de 1mM y 10mM difenilamina respectivamente en 0.1M TBAP en acetonitrilo, observándose un perfil que está de acuerdo a lo reportado en la literatura^(16,26), aparecen dos ondas de oxidación, una se encuentra en 0.6V y la otra en 0.72V respecto al electrodo de Ag^0/Ag^+ en medio anhidro. Estas señales son debidas a la oxidación de Ph_2NH y a Ph_2NH^+ respectivamente, la segunda especie se forma a partir de los iones H^+ generados durante la reacción electroquímica.

Al invertir el barrido de potencial se observan dos señales de reducción de los productos generados, una aparece en 0.50V y la otra en 0.36V vs Ag^0/Ag^+ . De acuerdo a la literatura, éstos son debido al sistema de la difenilbencidina la cual se produce durante la reacción electroquímica y se debe a la reducción de DFB^{2+} y DFB^+ respectivamente.

El voltamperograma de la figura 7.1 se llevó a cabo a una velocidad de barrido de 50 mV/s y el de la figura 7.2, a 100 mV/s. Se puede observar que al aumentar dE/dt , la primera señal aparece menos definida. También se muestra el mismo sistema pero en ciclos sucesivos, figura 7.2b, donde se puede observar que la señal debida al sistema de la difenilbencidina va aumentando conforme van transcurriendo los ciclos, esto puede asociarse a la formación del polímero de difenilamina reportado en la literatura. El mecanismo de electrooxidación de la difenilamina involucra la transferencia de dos electrones por mol de difenilamina, formándose la difenilbencidina en su forma oxidada.

El mecanismo global de la electrooxidación de la difenilamina implica la transferencia de 2 electrones por mol de difenilamina, formándose la bencidina en su forma oxidada



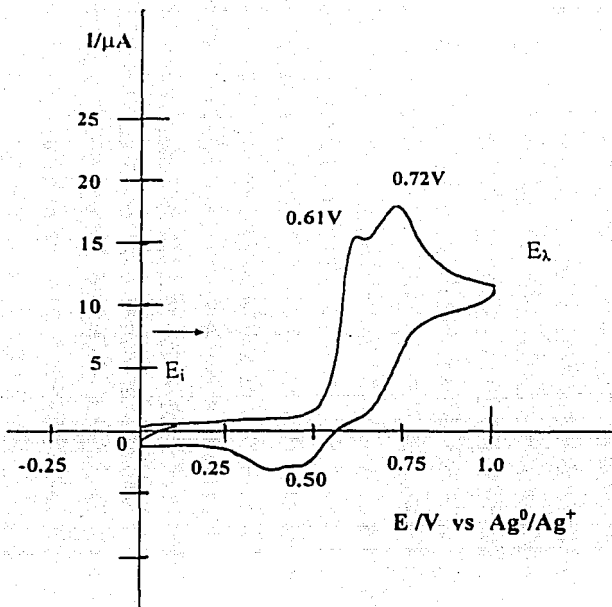


Figura 7.1 Electrooxidación de difenilamina 1 mM en 0.1M de TBAP en acetonitrilo, $v = 50$ mV/s, electrodo auxiliar barra de oro, electrodo de referencia: Ag^0/Ag^+ , electrodo de trabajo: platino.

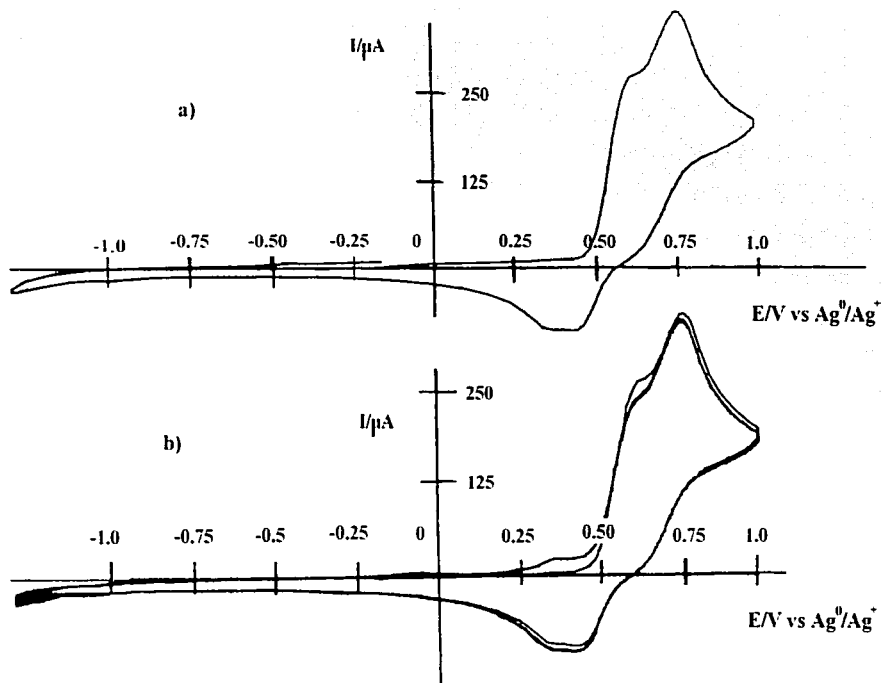
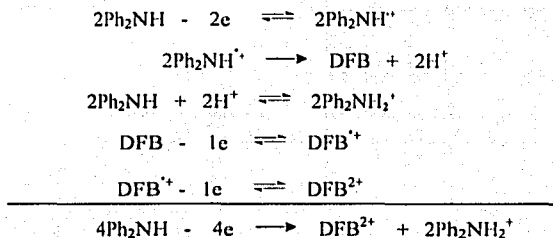


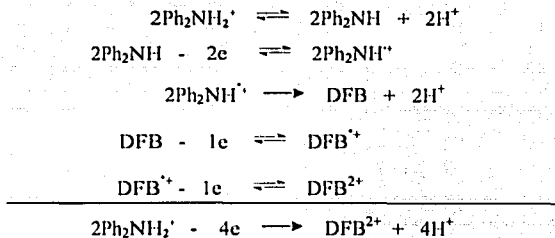
Figura 7.2 Evolución de los voltamperogramas cíclicos para la electrooxidación de difenilamina 0.01M en 0.1M de TBAP en acetonitrilo, $v = 100 \text{ mV/s}$, electrodo auxiliar: barra de oro, electrodo de referencia: Ag^0/Ag^+ , electrodo de trabajo: platino. (a) un ciclo, (b) varios ciclos sucesivos.

La primera señal de electrooxidación de difenilamina tiene la siguiente secuencia de reacciones que se muestra en el esquema 7.1

(a): Primera señal:

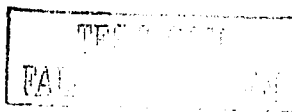


(b): Segunda señal:



Esquema 7.1 Secuencia de reacciones en la oxidación anódica de la difenilamina en medio neutro

La figura 7.3 muestra las gráficas de $I_{pa}(\mu\text{A}) = f(v^{1/2})$ y la función voltamperométrica para el proceso de oxidación de la difenilamina en acetonitrilo. Los valores graficados son de la primera señal de oxidación. Las concentraciones ensayadas fueron 0.99 mM, 2.91 mM y 3.85 mM, las cuales se en la figura 7.3a. De acuerdo a las gráficas, se puede afirmar que el proceso de oxidación está limitado por difusión en el



intervalo de concentraciones ensayadas y que las reacciones químicas acopladas no tienen efecto sobre la relación lineal $i_p-v^{1/2}$.

Tabla 7.2

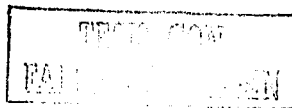
Variación de los parámetros de la relación i_p vs $v^{1/2}$ para la electrooxidación de la difenilamina en acetonitrilo

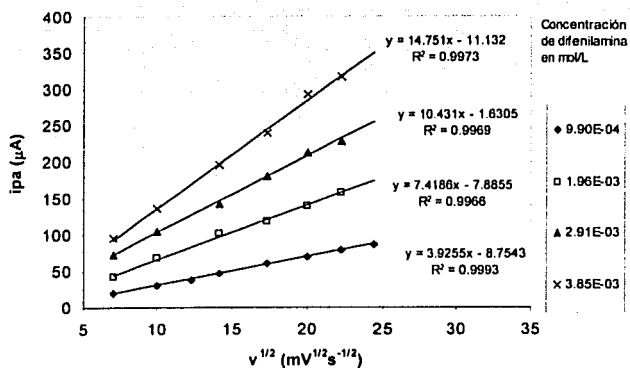
Concentración de difenilamina	Ordenada al origen	Pendiente	R ²
0.99 mM	-8.75 ± 1.76	3.92 ± 0.104	0.9993
1.96 mM	-7.89 ± 9.64	7.42 ± 5.99	0.9966
2.91 mM	-1.63 ± 13.03	10.43 ± 0.81	0.9969
3.85 mM	-11.13 ± 17.11	14.75 ± 1.06	0.9973

A excepción de la primera concentración, 0.99 mM, se puede afirmar que la ordenada al origen estadísticamente pasa por cero, lo que indica que en estas condiciones el proceso de electrooxidación está limitado solamente por difusión.

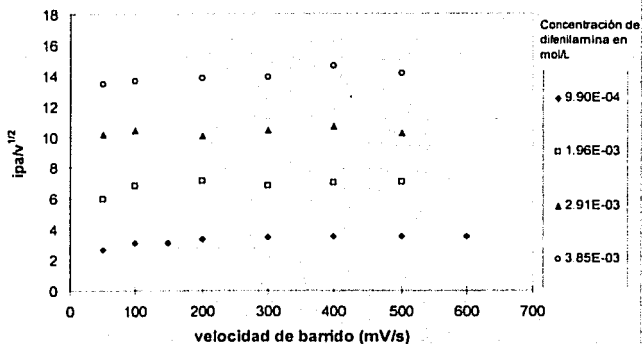
La figura 7.3b muestra la gráfica de la función voltamperométrica para electrooxidación de la difenilamina en un medio sin amortiguamiento. Las concentraciones ensayadas fueron 0.99 mM, 1.96 mM, 2.91 mM y 3.85 mM, la variación de sendas funciones voltamperométricas es independiente de la velocidad de barrido, lo que corrobora lo señalado para la relación $i = f(v^{1/2})$. En la siguiente tabla se muestran los valores obtenidos en los respectivos ajustes lineales.

La figura 7.3b muestra para el intervalo de concentraciones de trabajo una tendencia prácticamente constante, el incremento de esta función es proporcional a la concentración en disolución de difenilamina. A velocidades de barrido bajas se puede observar una pequeña disminución de la función, en este caso la etapa que limita el mecanismo se modifica hasta que se alcanza un control por difusión.



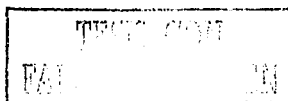


(a)



(b)

Figura 7.3. Electrooxidación de la difenilamina en 0.1M de TBAP en acetonitrilo. (a) Variación de la corriente de pico anódico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. (b) variación de $ipa/v^{1/2}$ en función de la velocidad de barrido.



La figura 5.15 muestra la variación de E_p respecto al logaritmo de la velocidad de barrido para diferentes concentraciones de difenilamina, en un medio de reacción sin amortiguamiento del nivel de acidez. En todos los casos el valor de E_p aumenta al incrementarse la velocidad de barrido.

Andrieux y colaboradores⁽²⁸⁾ han obtenido resultados similares para la reducción de diferentes aminas aromáticas, en el caso de la oxidación de la dianisilmetilamina [2-(p-CH₃O-C₆H₄)₂N-CH₃] se observa un incremento del potencial de pico respecto al logaritmo de la velocidad de barrido de 20mV/decada. Esto se ha observado igualmente para la electrooxidación de p-anisidina⁽⁶⁵⁾ y p-halogenoanilinas⁽⁶⁶⁾ en los cuales se llevan a cabo reacciones de dimerización.

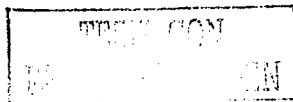
Uno de los criterios de diagnóstico de los procesos de dimerización son las pendientes de las gráficas E_p -log v y E_p -log C_i . Para diferenciar un proceso EC de uno EC_{dim} se pueden comparar las siguientes relaciones⁽⁶⁷⁾:

Tabla 7.3
Criterios de diagnóstico⁽⁶⁷⁾ para procesos de tipo EC y $EC_{dimerización}$

Proceso EC	Proceso EC_{dim}
$dE_p / d \log v = (\ln 10) \frac{RT}{nF}$	$dE_p / d \log v = (\ln 10) \frac{RT}{3nF}$
$dE_p / d \log C_i = 0$	$dE_p / d \log C_i = \ln 10 \frac{RT}{3nF}$

La pendiente de la gráfica E_p -log v de un proceso que involucra una reacción de dimerización es menor que la de un proceso EC, para una transferencia monoeléctrica la pendiente para un proceso EC es de 0.06V/dec y para uno de dimerización la pendiente es de 0.02V/dec EC_{dim} .

En el caso de las curvas de E_p -log C_i , la variación de E_p es independiente de log C_i para un proceso de tipo EC. Para una transferencia monoeléctrica en un proceso de tipo EC_{dim} , la pendiente obtenida será de 0.02V/dec. Bajo estos criterios se puede determinar el



tipo de mecanismo que se lleva a cabo en la electrooxidación de la difenilamina en diferentes condiciones de amortiguamiento de pH en acetonitrilo.

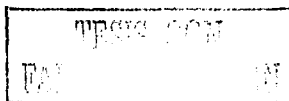
A partir de los resultados obtenidos, en la figura 7.4, se puede observar que el potencial de pico anódico es sensible al logaritmo de la velocidad de barrido, sin embargo no presentan un comportamiento lineal. Esta desviación de la linealidad cambia con la concentración. La variación de $E_p - \log v$ para las diferentes curvas se estimó obteniendo coeficientes de correlación mayores a 0.9, los resultados obtenidos muestran valores de pendientes que aumentan al incrementarse la concentración de difenilamina en la disolución. De acuerdo a la literatura consultada, estos resultados implican un proceso de dimerización. Cuando la pendiente de la curva $E_p - \log v$ es de 20 mV/década, el proceso se asocia a uno de dimerización de tipo radical-radical.

Tabla 7.4
Variación de la pendiente de las gráficas $E_p - \log v$ al incrementarse la concentración de difenilamina

Concentración de difenilamina, mM	0.99	1.96	2.91	3.85
Pendiente, mV/década	24.8	28.3.	42.1	62.4

Sin embargo, debe tomarse en cuenta que en este caso no solamente se trata de un proceso de tipo EC_{dm} sino que hay reacciones electroquímicas posteriores a la reacción de dimerización $EC_{dm}EE$, lo que puede afectar el valor de las pendientes, debe tomarse en cuenta además, que la difenilamina también actúa como base en la electrooxidación, como se observa en el esquema 7.1a. Por otra parte, la difenilbencidina se adsorbe fuertemente sobre platino, lo cual se incrementa con la concentración de difenilamina. Todos estos factores pueden afectar el valor de las pendientes obtenidas.

El hecho de que $ip/v^{1/2}$ sea independiente de la velocidad de barrido de potencial y que el potencial de pico varíe respecto al logaritmo de la velocidad de barrido indica:



1) el proceso de oxidación en el intervalo de velocidades de barrido está controlado por difusión, en este caso las reacciones químicas acopladas no afectan el proceso a velocidades de barrido altas, sin embargo, a velocidades de barrido bajas, las reacciones químicas acopladas influyen en el perfil de las gráficas

2) las reacciones químicas acopladas se observan en la variación de E_p -log v. A partir de las pendientes se puede observar que el valor obtenido experimentalmente varía con la concentración, indicando procesos adicionales a la dimerización, que pueden ser reacciones ácido-base, de adsorción, entre otras.

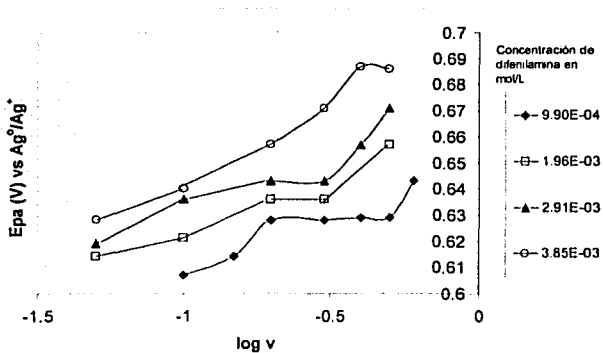
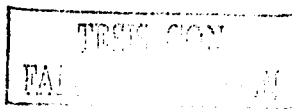


Figura 7.4. Variación del potencial de pico anódico respecto al logaritmo de la velocidad de barrido para la oxidación de la difenilamina en 0.1M de TBAP en acetonitrilo para diferentes concentraciones de DFA: (a) 0.99mM; (b) 1.96 mM; (c) 2.91 mM y (d) 3.85mM

En la gráfica de E_p -log C (figura 7.5) se puede observar que la pendiente aumenta proporcionalmente con la velocidad de barrido, lo cual se puede asignar a un mecanismo tipo EC_{dim} , lo cual descarta a su vez un mecanismo de tipo EC. La pendiente esperada para un proceso de dimerización con transferencia mono electrónica es de 0.02V/dec, en este caso se obtiene un valor de pendiente mayor, posiblemente debido al efecto de adsorción, de reacciones químicas acopladas de tipo ácido-base, entre otros.



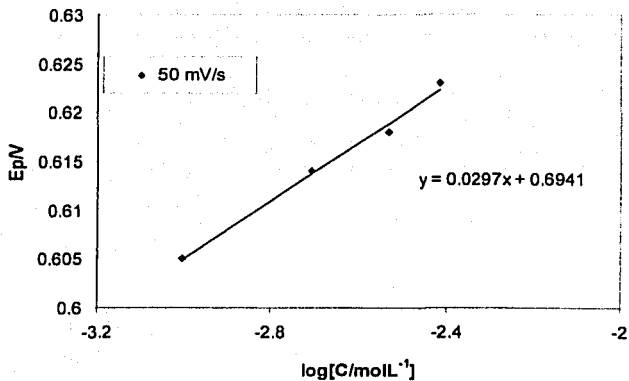
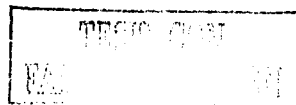


Figura 7.5. Variación del potencial de pico anódico respecto al logaritmo de la concentración para la oxidación de la difenilamina en 0.1M de TBAP en acetonitrilo, $v = 50$ mV/s.



El voltamperograma lineal para la oxidación de ferroceno y difenilamina usando un ultramicroelectrodo de platino, figura 7.6, muestra para el primero una onda de oxidación semejante a una obtenida en régimen estacionario, al compararlo con la señal obtenida para la difenilamina se puede observar que la intensidad de corriente límite de la amina es casi el doble de la observada para ferroceno, de acuerdo a que la transferencia de 2 mol de electrones por mol de difenilamina. Para la señal de oxidación de la amina, se observa un incremento gradual en la corriente límite, a partir de 0.7V. Este comportamiento puede deberse a cambios en la difusión de la difenilamina debido a procesos de adsorción o bien a procesos de formación de óxidos de electrodo de platino, lo cual se observa en voltamperometría de disco rotatorio, figura 7.9. El dominio de electroactividad se muestra también en la figura.

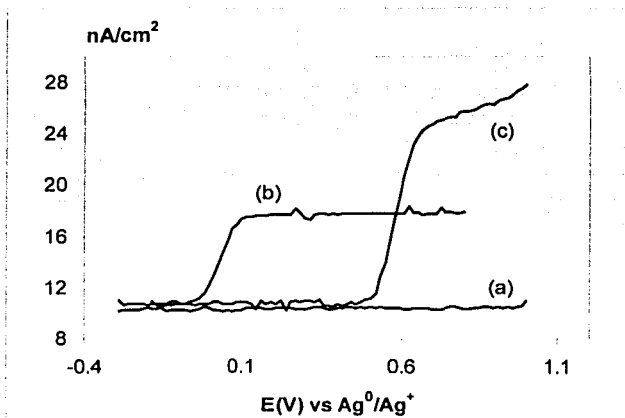
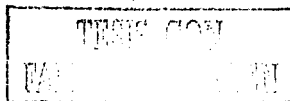


Figura 7.6. Voltamperogramas lineales para la oxidación de ferroceno y de difenilamina en 5 mL de acetonitrilo, sin amortiguamiento del pH con ultramicroelectrodo de platino como electrodo de trabajo. (a) medio de reacción 0.1M TBAP en acetonitrilo; (b) 1 mM Ferroceno; (c) 1 mM difenilamina.

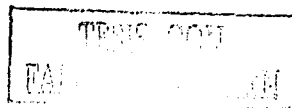


La figura 7.7 muestra los cronoamperogramas obtenidos con el microelectrodo y con el ultramicroelectrodo de platino en ambos casos para la oxidación de 1 mM difenilamina. El potencial de electrooxidación fue en ambos casos de +0.85V vs Ag^0/Ag^+ , el cual se aplica durante un tiempo τ_f , y en donde la corriente tiene un valor I_f . El potencial de inversión se impuso en un valor de +0.10V vs Ag^0/Ag^+ durante un tiempo τ_b , en donde se lleva a cabo la reducción de los productos electrogenerados. El valor de la corriente en este punto es I_b . Para un sistema reversible nernstiano se cumple la relación de

$$\frac{I_b}{I_f} = (1 - 2^{-1/2}) = 0.2929$$

Se puede observar que cuando se utiliza el microelectrodo aparece una señal típica de oxidación de difenilamina, se lleva a cabo un incremento de la corriente debido a la carga de la doble capa posteriormente la corriente disminuye gradualmente con el tiempo lo que corresponde al proceso de difusión de la difenilamina, llegando a un valor de 38.7 μA . Se observa que la corriente de reducción llega a un valor de 2.41 μA , esto da un valor de I_b/I_f es de 0.063. Esto indica un proceso diferente a uno nernstiano.

En el caso del ultramicroelectrodo, se observa un incremento de la corriente de oxidación debido a la carga de la doble capa, posteriormente se observa que la corriente de electrooxidación disminuye ligeramente de acuerdo a un comportamiento tipo Cottrel. Al invertir el potencial en la región de reducción, +0.10V vs Ag^0/Ag^+ , se obtiene una señal en valores de corriente positivas, lo cual también puede observarse en el dominio de electroactividad de la figura 5.6.



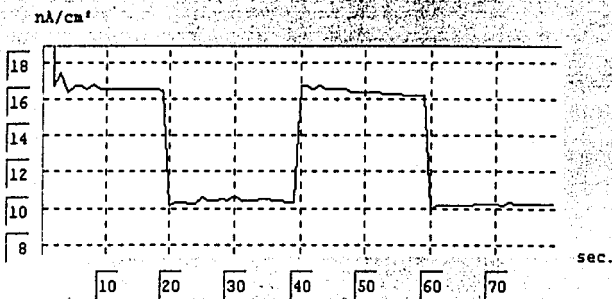
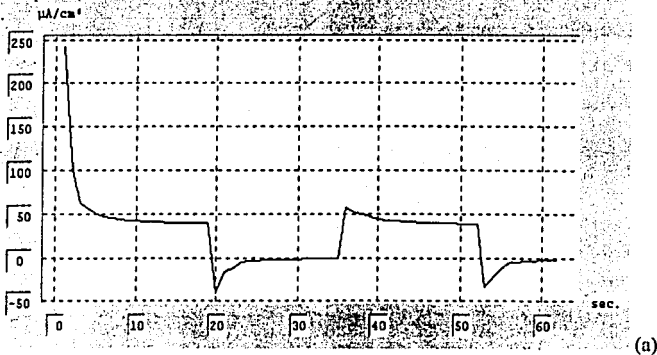


Figura 7.7. Cronoamperogramas de doble pulso cíclico para la oxidación de 1 mM difenilamina en 0.1M TBAP en acetonitrilo con (a) microelectrodo y (b) un ultramicroelectrodo de platino. Pulso de potencial de electrólisis impuesto: + 850 mV vs Ag^0/Ag^+ . Pulso inverso de potencial: +100 mV vs Ag^0/Ag^+ .

En la figura 7.8 se presentan las gráficas $i-t^{-1/2}$ para la oxidación de la ferroceno (figura 7.8a) y difenilamina (figura 7.8b). El ferroceno presenta una relación lineal en el intervalo de tiempo ensayado. Sin embargo, en el caso de la oxidación de la difenilamina, se puede observar que hay dos pendientes que se pueden ajustar a los resultados obtenidos, este cambio de pendiente sugiere la presencia de reacciones químicas acopladas que afectan el proceso de difusión y que son detectadas en la ventana de tiempo de esta técnica. Cabe señalar que debido a las limitaciones de los tiempos de muestreo experimentales que se pueden realizar en el equipo (1 segundo) no se pudo realizar un estudio con tiempos más cortos. A pesar de esto se observó la influencia de las reacciones químicas acopladas.

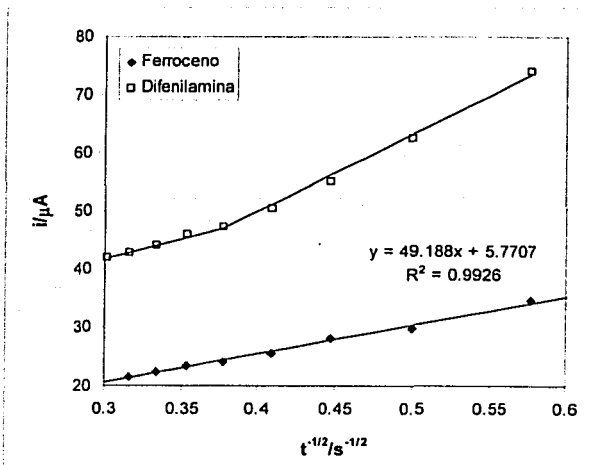
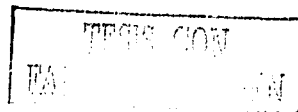


Figura 7.8. Función de $i-t^{-1/2}$ obtenidos a partir de los voltamperogramas de reducción de ferroceno, $E = 0.5V$. (♦) ferroceno, $E = 0.5V$; (□) difenilamina, $E = 0.8V$. Microelectrodo de platino como electrodo de trabajo.



7.2 Voltamperometría lineal de disco rotatorio

Se realizaron experimentos de voltamperometría lineal hidrodinámica para el estudio de la electrooxidación de la difenilamina utilizando un electrodo de disco giratorio de platino. Se varió la velocidad de giro del electrodo para obtener mayor información acerca del mecanismo de oxidación de la amina. En la figura 7.9 se puede observar el perfil típico, asociado a la electrooxidación de la DFA en ausencia de amortiguador para varios valores de velocidad de giro del electrodo.

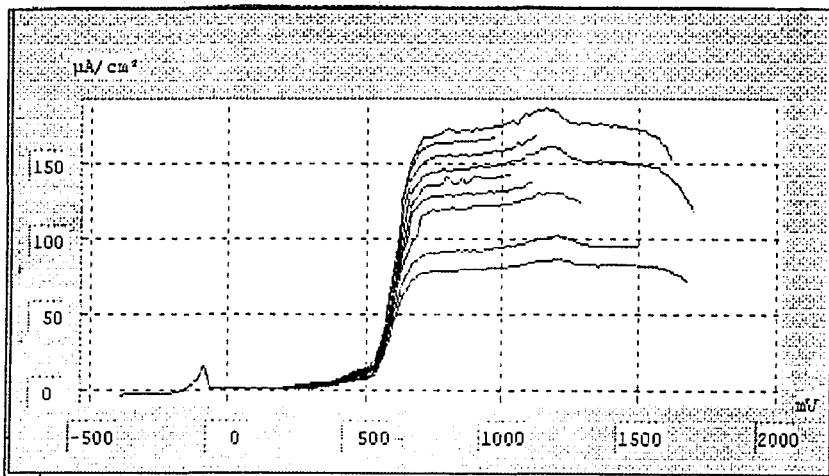


Figura 7.9. Voltamperograma lineal para la electrooxidación de la 1 mM de difenilamina en 5 mL de 0.1M de TBAP en acetonitrilo, $diE/dt=500$ mV/min, electrodo de trabajo: disco de platino; electrodo auxiliar: barra de oro; electrodo de referencia: membrana de vicor con $Ag(0)/Ag(1)$, en ausencia de amortiguador para diferentes velocidades de giro del electrodo:

$\omega = 500, 750, 1000, 1500, 1750, 2000, 2250, 2500, 2750, 3000$ revoluciones/minuto (rev/min)

La figura 7.10 muestra la curva de corriente límite de oxidación de difenilamina en ausencia de amortiguador en función de la velocidad angular de giro del electrodo. El intervalo ensayado va de 500 rev/min a 3000 rev/min. El perfil observado se ajusta a una línea recta, aunque la ordenada al origen estadísticamente no pasa por el origen, lo que indica que el proceso no es gobernado solo por el transporte de materia, sugiriendo que hay otro proceso involucrado. No se observan desviaciones de este comportamiento por lo que no hay interferencias en el proceso difusivo debido a reacciones químicas acopladas.

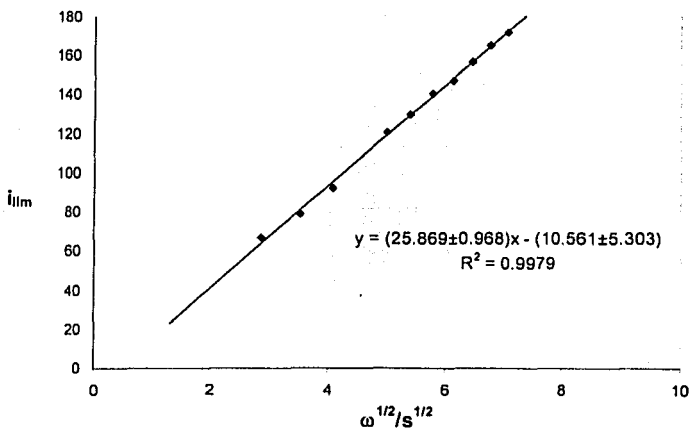
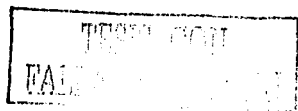


Figura 7.10. Gráfica de $i_{lim}/\omega^{1/2}$ para los datos obtenidos por medio de la voltamperometría de disco giratorio para la oxidación de la DFA 1 mM en ausencia de amortiguador.

A continuación se presentan las gráficas de $i_{lim}/\omega^{1/2} = f(\omega)$, en este caso se puede observar que el perfil de la gráfica muestra una variación mínima, la cual se hace evidente a 500, 750 y 1000 rpm, donde hay una ligera disminución del valor de la función. Para el



intervalo restante, de 1000 a 3000 rpm, se puede afirmar que la función es prácticamente independiente de la velocidad de giro del electrodo.

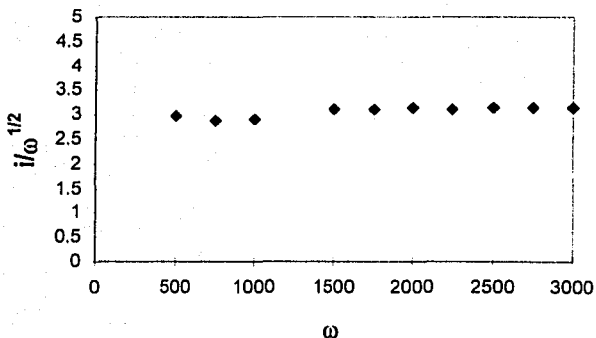
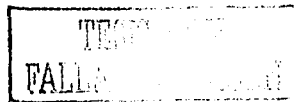


Figura 7.11. Gráfica de $i/\omega^{1/2}$ - ω para la electrooxidación de la DFA 1 mM en 0.1M de TBAP en ausencia de Et_4NBz .

La figura 7.12 muestra la función de $i/\omega^{1/2} = i(i)$, observándose que $i/\omega^{1/2}$ permanece prácticamente constante en el intervalo de valores de corriente. Los valores de corriente se tomaron de los voltamperogramas a un potencial de 800 mV vs AgO/Ag^+ en el cual predomina el proceso de transporte de materia. Este perfil corresponde a un mecanismo de tipo $\text{E}^{(60,61)}$ o bien $\text{EC}^{(60,61)}$, de acuerdo a la figura 2.13 y a la ecuación que relaciona $i/\omega^{1/2} - i$, por lo que no existe una reacción química acoplada anterior que limite el proceso de oxidación. En este caso, el mecanismo de dimerización no modifica las gráficas obtenidas.



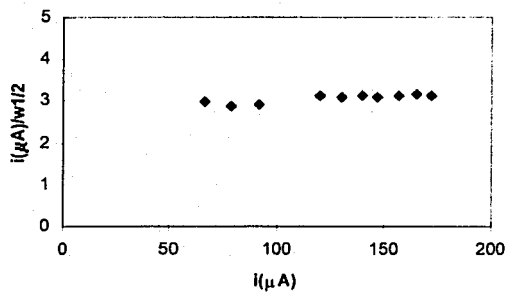
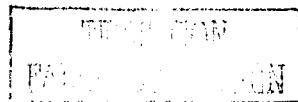


Figura 7.12 Gráfico de $i/\omega^{1/2}$ - i , para la electrooxidación de la difenilamina 1 mM en 0.1M de TBAP en ausencia de amortiguador con un electrodo giratorio de disco de platino.



7.4 Conclusiones

La electrooxidación de la difenilamina en ausencia de amortiguador implica la formación de un dímero con un mecanismo de tipo $EC_{dim}E$ de acuerdo a lo reportado en la literatura.

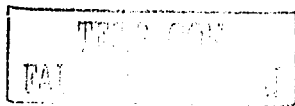
La variación de $i_{pa}-v^{1/2}$ muestra una tendencia lineal en el intervalo de velocidades de barrido de potencial para concentraciones de 0.99 mM, 1.96 mM, 2.91 mM y 3.85 mM., lo que implica que el proceso está limitado por difusión y las reacciones químicas acopladas no interfieren en la reacción. Para la concentración menor la ordenada al origen no pasa por cero lo que implica que puede llevarse a cabo un proceso de adsorción en esta concentración. La función voltamperométrica, $i_{pa}/v^{1/2}-v$ muestra valores que tienen poca variación en velocidades de barrido mayores a 100 mV/s. A velocidades de barrido bajas se puede observar una pequeña disminución de la función, en este caso la etapa que limita el mecanismo se modifica hasta que se alcanza un control por difusión.

La función de $E_{pa}-\log v$ muestra un aumento de potencial, el cual tiene un valor de pendiente de 0.0248V/dec para 1 mM difenilamina, el cual se incrementa con la concentración de difenilamina, esto puede indicar procesos más complejos que una simple reacción de dimerización, afectandose por otras reacciones acopladas de tipo químico.

El valor de E_{pa} se incrementa con el valor de $\log C$ con una pendiente de 0.0297V/dec que indica un proceso en el cual se lleva a cabo una reacción de dimerización que en este caso es a partir de una reacción radical-radical.

Los experimentos con el electrodo de disco giratorio muestran un proceso controlado por el transporte de materia.

Estos resultados se tomarán en cuenta como referencia para el estudio de la oxidación de difenilamina en presencia de diferentes compuestos orgánicos, ácidos y básicos.



8.0 Electrooxidación de la difenilamina en acetonitrilo en medio ácido: Ácido metansulfónico (HMet).

8.1 Voltamperometría cíclica



La figura 8.1 muestra el perfil de los voltamperogramas de la oxidación anódica de 1 mM. difenilamina en acetonitrilo totalmente seco y en medio ácido.

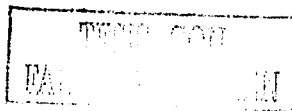
En ausencia de ácido metansulfónico los potenciales de pico que aparecen son: $E_{p1} = 0.6\text{V vs Ag}^0/\text{Ag}^+$ y $E_{p2} = 0.695\text{V vs Ag}^0/\text{Ag}^+$, al agregar el ácido el potencial de pico anódico es $0.68\text{V vs Ag}^0/\text{Ag}^+$. Las reacciones de oxidación en ausencia de ácido corresponden en este caso a las que se muestran en el esquema 8.1, tanto a la primera señal como a la segunda.

El efecto del ácido metansulfónico en el voltamperograma a una velocidad de barrido de 25 mV/s , se puede producir la aparición de un solo pico de oxidación y el incremento del tamaño de la corriente de pico, lo que indica que de los dos procesos observados inicialmente cambian a uno solo.

En presencia de ácido metanosulfónico la secuencia de reacciones de electrooxidación se muestran en el esquema 8.1b.

Las dos señales de reducción que aparecen al invertir el barrido de potencial en ausencia de ácido se encuentran en 0.348V y $0.435\text{V vs Ag}^0/\text{Ag}^+$. En presencia de 0.01M ácido metanosulfónico se observan estas señales en 0.41V y $0.450\text{V vs Ag}^0/\text{Ag}^+$. Las reacciones que se llevan a cabo se presentan en el esquema 8.1.

Las señales de reducción corresponden al siguiente esquema de reacciones



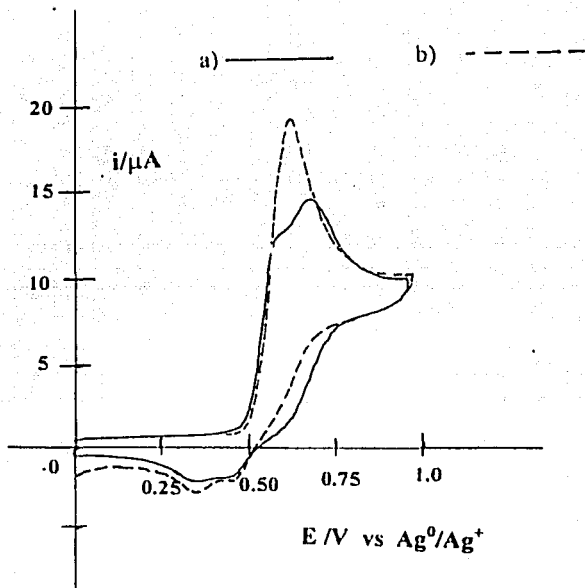
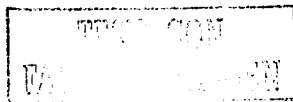
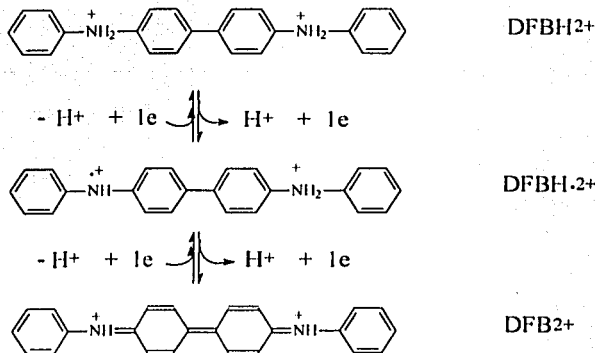


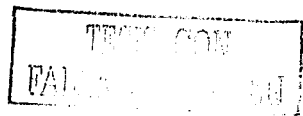
Figura 8.1 Voltamperogramas cíclicos para la electrooxidación de la difenilamina 1mM en 0.1M de TBAP en acetonitrilo, $v = 25 \text{ mV/s}$, electrodo auxiliar: barra de oro, electrodo de referencia: Ag^0/Ag^+ , electrodo de referencia: platino. (a) medio sin amortiguamiento, (b) ácido metanosulfónico 0.01M., pH 5.09.

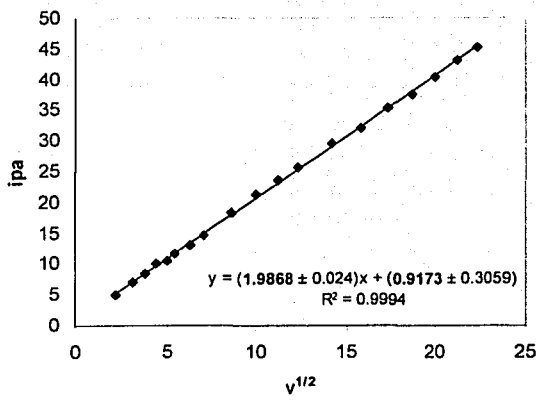




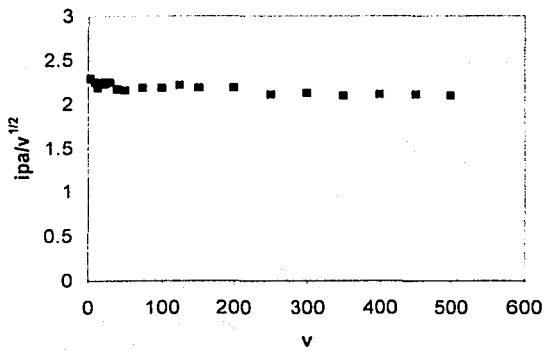
Esquema 8.1. Secuencia de reacciones de la electrooxidación de la difenilbencidina en presencia de ácido 0.01M metansulfónico.

La variación de $\text{ipa} \cdot v^{1/2}$ se ajusta a un modelo lineal, esto implica que el proceso de oxidación está limitado por difusión, se puede observar que la gráfica no pasa por el origen lo que puede ser efecto de procesos de adsorción. La gráfica de $\text{ipa}/v^{1/2} - v$ muestra una disminución progresiva a velocidades de barrido mayores a 40 mV/s lo que implica que la reacción química acoplada controla el proceso de electrooxidación, sin embargo, existe una influencia de la reacción química acoplada anterior a la reacción electroquímica. A velocidades de barrido menores se observa un ligero incremento de la función, lo que sugiere que las reacciones químicas acopladas controlan el proceso por lo que en esta región la función aumenta. en este caso la reacción anterior al proceso de transferencia de carga, que es la disociación de la amina protonada. La disminución de $\text{ipa}/v^{1/2}$ al aumentar v , puede deberse a un proceso controlado por uno de tipo CE o uno ECE, además del mecanismo de dimerización.



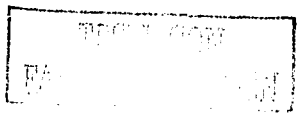


(a)



(b)

Figura 8.2. Electrooxidación de la difenilamina en 0.1M de TBAP en acetonitrilo en presencia de 0.25M HMt. (a) Variación de la corriente de pico anódico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. (b) variación de $i_{pa}/v^{1/2}$ en función de la velocidad de barrido.



La figura 8.3 muestra la variación del potencial del pico anódico respecto a la variación de $\log v$, se observa un aumento al aumentar el valor de la velocidad de barrido de potencial, la variación observada es de 19.4 mV/dec, lo que corresponde a un mecanismo de dimerización de tipo DIM1. Estos resultados son similares a los obtenidos en la literatura para estas condiciones.

La formación del dímero ocurre al reaccionar dos moléculas de radical catión formadas. A partir de la pendiente obtenida, se puede indicar que se lleva a cabo un proceso de dimerización y ésta es la reacción que limita el proceso de oxidación

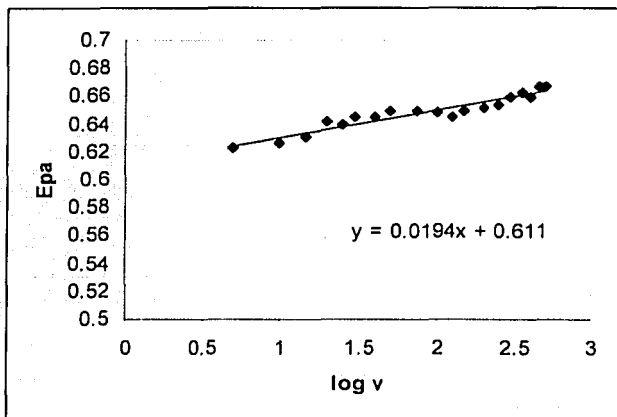
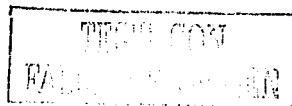


Figura 8.3. Variación del potencial de pico anódico en función del logaritmo de la velocidad de barrido. Electrooxidación de la difenilamina en 0.1M de TBAP en acetonitrilo en presencia de 0.25M HMet.



8.2 Efecto de la concentración de difenilamina.

Se estudió la influencia de la concentración de difenilamina en un medio sin amortiguamiento y en medio ácido. La concentración ensayada fue de 6 mM. difenilamina, seis veces mayor a la ensayada anteriormente.

La figura 8.4, muestra el perfil de los voltamperogramas cíclicos de la difenilamina al agregar cantidades crecientes de ácido metansulfónico. En ausencia de ácido, se puede observar un solo pico de oxidación que aparece en 0.70V, figura 8.4a, no se observan los dos picos de la figura 7.1 y 7.2. se puede sugerir que el mecanismo observado en el esquema 7.1 ocurre en presencia de pequeñas cantidades de agua. Al invertir el sentido del barrido aparecen dos ondas de reducción de la difenilbenzidina, así como las dos reacciones de oxidación asociadas a estas últimas.

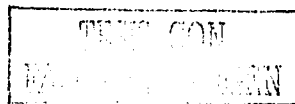
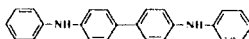
Al incrementarse sucesivamente la cantidad de ácido metansulfónico en la disolución, se observa una disminución del pico de oxidación. Al invertir el sentido del barrido de potencial, aparece una sola señal de reducción, lo que sugiere que se promueve un mecanismo de transferencia bielectrónica en la reducción de la difenilbenzidina formada. En la figura 8.4-II se observa el perfil de la oxidación de la difenilamina en presencia de 0.33M ácido metansulfónico, pH 3.52. Se presenta un desplazamiento del potencial de pico anódico hacia valores más positivos, 0.78V vs Ag^0/Ag^+ . Se observa una disminución de la corriente de pico anódico, de 200 μA disminuye a 172 μA .

Al disminuir el pH ocurre un desplazamiento del potencial de pico ahora en Epa = 0.83V vs Ag^0/Ag^+ , a pH 2.81

Los procesos de reducción corresponden a la reducción de la difenilbenzidina¹¹ generada a partir de la oxidación de la difenilamina.

Al realizar ciclos sucesivos, en todos los casos se observa el incremento en la corriente de reducción y oxidación de las señales de los productos generados en este caso la difenilbenzidina, debido a la electropolimerización que se lleva a cabo.

¹¹ La difenilbenzidina (DFB) tiene la siguiente estructura:



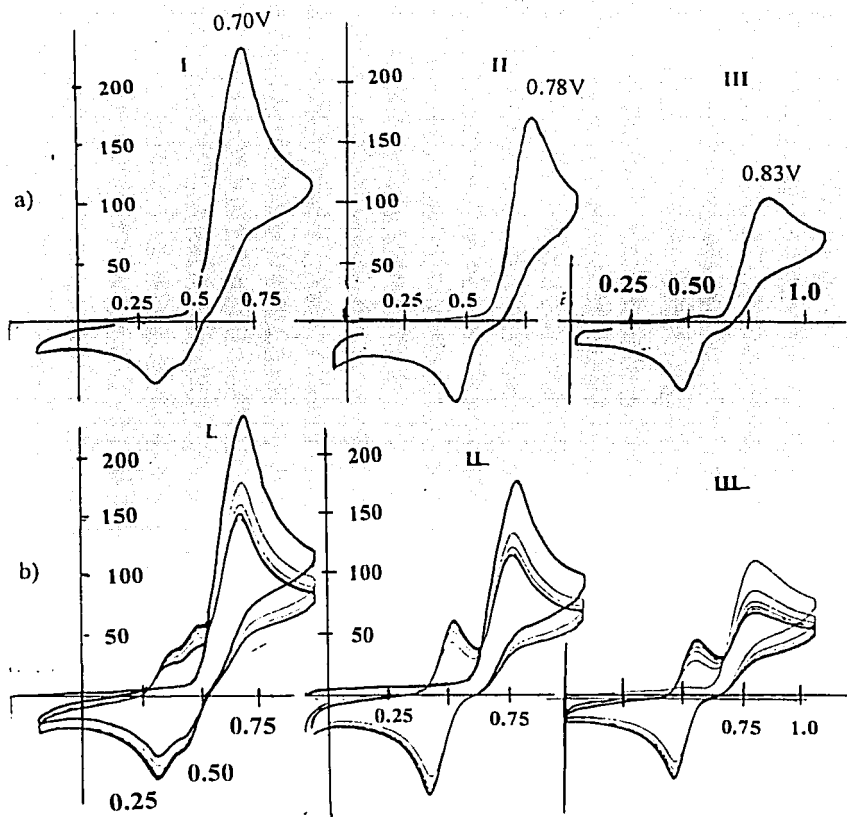
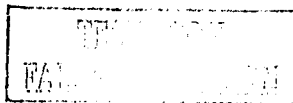


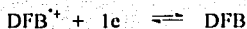
Figura 8.4 Voltamperogramas cíclicos de oxidación de la difenilamina 6 mM en acetonitrilo al agregar cantidades crecientes de ácido metanosulfónico concentrado; I) 0 M (pH 15.73); II) 0.33M (pH 3.52); III) 0.60M (pH 2.81) . (a) un ciclo, (b) ciclos sucesivos.



El proceso de oxidación global en un medio ácido es el siguiente:



la difenilbenzidina oxidada se genera durante la oxidación anódica. Los procesos de reducción en medio neutro corresponden a las siguientes reacciones de reducción



mientras que para los medios ácidos, el proceso es global

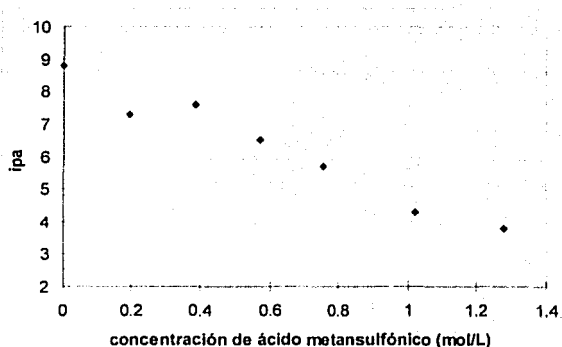
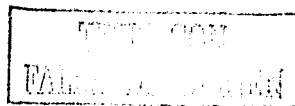


Figura 8.5. Evolución de la corriente de pico anódico de la oxidación de difenilamina al cambiar la concentración de ácido metansulfónico.

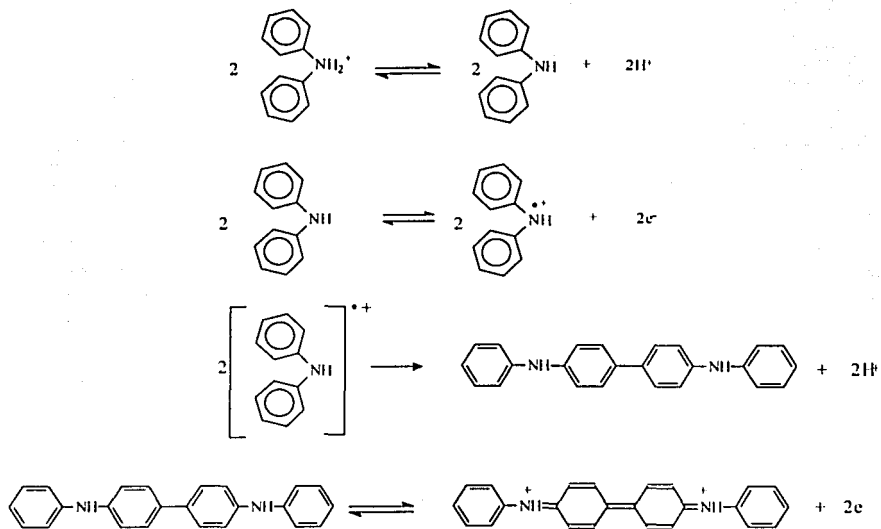
En la figura 8.5 se observa una disminución de la corriente de pico anódica al incrementarse la concentración de ácido metansulfónico (HMet) en la disolución, lo cual



evidencia la influencia de la protonación de la amina en la oxidación de ésta. El equilibrio ácido base se desplaza hacia la forma protonada de la amina, por lo que la concentración de la especie electroactiva disminuye.

La figura 8.6 muestra la variación del potencial de pico anódico (Epa) con la concentración de HMet en el medio de reacción. El valor de Epa aumenta a medida que aumenta la concentración de ácido, lo cual muestra la dependencia del potencial respecto al nivel de acidez del medio.

La secuencia de reacciones para la oxidación de difenilamina en medio ácido se muestra a continuación.



Esquema 8.2. Oxidación de difenilamina en presencia de un ácido.



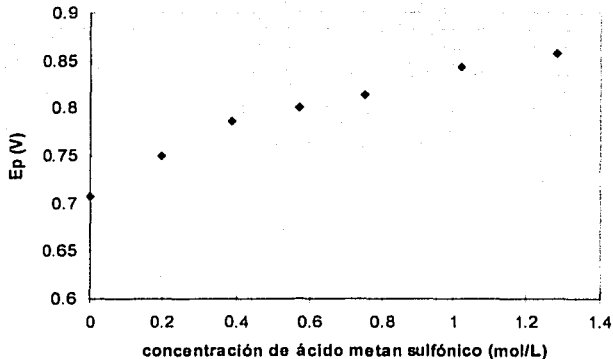


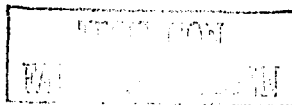
Figura 8.6. Cambio del potencial de pico anódico de la oxidación de difenilamina al agregar ácido metansulfónico.

La variación del potencial de pico de la electrooxidación de difenilamina está relacionada con la variación del potencial del par redox, $E^{0'}$, en medio ácido. La ecuación que describe esta variación es la siguiente que corresponde a la reacción global del esquema 8.2:

$$E = E^0 - 0.06pH + \frac{0.06}{4} \log \frac{[DFB^{2+}]}{[Ph_2NH_2^+]^2}$$

Los valores de pH de los diferentes medios ensayados, con diferentes concentraciones de ácido metansulfónico, se determinaron experimentalmente con el electrodo de vidrio calibrado. Se observa una variación lineal con una pendiente de -0.068V/década, la variación esperada es de 0.06V/década, a pesar de la diferencia se puede afirmar que la variación corresponde a la descrita en la ecuación anterior.

En la figura 8.7 se muestra la gráfica de E_p -pH obtenida.



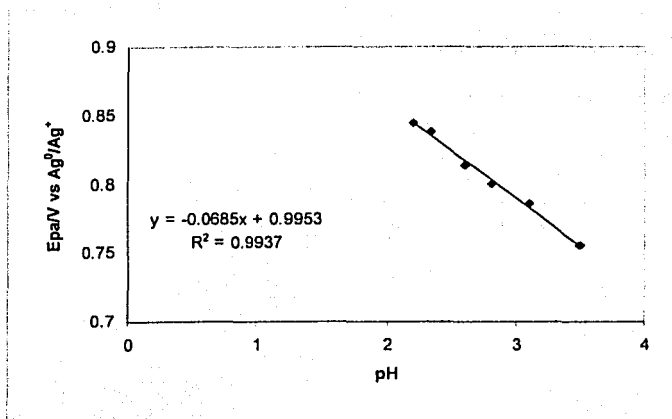
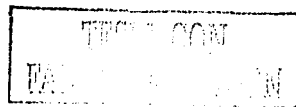


Figura 8.7. Variación del potencial de pico anódico de electrooxidación de 6 mM difenilamina en función del pH del medio de reacción.



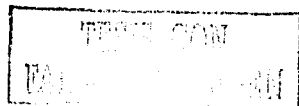
8.3 Determinación del número de electrones de la oxidación de difenilamina en presencia de ácido metansulfónico.

8.3.1 Voltamperometría cíclica.

Con el fin de comparar y hacer una estimación rápida del número de electrones transferidos durante la reacción electroquímica, se realizaron experimentos en los que se compara el perfil de los voltamperogramas cíclicos en la electrooxidación de 6 mM ferroceno y de 6 mM difenilamina en un medio sin amortiguamiento de pH y en presencia de 1M ácido metansulfónico (HMet), pH 2.3. Estos experimentos se realizaron con el objetivo de evidenciar el cambio de mecanismo que se lleva a cabo al cambiar las condiciones del medio de reacción. La figura 8.8 muestra los resultados obtenidos.

En la figura 8.80a se muestran los voltamperogramas cíclicos de electrooxidación de 6 mM difenilamina y de 6 mM ferroceno sin amortiguamiento. El potencial de pico anódico de la difenilamina es de 0.71V, en este caso solo se observa una primera señal, anterior a la señal de oxidación, la cual se debe a la oxidación de la difenilamina no protonada, ver esquema 5.1a, junto a la cual está la señal debida a la oxidación de la difenilamina protonada durante el proceso de oxidación, esquema 7.1b, este efecto puede ser debido a la concentración de amina. Los potenciales de reducción de los productos formados se encuentran 0.44V y en 0.32V vs Ag^0/Ag^+ , los cuales se deben al sistema de la difenilbencidina formada. La altura de pico de la difenilamina es 1.7 veces más grande que la corriente de pico de ferroceno.

En presencia de ácido metansulfónico 1.0M, pH 2.3 se observa una disminución de la corriente de pico anódico, la cual se compara con un voltamperograma obtenido para ferroceno en presencia de HMet 1M, la altura de pico anódico es similar en ambos casos.



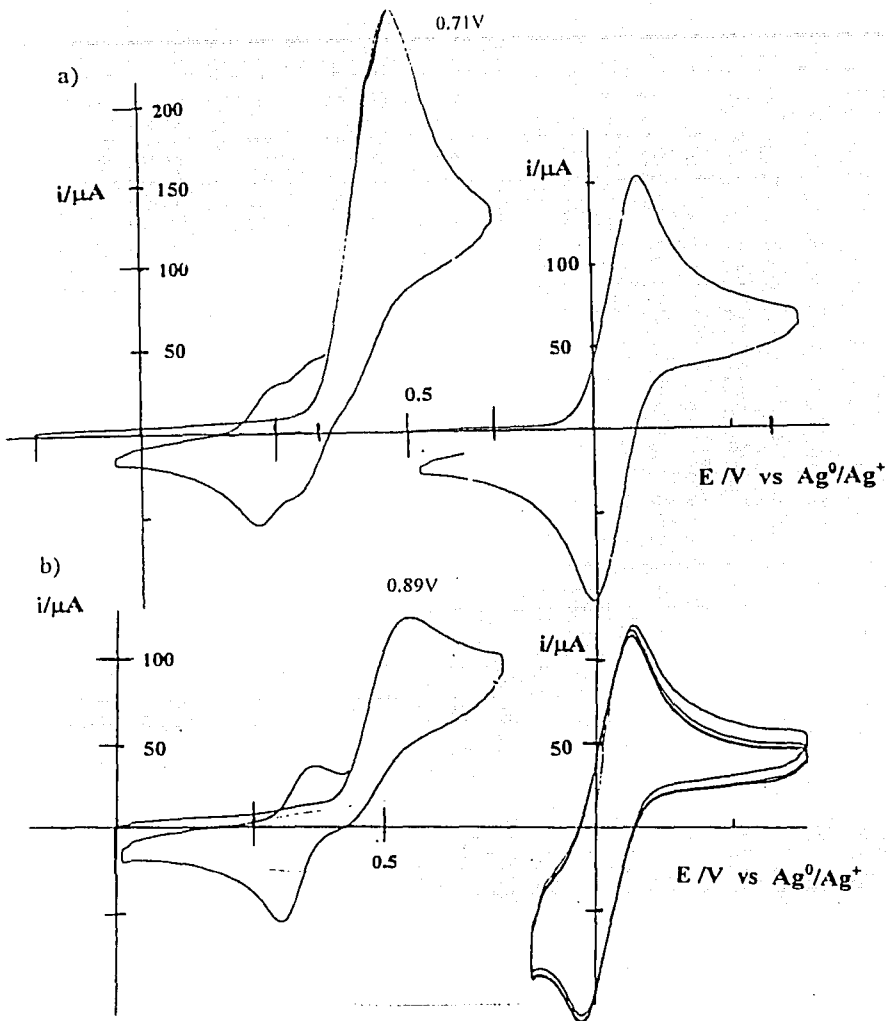
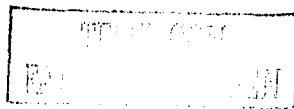


Figura 8.8. Voltamperogramas cíclicos de la oxidación de ferroceno 6 mM (Fc) y difenilamina 6 mM (DFA) en 0.1M de TBAP en acetonitrilo, $v = 500$ mV/s, electrodo de trabajo: Pt, electrodo de referencia: Ag^0/Ag^+ , electrodo auxiliar: barra de oro. (a) sin amortiguamiento, (b) en presencia de ácido metansulfónico 1M, pH 2.3.

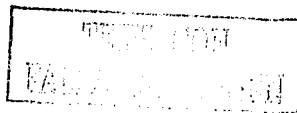


8.3.2 Voltamperometría lineal.

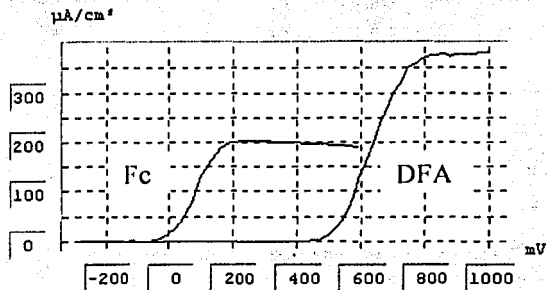
Con el fin de evidenciar el cambio de mecanismo global en condiciones estacionarias, para la oxidación de la difenilamina en presencia y en ausencia de ácido metansulfónico, se utilizó la técnica de voltamperometría lineal con disco giratorio. Las gráficas obtenidas con un microdisco de platino se muestran en la figura 8.9.

En la figura 8.9a se muestran los voltamperogramas lineales en régimen de difusión convectiva para la electrooxidación de difenilamina 6 mM y ferroceno 6 mM en un medio de reacción sin amortiguamiento de pH, se puede observar que la magnitud de la corriente límite es aproximadamente el doble de la obtenida para ferroceno, ocurre una ligera disminución de la corriente hacia valores de 400 mV a valores más positivos, posiblemente debido a un fenómeno de adsorción evidenciado a esta concentración, para la difenilamina este efecto no se observa. En la figura 8.9b el medio de reacción contiene ácido metansulfónico 1M, en este caso las magnitudes de corriente límite para ferroceno y difenilamina son similares. Se puede ver además que el perfil de oxidación de ferroceno no presenta el efecto observado en ausencia de ácido. En este caso se puede apreciar la disminución de la corriente en el caso de la oxidación de ferroceno. El perfil para la difenilamina no presenta este efecto.

Cuando se agrega ácido metansulfónico en concentración de 1M (pH 2.2), se observa una disminución de la corriente límite de la oxidación de la difenilamina y por otra parte, la corriente límite de oxidación de ferroceno no presenta el efecto observado en ausencia de HMet.



(a)



(b)

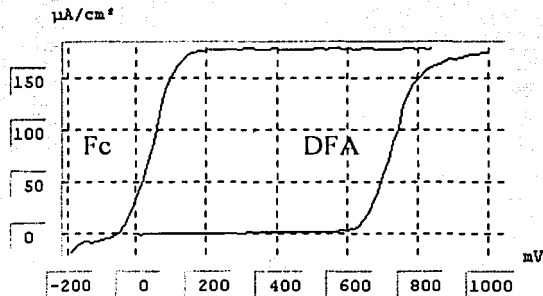
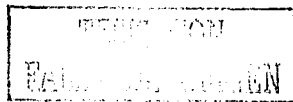


Figura 8.9 Voltamperogramas lineales para la oxidación de 6mM ferroceno (Fc) y 6 mM difenilamina (DFA) en acetonitrilo, en 0.1M TBAP en acetonitrilo, sin amortiguar el pH. $v = 500$ mV/min, $\omega = 1000$ rpm, microelectrodo de trabajo: Pt, electrodo auxiliar: barra de oro, electrodo de referencia: Ag^0/Ag^+ . (a) en ausencia de ácido, (b) en presencia de ácido.

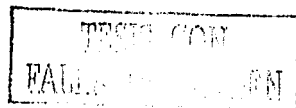


8.3.3 Ultramicroelectrodo.

La figura 8.10 muestra los voltamperogramas obtenidos a partir de un ultramicroelectrodo de platino para la electrooxidación de ferroceno y difenilamina 6 mM. El objetivo es observar efectos del electrolito soporte ya que con esta técnica es posible tener como medio de reacción el disolvente solo, sin electrolito soporte y así observar efectos de difusión de solamente las especies electroactivas.

Se puede observar que para la oxidación de ferroceno en ausencia de ácido, la corriente límite disminuye gradualmente a potenciales mayores de 400 mV, esta disminución de la corriente puede ser debido a fenómenos de adsorción a este intervalo de concentración de ferroceno, ya que como puede observarse en la figura 7.6 para ferroceno 1 mM, la corriente no disminuye, lo que muestra un efecto de la concentración. Este efecto observado para la oxidación de ferroceno es más marcado que el observado en el caso de un microelectrodo de platino, figura 8.9.

Al agregar ácido se observa un cambio en el perfil de la oxidación de 6 mM difenilamina, la corriente límite disminuye y para el caso de ferroceno, ya no se observa la caída de corriente. Posiblemente el ácido metansulfónico inhibe la adsorción de ferroceno.



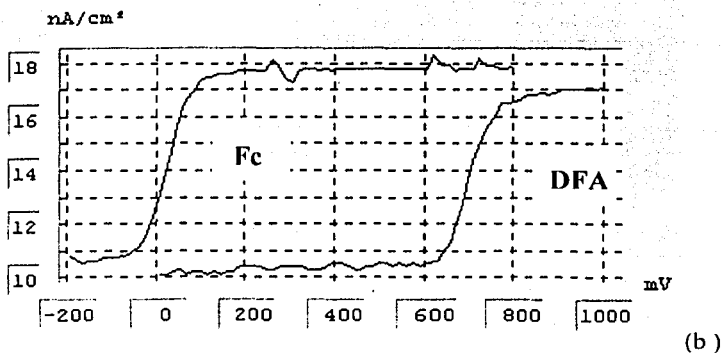
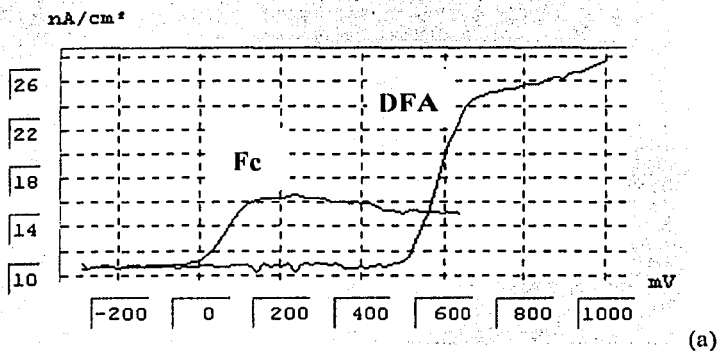


Figura 8.10 Voltamperogramas lineales para la oxidación de ferroceno (Fc) 6mM y difenilamina (DFA) 6mM, $v = 500$ mV/min, $\omega = 1000$ rpm, electrodo de trabajo: ultramicroelectrodo de Pt, electrodo auxiliar: barra de oro, electrodo de referencia: Ag^0/Ag^+ . (a) ausencia de ácido, (b) ácido metanosulfónico 1M, pH 2.2.

El número de electrones intercambiados en la electrooxidación se determinó a partir de experimentos de cronoamperometría y voltamperometría lineal de acuerdo al método de Baranski y colaboradores, reportado en la literatura⁽⁶³⁾, en ambos casos se realizaron con un microelectrodo y con un ultramicroelectrodo de platino. Este método se ha empleado en la determinación del número de electrones en la electrorreducción de o-nitrofenol en condiciones de amortiguamiento^(48,49).

El número de electrones se obtiene a partir de la siguiente relación⁽⁶³⁾:

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

n es el número de electrones que se transfieren en la reacción electroquímica, S es la pendiente de la curva $i-t^{1/2}$ con el microelectrodo de platino, I_{∞} es la corriente obtenida mediante cronoamperometría con un ultramicroelectrodo de platino, c es la concentración de la especie electroactiva, el subíndice std se refiere a los parámetros obtenidos a partir de un compuesto usado como referencia, en este caso el ferroceno.

El método realiza una comparación del número de electrones intercambiados durante una reacción electroquímica respecto a la reacción de un compuesto de referencia que en este caso es el ferroceno.

Este método se basa en determinaciones de $i-t$ aplicando un pulso de potencial en un microelectrodo y en un ultramicroelectrodo. El valor cronoamperométrico de la corriente límite de difusión, I_{∞} , se obtiene con un ultramicroelectrodo de Pt⁰ (*PAR*). El valor de la pendiente de la gráfica $I = f(t^{1/2})$ (S) se obtiene con el microdisco de platino (*Tacussel*). Los cronoamperogramas se obtienen aplicando un potencial fijo en cada electrodo sólido en un potencial de +850 mV vs Ag⁰/Ag⁺ para difenilamina y +300 mV en el caso de ferroceno. En el caso del ultramicroelectrodo, el valor de la corriente se mide a un tiempo suficientemente largo, $t = 20$ segundos, para asegurar un valor en condiciones estacionarias y que la corriente medida corresponda a I_{∞} . Los electrodos son pulidos entre cada ensayo.

Para este propósito se usaron disoluciones de ferroceno puro en 0.1M TBAP en acetonitrilo.

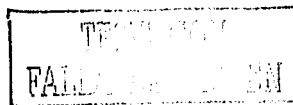
Como resultado se obtuvo una transferencia de 1.92 mol de electrones por mol de difenilamina. En medio ácido, el resultado arroja una transferencia de 1.2 mol de electrones por mol de difenilamina. Los resultados obtenidos sugieren una transferencia de 2 electrones en un medio de reacción sin amortiguamiento y de 1 al amortiguar el pH. Sin embargo la disminución de la corriente de pico de voltamperometría cíclica y la corriente límite tanto para la voltamperometría de disco rotatorio y con el ultramicroelectrodo se debe más bien a un efecto de concentración de ácido metansulfónico, el cual protona a la difenilamina e inhibe su oxidación.

7.4 Conclusiones

La presencia de ácido metansulfónico en el proceso de electrooxidación de difenilamina en acetonitrilo provoca la protonación de la amina, siendo el proceso global el siguiente

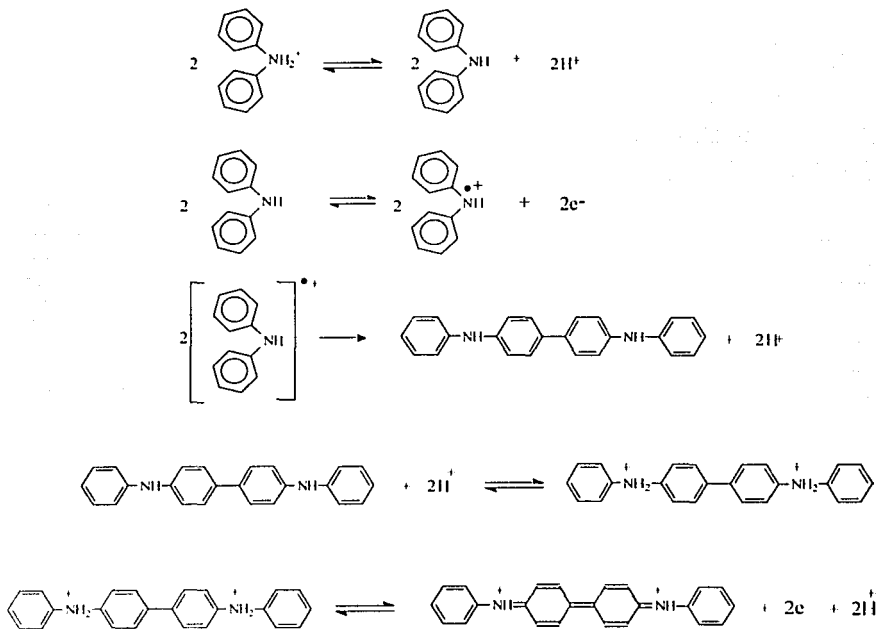


El proceso de electrooxidación de 1 mM difenilamina en presencia de 0.25M HMet está controlado por la difusión. Se puede observar un efecto de adsorción en la oxidación de la amina. La función corriente muestra una disminución progresiva en el intervalo de velocidades de barrido de trabajo, lo cual puede ser efecto de la reacción anterior a la transferencia de carga debida a la desprotonación de la amina o bien a la reacción de dimerización. De acuerdo a los resultados obtenidos para Epa-log v, que se verán más adelante, se puede afirmar que el control de la cinética de la electrooxidación está determinado por la reacción de dimerización, lo que concuerda con el comportamiento de la función corriente que para este tipo de reacciones se espera que disminuya al incrementar la velocidad de barrido de potencial, lo cual coincide también con un mecanismo tipo CE, de



acuerdo al perfil de la función $ipav^{-1/2}$, la cual disminuye al aumentar v . En este caso, el mecanismo de dimerización es el que controla el proceso.

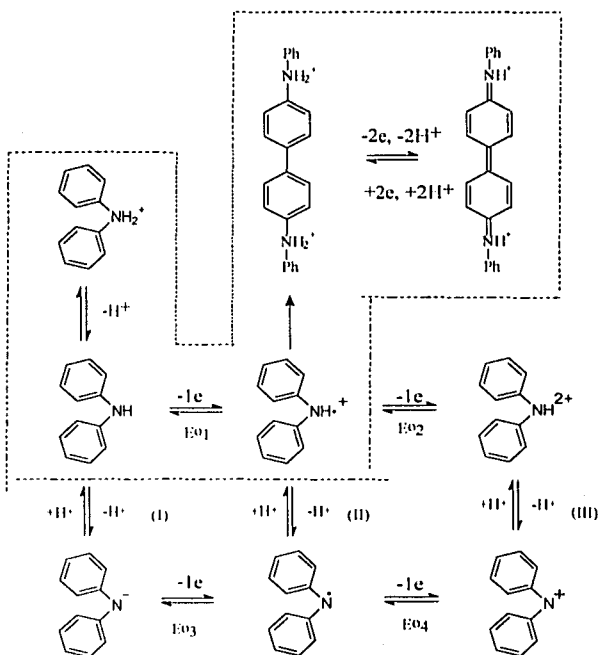
La variación de E_p -log v mostró una variación de 19,4 mV/dec para la electrooxidación de difenilamina en presencia de 0.25M HMet. Esta variación corresponde a un mecanismo de dimerización tipo DIM1 que en este caso corresponde a una de tipo C-C para la formación del derivado de bencidina.



Esquema 8.3. Secuencia de reacciones para la electrooxidación de difenilamina en presencia de ácido metansulfónico en el acetonitrilo.

En presencia de una concentración de ácido de 0.60M y 1.1M se observa una disminución de la corriente de pico anódico. El número aparente de electrones disminuye lo cual se observó con varias técnicas, como voltamperometría cíclica, voltamperometría lineal de disco rotatorio y con un ultramicroelectrodo. Este comportamiento es debido a un efecto de desplazamiento del equilibrio de electrooxidación global.

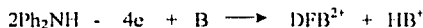
Se pueden entonces asignar valores de pH para las rutas mecanísticas de oxidación de difenilamina en acetonitrilo a pH impuesto. Para medios ácidos con ácido metansulfónico se tiene el siguiente intervalo de pH así como la ruta del mecanismo.



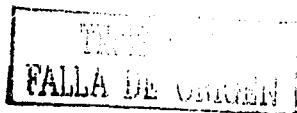
Esquema 8.4. Valores experimentales de pH, asignados al mecanismo de electrooxidación de difenilamina en presencia de un ácido pH 2.3-5.09.

9.0 Efecto del H₂O en la electrooxidación de difenilamina.

La presencia de agua en la oxidación de la difenilamina tiene un efecto similar en el perfil voltamperométrico, figura 9.1, $v = 50$ mV/s. En ausencia de agua los potenciales de pico aparecen en 0.6V vs Ag^0/Ag^+ y en 0.695 V vs Ag^0/Ag^+ al agregar agua, 3.8 mM., el potencial de pico es 0.62V vs Ag^0/Ag^+ . Cuando la concentración de agua es de 1.89M el potencial de pico conserva el mismo valor, siendo el voltamperograma más agudo en su forma., figura 9.1c. En este caso, el agua actúa como una base. Inicialmente se observan dos procesos y el perfil cambia al agregar agua, evidenciando un solo proceso, similar a lo reportado en la literatura^(16,26), es decir, la difenilamina deja de competir en la reacción de protonación, siendo la base, en este caso el agua, la que se protona.



En la figura 9.2 se muestran las curvas obtenidas a partir de los datos generados de los experimentos de electrooxidación de la difenilamina. La variación de la corriente de pico anódico, i_{pa} , respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (figura 9.2) puede considerarse lineal en el intervalo de velocidades de barrido ensayadas. La figura 9.2b muestra poca variación en un intervalo de velocidades de barrido de potencial mayores a 50 mV/s, en esta zona se ha alcanzado un control difusional del proceso de electrooxidación de la difenilamina, sin embargo a velocidades menores la función aumenta debido probablemente a que las reacciones químicas acopladas controlan el proceso de oxidación.



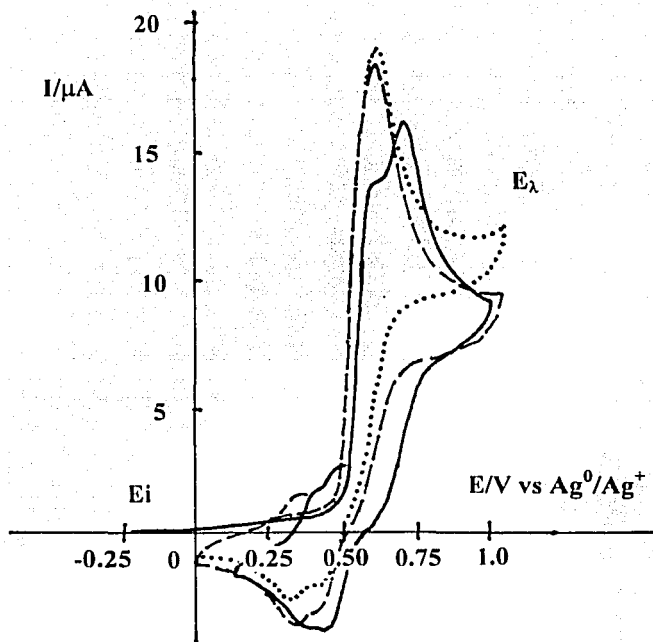
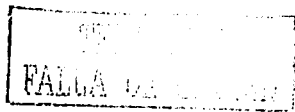
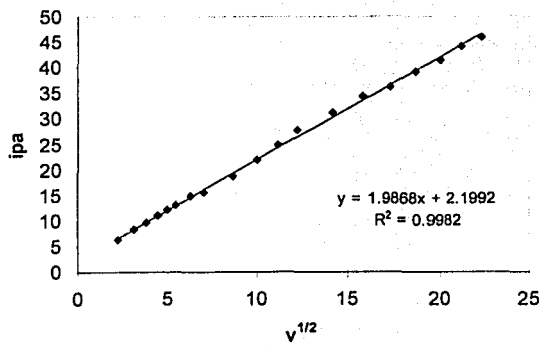
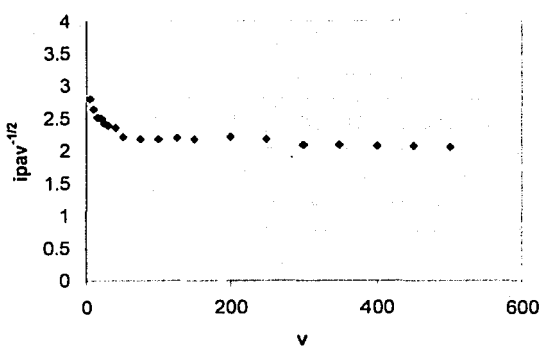


Figura 9.1 Evolución de los voltamperogramas cíclicos para la oxidación de la difenilamina 1 mM en 0.1M de TBAP en acetonitrilo. $v = 50$ mV/s, electrodo auxiliar: barra de oro, electrodo de referencia: Ag^0/Ag^+ , electrodo de trabajo: platino. (—) medio sin amortiguamiento; (---) 3.8 mM H_2O ; (••••) 1.89M H_2O . $E_i = -0.3$ V





(a)



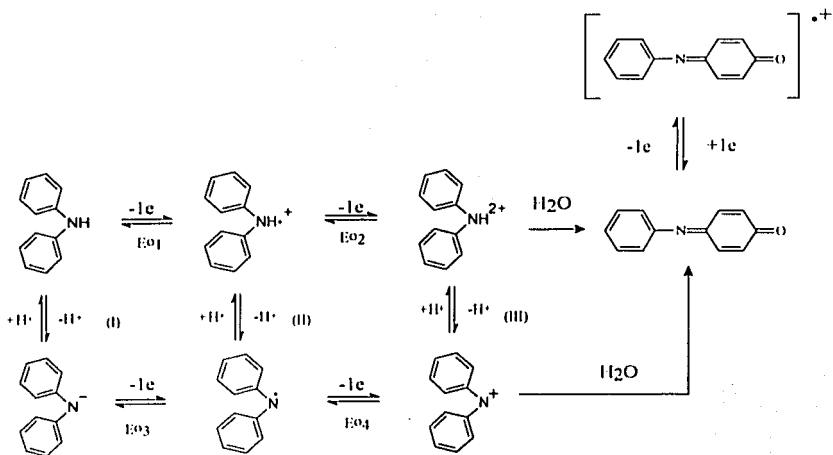
(b)

Figura 9.2. Electrooxidación de la difenilamina en 0.1M de TBAP en acetonitrilo en presencia de 3.8 mM H₂O. (a) Variación de la corriente de pico anódico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. (b) variación de $i_{pa}/v^{1/2}$ en función de la velocidad de barrido.

De acuerdo al esquema presentado por Cauquis y colaboradores⁽¹⁹⁾, el producto de oxidación de electrooxidación de difenilamina es un derivado tipo quinona con un átomo de



nitrógeno, el cual puede oxidarse posteriormente. Este puede ser un producto de oxidación y junto a la difenilbenzidina pueden producirse durante el proceso de electrooxidación. Las señales de reducción de la figura 9.1 cambian progresivamente al agregar agua, desplazándose hacia potenciales menos positivos

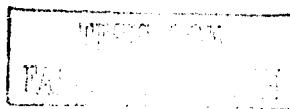


Conclusiones

La adición de agua modifica el proceso de electrooxidación de difenilamina, modificando el perfil de los voltamperogramas en los cuales se observa el cambio de dos procesos sucesivos de oxidación a uno de oxidación global, éste aparece hacia potenciales menos positivos.

El proceso de oxidación de la difenilamina está controlado por difusión en un intervalo de velocidades de barrido de potencial mayores a 50mV/s a valores menores el proceso está controlado por las reacciones químicas acopladas.

En este caso, el agua participa como base y desplaza a la difenilamina como receptor de protones. El mecanismo de electrooxidación puede observarse en el esquema 5.2.



10.0 Electrooxidación de difenilamina en el acetonitrilo en medio alcalino.

10.1 Piridina.

El cambio de mecanismo en condiciones alcalinas, es uno de los aspectos interesantes en el estudio electroquímico de la difenilamina. Una de las bases que se empleará es la piridina, la cual es una base relativamente débil. Esta cambia el mecanismo de electrooxidación de la difenilamina.

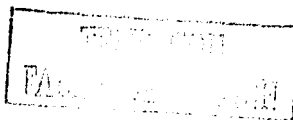


Piridina

En la figura 10.1 se muestra la influencia de la piridina en los perfiles de los voltamperogramas para la oxidación de 1 mM difenilamina. La figura 10.1a, a pH libre y 10.1a a pH impuesto. En la figura 10.1b se observa la oxidación de difenilamina a una velocidad de 500 mV/s en ausencia de piridina.

La señal de oxidación presenta un hombro que aparece antes del potencial de pico anódico ($E_{pa} = 0.67V$). La figura 10.1a muestra el perfil para la oxidación de difenilamina en presencia de piridina, en este caso la concentración de piridina (0.12M.) es 12 veces mayor que la de difenilamina (1 mM.). Se observa un desplazamiento del potencial de pico anódico, éste aparece en 0.49V vs Ag^0/Ag^+ , el valor de pH en la disolución es de 15.3 el cual es cercano a la neutralidad en este medio.

Las señales de reducción de los productos obtenidos en la electrólisis también sufren un cambio en el perfil, en ausencia de la base aparecen dos señales de reducción en 0.43V y en 0.25V vs Ag^0/Ag^+ , que son debidas al sistema de la difenilbenzidina. En presencia de la base aparece una señal en 0.01V y una señal de oxidación en 0.16V. Ésta puede deberse a la generación de difenilbenzidina, que ha sido mencionada como producto de oxidación de difenilamina en presencia de piridina⁽²⁶⁾, o bien de la fenilendiamina^(16,22), que ha sido reportada como producto de la electrooxidación de difenilamina en presencia de una base de tipo piridínica, la 2,6-lutidina.



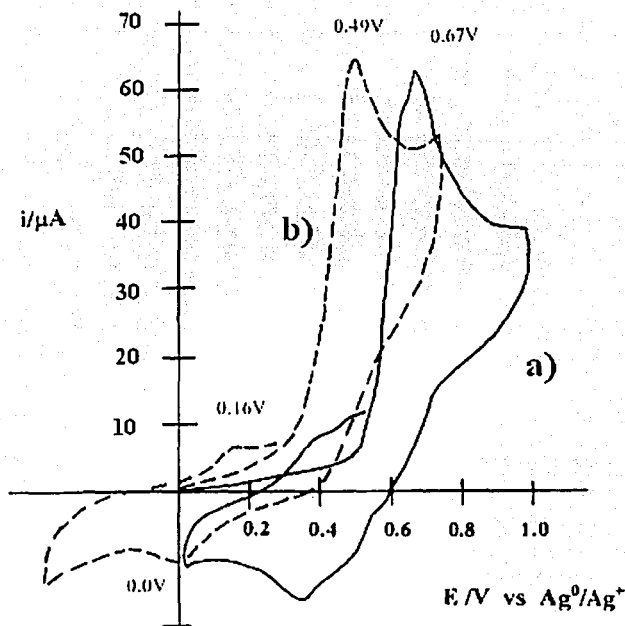


Figura 10.1. Perfil de los voltamperogramas cíclicos de la oxidación de la difenilamina 1 mM en 0.1M de TBAP en acetonitrilo, $v = 500$ mV/s, electrodo de trabajo: Pt, electrodo auxiliar: barra de oro. (a) medio sin amortiguamiento, (b) en presencia de piridina 0.12M, pH 15.3

La figura 10.2 muestra el perfil de los voltamperogramas de oxidación de difenilamina 1 mM. , se pueden observar los perfiles en ausencia de piridina, con 0.124M., pH 16.25 y 0.742M., pH 17.44, de piridina, los potenciales de pico anódico son: 0.65V, 0.52V y 0.49V respectivamente. Se puede observar la influencia de la base en los



potenciales de oxidación, los cuales han sido desplazados hacia potenciales menos positivos, lo que sugiere el carácter ácido base del proceso de oxidación. Al comparar la figura (c) se puede apreciar que se presenta una señal de reducción definida a potenciales más negativos que en (b), en este caso se observa en -0.73V . Lo interesante es el abatimiento de la señal de reducción de los productos formados.

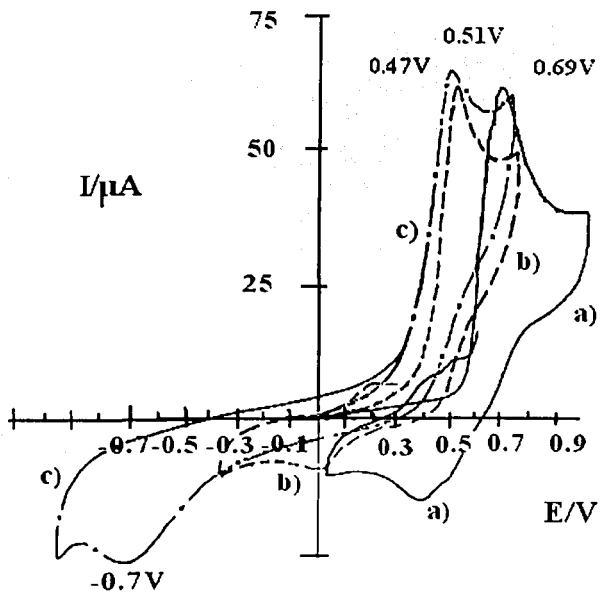
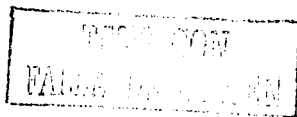


Figura 10.2 Perfil de los voltamperogramas cíclicos de la oxidación de 1 mM difenilamina en 0.1M de TBAP en acetonitrilo, $v = 500 \text{ mV/s}$, electrodo de trabajo: Pt., (a) en un medio sin amortiguamiento, pH 15.1; (b) en presencia de piridina 0.124M pH 16.25; (c) en presencia de piridina 0.742M., pH 17.44



La influencia de la adición de diferentes cantidades de piridina en la oxidación de 2 mM difenilamina se muestra en la figura 10.3.

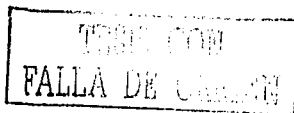
En 10.3a se muestra el voltamperograma cíclico para la oxidación de la difenilamina en ausencia de piridina. Presenta un potencial de pico anódico en 0.62V vs Ag^0/Ag^+ (I), el efecto de la velocidad de barrido impide observar claramente las dos señales observadas a velocidades de barrido bajas. Al invertir el sentido del barrido de potencial se observan las señales de reducción (II y III) así como las señales de oxidación asociadas a las mencionadas anteriormente, II' y III'.

Al agregar piridina en concentración 1 mM., figura 10.3a y b, se observa un hombro en $E = 0.5\text{V}$ (Ia) y posteriormente la oxidación en 0.62V. La señal Ia se incrementa al agregar más piridina al medio, 2 mM, una concentración equivalente a la difenilamina.

Cuando la concentración se incrementa a 3 mM (figura 10.3d), se puede observar que prácticamente aparece un solo pico de oxidación, al invertir el barrido de potencial se observa una sola señal de reducción asociada aún a III. Al agregar una concentración de piridina de 4 mM, figura 10.3e, el potencial de pico anódico aparece en 0.54V, se observa solamente el pico de oxidación (Ia) y posteriormente un incremento de señal a potenciales más positivos, en 0.89V, debido a la influencia de la base en el medio de reacción. Al invertir el barrido de potencial se observan las señales IV y IV' las cuales comienzan a aparecer.

En la literatura se ha reportado que la electrooxidación de difenilamina en presencia de piridina da lugar a la generación de la difenilbenzidina⁽²⁶⁾. Sin embargo se ha reportado que un derivado de la piridina, la 2,6-lutidina, se usa como base para formar la N,N-difenil-N'-fenil-fenilendiamina⁽¹⁶⁾.

Las señales de reducción de los productos generados durante la oxidación de la amina, pueden asociarse con un compuesto diferente a la difenilbenzidina, aunque para obtener resultados concluyentes es necesario realizar experimentos adicionales, entre ellos, una electrólisis exhaustiva e identificar a los productos de electrooxidación.



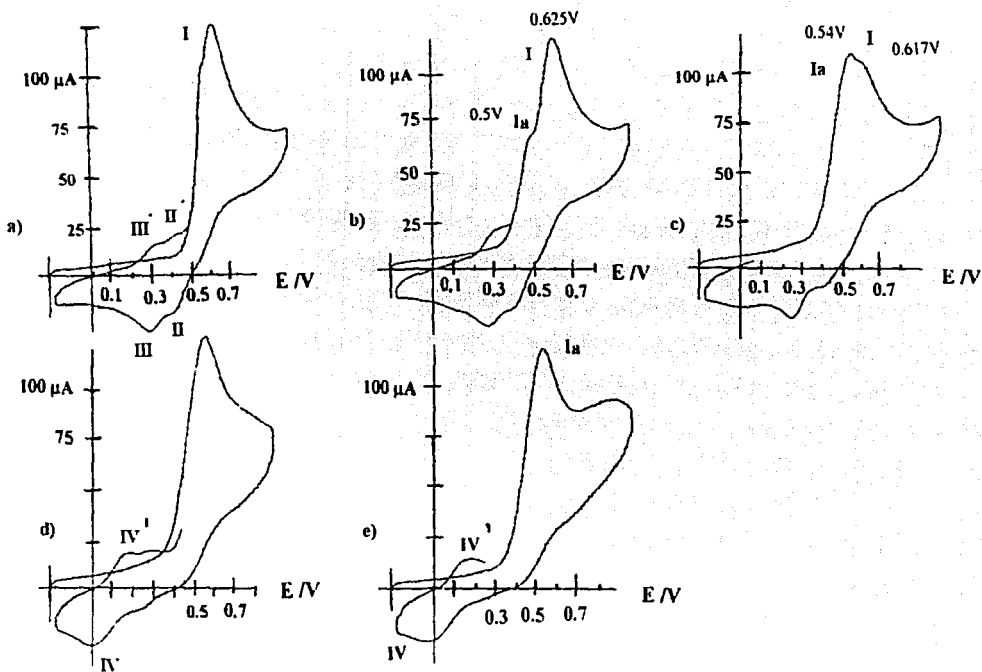


Figura 10.3 Voltamperogramas cíclicos de la electrooxidación de la difenilamina 2 mM en presencia de piridina en 0.1M de TBAP en acetonitrilo, $v = 500$ mV/s. electrodo de trabajo: Pt. electrodo de referencia: Ag^0/Ag^+ , electrodo auxiliar: barra de oro. a) 0 μL : b) 1 mM (pH 12.14): c) 2 mM (pH 14.37): d) 3 mM (pH 14.56): e) 15 mM (pH 14.71)

La figura 10.4 muestra la variación lineal de la corriente de pico anódico respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial. A partir de esta curva se puede decir que este proceso está controlado por difusión y las reacciones químicas acopladas no se evidencian en el intervalo de velocidades de barrido de potencial. En este caso, la ordenada al origen estadísticamente pasa por cero, por lo que no hay reacciones de adsorción que afecten el proceso de electrooxidación de la difenilamina.

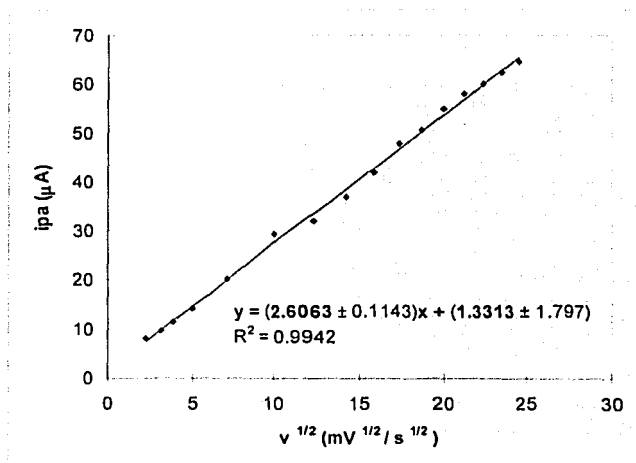
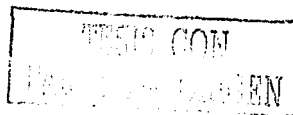


Figura 10.4. Variación de $ipa \cdot v^{1/2}$ para la oxidación de difenilamina 1 mM en presencia de piridina 0.124M, pH 16.25. Como electrolito soporte se utilizó 0.1M de TBAP.

La función $ipa/v^{1/2} = f(v)$ (figura 10.5) muestra, en el intervalo de velocidades de barrido de 50 a 600 mV/s, dos zonas: una a velocidades de barrido menores a 50 mV/s y otra a velocidades mayores. En esta última zona, el valor de la función se mantiene con poca variación. Sin embargo a velocidades de barrido bajas la función aumenta, lo que puede indicar un cambio de estequiometría de la reacción a velocidades de barrido bajas, ya que las reacciones químicas acopladas controlan el proceso de electrooxidación afectando la



función $ipa/v^{1/2}$ en este intervalo de velocidades de barrido. Esto contrasta con lo observado en la figura 5.14 en la cual a velocidades de barrido bajas, la función tiende a disminuir.

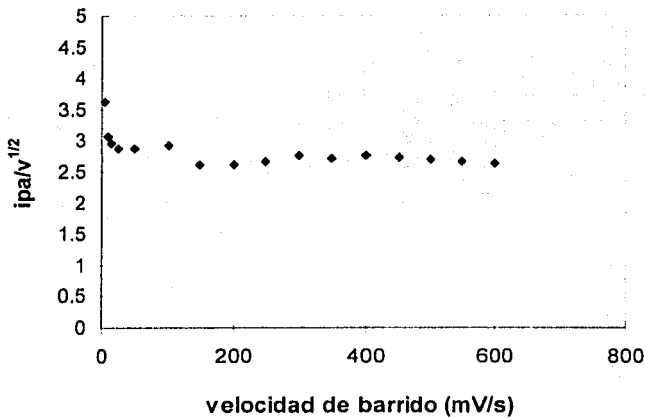


Figura 10.5. Variación de $ipa/v^{1/2}$ respecto al cambio de la velocidad de barrido de potencial para la oxidación de la difenilamina en presencia de piridina 0.124M, pH 16.25, en 0.1M de TBAP.

La figura 10.6 muestra la variación del potencial de pico anódico, E_{pa} , respecto al logaritmo de la velocidad de barrido. Se puede observar que el valor de E_{pa} aumenta proporcionalmente respecto a la velocidad de barrido. Esta variación es significativa de acuerdo a los datos obtenidos con ferroceno. Sin embargo de acuerdo a las posibles rutas mecanísticas de electrooxidación de difenilamina en presencia de bases de fuerza moderada (ver esquema 2.6 y 2.7), la secuencia de reacciones es de tipo ECE. Como se observó en el caso de la oxidación de difenilamina en ausencia de amortiguamiento, la variación de E_{pa} puede discriminar reacciones tipo EC y EC_{dim} , en este caso el valor de la pendiente es de 30.6 mV/dec, lo cual se puede asociar a un mecanismo de dimerización DIM2, en el cual la pendiente esperada es de 29.6 mV/década.

Andrieux y colaboradores⁽²⁸⁾ realizaron el estudio de la oxidación de diferentes aminas aromáticas en acetonitrilo en presencia de bases orgánicas como 2,6-lutidina. Se estudiaron diferentes compuestos derivados de difenilamina. Los valores obtenidos de la pendiente fueron cercanos a 20 mV/dec, los cuales asociaron con reacciones de dimerización tipo radical-radical. En otro trabajo, Amatore y colaboradores⁽⁶⁶⁾ estudiaron la oxidación de diferentes derivados de anilina, los valores de pendiente de las gráficas de $E_{pa} - \log v$ fueron de 20 mV/dec, estos valores aumentaron a 30 mV/dec, al incrementar la concentración de lutidina, esto lo atribuyeron a que la lutidina desplaza al medio de reacción en la reacción de desprotonación que se lleva a cabo y que ésta ocurre exclusivamente por la lutidina.

Esto puede explicar el ligero incremento de pendiente observado en la figura 10.6. Lo cual se aprecia también al incrementar la concentración de piridina a 0.20M en donde se obtiene un valor de pendiente de 0.0324V/dec., figura 10.9.

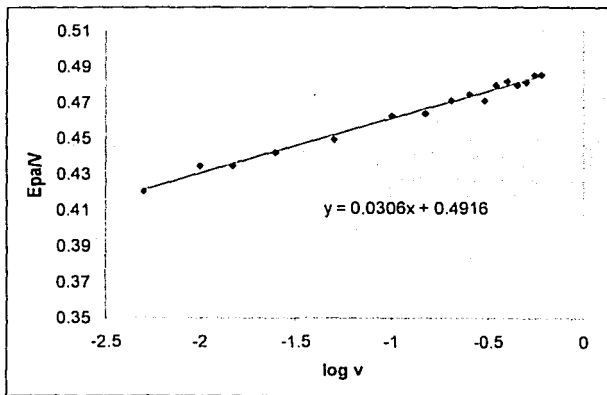


Figura 10.6. Variación del potencial de pico anódico respecto al logaritmo de la velocidad de barrido para la oxidación de la difenilamina en presencia de piridina 0.124M, pH 16.25.

10.1.2 Efecto de la concentración de piridina.

Al realizar el estudio voltamperométrico de difenilamina en presencia de una mayor concentración de piridina (0.20M), se obtuvieron las gráficas que se muestran en la figura 10.7 y 10.85

La figura 10.7 muestra un aumento proporcional de la corriente de pico anódico respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, el coeficiente de correlación obtenido para esta concentración de piridina (0.20M) es de 0.9857, al compararlo con el obtenido para una concentración de piridina de 0.124M ($r^2=0.9942$) se evidencia un cambio debido a la concentración de la base. Sin embargo, si se realiza el análisis en el intervalo de velocidades de barrido de 10-400 mV/s, se puede ver que el ajuste es de $r^2= 0.9965$, se puede observar además un cambio de pendiente lo que indica que hay reacciones químicas acopladas que se manifiestan y afectan el proceso difusional.

La figura 10.8 muestra la función $ipa/v^{1/2} = f(v)$, se puede observar un ligero aumento de la función a velocidades de barrido en el intervalo de 5 a 100 mV/s, a velocidades de barrido entre 150 y 700 mV/s se observa una disminución mucho menos marcada.

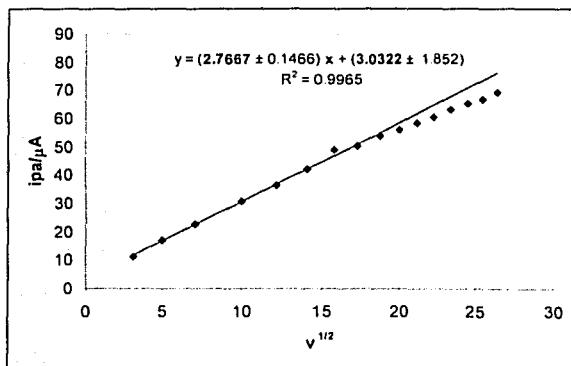


Figura 10.7. Función $ipa-v^{1/2}$ para la oxidación de difenilamina 1 mM en presencia de piridina 0.20M, pH 17.44 y como electrolito soporte se utilizó 0.1M de TBAP

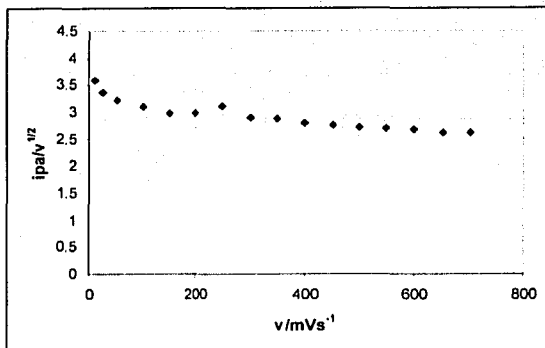
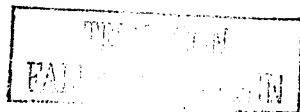


Figura 10.8 variación de $ipa/v^{1/2}$ respecto al cambio de la velocidad de barrido de potencial para la electrooxidación de 1 mM difenilamina en presencia de 0.2M piridina.

La figura 10.9 muestra un aumento en el potencial de pico al aumentar la velocidad de barrido, el cambio de potencial es de 32.4 mV/dec, lo cual es cercano al valor anteriormente obtenido, para una concentración piridina en disolución de 0.124M. Este valor está de acuerdo con lo obtenido para reacciones de electrodimersación de tipo DIM2. De acuerdo con Amatore y colaboradores⁽⁶⁶⁾, posiblemente el cambio de la pendiente involucre reacciones ácido-base en las que participe la base, piridina en este caso. Las reacciones tipo DIM2 involucran una primera transferencia de electrones, oxidación, formando un radical catión, éste reacciona con el sustrato formando un dímero el cual posteriormente sufre una reacción de oxidación. El mecanismo que se puede proponer para estas condiciones es de DIM2.

Algunos autores^(16,21,22) proponen la formación de derivados de fenilendiamina durante la electrooxidación de difenilamina en presencia de bases de fuerza moderada, otros autores proponen la formación de difenilbencidina⁽²⁸⁾. Resultados obtenidos a partir de estudios de electrooxidación de difenilbencidina y de fenilendiaminas e hidrofenzinas permiten decir que los productos de oxidación en presencia de bases como lutidina y piridina son dímeros que forman enlaces C-C, aunque existe la posibilidad de que se formen enlaces C-N, dependiendo de las condiciones del medio de reacción.



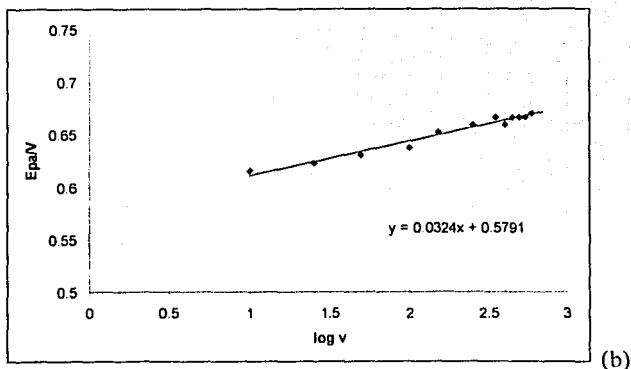


Figura 10.9. Oxidación de la difenilamina 1 mM en presencia de piridina 0.20M, en 0.1M de TBAP. Variación del potencial de pico anódico respecto a la variación del logaritmo de la velocidad de barrido.

El desplazamiento de potencial de oxidación de difenilamina 1 mM, debido a la concentración de piridina se muestra en la figura 10.10. La gráfica muestra una disminución del potencial de pico anódico al aumentar la concentración de piridina, se puede observar que éste depende de las condiciones de acidez del medio, disminuyendo gradualmente. La velocidad de barrido a la cual se tomaron los valores de potencial de pico fue de 50 mV/s. Se puede observar que el potencial disminuye rápidamente al aumentar la concentración de base en el medio de reacción, hasta llegar a obtener condiciones de amortiguamiento en concentraciones de 10, 20 y 22 mM.

A partir de los datos de pH y de los datos de potencial de pico anódico, se construyó la gráfica de la figura 10.10. Se puede observar que la variación es de 0.0554V/dec, la cual es cercana al valor teórico de 0.060V/dec esperada para esta reacción electroquímica. La expresión se muestra a continuación

$$E = E^0 - \frac{0.060}{4} (2pH) + \frac{0.060}{2} \log \frac{[FIDA^{2+}]}{[Ph_2NH]^2}$$

donde $FIDA^{2+}$ es la fenilendiamina en su forma totalmente oxidada

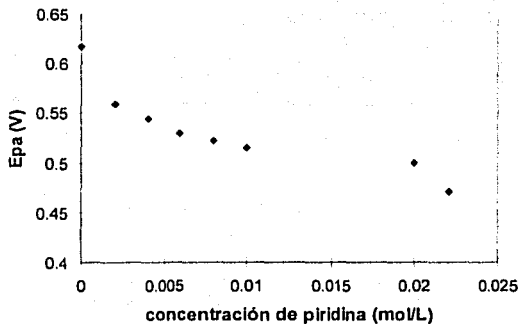


Figura 10.10. Variación de Epa para la oxidación de la difenilamina 1 mM respecto al cambio de la concentración de piridina, se usa como medio de reacción 0.1M de TBAP.

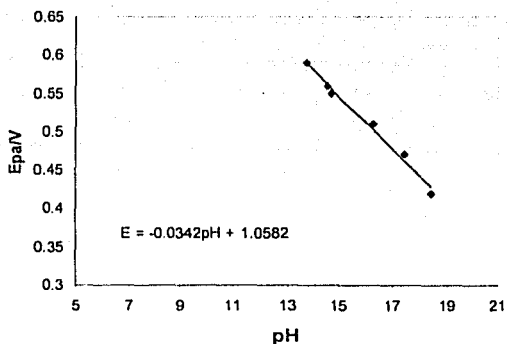
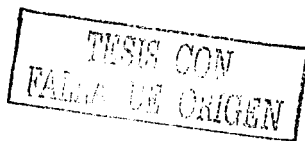


Figura 10.11. Variación de Epa para la oxidación de la difenilamina 1 mM respecto al cambio del pH al cambiar la concentración de piridina, se usa como medio de reacción 0.1M de TBAP.

Con el fin de estudiar el proceso global de la electrooxidación de difenilamina en presencia de piridina, se realizaron los voltamperogramas lineales en régimen estacionario con un electrodo giratorio, figura 5.46, para la oxidación de difenilamina en presencia y ausencia de piridina, se puede observar un desplazamiento de la onda hacia potenciales catódicos dada la influencia del pH impuesto, en ausencia de piridina el potencial de media onda aparece en 0.618 V vs Ag^0/Ag^+ .

Al agregar piridina en una concentración de 2M, pH 18.42, el potencial de media onda se desplaza hacia un valor de 0.382 V vs Ag^0/Ag^+ , ambas curvas presentan un abatimiento de la señal a potenciales más positivos lo cual evidencia la pasivación del electrodo de trabajo. En el caso de la electrooxidación de la difenilamina en presencia de piridina se observa un incremento de la señal de la señal en 0.7V y una disminución hacia 1.2V. Esto puede deberse a que primero se lleva a cabo una transferencia de electrones que forma un intermediario que no está completamente oxidado y su oxidación completa ocurre hacia potenciales más positivos, como ocurre en el voltamperograma lineal de la figura 10.12b.



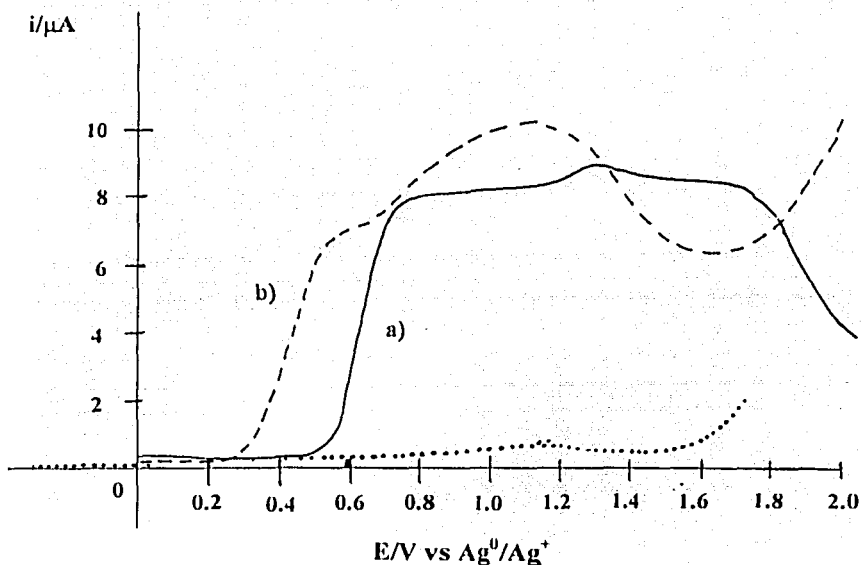
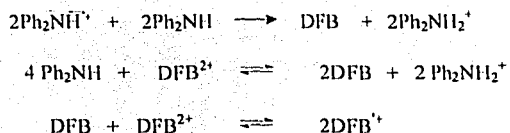
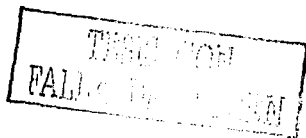


Figura 10.12. Evolución de los voltamperogramas lineales para la electrooxidación de la difenilamina 1 mM en 0.1M de TBAP en acetonitrilo, $v = 5$ mV/s, $\omega = 1000$ rpm., electrodo auxiliar: barra de oro; electrodo de referencia: Ag^0/Ag^+ , electrodo de trabajo: platino. (a) medio sin amortiguamiento, pH 15 (b) en presencia de piridina 2.0 M, pH 18.42

Es probable también que un producto de oxidación reaccione con la difenilamina para formar una especie que siga reaccionando en la interfase, esto se ha mencionado para difenilamina en ausencia de amortiguador, las reacciones mencionadas se muestran a continuación.



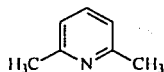
El mecanismo propuesto para la oxidación de difenilamina en presencia de piridina puede ser afectado por reacciones químicas acopladas de este tipo. Por ejemplo el esquema 2.6 muestra el posible mecanismo de electrooxidación de difenilamina en presencia de piridina.



10.2 2,6-lutidina.

10.2.1 Voltamperometría cíclica

Se aumentó la fuerza de la base al agregar 2,6-lutidina, la cual es más fuerte que la piridina. Este compuesto también se ha utilizado para modificar el mecanismo de electrooxidación de la difenilamina. La estructura se muestra a continuación.



La oxidación se llevó a cabo en cuatro medios diferentes: sin lutidina, con lutidina 1 mM, 2.5 mM y 20 mM. En ausencia de base (figura 10.13) se observa un pico de oxidación en 0.675V vs Ag^0/Ag^+ , y al invertir el barrido de potencial aparecen las señales características del sistema de la difenilbenzidina en 0.45V y en 0.35V.

En presencia de 1 mM de base, aparecen dos ondas de oxidación en 0.55V y 0.68V respectivamente, sugiriendo una reacción ácido base en la que interviene la lutidina. Se puede observar una señal de reducción de los productos de oxidación en 0.45V y en 0.25V, lo que indica una modificación de los productos formados durante la oxidación, lo cual puede deberse a la formación de la difenilbenzidina o a la fenilendiamina.

Para una concentración de lutidina 2.5 mM aparece solamente una señal de oxidación en 0.52V. Las señales de oxidación observadas anteriormente desaparecen y solo se observa una señal de reducción en 0.02V.

Cuando la concentración aumenta a 20 mM, esto en condiciones de amortiguamiento, el perfil del pico se vuelve más agudo, observándose un potencial de pico anódico en 0.44V. Se puede observar que la señal de oxidación en 0.02V disminuye el valor absoluto de corriente.

Se ha reportado que los productos formados en la presencia de 2,6-lutidina son N,N,N'-trifenil-fenilendiamina y mezclas con la tetrafenilhidrazina⁽¹⁶⁾. Esto se puede asignar a la señal de reducción observada para una concentración de 20 mM lutidina. Y para una relación de $[Base]/[Ph_2NH]=1.5$, el producto mayoritario es la tetrafenilhidrazina⁽¹⁶⁾.

De acuerdo a los voltamperogramas de la figura 10.13, se puede observar que no presenta un perfil característico de la formación de tetrafenilhidrazina, ver figura 10.28a, por lo tanto se puede sugerir que en estas condiciones el producto principal sigue siendo un dímero con enlace C-C ó C-N, y de acuerdo a los resultados obtenidos por Cauquis y colaboradores⁽¹⁶⁾ se asigna a la fenilendiamina.

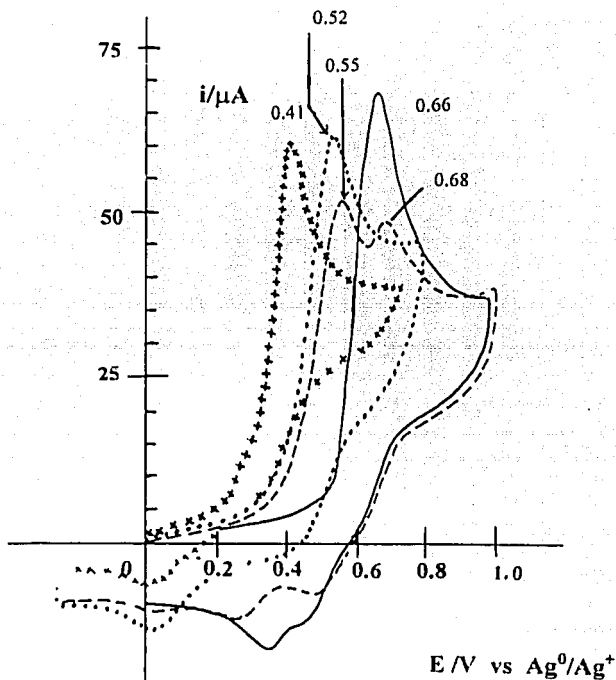
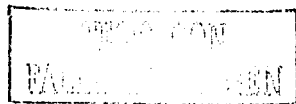


Figura 10.13 Voltamperogramas cíclicos de 1.33 mM dietilamina en 0.1M de TBAP en acetonitrilo, $v = 500$ mV/s,... Las cantidades presentes de 2,6-lutidina son: (—) 0 mM; (---) 1 mM pH 15.3; (.....) 2.5 mM, pH 15.8 (+++++) 20 mM pH 18.5



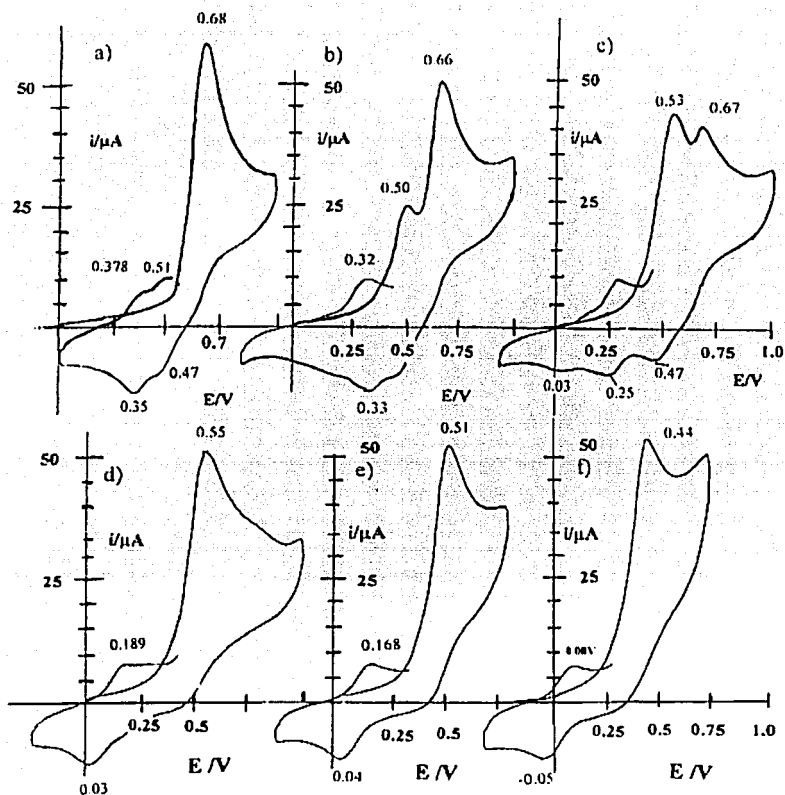


Figura 10.14. Voltamperogramas cíclicos de la difenilamina 1.33M en 0.1M de TBAP en acetonitrilo, $v = 500$ mV/s. Las cantidades presentes de 2,6-lutidina son: a) 0 M; b) 0.5 mM (pH 14.8); c) 1 mM (pH 15.3); d) 1.5 mM (pH 15.5); e) 2 mM (pH 15.7); f) 8.2 mM (pH 16.4).

La figura 10.14 muestra la evolución de los voltamperogramas de 1.33 mM difenilamina en presencia de cantidades crecientes de 2,6-lutidina 0.1M. Debido a la presencia de impurezas de agua o de otros compuestos en el medio de reacción, aparece solamente una señal de oxidación, $E_{pa} = 0.65V$ vs Ag^0/Ag^+ .

En presencia de lutidina 0.5 mM se observa un pico de oxidación previo, $E_{pa} = 0.51V$ vs Ag^0/Ag^+ (figura 10.14b), y posteriormente la señal en 0.66V. Al invertir el barrido de potencial se observan las señales asociadas a la reducción de la bencidina, sin embargo, al invertir nuevamente el barrido de potencial para la oxidación de la bencidina formada, se observa una señal en 0.32V lo que muestra un nuevo sistema formado por la presencia de la base en la disolución.

Al aumentar la concentración de base a 1 mM, se observa un aumento en la señal de oxidación en 0.51V. Al invertir el sentido del barrido de potencial, la señal de la bencidina aparece en 0.47V pero no la otra que se ubica en 0.35V, en este caso aparecen otras señales en 0.25V y en 0.03V. Al invertir el barrido de potencial nuevamente, se observa un pico de oxidación de los productos formados en 0.32V.

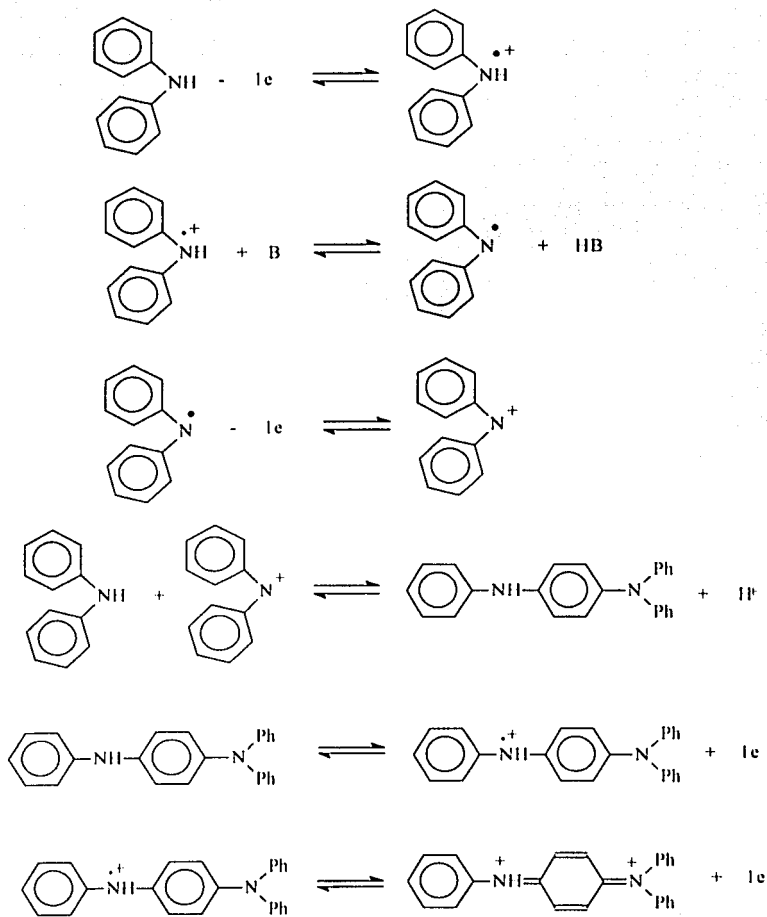
Para una concentración de lutidina 1.5mM, aparece prácticamente solo una señal en 0.55V y al invertir el barrido aparece un nuevo par redox asociado a los productos de oxidación de la difenilamina en este medio de reacción, la señal de reducción de este nuevo par redox, está en 0.03V y la de oxidación en 0.189V.

En presencia de 2 mM de la base se puede observar un desplazamiento del pico de oxidación hacia potenciales negativos, 0.51V. Los potenciales de reducción y de oxidación de los productos formados aparecen en 0.04V y en 0.168V respectivamente.

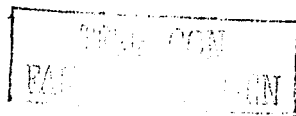
Finalmente, cuando la concentración de lutidina es de 8.2 mM, solamente se observa una señal de oxidación en 0.44 V vs Ag^0/Ag^+ , así como las respectivas señales de reducción en -0.05V y de oxidación en 0.08V vs Ag^0/Ag^+ , del nuevo par redox.

Se ha reportado⁽¹⁶⁾ que en presencia de lutidina, en una relación $[Base]/[Ph_2NH] > 1$, los productos de oxidación son tanto la fenilendiamina como la tetrafenilhidrazina, tabla 2.2a. Las reacciones asociadas a este proceso, en presencia de 2,6-lutidina, propuestas por Cauquis y colaboradores⁽¹⁶⁾ se muestran a continuación:

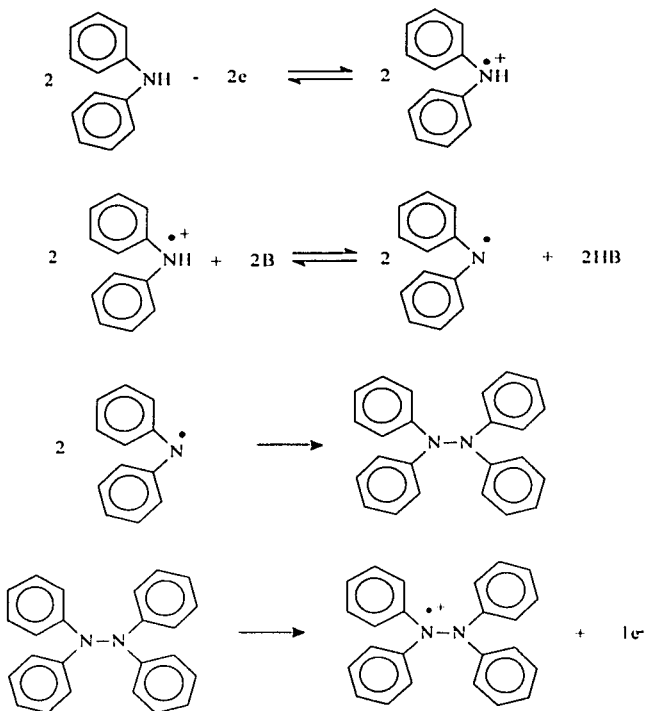




Esquema 10.1. Oxidación de difenilamina en presencia de una base de fuerza moderada.



Este producto se obtiene mayoritariamente cuando se tiene una relación de [Base]/[DFA] con un valor alrededor de 1. Cuando se aumenta la relación a 1.5 o mayor se obtiene una mezcla de tetrafenilhidrazina-fenilendiamina, aunque no se aclara la proporción de éstos⁽¹⁶⁾. El mecanismo de formación de la tetrafenilhidrazina se muestra a continuación



Esquema 10.2. Oxidación de difenilamina en presencia de una base fuerte.

La gráfica $ipa = f(v^{1/2})$ muestran una dependencia lineal (figura 10.15), lo que está de acuerdo con un proceso limitado por difusión, se puede observar que la gráfica no pasa por el origen, lo que indica otro proceso diferente al de difusión, el cual es asignado a fenómenos de adsorción.

La función voltamperométrica (figura 10.16) muestra poca variación a velocidades de barrido mayores a 200 mV/s, disminuyendo ligeramente al aumentar la velocidad de barrido.

Cauquis y colaboradores encontraron la misma tendencia en ausencia de amortiguador, lo cual asociaron a un carácter cinético debido a la formación del dímero. A velocidades menores se observa una mayor variación, en este caso las reacciones químicas acopladas controlan el proceso de oxidación. Probablemente esta variación sea también efecto de la formación conjunta de la fenilendiamina y de la tetrafenilhidrazina.

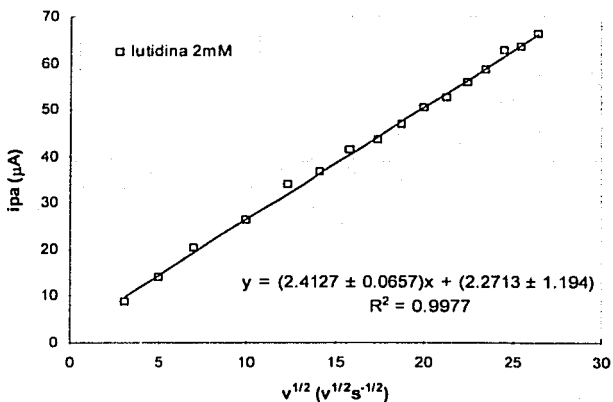
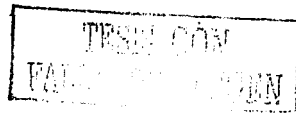


Fig. 10.15 Función $ipa = f(v^{1/2})$ para la oxidación de la difenilamina en acetronitrilo en presencia de 2mM 2,6-lutidina.



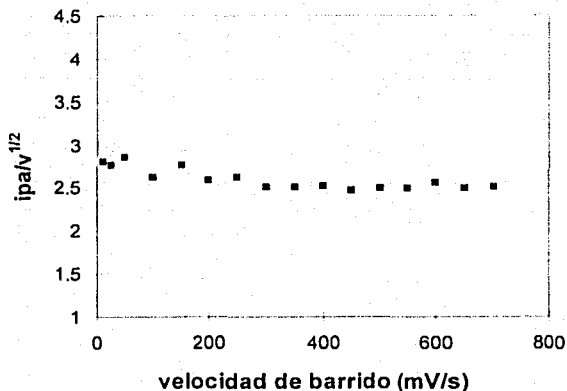
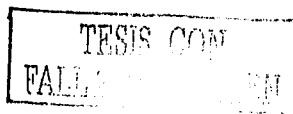


Fig 10.16. Variación de $i_{pa}/v^{1/2}$ respecto al cambio de la velocidad de barrido de potencial para la oxidación de la difenilamina en presencia de 2mM 2,6-lutidina.

La figura 10.17 muestra la variación del potencial de pico anódico respecto al logaritmo de la velocidad de barrido de potencial, se puede observar una pendiente de 30.5 mV/década, lo que de acuerdo los resultados obtenidos por Amatore y colaboradores⁽⁶⁶⁾ puede deberse al efecto de la lutidina en la reacción de desprotonación del radical catión formado.

Esta variación corresponde a un mecanismo de tipo DIM2 en el cual se lleva a cabo la formación del radical catión, que posteriormente reacciona con el reactivo inicial para formar el dímero y que puede sufrir una oxidación posterior. La variación de 30 mV/década puede corresponder a un mecanismo de tipo ECE⁽⁶⁹⁾. Por ejemplo Adams y colaboradores⁽⁴⁾ estudiaron la oxidación de la trifenilamina, estos autores describen el mecanismo de oxidación como de tipo ECE, en este caso el producto de oxidación es un dímero, la tetrafenilbencidina oxidada. La función corriente obtenida para este proceso disminuye al aumentar la velocidad de barrido de potencial, lo cual también se observa en este caso. De acuerdo a los resultados obtenidos el mecanismo de electrooxidación de la difenilamina



puede verse como $EC_{dim}E$ o bien ECE . Hay que señalar que interviene una reacción ácido base, la cual puede limitar el proceso de electrooxidación.

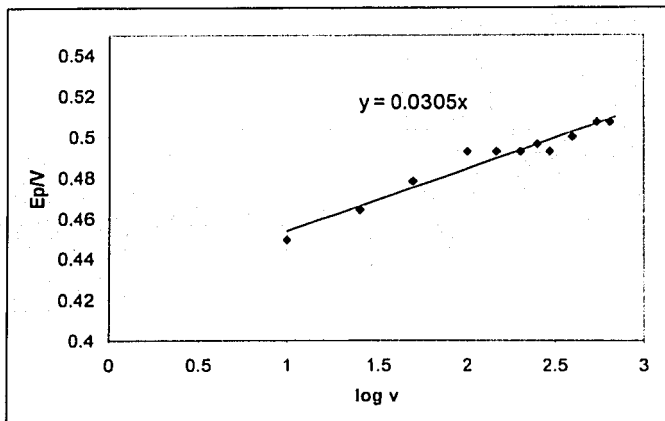
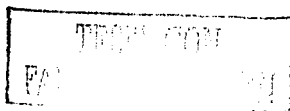


Fig 10.17. Variación del potencial de pico anódico en función del logaritmo de la velocidad de barrido de potencial para la electrooxidación de 1 mM difenilamina en presencia de 0.01M 2,6-lutidina en 0.1M de TBAP.

Al comparar los diferentes resultados obtenidos para la electrooxidación de la difenilamina en presencia de diferentes compuestos, se puede observar que en presencia de ácido metanosulfónico se obtiene el valor más alto de $i_p a/v^{1/2}$. En presencia de piridina y lutidina se puede observar que este valor disminuye, lo cual sugiere una disminución de la estequiometría del proceso. A velocidades de barrido bajas se puede observar un aumento de la función en presencia de piridina y lutidina, esto implica que en este intervalo las reacciones químicas acopladas afectan el proceso de difusión.



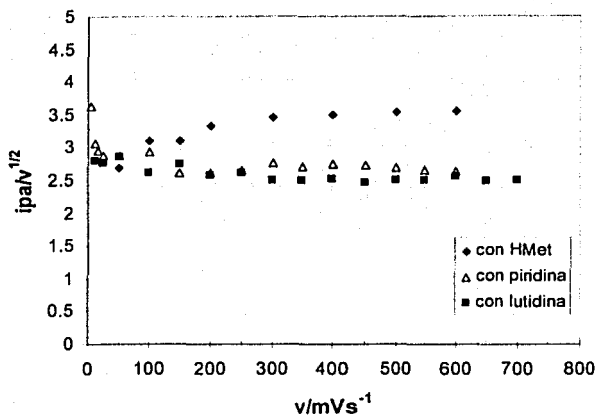
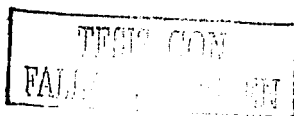


Figura 10.18. Variación de $ipa/v^{1/2}$ respecto al cambio de la velocidad de barrido de potencial para la oxidación de la 1 mM difenilamina en 0.1M TBAP. En presencia de 0.10M ácido metanosulfónico (HMet) (◆); 0.124M piridina (Δ); 2mM 2,6-lutidina (■).



10.2.2 Efecto de la concentración de lutidina

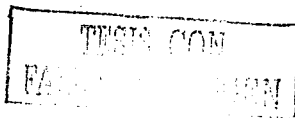
Al incrementar la concentración de lutidina, se puede observar un cambio en el perfil del voltamperograma cíclico, figura 10.19.

En un medio de reacción completamente seco y sin amortiguar, se observan los dos procesos de oxidación de la difenilamina descritos anteriormente. Las señales de reducción de los productos generados características del sistema de difenilbencidina (picos en IV).

En presencia de 0.02M piridina (pH 15.1) se observa solamente un pico de oxidación (pico II) en 0.495V, mostrando una reacción global bielectrónica en la electrooxidación de difenilamina, aumentando la eficiencia del proceso al impedir que la misma difenilamina actúe como base. Los productos de muestran señales de reducción en 0.0V (pico V), lo cual puede asociarse a la formación de difenilbenzidina y en -0.36V (pico VI) puede asociarse a la formación de otros productos, entre ellos la fenilendiamina.

Al agregar 0.02M de lutidina (pH 18.6) se observa un pico de oxidación en 0.41V, posteriormente se observa un hombro en 0.50V. Al invertir el barrido de potencial se observa una señal de reducción poco clara en 0.45V y una señal en 0.02V. Este comportamiento puede corresponder a la formación de la tetrafenilhidrazina (ver figuras 10.20a, 10.28 y 10.44). Los procesos de formación de fenilendiamina y la hidrazina pueden ocurrir simultáneamente. Se puede observar una disminución de la señal localizada en 0.0V, lo cual sugiere que disminuye la formación de este producto. La señal en -0.48V (pico VII) se desplaza hacia potenciales menos positivos y puede asociarse a la formación de productos diferentes al derivado de bencidina, el cual puede ser la fenilendiamina. De acuerdo a la figura 10.2, en presencia de 0.124M piridina (pH 16.25), se observa la señal catódica en 0.0V. Con una concentración de piridina 0.742M (pH 17.44) esta señal desaparece apareciendo una señal en -0.7V, la cual puede deberse a la formación de productos de oxidación diferentes a la difenilbencidina, entre ellos la fenilendiamina.

Cauquis sugiere la formación de Ph_2N^+ , que reacciona posteriormente con la difenilamina para formar la diamina⁽¹⁶⁾, aunque también sugiere que se forma al reaccionar



el radical catión primario ($\text{Ph}_2\text{NH}^{+\bullet}$) con el radical neutro ($\text{Ph}_2\text{NH}^\bullet$) para formar la fenilendiamina⁽¹⁶⁾.

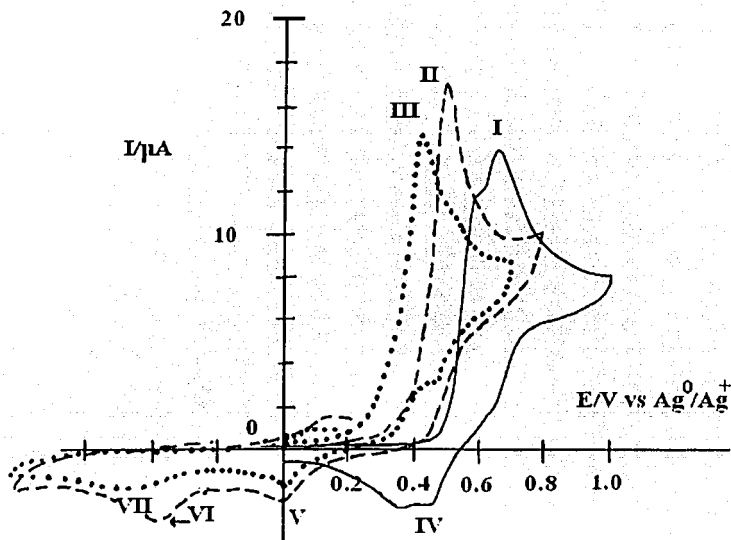
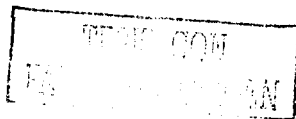


Figura 10.19 Voltamperogramas cíclicos de oxidación de 1 mM difenilamina en presencia de 0.1M TBAP en acetonitrilo en la presencia de: (.....) lutidina 0.02M; (-----) piridina 0.02M; (—) en ausencia de amortiguador. $v = 50$ mV/s.

Cuando la concentración de lutidina es de 0.02M, a velocidades de barrido de 50 mV/s se observa una señal definida de oxidación de difenilamina, figura 10.19b, con una señal que se relaciona con la oxidación de la tetrafenilhidrazina, sin embargo a una velocidad de barrido de 5 mV/s, figura 10.20, se observan dos procesos de oxidación, el perfil observado es similar al que se presenta cuando la concentración de lutidina es 0.187M. Esto implica que a velocidades de barrido bajas se lleva a cabo la formación de ambos productos.



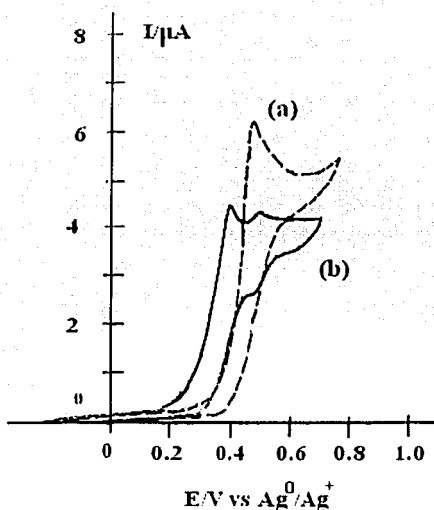
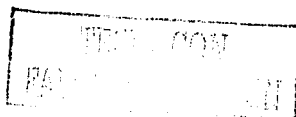


Figura 10.20. Voltamperogramas cíclicos de oxidación de 1 mM difenilamina en presencia de 0.1M TBAP en acetonitrilo en la presencia de: (—) lutidina; (----) piridina. $v = 5 \text{ mV/s}$

Cuando la concentración de lutidina se incrementa a 0.187M, pH 19.8, se puede observar un cambio en el perfil del voltamperograma cíclico, figura 10.21a ($v = 50 \text{ mV/s}$). Se observa una señal de oxidación (I) en 0.36V, posteriormente otra en 0.48V (señal II). Al invertir el barrido de potencial se observa una señal de reducción, II', asociada a la señal II.

Al comparar con el voltamperograma cíclico obtenido en presencia de 0.02M lutidina (pH 18.6, $v = 50 \text{ mV/s}$), se puede observar que aparece un pico III ($E_p = 0.41\text{V}$), observado anteriormente, y una señal en IV ($E_p = 0.5\text{V}$), asociado probablemente a la formación de la hidracina, al invertir el barrido de potencial se observa una señal en el potencial en el cual aparece la señal II'. De acuerdo a estos resultados, se pueden asociar las señales que aparecen para la electrooxidación de difenilamina en presencia de 0.02M lutidina al par formado por la tetrafenilhidrazina y el radical catión de esta, el cual se forma en mayor proporción al aumentar la concentración de base.



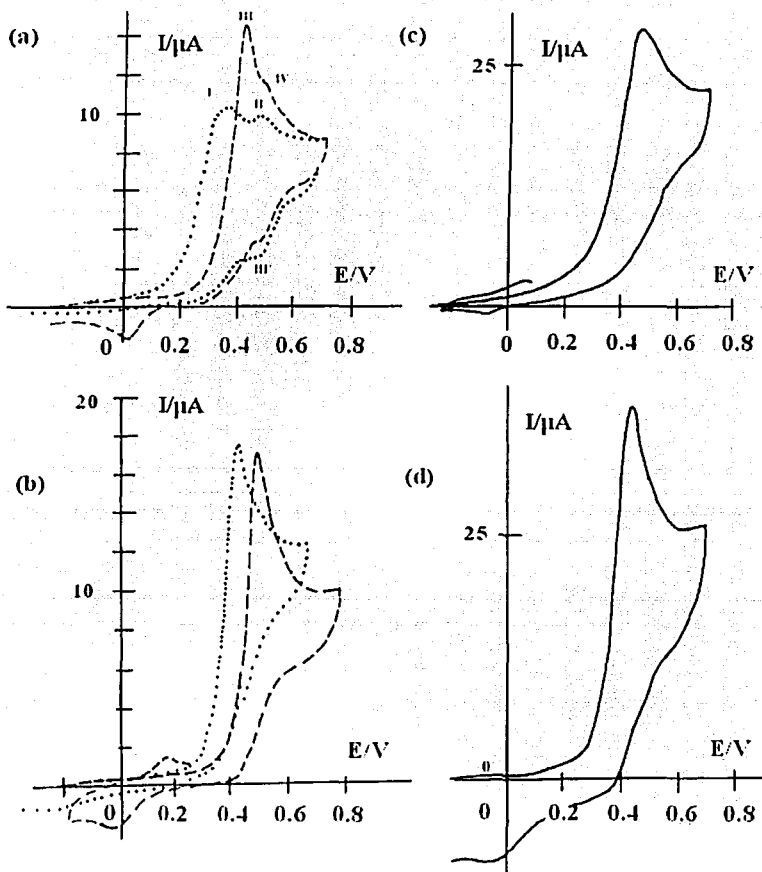
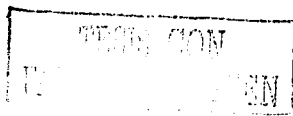


Figura 10.21. Electrooxidación de 1 mM difenilamina en 0.1 M TBAP en acetonitrilo, $v = 50 \text{ mV/s}$. (a) en presencia de lutidina: (.....) 0.187 M , (-----) 0.02 M ; (b) en presencia de piridina: (.....) 0.187 M , (-----), 0.02 M ; (c) en presencia de 0.187 M lutidina, $v = 300 \text{ mV/s}$; (d) en presencia de 0.187 M piridina, $v = 300 \text{ mV/s}$

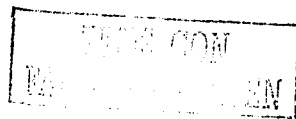


En la figura 10.21b, se observa la electrooxidación de difenilamina en presencia de piridina 0.187M (pH 17.1) y 0.02M (pH 15.1) a 50 mV/s. En presencia de 0.02M lutidina se observa un potencial de pico en 0.48V vs Ag^0/Ag^+ , en esta gráfica no se observan las señales asociadas con el sistema de la hidrazina, al invertir el barrido de potencial se observa una señal de reducción en -10 mV vs Ag^0/Ag^+ , asociada al sistema de la difenilbencidina. Al incrementar la concentración de piridina a 0.187M, se observa un desplazamiento del pico de oxidación hacia 0.40V vs Ag, sin embargo no se aprecia un cambio en la forma del voltamperograma. Al invertir el barrido de potencial no se observa la señal asociada al sistema de la bencidina, se observa una señal en -0.25V la cual puede asociarse a la fenilendiamina. Esto mismo se observó en la figura 10.2.

Al cambiar la velocidad de barrido a 300 mV/s, el voltamperograma de 1mM difenilamina en presencia de 0.187M. lutidina presenta solamente una señal de oxidación con un potencial de pico en 0.46V vs Ag^0/Ag^+ (figura 10.21c). Al invertir el barrido de potencial se puede observar una señal de reducción en un potencial alrededor de -30 mV vs Ag^0/Ag^+ con una señal de oxidación asociada a la mencionada. La forma de la oxidación muestra que probablemente a estas velocidades de barrido de potencial el mecanismo puede cambiar de la formación de la tetrafenilhidrazina a la fenilendiamina y/o bencidina.

En presencia de 0.187M piridina, la electrooxidación de difenilamina a 300 mV/s muestra un pico de electrooxidación localizado en 0.43V con una forma más aguda, se puede observar el pico en -30 mV aparece nuevamente, esto puede deberse a que la reacción química acoplada que limita el proceso de oxidación está en el tiempo ventana de las velocidades de barrido ensayadas.

Al comparar los datos de $i_p/v^{1/2}$ -v, se observa una disminución del valor de la función para la oxidación de difenilamina en presencia de 0.02M de lutidina, evidenciando el cambio de estequiometría. En presencia de 0.187M lutidina, tomando en cuenta la primera señal de oxidación, la función disminuye casi a la mitad, lo que indica en efecto el cambio de mecanismo y de número de electrones transferidos. Se puede observar que en presencia de lutidina 0.02M a velocidades de barrido bajas, la función sigue la misma tendencia que en presencia de lutidina 0.187M y posteriormente aumenta hasta a un valor de



aproximadamente 2, esto puede indicar que a velocidades de barrido bajas la reacción de formación de tetrafenilhidrazina es la que interviene.

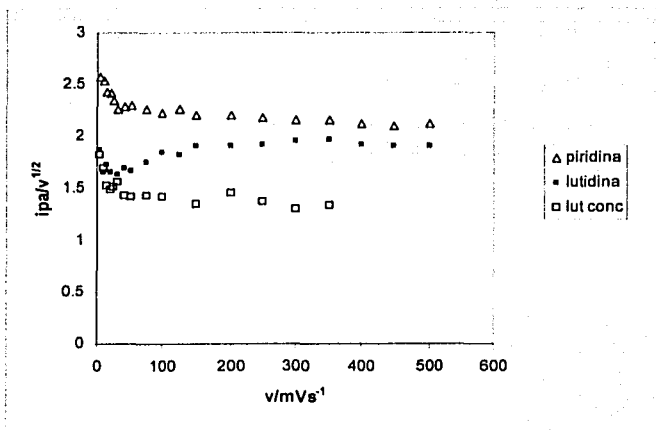
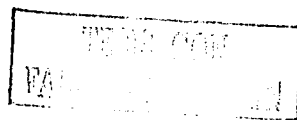


Figura 10.22. Variación de $ipa/v^{1/2}$ respecto al cambio de la velocidad de barrido de potencial para la oxidación de la 1 mM difenilamina en 0.1M TBAP; en presencia de 0.10M; (Δ) 0.02M piridina; (\blacksquare) 0.02M 2,6-lutidina; (\circ) 0.187M 2,6-lutidina.

La figura 10.22a muestra la variación del ancho de pico respecto a la velocidad de barrido de potencial, se puede observar que para HMet, se presenta un perfil en el cual el ancho de pico tiende al asignado para un mecanismo de dimerización tipo DIM1 (radical-radical), en presencia de bases como piridina los valores de ancho de pico se tienden a un mecanismo de tipo DIM2 (radical-sustrato). En el caso de lutidina, se puede observar un valor alto del ancho de pico, probablemente debido a complicaciones en el proceso de oxidación y dimerización por competencia de reacciones para la formación de hidracina y de fenilendiamina. Al aumentar la velocidad de barrido el valor disminuye gradualmente. Estos Resultados son aproximaciones debido al efecto de caída óhmica, la cual no fue compensada, la variación puede ser contribución de este efecto.



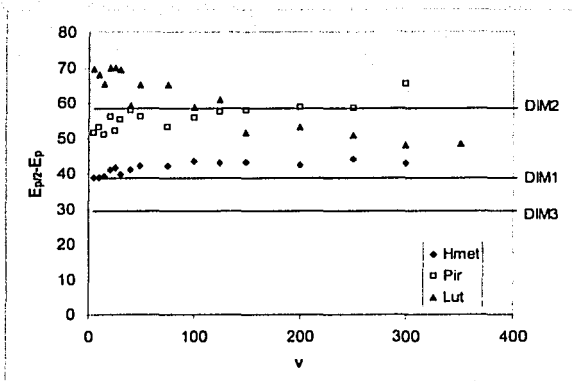
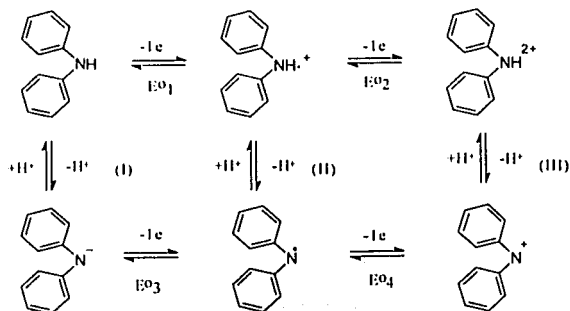
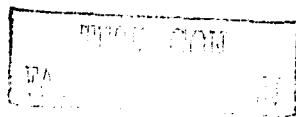


Figura 10.22a. Variación de $E_p/2-E_p$ respecto a la velocidad de barrido de potencial para 1 mM difenilamina en presencia de 0.1M TBAP. En presencia de 0.25M HMet, 0.02M 2,6-lutidina y 0.02M piridina.

Se puede observar un cambio en el perfil de los resultados obtenidos, que indican un cambio de mecanismo de electrooxidación de difenilamina en presencia de piridina y lutidina, por efecto del pH. Esto puede explicarse en términos de los mecanismos propuestos en la literatura⁽¹³⁻²⁰⁾.

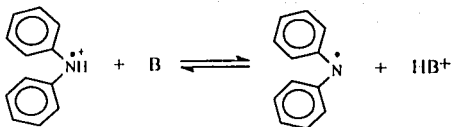


Esquema 10.3 Diagrama cuadrado de reacciones de transferencia de electrones (horizontal) y reacciones ácido-base (vertical) para la oxidación de difenilamina



El proceso de oxidación se puede describir mediante un esquema cuadrado de reacciones el cual se muestra en el esquema 10.3, a partir del cual se pueden generar diversos productos (esquema 10.4).

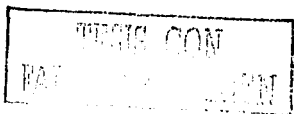
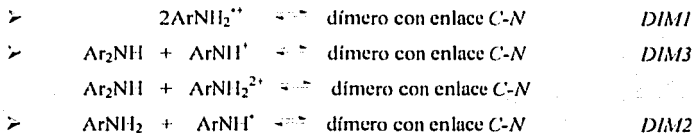
De acuerdo a Serve⁽²²⁾, la oxidación de la difenilamina en medios fuertemente alcalinos se asegura la desprotonación de $\text{Ar}_2\text{NH}^{+\bullet}$ (esquema 10.4) y produce el radical neutro que se dimeriza para formar el enlace -N-N- mediante un mecanismo EC.



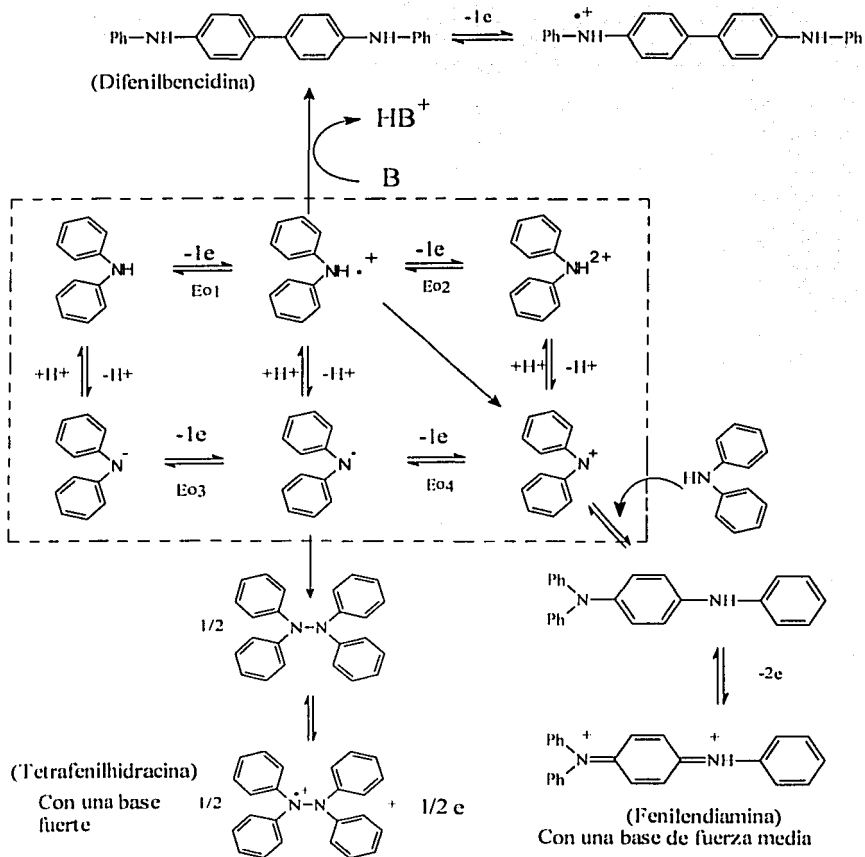
Esquema 10.4

Este equilibrio, esquema 10.4, es fundamental en la dirección del mecanismo de electrooxidación de la difenilamina.

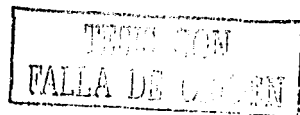
En el caso de la formación de la fenilendiamina y de la dihidrofenazina, que implica la formación de enlaces C-N, se sugiere la formación del radical catión $\text{Ph}_2\text{N}^{\bullet+}$, el cual reacciona con la difenilamina^(16,22), es decir, un mecanismo tipo DIM3, esto se apoya en resultados obtenidos por espectroscopia paramagnética electrónica para algunos derivados sustituidos en la posición 4 del anillo^(21,22). Sin embargo, este mecanismo también puede proceder al reaccionar el radical catión con el radical neutro generados, como Serve lo sugiere posteriormente⁽²²⁾. Serve sugiere los siguientes mecanismos para la formación de enlaces C-N, utilizando la analogía de la oxidación de la anilina:



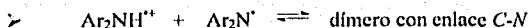
pH (14.6 - 20.2)



Esquema 10.4. Diagrama cuadrado de reacciones químicas redox y acido-base para la electrooxidación de difenilamina en medio fuerte y moderadamente alcalino.



Otro equilibrio que puede llevarse a cabo es la reacción entre el radical catión y el radical neutro formados.



Las reacciones se pueden llevar a cabo, sin embargo los autores descartan la reacción tipo DIM1 debido a factores energéticos⁽²²⁾. Serve propone un mecanismo tipo DIM3 con la formación del radical catión $\text{Ar}_2\text{NH}^{+\bullet}$ la oxidación de este y su posterior desprotonación. Solamente propone la formación del ión nitrenio, Ar_2N^+ , sin mencionar la ruta. Si la especie Ph_2N^+ se formara a partir del radical neutro, aún en presencia de piridina se formaría la tetrafenilhidrazina, lo cual no ocurre incluso a velocidades de barrido bajas, en el caso de la piridina pH 15.1 y pH 17.1.

De acuerdo a los resultados experimentales, el mecanismo de oxidación puede ser de tipo DIM2 (radical-sustrato) o tratarse de una reacción ECE.

En presencia de lutidina, el pH de la disolución aumenta a 18.6, en este caso se observa un cambio en el perfil del voltamperograma en el cual se propicia la formación de tetrafenilhidrazina. A pH 19.8 se puede observar la formación de la hidraeina que predomina, lo cual implica que entre pH 18.6 y 19.8, el equilibrio del esquema 5.9 se desplaza hacia productos.

Aparentemente existen dos mecanismos posibles: la electrooxidación bielectrónica de la difenilamina, que implica un mecanismo tipo DIM3 ($\text{Ph}_2\text{N}^+ + \text{Ph}_2\text{NH}$), $dE/d\log v = 14.8$ mV/dec. o bien, un mecanismo tipo DIM2 en el cual la reacción que limita el proceso electroquímico es una reacción de dimerización de tipo DIM2, radical sustrato, $dE/d\log v = 29.6$ mV/dec.

Lo discutido anteriormente implica la formación de un enlace C-N por medio de un mecanismo tipo DIM2, sin embargo, cabe la posibilidad de considerar un mecanismo de oxidación DIM3, en el cual la reacción electroquímica este limitada por la reacción de desprotonación de la especie $\text{Ar}_2\text{NH}^{2+}$, para formar el ión nitrenio, Ar_2N^+ . En este caso, la reacción electroquímica es descrita por un mecanismo EECE, si la reacción electroquímica se lleva a cabo de forma bielectrónica, entonces puede llevarse a cabo un proceso ECE, la

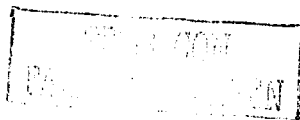
primera reacción electroquímica será bielectrónica, posteriormente ocurrirá una reacción ácido-base de desprotonación y finalmente otra reacción electroquímica de oxidación de la fenilendiamina generada al electrodo, ve esquema 10.4 ruta c.

La variación de $E_p - \log v$ se ajusta a un mecanismo tipo DIM2, igualmente los valores de $E_{p2} - E_p$, obtenidos experimentalmente indican un mecanismo tipo radical sustrato, figura 10.4c. El esquema 10.4 muestra las posibles rutas mecanística para la electrooxidación de difenilamina en un medio moderadamente alcalino, rutas B y C. De acuerdo a los resultados obtenidos se puede sugerir un proceso en el cual la ruta sea la C.

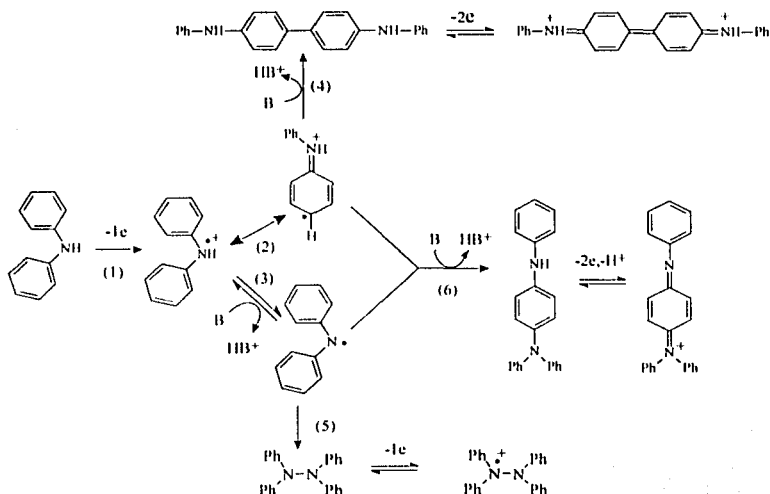
El esquema 10.4bis muestra el mecanismo de oxidación de difenilamina propuesto, en el cual se tiene una primera transferencia de electrones que forma el radical catión (reacción 1), la estabilidad del radical catión permite, la deslocalización del radical (reacción 2) en el anillo aromático, permitiendo la formación del dímero con un enlace C-C (reacción 4).

En presencia de una base puede desprotonar al radical (reacción 3) formando el radical neutro. En el caso de una base lo suficientemente fuerte, esta reacción está desplazada mayoritariamente hacia productos por lo que el principal producto obtenido es la tetrafenilhidrazina (reacción 5), y ocurren reacciones posteriores de oxidación de esta especie. El cambio de mecanismo depende entonces del valor de pK_a del par Ph_2NH^{+}/Ph_2N^+ , de la fuerza de la base y del pH de la disolución.

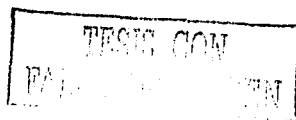
Un aspecto interesante es la presencia de bases que Cauquis, Serve y colaboradores^(16,17,19-22) llaman de fuerza moderada como la 2,6-lutidina y la piridina. El proceso de electrooxidación en presencia de piridina⁽²⁶⁾ y lutidina⁽²⁸⁾ forma la difenilbenzidina como producto de oxidación, de acuerdo a lo reportado en la literatura. Existen reportes que sugieren la formación de dímeros con enlaces C-N^(16,22), que son derivados de la fenilendiamina en las mismas condiciones. Estos autores propusieron la formación de Ph_2N^+ (ión nitrenio) que reacciona con la difenilamina para formar la diamina. A pesar de que existe evidencia experimental que indica que para derivados *para*-sustituidos de difenilamina se forma el ión nitrenio⁽²²⁾, el mecanismo de oxidación puede llevarse a cabo al condensarse el radical catión y el radical neutro (reacción 6). La



factibilidad de esta reacción se depende de la cuantitatividad de la reacción 3, puesto que la formación de esta especie es necesaria para la formación de la fenilendiamina, son varios los factores que limitan el proceso, la reacción ácido-base y las respectivas reacciones de formación de difenilbencidina. A pH 18 (0.02M lutidina) y en presencia de 0.187M piridina, se observaron dos procesos a velocidades de barrido bajas, probablemente el tiempo de vida del radical catión en presencia de la base permite la desprotonación para formar el radical neutro y la formación posterior de tetrafenilhidrazina, la cual puede ocurrir simultáneamente a las reacciones 4 y 6. A velocidades de barrido mayores solamente se observa un proceso, en este caso los procesos 4 y/o 6 son los que se manifiestan. En condiciones de pH alcalino, de 14.6 a 20.2, los productos de oxidación pueden ser dímeros con enlaces C-C, C-N y/o N-N, los cuales pueden ocurrir simultáneamente.



Esquema 10.4bis. Rutas mecánicas de la electrooxidación de difenilamina en acetonitrilo en diferentes condiciones del medio de reacción.



Amatore y colaboradores⁽⁶⁶⁾ propusieron un mecanismo para la electrooxidación de anilinas p-halogenadas, formando dímeros con enlaces C-N, esto ocurre al reaccionar el radical catión con el radical neutro. El mecanismo en ausencia de lutidina es de tipo e-p-RRC-p y en presencia de la base cambia a uno de tipo e-P-rrc-p. El primero implica una primera reacción de electrooxidación seguida de una reacción ácido-base para formar el radical neutro, posteriormente se lleva a cabo una reacción de dimerización *radical* (neutro)-*radical* (catión). La variación de E_p -log v fue de 20 mV/dec. La reacción que limita el proceso es la dimerización. En presencia de lutidina el paso determinante de la reacción es la reacción ácido-base para formar el radical neutro (mecanismo e-P-rrc-p), la variación de E_p -log v cambió a 30 mV/dec, los autores reportaron que en estas condiciones, la reacción de desprotonación se lleva a cabo casi exclusivamente por la lutidina.

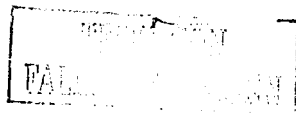
El caso de la difenilamina es diferente, ya que los productos de oxidación pueden ser varios, sin embargo, el mecanismo propuesto en el esquema 10.4bis describe adecuadamente los resultados obtenidos.

10.2.3 Voltamperometría lineal con electrodo rotatorio

Para observar el perfil de la oxidación en condiciones estacionarias, se realizó el estudio por medio de voltamperograma lineal para la oxidación de la difenilamina en presencia de 0.02M lutidina, figura 10.23.

En ausencia de lutidina, el potencial de media onda es de 0.63 V vs Ag^0/Ag^+ y en presencia de 0.02M lutidina, es de 0.44V vs Ag^0/Ag^+ . En potenciales alrededor de 0.7V, la curva de oxidación en presencia de la lutidina, el valor de intensidad de corriente comienza a crecer, lo cual impide observar el proceso controlado por el transporte de masa. Esto no se observa en la voltamperometría cíclica en la ventana de potenciales ensayados.

Al comparar las curvas I-E en presencia de 0.02M piridina y de 0.187M lutidina, se puede observar una disminución de la primera señal y el incremento de la segunda señal de oxidación conforme aumenta la fuerza de la base, ver figura 10.23. Este comportamiento implica un proceso acoplado que ocurre en régimen estacionario, posiblemente se deba a la



reacción de los productos electrogenerados, los cuales por convección pueden regresar al electrodo para reaccionar electroquímicamente. Sin embargo con un exceso de lutidina (0.187M) se observa una disminución de esta señal. Es entonces cuando la reacción ácido-base de desprotonación de radical catión se lleva a cabo, al variar la velocidad de rotación del electrodo se puede observar que no hay cambios en la forma de la curva.

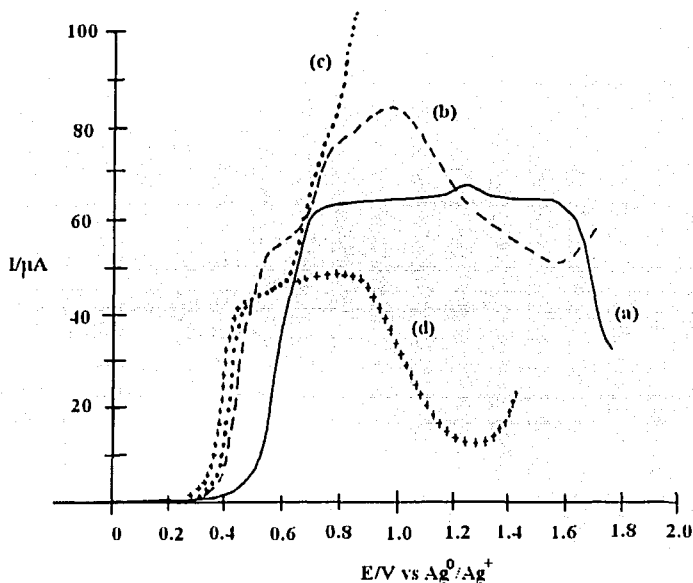
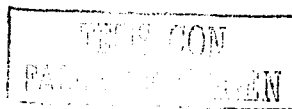


Figura 10.23. Evolución de los voltamperogramas lineales para la electrooxidación de la difenilamina 1 mM en 0.1M de TBAP en acetonitrilo, $v = 5$ mV/s, $\omega = 1000$ rpm. (.....) medio sin amortiguamiento; (-----) en presencia de piridina 0.02M; (—) en presencia de 2,6-lutidina 0.02M, pH 17.11; (+++++) en presencia de 2,6-lutidina 0.187M



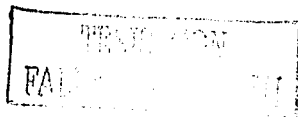
Conclusiones.

Se realizó la determinación del nivel de acidez de los medios de reacción en los cuales se utilizaron la piridina y la 2,6-lutidina.

La presencia de piridina y de 2,6-lutidina, muestran influencia sobre la ruta de electrooxidación de difenilamina. En presencia de piridina el nivel de acidez que se impone está en el intervalo de pH de 15-18.5. En este intervalo de pH se observó un mecanismo de electrooxidación en el cual se lleva a cabo la formación de un dímero que puede asociarse con la formación de difenilbencidina o de fenilendiamina, los resultados se orientan hacia el primer caso a pH bajos, aunque no son concluyentes en todo el intervalo de pH. La voltamperometría cíclica muestra que la oxidación se lleva a cabo mediante un proceso controlado por difusión a velocidades de barrido mayores a 40-50 mV/s, a velocidades menores las reacciones químicas acopladas son las que se manifiestan y controlan el proceso de oxidación. La voltamperometría lineal en presencia de piridina una disminución de la corriente límite y la aparición de otra señal de oxidación, probablemente debido a la reacción electroquímica de los productos de oxidación, los cuales son electroactivos. Este efecto es mayor en la presencia de 2,6-lutidina.

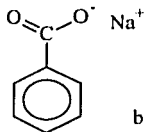
En presencia de una base más fuerte, 2,6-lutidina, el nivel de acidez está en el intervalo de pH entre 15.6-20.2. Dependiendo de la concentración de lutidina, se evidenció la probable formación de fenilendiamina y tetrafenilhidrazina. La formación de la hidrazina se lleva a cabo cuando el nivel de acidez es más alto (pH 20.2, $C_{lutidina} = 0.187M$), mediante un mecanismo tipo ECE. Esto indica que la lutidina, a pH 20.2, influye sobre el equilibrio ácido base de desprotonación del radical catión formado, esquema 10.3.

Se propuso un esquema mecanístico para la formación de difenilbencidina, tetrafenilhidrazina y fenilendiamina (esquema 10.4bis). La formación del dímero con enlace C-N se forma a partir de la reacción entre el radical catión y el radical neutro, esto en presencia de bases de fuerza moderada.



10.4 benzoato de sodio.

Una disolución de benzoato de sodio alcanza niveles de acidez de pH 20, éste se ha utilizado anteriormente en el estudio de la reducción de o-nitrofenol. La presencia de esta base estabiliza el radical anión generado en la reacción electroquímica del nitroderivado. Se puede afirmar entonces que el benzoato de sodio es una base que impone condiciones más alcalinas en el acetonitrilo.



benzoato de sodio

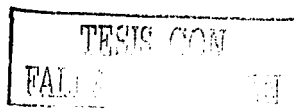
El amortiguador de benzoato de sodio es una disolución saturada, el precipitado de la sal está presente en todo momento y la solubilidad de ésta es aproximadamente 0.39 mM, la cual fue determinada experimentalmente. Esta concentración es mucho menor que las concentraciones ensayadas de difenilamina.

El valor de K_s se determinó en acetonitrilo (Anexo II), obteniendo un valor de pKs de 6.81.

La figura 10.25 muestra el perfil del voltamperograma de oxidación de difenilamina en presencia y en ausencia de benzoato de sodio. La línea continua muestra el perfil de la difenilamina, probablemente hay ácido en el medio puesto que no se observan los dos picos característicos de la oxidación en medio neutro.

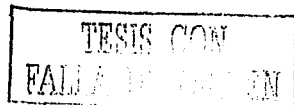
Al realizar la electrooxidación de la difenilamina en presencia de benzoato de sodio en acetonitrilo (línea punteada), se observó la presencia de dos señales que aparecen en potenciales anteriores a la electrooxidación, posteriormente se observa la señal de oxidación.

Cuando se trazó el voltamperograma cíclico inmediatamente después de haber agitado la disolución sí se evidenció un cambio en el perfil del voltamperograma figuras 10.26 y al dejar asentar la disolución, el perfil cambió al observado inicialmente. Debido a



que la concentración de benzoato determinado experimentalmente es 0.39 mM y la concentración de difenilamina en este caso es de 1mM, es claro que la cantidad de la base es menor a la necesaria para reaccionar con un equivalente de difenilamina en solución puesto que es menos de la mitad de la concentración de la amina. Al agitar la disolución y realizar inmediatamente el barrido de potencial se puede sugerir que la cantidad de benzoato cercano a la superficie del electrolito transportada por convección es la que reacciona con la difenilamina, es por ello importante la presencia de la base en cantidad suficiente en la disolución, por este motivo es necesaria la síntesis de la sal de amonio cuaternario de la base, la cual es soluble en el acetonitrilo.

La figura 10.27 muestra el voltamperograma lineal para la oxidación de la difenilamina, se puede observar que en presencia de la base aparecen dos señales anteriores al proceso de electrooxidación en 0.34V y 0.54V vs Ag^0/Ag^+ respectivamente, el potencial de media onda se encuentra en 0.64V vs Ag^0/Ag^+ , esto sugiere la presencia de una reacción química acoplada. Probablemente el benzoato limita la reacción por la cinética de redisolución del precipitado del benzoato de sodio o bien, la oxidación de la difenilamina está limitada por la difusión del ión benzoato.



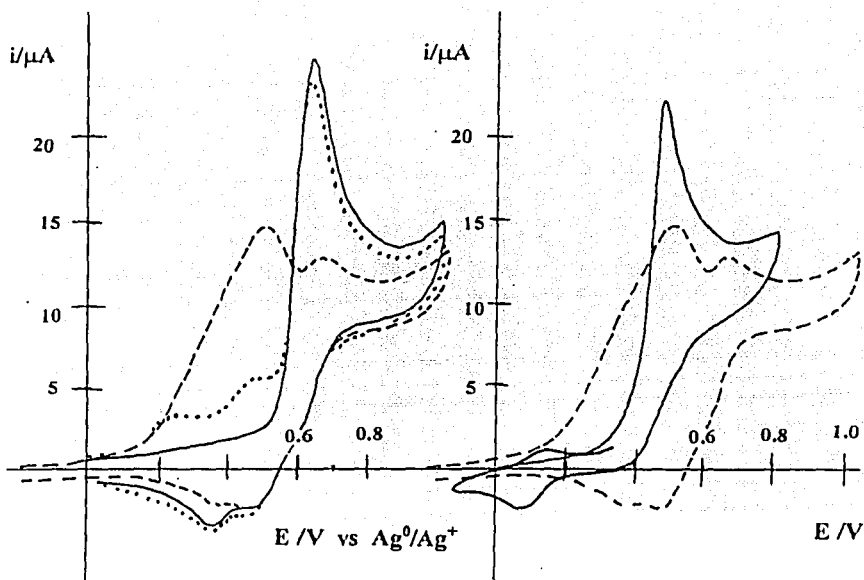
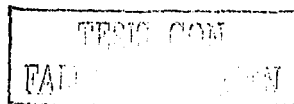


Figura 10.25 Voltamperogramas cíclicos de la electrooxidación de la difenilamina 1 mM en 0.1M de TBAP, $v = 50$ mV/s: (—) sin amortiguar el pH; (-----) en presencia de 7.5 mg de benzoato de sodio (NaBz) pH 20.2 e inmediatamente trazado después de agitar la disolución; (.....) en presencia de 7.5 mg de NaBz y dejando decantar el precipitado.

Figura 10.26 Voltamperogramas cíclicos de la electrooxidación de la difenilamina 1 mM en 0.1M de TBAP, $v = 50$ mV/s: (—) en presencia de 2,6-lutidina 2 mM pH 17.6; (-----) en presencia de 7.5 mg de benzoato de sodio (NaBz) pH 20.2 e inmediatamente trazado después de agitar la disolución.



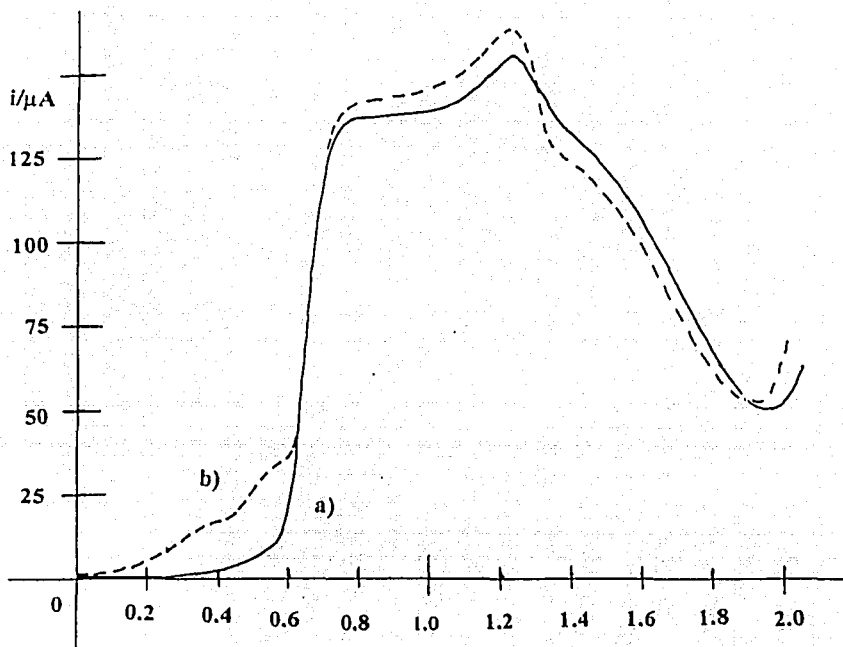
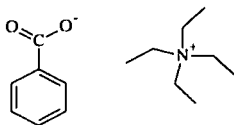


Figura 10.27 Voltamperogramas lineales para la electrooxidación de la difenilamina 1 mM en 0.1M de TBAP en acetonitrilo, $v = 5 \text{ mV/s}$, $\omega = 1000 \text{ rpm.}$, electrodo auxiliar: barra de oro; electrodo de referencia: Ag^0/Ag^+ , electrodo de trabajo: platino. (a) medio sin amortiguamiento; (b) con 7.2 mg de benzoato de sodio.

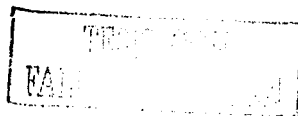
5.7.4 benzoato de tetraetilamonio

En general, las sales de amonio cuaternario son solubles en acetonitrilo, por ello se realizó la síntesis de benzoato de tetraetilamonio. El benzoato forma especies homoconjugadas como se puede observar en las figuras 2.8 y 2.9. El intervalo de amortiguamiento de pH es más amplio que para un equilibrio simple de disociación ácido-base, ver figuras 2.12 y 5.2b. Los valores de pH que puede alcanzar son arriba de 20.



El perfil observado para la oxidación anódica de la difenilamina 1 mM. se muestra en la figura 10.28, se puede observar en 10.28a el voltamperograma cíclico para la electrooxidación de difenilamina en ausencia de base, la figura 10.28b muestra la influencia del benzoato de tetraetilamonio 10 mM, pH 22.9, se puede apreciar un cambio en el perfil voltamperométrico y en consecuencia un cambio en el mecanismo de electrooxidación, se observan dos ondas sucesivas de oxidación las cuales aparecen en 0.28 V vs Ag^0/Ag^+ (I) y en 0.53 V (II), las cuales en apariencia son irreversibles. Al invertir el barrido de potenciales se puede observar una señal de reducción en 0.47V (señal III). La figura 5.52c muestra el voltamperograma obtenido para la primera señal, se observa solo la señal de oxidación en 0.285V al invertir el barrido no se observa ninguna señal de reducción que se asocie a los productos de oxidación.

De acuerdo a la literatura las reacciones que ocurren en el medio son las que se muestran en el esquema 10.5, se puede observar que la oxidación corresponde a una transferencia de 1.5 mol de electrones por mol de difenilamina cuando se obtiene el radical catión de la tetrafenilhidrazina, para generar el doble enlace se requieren dos mol de electrones por mol de difenilamina. Este comportamiento está de acuerdo con lo reportado por Cauquis y colaboradores.



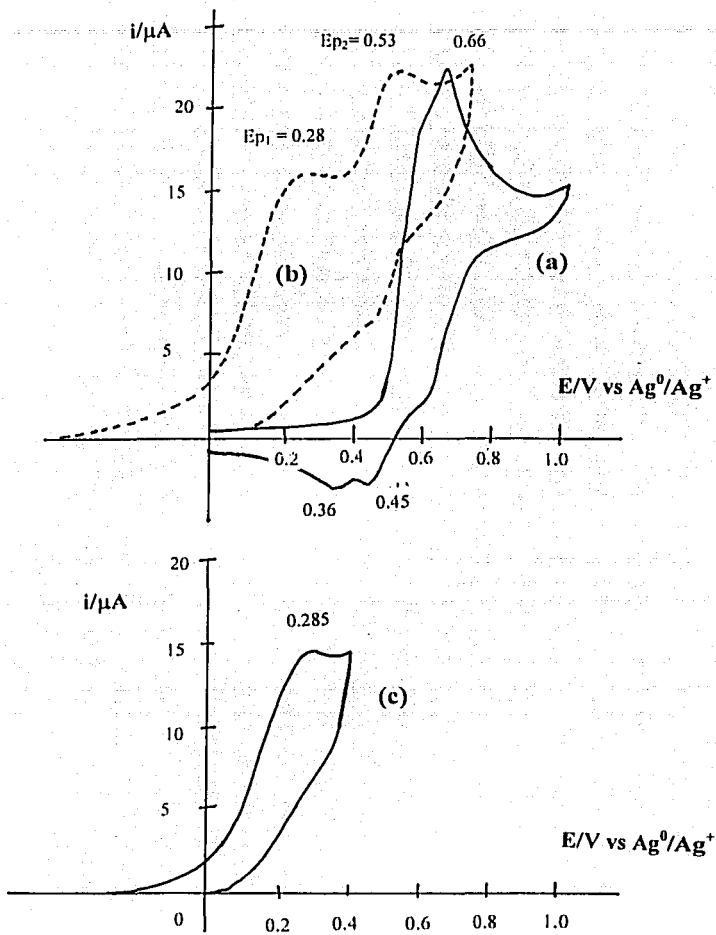
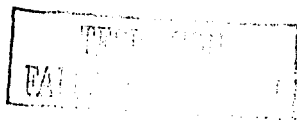
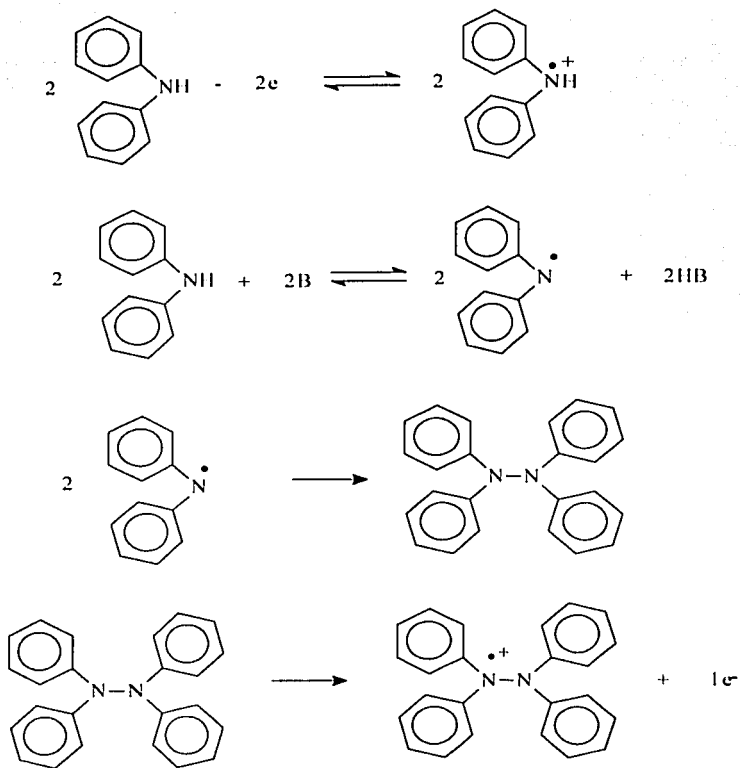


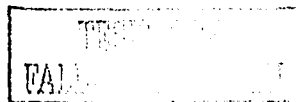
Figura 10.28 Electrooxidación de difenilamina 1 mM en 0.1M de TBAP en acetonitrilo, $v = 50$ mV/s, electrodo de trabajo: Pt, electrodo de referencia: Ag^0/Ag^+ , electrodo auxiliar: una barra de oro. (a) sin amortiguamiento de pH. (b) en presencia de benzoato de tetraetilamonio 10 mM, pH 22.9





Esquema 10.5. Secuencia de reacciones involucrada en la electrooxidación de la difenilamina en presencia de una base fuerte.

Con el fin de evaluar la influencia de la base en el mecanismo de oxidación de difenilamina, se agregaron alícuotas crecientes de Et_4NBz 1M. La figura 10.29 muestra el perfil obtenido cuando se agrega la base, se puede observar el cambio gradual del



mecanismo de electrooxidación. La figura 10.29 muestra el voltamperograma de la oxidación típico de la difenilamina 1 mM ($E_{pa} = 0.6V$), se puede observar la señal de oxidación en I y la, ubicados en 0.6 y 0.68V respectivamente. Al invertir el barrido de potencial se observa la reducción del producto obtenido que está relacionado con el sistema de la difenilbencidina II y III.

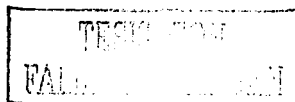
Al agregar 0.5 mM Et_4NBz se observan dos señales de oxidación IV ($E = 0.27V$) y V ($E = 0.44V$ vs Ag^0/Ag^+) anteriores a I y a la, similares a las observadas en el caso de la oxidación de la amina en presencia de benzoato de sodio, esto indica que la concentración de benzoato en solución es importante en el cambio del mecanismo de oxidación de la difenilamina. Por otra parte, la corriente de pico disminuye en estas condiciones. Al invertir, el barrido se observan las mismas señales de reducción del sistema de la difenilbencidina.

A medida que aumenta la concentración de Et_4NBz se observa un aumento en la corriente para las señales observadas (IV y V), la señal localizada en 0.6V (I) disminuye gradualmente, figura 10.29, concentraciones de base 0.5 y 1.0 mM respectivamente.

La figura 10.29, muestra la oxidación de la amina en presencia de Et_4NBz 2 mM, se observa un hombro localizado en 0.34V vs Ag^0/Ag^+ , otra señal de oxidación en 0.47V y aún se puede apreciar la señal en 0.62 V, al invertir el sentido del barrido de potencial aparecen dos señales de reducción en 0.45V y en 0.275V, esto muestra un cambio del mecanismo de formación de fenilendiamina por la formación de la tetrafenilhidrazina.

En (e), la concentración de base es 3 mM, se observan dos señales de oxidación en 0.32V y en 0.48 y desaparece completamente la localizada en 0.62V relacionada con la formación de la fenilendiamina, las señales de reducción también aparecen en 0.58 V y la otra en 0.39V, posteriormente no se observan más señales.

La figura (f) muestra una señal en 0.32V y otra en 0.48V, una señal de oxidación se observa en 0.42V, con concentración de base de 4 mM. Este perfil es parecido al observado en la figura 5.52, por lo que las condiciones del medio de reacción son las necesarias para controlar el mecanismo de electrooxidación de difenilamina.



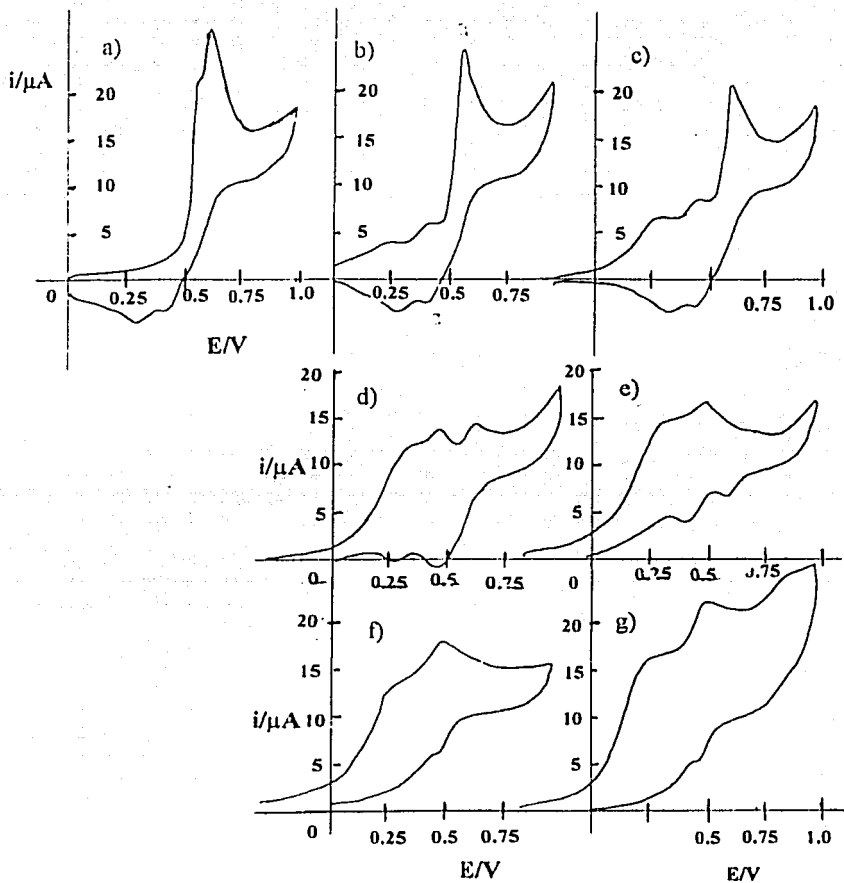
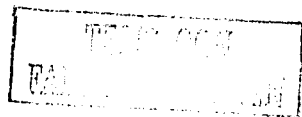
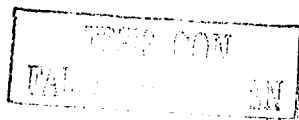


Figura 10.29. Electrooxidación de 1 mM difenilamina, $v = 50$ mV/s. Las cantidades de Et_4NBz son las siguientes: (a) 0 M (pH 15.7); (b) 0.5 mM (pH 21.3); (c) 1 mM (pH 22.1); (d) 2 mM (pH 22.4); (e) 3 mM (pH 22.6); (f) 4 mM (pH 22.76); (g) 4.5 mM (pH 22.79).



Al agregar Et_4NBz en concentración 4.5 mM se puede observar un perfil similar al obtenido en la figura 10.28, con una señal de oxidación en 0.3V y otra en 0.48V, un hombro aparece en 0.85V y se observa una señal de reducción en 0.42V. Este comportamiento implica el cambio de un mecanismo de formación de fenilendiamina hacia la formación de la tetrafenilhidrzina. La señal de oxidación que aparece en 0.47 y 0.48V en los diferentes voltamperogramas se relacionan entonces con la formación del radical catión de la hidracina, la señal de reducción en 0.47V (d), 0.39V (e) y 0.42V (f y g) se relacionan con la reducción de este radical formado.



El cambio de mecanismo puede asociarse con el nivel de acidez que se presenta en la presencia de benzoato, la transición ocurre entre pH 21.3 y 22.79, aunque hay que considerar que no son condiciones de amortiguamiento del pH.

Las figuras 10.30 y 10.31 muestran las gráficas de $ipa = f(v^{1/2})$ y la de $ipa/v^{1/2} = f(v)$ para los picos de electrooxidación de difenilamina en presencia de benzoato de tetraetilamonio 10 mM, el pico I está localizado a 0.39V (I), figura 10.28.

La primera muestra una relación creciente de la corriente de pico anódico respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, la tendencia se ajusta a un modelo lineal lo que implica que el proceso de electrooxidación de la difenilamina para la formación de la hidrazina está limitado por difusión y no por las reacciones químicas acopladas. Se puede observar que la gráfica no pasa por el origen, lo cual puede asociarse a procesos de adsorción. El pico II muestra también un comportamiento lineal. La corriente determinada incluye la corriente de oxidación para la formación de la hidrazina

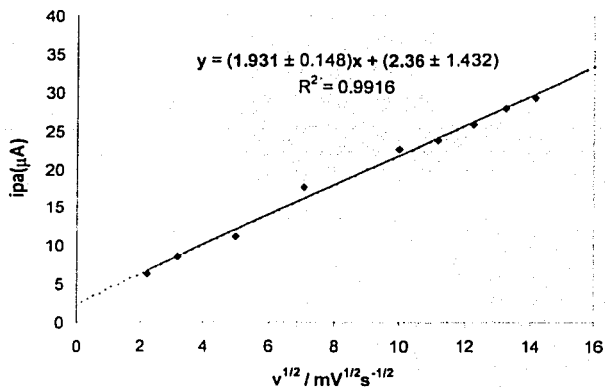
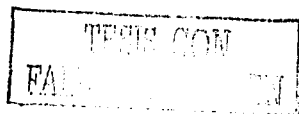


Figura 10.30. Función de $ipa = f(v^{1/2})$ para la oxidación de la difenilamina en presencia de 10 mM benzoato de tetraetilamonio, para los valores de corriente de pico I (en E_{pI}) de acuerdo a los voltamperogramas obtenidos experimentalmente.



Las figuras 10.31 muestra la relación de $i_p/v^{1/2} = f(v)$. En el primer caso se observa que la función es sensible a velocidades de barrido menores a 25 mV/s, típico de reacciones ECE y de dimerización (ver sección 2.3), mientras que cuando se tienen valores mayores la función no cambia drásticamente. A velocidades bajas, las reacciones químicas acopladas controlan el proceso difusional, por ello es posible observar el aumento de la función. A velocidades de barrido mayores a 200 mV/s el pico 1 se indefine.

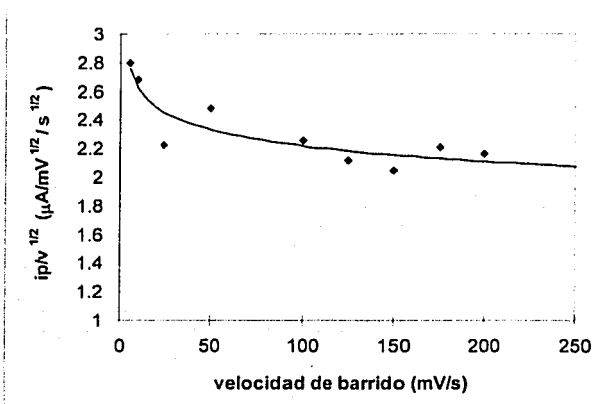
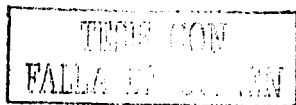


Figura 10.31. Variación de $i_p/v^{1/2}$ respecto al cambio de la velocidad de barrido de potencial para la oxidación de la difenilamina en presencia de 10 mM benzoato de tetraetilamonio.

La variación de E_p respecto al logaritmo de la velocidad de barrido muestra una pendiente de 28.6 mV/década, este valor está alejado del característico para reacciones de dimerización tipo DIM2, el cual es de 20 mV/década, la cual era la esperada para esta reacción ya que el mecanismo es de formación del dímero a partir de la unión radical-radical, sin embargo esta desviación puede deberse a la influencia de la base, la cual además de intervenir en la reacción de desprotonación del radical catión formado, modifica fuertemente la doble capa. Puede deberse también a que la base limita la reacción de electrooxidación siendo un mecanismo de tipo ECCdim y posteriormente se lleve a cabo la oxidación del dímero a potenciales más anódicos.



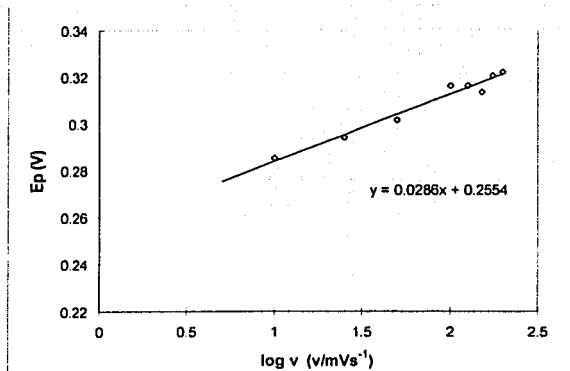


Figura 10.32. Variación del potencial de pico anódico en función del logaritmo de la velocidad de barrido de potencial para la electrooxidación de la difenilamina en presencia de 10 mM benzoato de tetraetilamonio, y como medio de reacción se utiliza 0.1M de TBAP.

En la figura 10.33 se muestra la evolución de los voltamperogramas para diferentes concentraciones de difenilamina (1 mM, 2 mM y 3 mM), en todos los casos en presencia de 25 mM benzoato de tetraetilamonio. Los perfiles muestran las dos señales características de este sistema en el cual el efecto de la concentración no afecta la forma de los voltamperogramas mencionados, de hecho cuando la concentración de amina se incrementa, se puede observar una mejor definición de ambos picos de oxidación.

La figura 10.34 muestra la dependencia de $E_{pa} = f(\log C)$, se puede observar que el primer pico anódico que aparece, depende de la concentración de amina. El potencial del segundo pico al parecer es independiente de la concentración, la pendiente obtenida fue de 8.971 mV/dec.

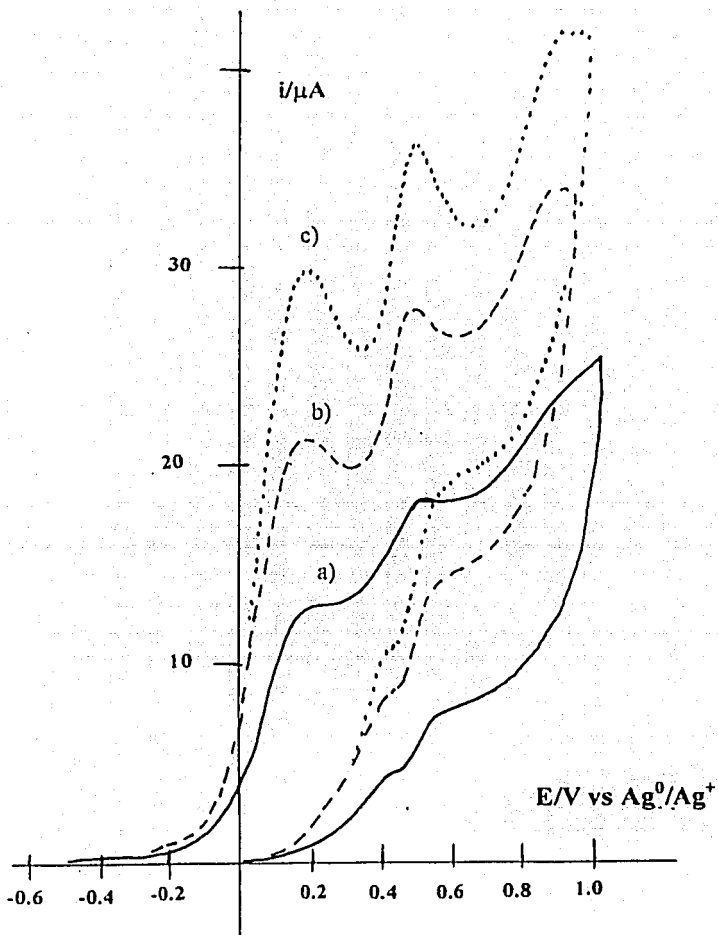
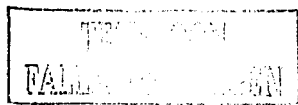


Figura 10.33. Electrooxidación de la difenilamina en 0.1M TBAP en acetonitrilo y en presencia de benzoato de tetraetilamonio 25 mM pH 22.81, $v = 25$ mV/s. Se muestran los perfiles de las curvas al incrementar la concentración de DFA: Co = 1 mM, (a) Co; (b) 2Co, (c) 3Co



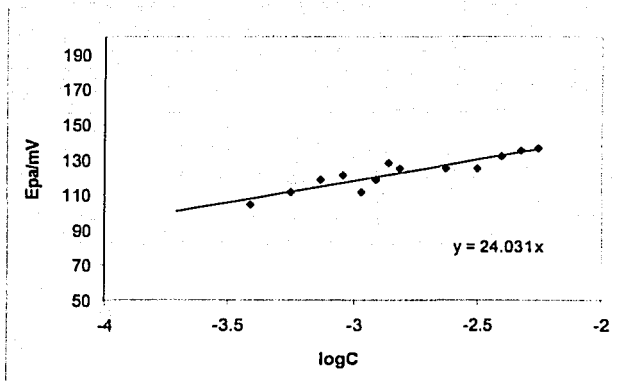


Figura 10.34 Variación del potencial de pico anódico en función del logaritmo de concentración de lidifenilamina en presencia de 0.01M benzoato de tetraetilamonio en 0.1M de TBAP.

A partir de los valores de Epa y de pH determinados experimentalmente, se construyó la gráfica Epa-pH para el intervalo de concentraciones de benzoato de tetraetilamonio utilizados en concentraciones de 5, 10, 15, 20, 22.5, 25 y 30 mM.

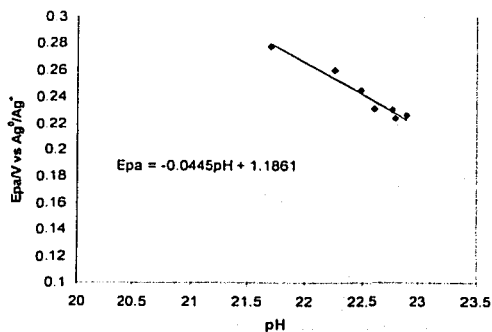


Figura 10.35. Variación de Epa respecto al pH de la disolución para la electrooxidación de 1 mM difenilamina en presencia de 0.1M de TBAP. Amortiguamiento con diferentes cantidades de Et₄NBz. v = 50 mV/s



10.5.2 Estudio por cronoamperometría

Se trazaron las curvas $i-t$ imponiendo un potencial en 0.30V vs Ag^0/Ag^+ , donde se encuentra la señal I y posteriormente en 0.65V asignado para la señal II, durante un intervalo de tiempo de 18 segundos.

La figura 10.37 muestra los cronoamperogramas obtenidos para la oxidación de difenilamina en presencia de 10 mM benzoato de tetracilamonio (Et_4NBz). A partir de estos, se realizaron las curvas de $i-t^{1/2}$ las cuales se muestran en la figura 10.38. En este intervalo de tiempo se puede observar que para el pico I presenta una tendencia que se acerca al modelo lineal, debido al tiempo de muestreo y en el intervalo de tiempo experimental se puede decir que las reacciones químicas acopladas no alteran el proceso de difusión en la electrooxidación de la difenilamina. La ecuación que relaciona las variables $i-t$ se muestra a continuación.

$$i = \frac{nFAD_A^{1/2}C^S}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$

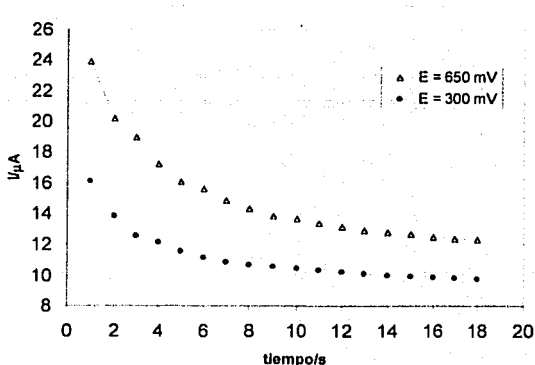


Figura 10.37. Cronoamperogramas obtenidos para la electrooxidación de 1 mM difenilamina en 0.1M TBAP y 10 mM Et_4NBz . (♦) E = 0.30V; (Δ) E = 0.65V.



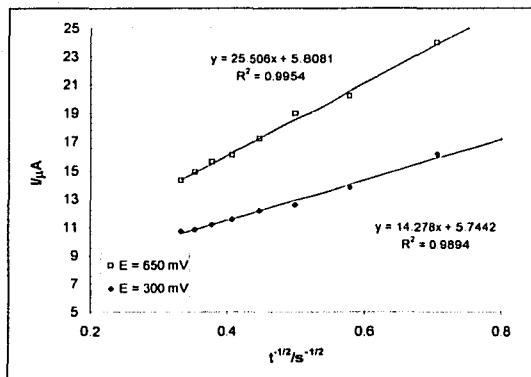


Figura 10.38. Funciones de $i-t^{1/2}$ obtenidas para la electrooxidación de 1 mM difenilamina en 0.1M TBAP y 10 mM Et_4NBz . (●) $E = 0.30\text{V}$; (Δ) $E = 0.65\text{V}$ vs Ag^0/Ag^+ .

10.5.3 Estudio por voltamperometría de disco rotatorio.

La figura 10.39 muestra el voltamperograma lineal con electrodo rotatorio, $\omega = 500$ rpm, de la electrooxidación de difenilamina, al agregarse diferentes alícuotas de benzoato de tetraetilamonio. Se puede apreciar un cambio dramático en el perfil. En el caso de la voltamperometría cíclica se observan dos procesos.

En el caso de la voltamperometría lineal también se observan dos procesos (I y II), sin embargo el primero no está claramente definido. En condiciones estacionarias la corriente de oxidación disminuye, el potencial de media onda se desplaza hacia valores de potencial más positivos. Esta disminución de la corriente sugiere un cambio de estequiometría de la reacción global, en el caso de la oxidación en un medio sin amortiguamiento el producto resultante es la difenilbencidina totalmente oxidada, con una transferencia de 2 mol de electrones por mol de difenilamina. En presencia de benzoato de tetraetilamonio se forma solamente el radical catión de la tetrafenilhidrazina.

El mecanismo reportado en la literatura en condiciones de amortiguamiento alearino con sales de amonio cuaternario de acetato y/o cianuro involucra la transferencia de 1.5 moles de electrones, esto se determinó mediante la identificación del producto mayoritariamente obtenido mediante electrólisis exhaustiva⁽¹⁶⁾. La oxidación de este radical se observó por medio de la voltamperometría cíclica, es posible que la reactividad de esta especie ocasione el abatimiento de la señal, ya que al alejarse de la superficie del electrodo podría reaccionar con otra especie transportada por convección hacia el electrodo, en este caso la propia difenilamina. Esto es posible ya que en el caso de la oxidación de la amina en ausencia de amortiguador se han reportado reacciones químicas homogéneas en las cuales interviene la difenilamina y un intermediario electrogenerado⁽²⁶⁾.

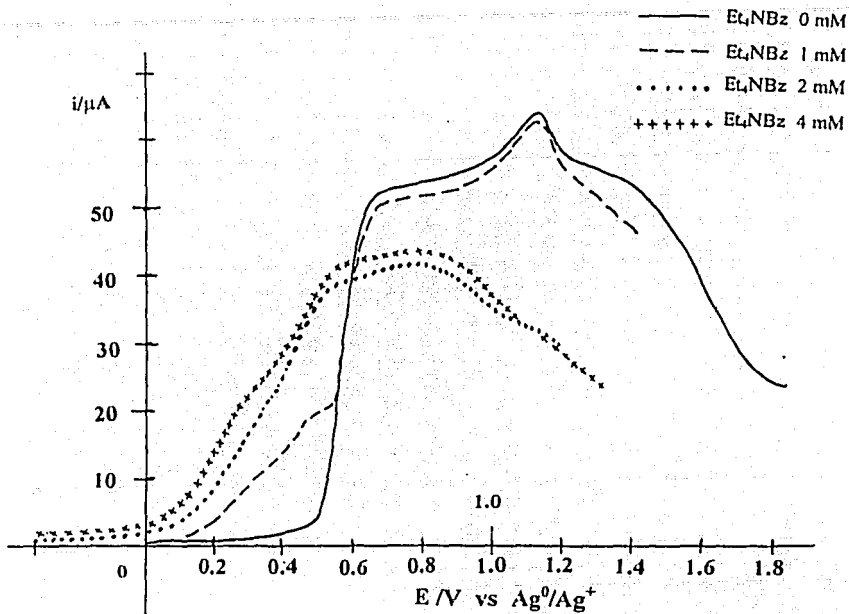
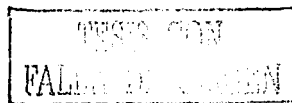


Figura 10.39 Perfil de los voltamperogramas lineales hidrodinámicos con disco giratorio de platino de la electrooxidación de la difenilamina 1 mM en 0.1M de TBAP en acetonitrilo, en presencia de diferentes concentraciones de benzoato de tetraetilamonio, $dE/dt = 10 \text{ mV/s}$. $\omega = 500 \text{ rpm}$

El efecto de la variación de la velocidad de giro del electrodo, se puede observar en la figura 10.40. Se muestra la electrooxidación de 1mM difenilamina en presencia de 0.010M benzoato, a una velocidad angular de 200 rpm se puede observar que la corriente de la onda de oxidación aumenta gradualmente y después disminuye, este efecto puede atribuirse a la pasivación del electrodo, a la adsorción de la base agregada o bien a reacciones químicas acopladas que ocurren a una distancia en la cual se encuentran los compuestos transportados hacia el electrodo y las especies electrogeneradas transportadas hacia la disolución..



Al aumentar la velocidad de giro del electrodo, el intervalo de potenciales de la región limitada por el transporte de masa se reduce, a 3000 rpm en donde solamente se presenta un máximo de corriente y posteriormente disminuye, prácticamente no se alcanza un control por transporte de masa. Esto se debe a una disminución en la cantidad de difenilamina que llega al electrodo como consecuencia de reacciones químicas acopladas que probablemente se llevan a cabo entre la difenilamina y especies electrogeneradas.

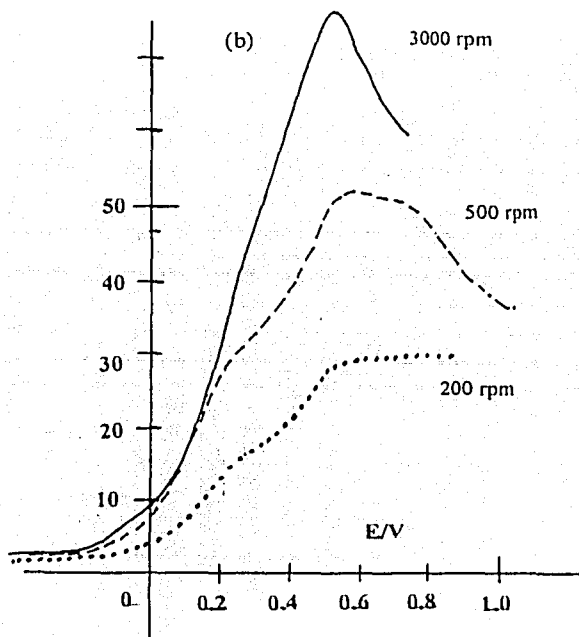
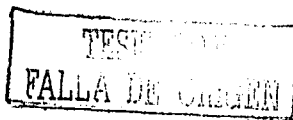


Figura 10.40 Voltamperogramas lineales hidrodinámicos con disco giratorio de platino de la electrooxidación de la difenilamina 1 mM en 0.1M de TBAP en acetonitrilo, a diferentes velocidades de giro del electrodo, $dE/dt = 10 \text{ mV/s}$. (a) en presencia de 0.01M de benzoato de tetraetilamonio.

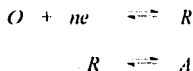


El espesor de la capa de difusión se puede relacionar con la velocidad angular de rotación del electrodo mediante la siguiente expresión

$$\delta_D = \frac{1.61 D^{1/3} \nu^{1/6}}{\omega^{1/2}}$$

donde δ_D es el espesor de la capa de difusión, D es el coeficiente de difusión, ν es la viscosidad cinemática y ω es la velocidad angular. A medida que la velocidad angular aumenta el espesor de la capa de difusión disminuye, este acercamiento puede ocasionar un mayor incremento en la probabilidad de que las moléculas reaccionen, es por ello que puede explicarse la disminución del intervalo controlado por el transporte de masa.

La reacción química entre la especie intermediaria electrogenerada y la difenilamina puede ocurrir a una distancia del electrodo llamada espesor de la *capa de reacción*, esto es para un sistema que presenta una reacción química acoplada homogénea y lenta. Por ejemplo para la siguiente secuencia de reacciones

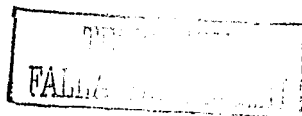


la velocidad de formación de R se relaciona con la velocidad de desaparición por difusión y por reacción.

$$\frac{i}{nFA} = m_O [C_O^* - C_O(x=0)] \quad \text{velocidad de formación de R}$$

$$\frac{i}{nFA} = m_R C_R(x=0) + \mu k C_R(x=0) \quad \text{velocidad de desaparición de R}$$

donde $m_{O,R}$ es el coeficiente de transferencia de masa (cm/s); C_O^* es la concentración de O en la disolución, k es la constante de velocidad de la reacción química homogénea, μ es el espesor de la capa de reacción. Es decir que en este caso la corriente límite de oxidación de

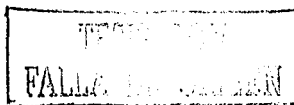


R no se ve afectada por la reacción química acoplada a menos que O reaccione con R para generar A , modificando de esta manera el transporte de masa de O hacia el electrodo.

El proceso que ocurre puede tratarse de la misma forma, en este caso la velocidad de formación de la tetrafenilhidrazina disminuye al tomar en cuenta la velocidad de la reacción de la difenilamina en la capa de reacción

$$\frac{i}{nFA} = m_{TH} [C_{TH}^* - C_{TH}(x=0) - \mu k C_{DEA}(x=0)]$$

Este comportamiento implica un proceso acoplado que ocurre en régimen estacionario, posiblemente se deba a la reacción de los productos electrogenerados, los cuales por convección pueden regresar al electrodo para reaccionar electroquímicamente. Cabe señalar que la reacción que ocurre en presencia de grupos carboxilato son reacciones de descarboxilación tipo Kolbe (ver sección 6.0), que pueden sufrir reacciones de sustitución con compuestos nucleofílicos, lo cual puede ocurrir en presencia difenilamina, además, se debe observar que se generan radicales durante el proceso de oxidación tanto de la difenilamina como del grupo carboxilato, los cuales pueden reaccionar debido a su reactividad.



Al comparar los gráficos obtenidos en presencia y ausencia de Et₄NBz, figura 5.63, en la relación de $i = f(\omega^{1/2})$, de acuerdo a la literatura^(59,60), el perfil obtenido en el caso en el que se utiliza el medio sin amortiguamiento sugiere que se lleva a cabo un mecanismo de tipo E o EC, lo cual concuerda con lo mencionado en la introducción acerca del mecanismo de oxidación de la DFA, cuyo mecanismo es de tipo EC₂E [electroquímico-químico (dimerización)-electroquímico]. En el caso en que se utiliza benzoato de tetraetilamonio (Et₄NBz) el perfil corresponde a un mecanismo de tipo CE de acuerdo a lo reportado en la literatura⁽⁶¹⁾, se puede apreciar a primera vista que a velocidades de giro bajas, la relación $i - \omega^{1/2}$ es lineal, es decir, un proceso bajo control por la difusión, sin embargo a velocidades de giro altas, la corriente límite comienza a reducirse ya que la reacción química acoplada comienza a ser importante en el proceso electroquímico, el proceso está bajo control cinético.

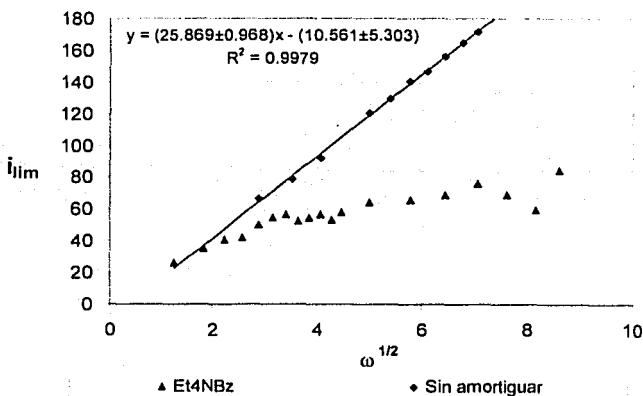
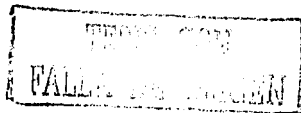


Figura 10.41. Variación de la corriente límite en función de $\omega^{1/2}$. 1 mM difenilamina, $dE/dt = 5$ mV/s, Et₄NBz 10 mM pH 2.3



Sin embargo, se puede observar de la figura 10.42, a partir de la relación $i/\omega^{1/2} = f(\omega)$, que en medio no amortiguado hay una ligera disminución de la función, en todo el intervalo de velocidades de giro del electrodo. El Efecto se vuelve más grande cuando está presente el Et_4NBz , mostrando variación en todo el intervalo de velocidades de giro, evidenciando la influencia de la reacción química acoplada sobre todo a velocidades de giro altas, en este caso se debe mencionar que el valor de corriente puede no corresponder a la corriente límite y por tanto el modelo no describe situaciones que no estén bajo control de transferencia de masa..

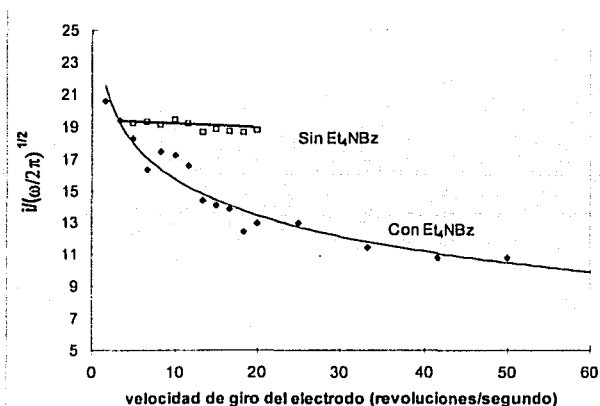
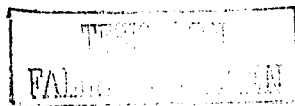


Figura 10.42. Se muestra el perfil obtenido para la electrooxidación de DFA en presencia y ausencia de benzoato de tetraetilamonio en acetnitrilo. Et_4NBz 10 mM, DFA 1mM

Al realizar el análisis de las gráficas para la primera onda de oxidación de difenilamina en presencia de benzoato, que corresponde a la formación del dímero de hidracina, se puede observar que a velocidades de giro del electrodo menores a 900 rpm, la curva $i-\omega^{1/2}$ se ajusta a una línea recta como se muestra en las siguientes figuras. Esto puede indicar que la formación de la hidrazina está controlada por el transporte de masa cuando la



velocidad de giro del electrodo es baja, al incrementar la velocidad de giro del electrodo se puede observar que el control de la oxidación es debido a las reacciones químicas acopladas que ocurre en la capa de reacción.

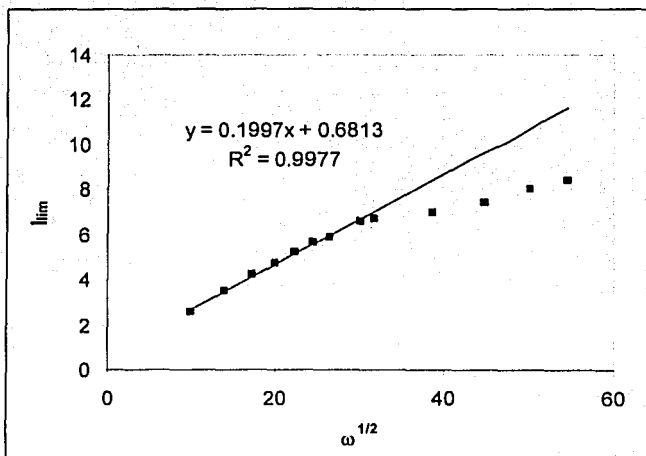
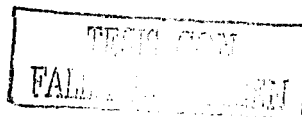
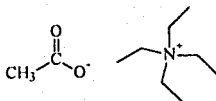


Figura 10.43. Curvas $i_{lim} - \omega^{1/2}$ para la oxidación de 1 mM difenilamina en 0.1M TBAP en acetonitrilo, primera onda de oxidación en presencia de 10 mM benzoato de tetraetilamonio, $v = 5$ mV/s



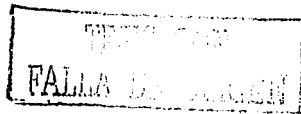
10.6 Acetato de tetraetilamonio

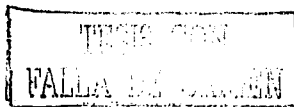
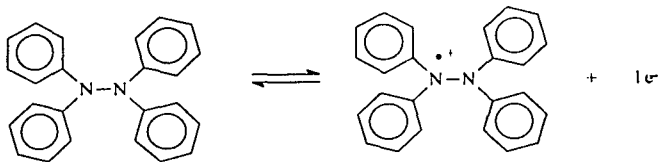
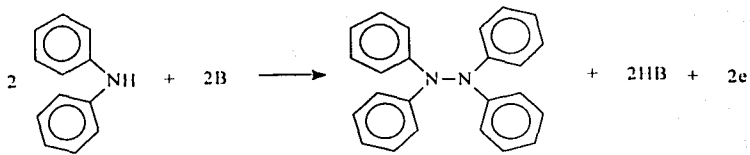
Se sintetizó el acetato de tetraetilamonio (Et_4NAcO) de la misma forma que se hizo en el caso del benzoato de tetraetilamonio, el acetato tiene un pK_a de 22 según lo reportado en la literatura⁽²³⁾, por lo que es una base más fuerte. Es probable que forme especies homoconjugadas, debido al grupo carboxilo, como se puede observar en la tabla 2.3. Los valores de pH que se pueden alcanzar están por arriba de pH 20.



Se puede observar en la figura 10.44 el voltamperograma cíclico de oxidación de la amina en ausencia y en presencia de acetato de tetraetilamonio (Et_4NAcO) 20 mM, pH 23.9.

Se observan dos señales de oxidación similares a las que se presentan en presencia de benzoato de sodio. $E_{p1} = 0.22\text{V}$ y $E_{p2} = 0.47\text{V}$ vs Ag^0/Ag^+ . Los potenciales de pico son más catódicos debido al efecto de pH en la reacción de oxidación. Se registra una señal de reducción al invertir el barrido de potencial la cual se localiza alrededor de 0.4V (E_{p3}). La diferencia de potencial entre E_{p2} y E_{p3} es de 0.066V , lo que sugiere que estas señales están asociadas a un par redox reversible. La primera señal corresponde a una transferencia de 1 mol de electrones por mol de difenilamina para generar el radical catión que posteriormente reacciona con el ión acetato para formar el radical neutro, posteriormente ocurre la dimerización para formar la tetrafenilhidrazina que posteriormente se oxida para formar el radical catión correspondiente. El mecanismo es el siguiente





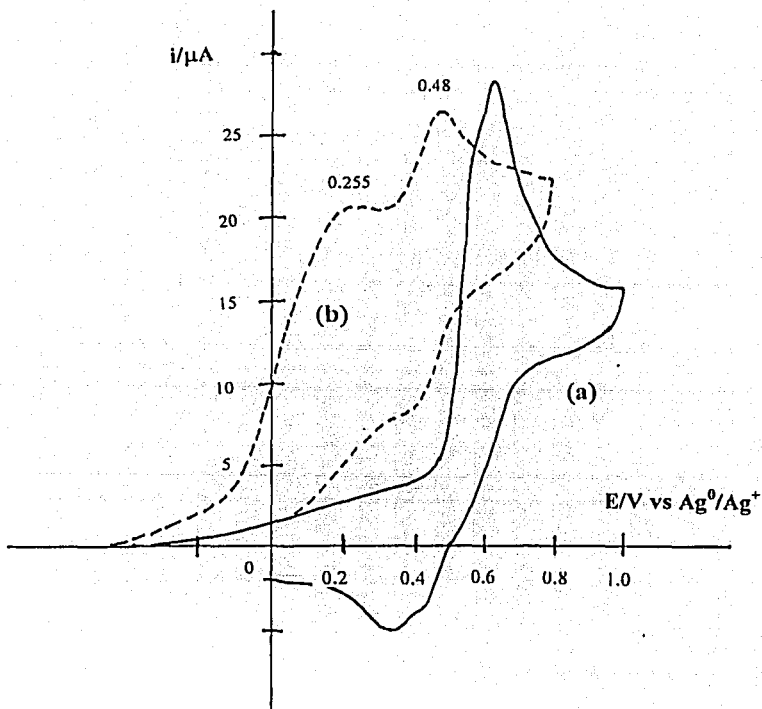


Figura 10.44. Electrooxidación de difenilamina 1 mM en 0.1M de TBAP en acetonitrilo, $v = 50\text{ mV/s}$. (a) sin amortiguamiento de pH; (b) en presencia de acetato de tetraetilamonio 10 mM., pH 23.2, $v = 50\text{ mV/s}$

Con el fin de registrar la influencia de la base en los perfiles voltamperométricos de oxidación de la amina, se agregaron alfeotas de acetato de tetraetilamonio a una disolución de difenilamina 1 mM, figura 10.45. En la figura 10.45a se muestra el perfil típico obtenido en ausencia de la base, se muestra una señal de oxidación en 0.622V y dos señales de reducción de la difenilbenzidina ubicadas en 0.38V y en 0.31V.

En la figura 10.45b (Et_4NAcO 0.5 mM) se observa la aparición de un pico de oxidación previo en 0.2V y posteriormente la oxidación en 0.6V, se observa una disminución del pico de oxidación inicial de la DFA al invertir el barrido en sentido catódico se observan dos señales asociadas al sistema de la difenilbenzidina.

En (c y d) (Et_4NAcO 1.0 y 1.5 mM respectivamente), se observa un incremento en la señal que aparece en 0.21V, posteriormente la oxidación en 0.59V así como la disminución de la corriente de pico en 0.59V. En (e) (Et_4NAcO 1.0 mM) aparecen tres señales de oxidación, en 0.20V, en 0.44V (nuevo pico de oxidación) y en 0.60V, esta última disminuye significativamente. Las señales de reducción aparecen en 0.43V y en 0.23V, sin embargo la señal más positiva es mayor en este caso, lo cual no ocurre en las mencionadas anteriormente.

En (f) (Et_4NAcO 1.5 mM), se observan las tres señales más claramente, en 0.22V, 0.43V y 0.60V, mientras que las señales de reducción aparecen en 0.36V y en 0.48V evidenciando la aparición de los picos de reducción hacia potenciales más positivos.

En (g) (Et_4NAcO 2.0 mM) se observa prácticamente dos señales de oxidación en 0.26V y en 0.46V, no se observa la señal en 0.6V. Se observan también dos señales de reducción en 0.38 y en 0.56V, esta última con un valor de corriente menor.

En (h) (Et_4NAcO 2.5 mM) se observan solo dos picos de oxidación, uno en 0.22V y otro en 0.47V, al invertir el barrido de potencial se observa una señal de reducción en 0.40V.

Finalmente, en (i) (Et_4NAcO 20 mM) se observa el perfil de la oxidación de difenilamina similar al obtenido en presencia de benzoato de tetraetilamonio. Los potenciales de pico anódicos están en 0.22V y en 0.47V.

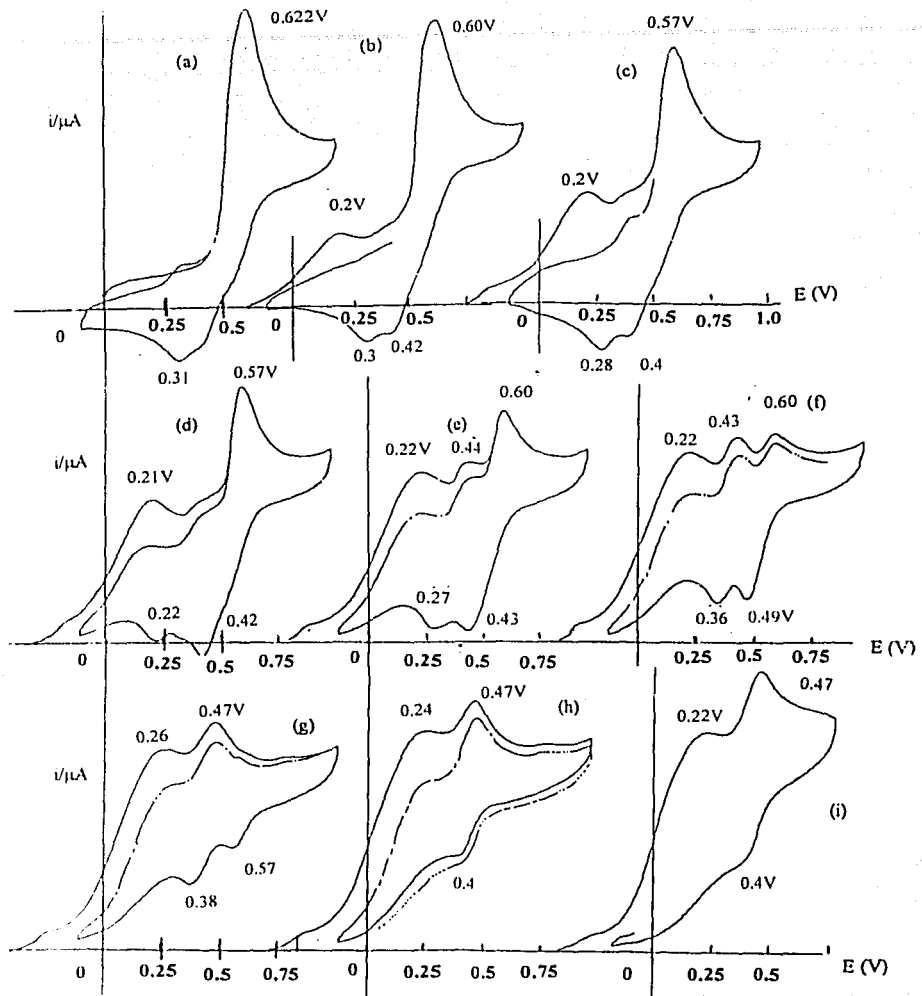
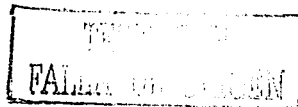
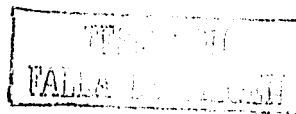


Figura 10.45 Evolución de los voltamperogramas cíclicos para la electrooxidación de 1 mM difenilamina en 5 ml. de medio de reacción de 0.1M de TBAP en acetonitrilo. Cantidad agregada de acetato de tetraetilamonio: (a) 0 M; (b) 0.5 mM; (c) 1 mM; (d) 1.5 mM; (e) 2 mM; (f) 2.5 mM; (g) 3 mM; (h) 3.5 mM; (i) 10 mM



En la figura 10.46 se muestra la influencia de la 2,6-lutidina, y del acetato de tetraetilamonio en la oxidación de la difenilamina. En ausencia de base se observa una señal de oxidación en 0.63V (I) y las señales de reducción características del sistema de la difenilamina, en 0.42V (II) y en 0.32V (III). En presencia de 2 mM 2,6-lutidina aparece un pico de oxidación hacia valores de potencial más catódicos, de acuerdo a la figura 10.13, se puede observar un pico de oxidación en 0.44V (IV) y posteriormente otro en 0.61V asociado a (I), al invertir el sentido del barrido se observa una señal de reducción en 0.51V (V), posteriormente en 0.19V (VI) y en 0.04V (VII). Al invertir nuevamente el barrido de potencial aparecen dos señales de oxidación localizadas en 0.108V (VII') y en 0.22V (VI'), este comportamiento indica la formación de la fenilendiamina. En presencia de lutidina 4 mM se observa solo una señal de oxidación en 0.42V (IV) y solo se observa una señal de reducción en 0.015V y una señal de oxidación en 0.103V este sistema se asocia con la formación de la fenilendiamina. En presencia de lutidina 8 mM el potencial de pico se desplaza hacia 0.417V (IV) y los valores de potencial del sistema de la fenilendiamina son para la reducción 0.00V y para la oxidación de 0.073V.

Al agregar alícuotas de acetato de tetraetilamonio (Et_4NAcO) este pico disminuye gradualmente generando al mismo tiempo dos ondas sucesivas de oxidación similares a las observadas en presencia de benzoato de tetraetilamonio. En presencia de 8 mM de lutidina y 2 mM de benzoato de tetraetilamonio se observa una señal de oxidación en 0.25V asociada a la formación de la tetrafenilhidrazina, posteriormente una disminución del pico (IV) observado en 0.42V, aparece otra señal en 0.51V. Al invertir el barrido de potencial se observa una señal en 0.45V asociada a la reducción del radical catión de la hidrazina. En presencia de 8 mM de lutidina y de 4 mM benzoato se observa un perfil similar al observado para la formación de tetrafenilhidrazina ($E_p = 0.25\text{V}$) y a la formación del radical catión de ésta ($E_p = 0.47\text{V}$), al invertir el barrido de potencial se observa una señal ubicada en 0.417V asociada a la reducción del radical catión formado, el valor de ΔE_p es de 53 mV, esto implica que la oxidación y reducción del sistema de la tetrafenilhidrazina es reversible y rápido. Esto indica el cambio de mecanismo para formar la fenilendiamina y el cambio para formar la tetrafenilhidrazina.



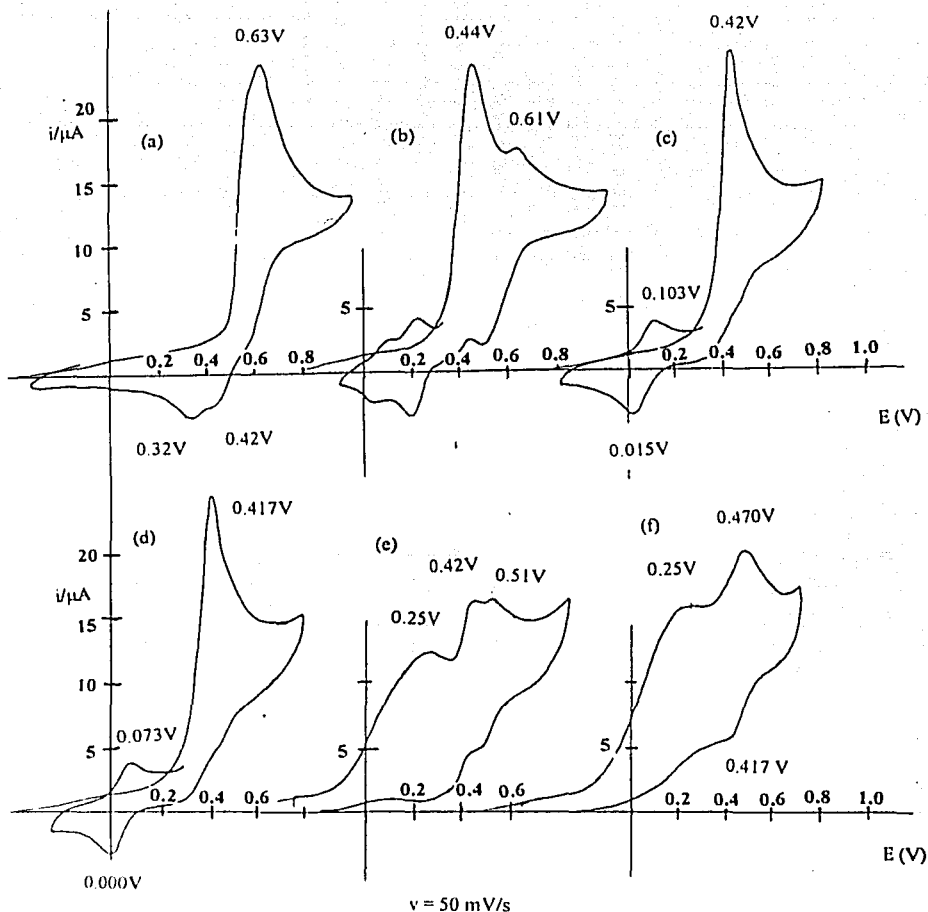
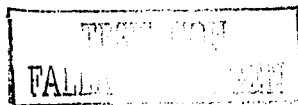


Figura 10.46. Perfil de la oxidación de difenilamina 1 mM en 5 mL de 0.1M de TBAP en acetonitrilo en presencia de: (a) medio sin amortiguar; (b) 2,6-lutidina 2 mM; (c) lutidina 4 mM; (d) lutidina 8 mM; (e) lutidina 8 mM y Et4NBz 2 mM; (f) lutidina 8 mM y Et4Nisz 4 mM.



10.6.2 Estudio con voltamperometría lineal de disco rotatorio

La figura 10.47 muestra los perfiles de oxidación de difenilamina en presencia de acetato de tetraetilamonio, variando la velocidad angular del electrodo de trabajo. Se observa un comportamiento similar al que se presenta en presencia de benzoato de tetraetilamonio, figura 10.40. Al aumentar la velocidad angular se observa una disminución del intervalo de potenciales en el que el proceso está controlado por el transporte de masa.

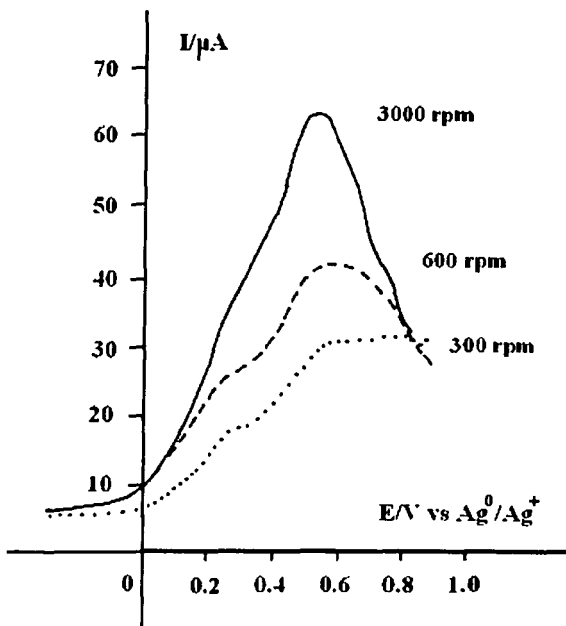
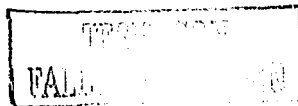


Figura 10.47. Voltamperogramas lineales hidrodinámicos con disco giratorio de platino de la electrooxidación de la difenilamina 1 mM en 0.1M de TBAP en acetonitrilo, a diferentes velocidades de giro del electrodo, $dE/dt = 10 \text{ mV/s}$. (a) en presencia de 0.01M de benzoato de tetraetilamonio.



En la figura 10.48 se puede observar un perfil similar en las funciones de $i = f(\omega^{1/2})$ y de $i/\omega^{1/2} = f(\omega)$, cuando la electrooxidación de la DFA se lleva a cabo en presencia de Et_4NBz y de Et_4NAcO . Es decir que se lleva a cabo la reacción química acoplada que evita que la difenilamina llegue al electrodo, lo cual se puede observar al incrementarse la velocidad angular.

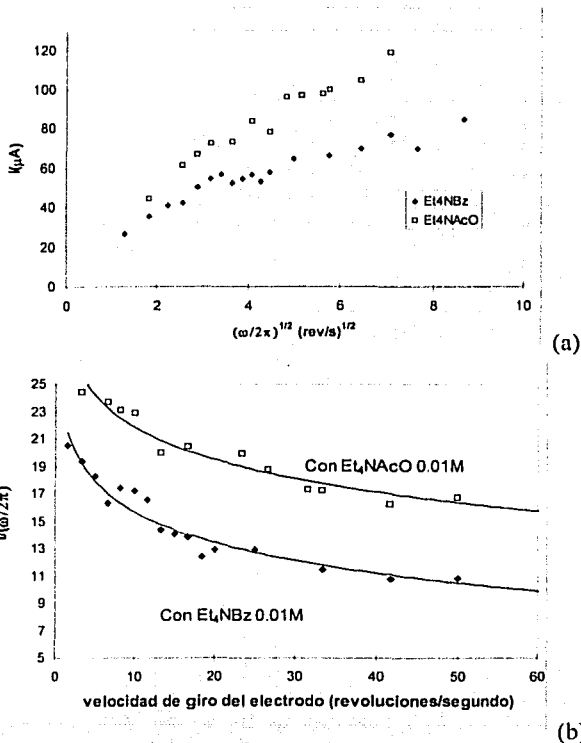


Figura 10.48 Oxidación de la difenilamina (DFA) en presencia de benzoato de tetraetilamonio (Et_4NBz) y de acetato de tetraetilamonio (Et_4NAcO). (a) $i = f(\omega^{1/2})$; (b) $i/\omega^{1/2} = f(\omega)$

La figura 10.49 muestra la relación de corriente límite de las curvas I-E para la oxidación de 1 mM difenilamina en presencia de acetato de tetraetilamonio, el perfil observado es similar al obtenido para el benzoato, lo cual evidencia un efecto de las bases orgánicas en el mecanismo de electrooxidación. Los datos se obtuvieron a partir de la corriente para la primera onda de oxidación, que implica la formación de la tetrafenilhidrazina, se puede observar que a velocidades de giro bajas el proceso está controlado por el transporte de masa, a velocidades altas las reacciones químicas acopladas influyen en el proceso.

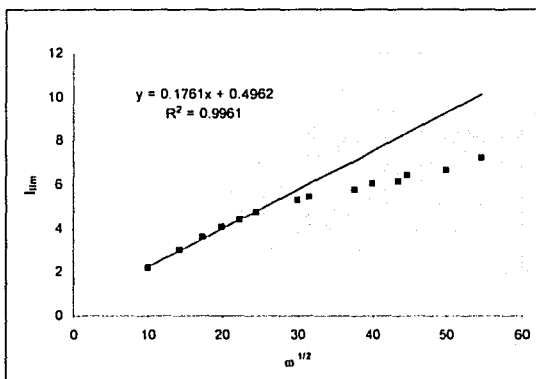


Figura 10.49. Curvas $i_{lim} - \omega^{1/2}$ para la oxidación de 1 mM difenilamina en 0.1M TBAP en acetonitrilo, primera onda de oxidación en presencia de 10 mM benzoato de tetraetilamonio, $v = 5$ mV/s

Al respecto, se observa en la figura 10.50, para la relación $i/\omega^{1/2}=f(i)$, que en ausencia de base la relación es prácticamente independiente, y en las figuras 10.50a y 10.50b hay una variación debido a la reacción química acoplada de tipo CE como se mencionó anteriormente, esta reacción química acoplada es la que limita el proceso global, lo cual no ocurre en ausencia de base, es decir, que en este caso las velocidades de reacción en ausencia de esta base son más rápidas.

Sin embargo hay que señalar que los valores de corriente corresponden al proceso global, es decir que la reacción química acoplada que limita el proceso de oxidación puede ser la reacción de dimerización y no la reacción química acoplada de tipo ácido base.

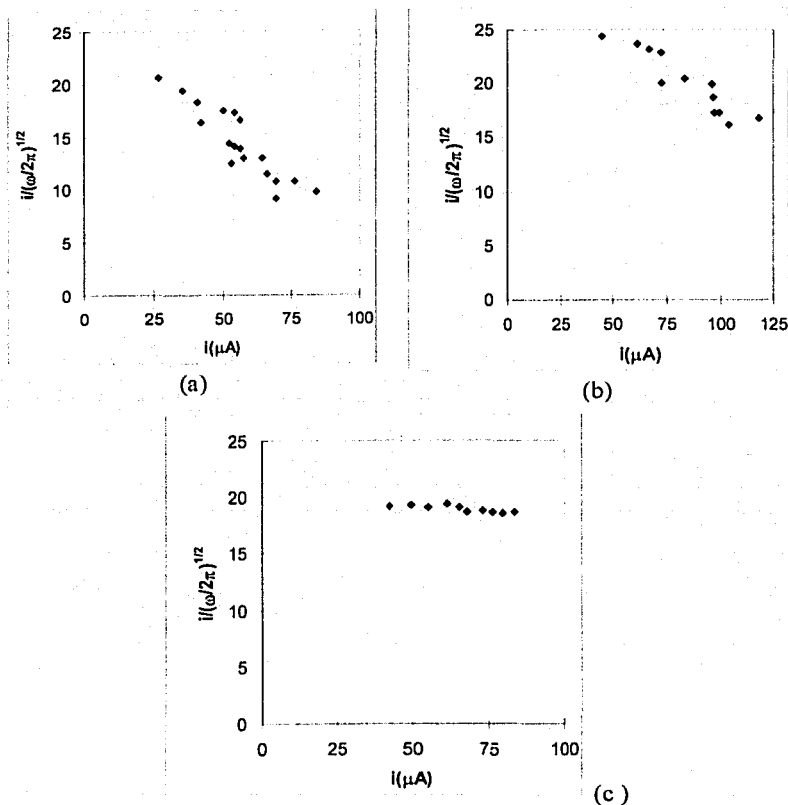
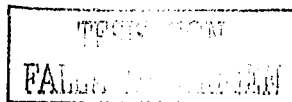


Figura 10.50. Relación de $i/\omega^{1/2} = f(i)$ para la electrooxidación de difenilamina en diferentes condiciones de reacción: (a) en presencia de benzoato; (b) en presencia de acetato; (c) sin amortiguamiento.



10.7 Electrólisis del acetonitrilo para generar $[\text{CH}_2\text{CN}]^-$

Con la finalidad de alcanzar niveles de acidez más alcalinos se realizó la electrólisis de acetonitrilo, utilizando mercurio como electrodo de trabajo. Se impuso una diferencia de potencial de -3350 mV, este potencial se eligió tomando en cuenta al voltamperograma lineal obtenido con un electrodo de capa de mercurio sobre oro, a partir del cual, se determinaron los límites del dominio de electroactividad. Posteriormente se electrólizó el acetonitrilo, generando la base conjugada.

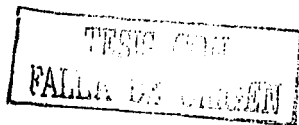
La electrólisis continua generó la base conjugada del acetonitrilo y se observó con un indicador de fenolftaleína, que en la forma básica es de color rosa-violeta. Este procedimiento para electrólizar el disolvente se realizó anteriormente para generar la base y evaluar el mecanismo de electrorreducción de o-nitrofenol⁽⁴⁷⁾.

El voltamperograma cíclico de la oxidación de la difenilamina en presencia de la base conjugada del acetonitrilo, generada mediante la electrólisis del disolvente, se presenta en la figura 10.51. En 10.51a se muestra la oxidación de la difenilamina cuando la electrólisis del acetonitrilo es de 15 minutos, se observa que comienzan a aparecer dos ondas de oxidación más catódicas, una aparece en 0.23V , otra en 0.413V y posteriormente otra en 0.52V vs Ag^0/Ag^+ .

Cuando el tiempo de electrólisis es de 50 minutos se puede observar un perfil similar al obtenido en la figura 10.28a, lo que indica la influencia del nivel de acidez en el perfil obtenido en la electrooxidación de la difenilamina y corrobora el carácter ácido-base de la reacción química acoplada.

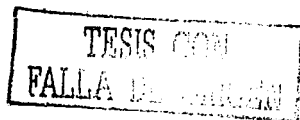
En la figura 10.51b se pueden observar dos señales de oxidación, una en 0.23V y otra en 0.43V . Al invertir el barrido de potencial se observa una señal de reducción en 0.36V vs Ag^0/Ag^+ (E_{p3}), esta señal puede asociarse a E_{p2} , la diferencia de potenciales es $\Delta E_p = 0.063\text{V}$ lo cual pueden ser indicativo de un sistema redox reversible.

Una de las limitantes del uso de la base conjugada de acetonitrilo, es que tiende a polimerizarse y/o a reaccionar con impurezas del medio, debido a su alta reactividad, por lo



que el tiempo en el cual está disponible en disolución puede variar significativamente. El valor de pH es mayor, pero el mecanismo es el mismo, dado el perfil de los voltamperogramas.

Esta especie es altamente reactiva y tiende a polimerizarse, por lo que al paso de alrededor de 1 hora la disolución cambia de color y los perfiles voltamperométricos también cambian su perfil.



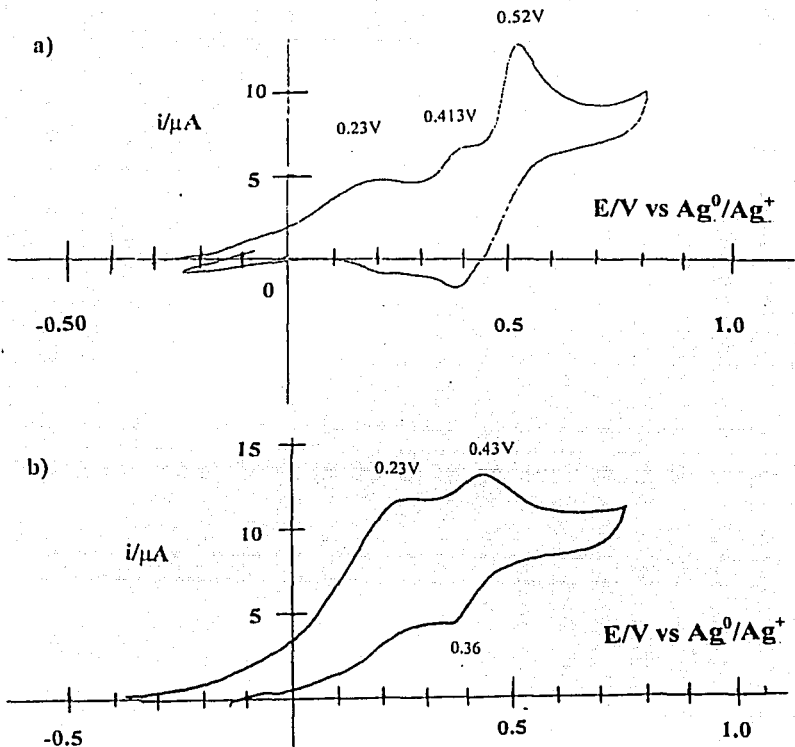
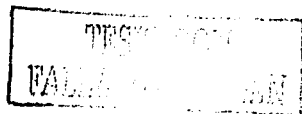


Figura 10.51. Voltamperograma cíclico de 0.66 mM difenilamina en 0.1M TBAP en acetonitrilo, $\nu = 50$ mV/s, en un medio de reacción en el cual se realizó una electrólisis del acetonitrilo a un potencial de -3.35V vs Ag^0/Ag^+ , utilizando un recipiente con mercurio como electrodo de trabajo. (a) 15 minutos de electrólisis; (b) 50 minutos de electrólisis.

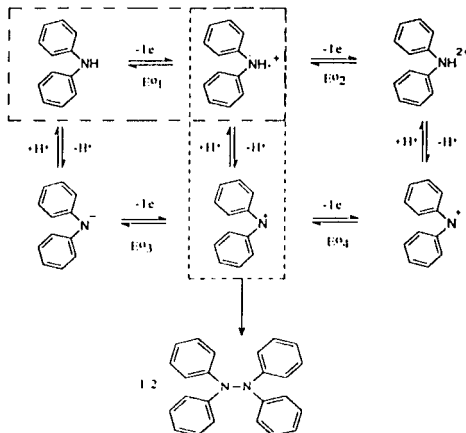


10.8 Conclusiones

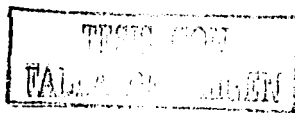
Se determinó experimentalmente el valor de pH para cada disolución en presencia de benzoato de sodio, benzoato de tetraetilamonio y acetato de sodio. Estos valores de pH se asignaron para determinar los cambios en el mecanismo de electrooxidación de la difenilamina en la presencia de estos compuestos carboxílicos.

La formación de la hidrazina se lleva a cabo en valores de pH entre pH 20 a pH 23,9 para los compuestos carboxílicos y aproximadamente 26 para la base conjugada del acetonitrilo.

El mecanismo oxidación de difenilamina involucra como primer paso la transferencia de 1 mol de electrones por mol de difenilamina para formar el radical catión, seguida de una reacción ácido base para formar el radical neutro y posteriormente la reacción de dimerización para formar el grupo -N-N-. En la segunda señal de oxidación se lleva a cabo la formación del radical catión de la hidrazina. La ruta mecanística de la oxidación de difenilamina en la presencia de bases carboxílicas es la siguiente

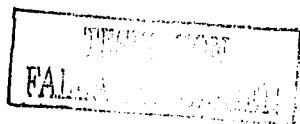


Esquema 5.12 Diagrama cuadrado de reacciones de transferencia de electrones (horizontal) y reacciones ácido-base (vertical) para la oxidación de difenilamina.



La voltamperometría cíclica mostró dos ondas de oxidación asociadas a la formación de la hidrazina y a la oxidación de ésta, se observó también el efecto de las reacciones químicas acopladas sobre la corriente límite, control por transferencia de masa, debido a la disminución de la cantidad de difenilamina que llega al electrodo debido a que ésta reacciona con especies generadas durante la electrólisis. El efecto es mayor cuando se incrementa la velocidad de rotación del electrodo, la capa de difusión disminuye y la capa de reacción también. La capa de reacción es la distancia donde reaccionan la difenilamina que es transportada hacia el electrodo y la especie reactiva formada durante la oxidación. Mediante voltamperometría cíclica se ha observado la formación de la siguiente especie $[\text{Ar}_2\text{N-N-Ar}_2]^{2+}$ la cual es inestable, probablemente ésta sea la que reaccione con la difenilamina, puesto que es en el intervalo en el cual la señal de voltamperometría cíclica disminuye.

En el caso de la electrólisis de acetonitrilo se observó un perfil similar al observado en presencia de benzoato y acetato, lo que indica la influencia del nivel de acidez del medio de reacción. El valor alcanzado en este medio es alrededor de pH 26.



11.0 Cálculo del número de electrones intercambiados en la electrooxidación.

11.1 Electrooxidación de ferroceno.

Para determinar el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica, se realizó una coulombimetría rápida con el método de Heyrovsky⁽⁶³⁾. En este método se impone una diferencia de potencial en la región limitada por difusión, en este caso con un electrodo giratorio, y en intervalos de tiempo se detiene la electrólisis y se traza el voltamperograma. A partir de la disminución de la corriente límite, se puede determinar la cantidad de electrones transferidos. Un compuesto modelo útil para este fin es el uso de ferroceno.

El método para el cálculo del número de electrones también se realizó usando el ferroceno como compuesto patrón, y dió como resultado final una transferencia de 1,14 mol de electrones por mol de ferroceno, figura 11.1.

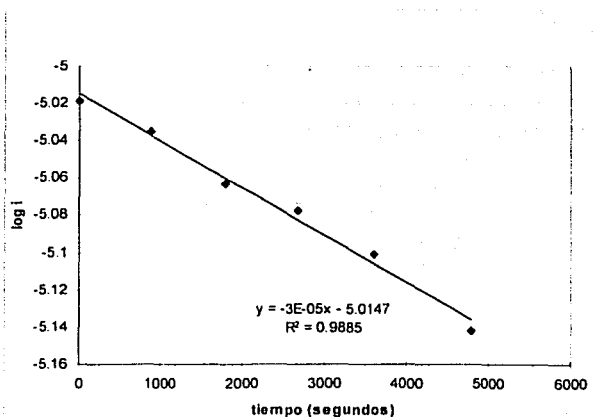
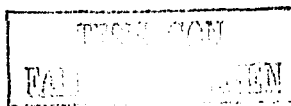


Figura 11.1. Relación de $\log i = f(t)$ obtenida durante la electrólisis de ferroceno en acetonitrilo en una disolución de TBAP 0.1M. La corriente se obtiene al trazar los voltamperogramas lineales deteniendo la electrólisis durante intervalos de tiempo y observar la evolución de la electrólisis.



11.2 Electrooxidación de difenilamina

11.2.1 En presencia de 2,6-lutidina.

Para determinar el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica, se realizó una coulombimetría rápida con el método de Heyrovsky⁽⁶⁴⁾ monitoreando en todo momento la cantidad de difenilamina consumida, dando como resultado una transferencia de 2.19 mol de electrones por mol de difenilamina, las curvas obtenidas para la DFA durante la electrólisis se muestran en la figura 11.2.

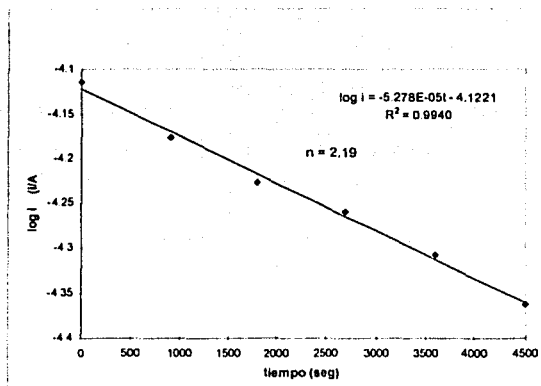
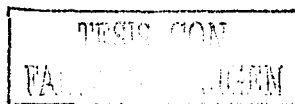


Figura 11.2. Relación de $\log i = f(t)$ obtenida durante la electrólisis de la difenilamina en acetonitrilo y en presencia de 2,6-lutidina. La corriente se obtiene al trazar los voltamperogramas lineales deteniendo la electrólisis en intervalos de tiempo.



11.2.2 En presencia de benzoato de sodio.

Posteriormente se realizó la determinación del número de electrones transferidos en la reacción electroquímica en estas condiciones de reacción, dando como resultado una transferencia de 2 electrones, figura 11.3.

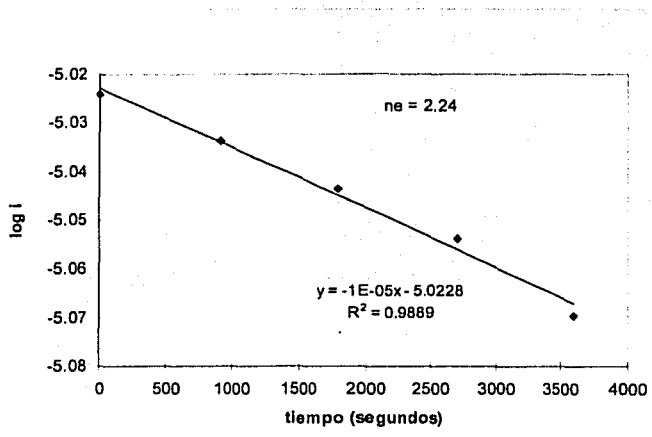


Figura 11.3 Relación de $\log i = f(t)$ obtenida durante la electrólisis de la difenilamina en acetonitrilo y en presencia de benzoato de tetraetilamonio. La corriente se obtiene al trazar los voltamperogramas lineales deteniendo la electrólisis en intervalos de tiempo de 15 minutos.

Al realizar nuevamente la electrólisis se observa que el número de electrones calculado es de 1.86, el hecho de que el valor sea alto puede ser debido a que durante la electrólisis se lleve a cabo la oxidación del radical catión de la hidrazina, $[\text{Ar}_2\text{N-NAr}_2]^+$, obteniendo valores mayores al esperado, $n = 1.5$, de número de electrones transferidos, se lleven a cabo procesos de adsorción y reacciones químicas acopladas durante la electrólisis.

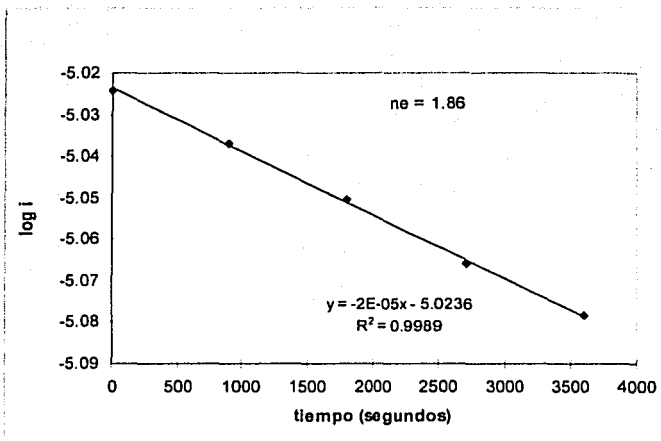


Figura 11.4 Relación de $\log i = f(t)$ obtenida durante la electrólisis de la difenilamina en acetonitrilo y en presencia de benzoato de tetraetilamonio. La corriente se obtiene al trazar los voltamperogramas lineales deteniendo la electrólisis en intervalos de tiempo de 15 minutos.

Estos resultados permiten conocer de manera global el número de electrones transferidos para la oxidación de difenilamina en presencia de lutidina y de benzoato de tetraetilamonio. En presencia de lutidina la oxidación implica la transferencia de dos mol de

electrones por mol de difenilamina, lo que concuerda con el mecanismo de reacción propuesto en la literatura como a los resultados experimentales obtenidos aquí.

En el caso de la oxidación de la amina en presencia de la sal soluble de benzoato, la oxidación involucra la transferencia de 1.84-2.24 mol de electrones por mol de difenilamina, este resultado no se ajusta al esperado (1.5) probablemente a diferentes factores mencionados anteriormente.

11.3 Conclusiones

La electrólisis para calcular el número de electrones intercambiados en una reacción electroquímica ha mostrado ser eficaz para el caso de la oxidación de ferroceno y la oxidación de difenilamina en presencia de lutidina y de benzoato de tetraetilamonio.

En el caso de ferroceno se obtuvo un valor de 1.14 mol de electrones transferidos por mol de sustrato, lo que se acerca a lo esperado.

Para la electrooxidación de difenilamina en presencia de lutidina se obtuvo un valor de 2.19 mol de electrones transferidos por mol de difenilamina.

En presencia de benzoato se obtuvieron valores de 2.24 y 1.86 mol de electrones por mol de sustrato, este intervalo muestra el efecto de las reacciones químicas acopladas en la reacción de oxidación.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

12.0 CONCLUSIONES

Se realizó satisfactoriamente la calibración del electrodo de vidrio en el acetonitrilo, utilizando amortiguadores ácido-base de pH conocido para imponer el nivel de acidez en dicho medio. De esta manera se realizó la determinación experimental de los valores de pH para las condiciones de amortiguamiento experimentales. Este estudio se aplicó para realizar un estudio posterior de reacciones de electrooxidación de la difenilamina

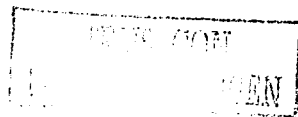
La ecuación obtenida para la calibración secundaria del electrodo de vidrio es la siguiente.

$$E = 912 - 54.4 pH \quad (r^2 = 0.9932)$$

El estudio de la distribución de especies muestra el efecto de la reacción de homoconjugación en los equilibrios ácido-base, la homoconjugación se manifiesta sobre todo a concentraciones mayores a 1 mM en el caso de los benzoatos. El intervalo de pH de amortiguamiento de estos sistemas en los que interviene la homoconjugación es más amplio que aquellos en los que solamente se tiene un equilibrio de disociación del ácido. El benzoato entre pH 20 y 23 forma especies homoconjugadas, los cuales se evidenciaron con las curvas de capacidad amortiguadora.

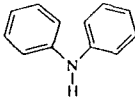
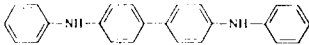
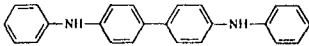
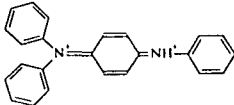
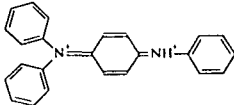
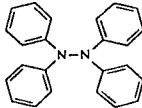
La valoración de las bases con ácido metanosulfónico muestra diferentes intervalos de pH para cada base, para lutilidina el intervalo de amortiguamiento del pH es menor que los que se alcanzan con benzoato de sodio y benzoato de tetraetilamonio, con lo que se corroboró experimentalmente el intervalo de amortiguamiento de cada base. El benzoato de sodio (NaBz) presenta un intervalo de amortiguamiento inicial a pH 20 y alrededor pH de 18 al estar presente el ácido conjugado. El NaBz es insoluble en el acetonitrilo y se solubiliza hacia valores de pH ácidos, como se puede observar en el diagrama de solubilidad, el valor de pKs se determinó experimentalmente arrojando un valor de 6.81.

Una vez caracterizado en medio de reacción, se estudió la electrooxidación de la difenilamina en el acetonitrilo en varias condiciones de amortiguamiento del nivel de acidez, en todo momento se determinó el valor de pH del medio de reacción. En ausencia de amortiguamiento se observan dos procesos de electrooxidación en el cual la propia difenilamina funciona como base, esquema 5.1. El producto formado es la difenilbencidina, este sistema sirvió como sistema de comparación para las condiciones de

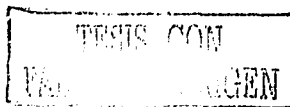


amortiguamiento. A continuación se presenta una tabla en la cual se observan los valores de pH y el producto obtenido.

Tabla 6.1
 Productos obtenidos de la electrooxidación de la difenilamina al imponer el pH

	Medio	pH	Producto obtenido
	En presencia de ácido metano sulfónico 0.01M. En medio ácido.	5.09	
	En presencia de Piridina 0.124, 0.74M y 2.0M Alcalino moderado	16.2 17.4 y 18.4	 y/o 
	En presencia de Lutidina 0.013M, 0.02M Alcalino moderado	17.1 y 18.5	
	En presencia de benzoato de tetraetilamonio 0.01M, 0.025 Fuertemente alcalino	22.9 y 22.8	
	En presencia de acetato 0.01M Fuertemente alcalino	23.2	

* Los valores de pH corresponden a las cantidades de base que se mencionan en la parte de medio de reacción en orden descendente. Es decir, en presencia de benzoato de tetraetilamonio 0.01M corresponde un valor de pH de 22.9 y para 0.025M uno de 22.8



La oxidación de la difenilamina en presencia de ácido metanosulfónico se lleva a cabo en un intervalo de pH de 2.3-5.09. El producto de electrooxidación está asociado a la difenilbencidina, en estas condiciones se observó la polimerización de difenilamina al realizar ciclos sucesivos.

La fenilendiamina, reportada como producto de oxidación de la difenilamina en presencia de derivados de piridina como la 2,6-lutidina se puede llevar a cabo cuando el medio de reacción presenta valores de pH entre 15 y 18.5, el otro producto que puede formarse en estas condiciones experimentales es la difenilbencidina. La ruta mecanística depende del nivel de acidez del medio y se propone que la electrooxidación se lleva a cabo mediante un proceso de dimerización entre el radical catión y el radical neutro (ver esquema 10.4bis). La base limita el proceso de oxidación en estas condiciones experimentales por la reacción de desprotonación del radical catión.

En condiciones de transporte de masa por convección se observan modificaciones de la curva I-E de la electrooxidación de difenilamina en presencia de lutidina y de piridina, debido a reacciones químicas acopladas que ocurren entre la capa de reacción. Ocurre entre la difenilamina y especies electrogeneradas. Este nuevo producto de reacción es electroactivo por lo que la corriente se incrementa.

Cuando las condiciones de amortiguamiento tienen un valor mayor a pH 23, en el proceso electroquímico se forma el radical de la difenilamina y posteriormente la formación de la tetrafenilhidrazina. Estos niveles de acidez se pueden alcanzar utilizando benzoato de tetraetilamonio, acetato de tetraetilamonio y la base conjugada del acetonitrilo obtenida por electrólisis. En condiciones de transporte de masa con disco rotatorio, se observó un efecto de disminución de la corriente debido a reacciones químicas en las que puede intervenir el grupo carboxilato de las bases utilizadas.

Estos resultados abren nuevas perspectivas en el estudio de aminas aromáticas a pH controlado para el diseño de electrosíntesis de polímeros conductores, con propiedades adecuadas para el diseño de sensores y electrodos modificados. La determinación cuantitativa de las condiciones de acidez permiten asignar condiciones precisas para predecir los productos generados.

13.0 ANEXOS

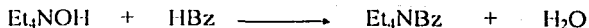
13.1 Síntesis de benzoato de tetraetilamonio.

Para la síntesis de benzoato de tetraetilamonio (Et_4NBz), se hicieron reaccionar cantidades equivalentes de ácido benzoico e hidróxido de tetraetilamonio (Et_4NOH) en etanol. Para evidenciar la factibilidad de la síntesis, uno de los parámetros es la cuantitatividad de la reacción, la cual se puede observar al realizar una curva de valoración.

La figura 13.1 muestra la curva de valoración realizada en medio acuoso de hidróxido de tetraetilamonio con ácido benzoico 0.14M en $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ 50% v/v. Se monitoreo con un electrodo de vidrio l calibrado con amortiguadores a pH 4 y pH 7. La valoración se realizó en etanol puro como disolvente, monitoreando la diferencia de potencial del electrodo de vidrio durante la valoración del hidróxido de tetraetilamonio con el ácido benzoico 0.14M., el perfil de la curva de valoración se observa en la figura 13.2.

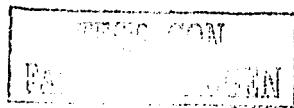
Para realizar la síntesis de benzoato de tetraetilamonio se llevó a cabo la reacción ácido base en etanol en donde se agrega un exceso de ácido benzoico y ya realizada la reacción se procede a extraer por tres veces el ácido remanente con éter y posteriormente se evapora el disolvente mezclado con agua evitando calentar para evitar el desprendimiento de dióxido de carbono a causa de la descarboxilación del benzoato. El producto obtenido fué un liquido viscoso de color transparente el cual no cristalizó como era esperado al enfriarse en un baño de hielo.

Las cantidades utilizadas así como la reacción que se lleva acabo para este fin fueron: HBz 0.338g (2.76 mmol) y de Et_4NOH al 35 % se agregó 1 mL (2.43 mmol)



Se realizaron las pruebas de determinación de pureza mediante una valoración ácido-base con ácido metanosulfónico en acetonitrilo, pesando una cantidad adecuada de Et_4NBz para verificar su pureza.

Las curvas de calibración se muestran en la figura 13.3.



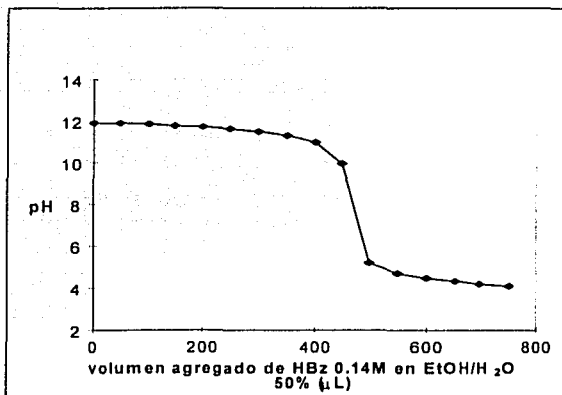


Figura 13.1 Curva de valoración de hidróxido de tetraetilamonio con ácido benzoico 0.14M en medio acuoso.

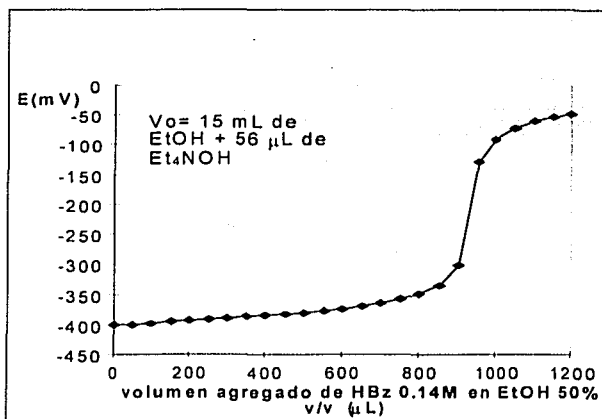


Figura 13.2 Curva de valoración de hidróxido de tetraetilamonio con ácido benzoico en acetronitrilo en etanol como medio de reacción.

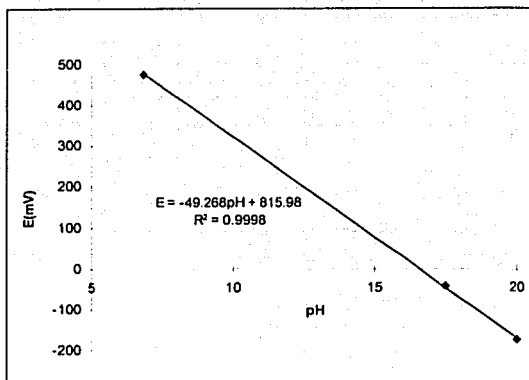


Figura 13.3 Curva de calibración del electrodo de vidrio en el acetonitrilo con amortiguadores ácido base.

Se determinó la densidad del Et₄NBz sintetizado midiendo el peso obtenido para diferentes volúmenes del compuesto obtenido, lo que dio como resultado un valor de 1g/mL.

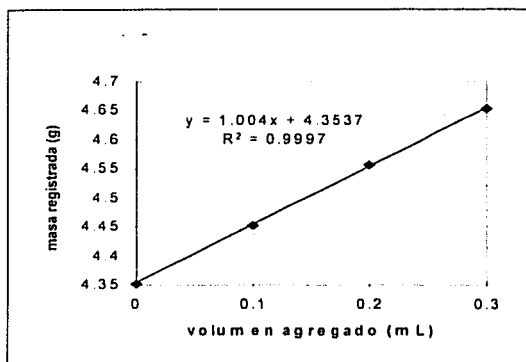
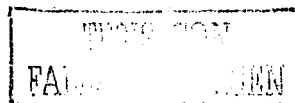


Figura 13.4 Curva obtenida para el peso registrado para diferentes alícuotas de benzoato de tetraetilamonio.



Para evidenciar la presencia de agua se trazó el voltamperograma cíclico de electroreducción de la 1,4-benzoquinona, la cual es muy sensible a la presencia de agua en el medio de reacción, cambiando drásticamente el perfil voltamperométrico. Se observa en la figura 13.5 la evolución de la reducción de la quinona con y sin benzoato de tetraetilamonio, en el cual el perfil obtenido es muy similar en ambos casos.

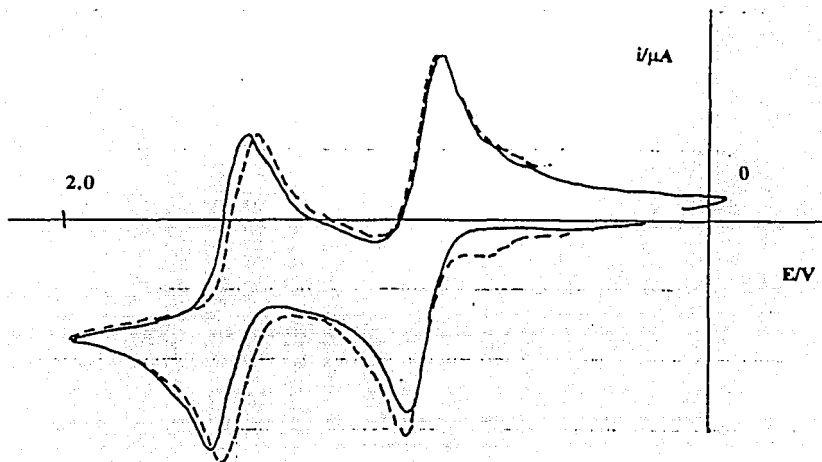


Figura 13.5 Evolución de los voltamperogramas de la electroreducción de 1,4-benzoquinona 2 mM en 0.1M de TBAP en acetonitrilo, con burbujeo de nitrógeno durante 5 minutos, $v = 50$ mV/s. Electrodo de trabajo: amalgama de mercurio sobre un microdisco de oro; electrodo auxiliar: barra de oro; electrodo de referencia: Ag^0/Ag^+ . (—————) sin amortiguar el pH; (- - - - -) amortiguando con benzoato de tetraetilamonio 10 mM, pH 22.9

13.2 Determinación del valor de K_s del benzoato de sodio en acetonitrilo.

Para determinar la solubilidad del benzoato de sodio en acetonitrilo se procede en primer lugar a realizar la valoración de esta base en su forma precipitada, lo cual se puede ver en la figura 13.6. La disolución de HMet se preparó en una concentración de 0.1M, la cual se normalizó al mismo tiempo valorándolo con 8 mg (0.055 mmol) de benzoato de sodio, figura 13.6

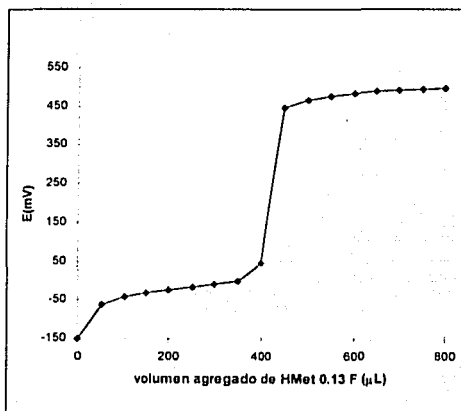
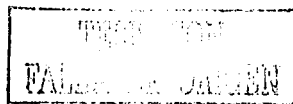


Figura 13.6 Curva de valoración ácido base de benzoato de sodio en acetonitrilo con ácido metanosulfónico 0.13M, con monitoreo de potencial con el electrodo de vidrio.

Posteriormente, a una disolución de 5 ml. de acetonitrilo con una cantidad de 0.05 mmol de benzoato de sodio en acetonitrilo en condiciones de solubilidad máxima (con el benzoato en forma de precipitado) se agitó durante 5 minutos, se dejó decantar y posteriormente se filtró. Se tomó una alícuota de 4 ml. de la disolución la cual se procedió a valorar con ácido metanosulfónico 0.008M. Se monitoreó la curva de valoración con el electrodo de vidrio, el cual se puede observar en la figura 13.7



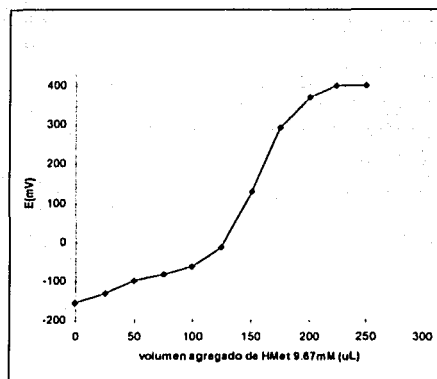
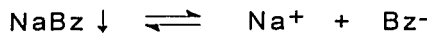


Figura 13.7. Curva de valoración de 0.055 mmol de benzoato de sodio soluble en acetonitrilo con ácido metanosulfónico 0.008M. El monitoreo de la valoración ácido-base se realizó con el electrodo de vidrio.

El volumen de punto final de la valoración fué de 162.5 μL lo cual da como resultado una concentración de benzoato soluble de $3.9 \times 10^{-4} \text{ mmol/mL}$ (0.39 mM).

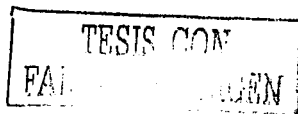
El equilibrio de solubilidad condicional del benzoato de sodio puede representarse de la siguiente forma



La expresión de la constante de solubilidad condicional es la que se muestra a continuación, y posteriormente se muestra el cálculo del valor de K_s , el cual tiene un valor de 1.54×10^{-7} , es decir, un $\text{p}K_s$ de 6.81

$$K_s = [\text{Na}^+][\text{Bz}^-]$$

$$K_s \cong [\text{Bz}^-]^2$$



14.0 BIBLIOGRAFÍA

1. M. M. Baizer and H. Lund, "Organic Electrochemistry", Marcel Dekker, INC, New York, 1991. M.M.
2. R. Finkelstein, "Anodic Oxidation, Organic Chemistry". Vol 32, Academic Press, 1975.
3. C.K. Mann and K. Barnes, "Electrochemical reactions in nonaqueous systems", Marcel Dekker, New York, 1970
4. E.T. Seo, R.F. Nelson, J.M. Fritsch, L.S. Marcoux, D.W. Leedy and R. N. Adams, *J. Amer. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3498
5. R. F. Nelson and R. N. Adams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 3925
6. R. N. Adams *Acc. Chem. Rev.*, **1969**, *2*, 175
7. R.L. Hand and R.F. Nelson, *J. Electrochem. Soc.*, **1978**, *125*, 1059
8. N. Pekmez, K. Pekmez and A. Yildiz, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *348*, 389
9. A. Vallat et E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.* **1976**, *74*, 309
10. D. Larumbe and I. Gallardo, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *304*, 241
11. H. Yang, D. O. Wipf and A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *331*, 913
12. H. Debrodt and K. E. Heusler, *Electrochim. Acta*, **1982**, *27*, 189
13. V. Dvorak, I. Nemeec and J. Zycza, *Microchem. J.*, **1967**, *12*, 99
14. V. Dvorak, I. Nemeec and J. Zycza *Microchem. J.*, **1967**, *12*, 324
15. V. Dvorak, I. Nemeec and J. Zycza *Microchem. J.*, **1967**, *12*, 350
16. G. Cauquis, J. Cognard et D. Serve, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *48*, 4645
17. G. Cauquis, H. Delhomme et D. Serve, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *44*, 4113
18. P. Knobloch, *Coll. Czech. Chem Comm.*, **1972**, *37*, 3356
19. G. Cauquis, J. Cognard et D. Serve, *Electrochim. Acta*, **1975**, *20*, 1011
20. G. Cauquis, H. Delhomme et D. Serve, *Electrochim. Acta*, **1975**, *20*, 1029
21. G. Cauquis, H. Delhomme et D. Serve, *Electrochim. Acta*, **1976**, *21*, 557
22. D. Serve, *Electrochim. Acta*, **1976**, *21*, 1171

23. U. Hayat, P. N. Bartlett, G. H. Dodd and J. Barker, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 220, 287
24. N. Comisso, S. Daolio, G. Mengoli, R. Salmaso, S. Zecchin and G. Zotti, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, 255, 97
25. J. Guay and L. H. Dao, *J. Electroanal. Chem.* **1989**, 274, 135
26. H. Yang and A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 306, 87
27. H. de Santana, M. L. A. Temperini and J. C. Rubim, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 356, 145
28. C. P. Andrieux, I. Gallardo and M. Junca, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 354, 231
29. I. M. Kolthoff and L. A. Sarver, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1937**, 59, 23
30. I. M. Kolthoff and M. K. Chantooni, Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 4428
31. W. S. Muncy and J. F. Coetze, *J. Phys. Chem.*, **1962**, 66, 89
32. J. F. Coetze and G. R. Padmanabhan, *J. Phys. Chem.* **1962**, 66, 1708
33. I.M. Kolthoff and M.K. Chantooni, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 1004
34. I.M. Kolthoff and M.K. Chantooni, *J. Phys. Chem.* **1966**, 70, 856
35. I.M. Kolthoff, *Anal. Chem.* **1974**, 46, 1992
36. I.M. Kolthoff and M.K. Chantooni, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 1376
37. Z. Pawlak, G. Z. Zundel and J. Fritsch, *Electrochim. Acta*, **1984**, 29, 391
38. I.M. Kolthoff, M.K. Chantooni, Jr. and S. Bhowmik, *Anal. Chem.* **1967**, 39, 315
39. I.M. Kolthoff and M.K. Chantooni Jr, *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 2270
40. James S. Fritz. "Acid-base titrations in nonaqueous solvents.", Allyn and Bacon Inc, 1973.
41. O. Popovich and R.P.T. Tomkins, "Nonaqueous solution chemistry", John Willey & Sons, 1981.
42. B. Trémillon, "Electrochimie analytique et reactions en solution", Tome 1, Mason, 1993.
43. M. Hojo and Z. Chen., *Anal. Sci.*, **1999**, 15, 303
44. M. Hojo, H. Hasegawa, Y. Miyauchi, H. Moriyama, H. Yoneda and S. Arisawa, *Electrochim. Acta*, **1994**, 39, 629

45. F. A. Long and M. A. Paul, *Chem Rev.* **1957**, *57*, 1
46. H. Strehlow, *Z. Electrochem.*, **1960**, *64*, 483
47. J.L. Ortíz, J. Delgado, A. Baeza, I. González, R. Sanabria and R. Miranda, *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, *411*, 103.
48. A. Baeza, J.L. Ortíz, I. Gonzalez, *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, *429*, 121.
49. A. Baeza "Control del mecanismo de electrorreducción de moléculas orgánicas por imposición del nivel de acidez en medios apróticos" Tesis de doctorado en ciencias químicas", UNAM, 1997.
50. A. Baeza, J. L. Ortíz, N. Macías, M. Aguilar, F. J. González and I. González., *Recent Res. Devel. in Electrochem.* **1998**, *1*, 85
51. J.L. Ortíz, "Estudio sistemático de los procesos de reacción en electroquímica analítica, dos ejemplos: oxidación de glutatión en medio acuoso y reducción de nitroderivados en acetonitrilo a pH impuesto." Tesis de Licenciatura en Química, UNAM, 2000.
52. A.J. Bard and L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, New York, 1980.
53. B.H. Vassos, G.W. Ewing, "Electroquímica Analítica", Ed. Limusa, México, 1987.
54. J.M. Costa, "Fundamentos de Electrónica", Ed. Alhambra S.A., España 1981.
55. B. Damaskin, O.A. Petry, "Fundamentos de la electroquímica teórica", Ed. MIR, Moscú, 1981.
56. P.T. Kissinger, W. R. Heineman, "Laboratory techniques in Electroanalytical chemistry", Ed. Marcel Dekker, New York, 1984.
57. J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, vol I and II, Plenum Press Edition, 1977.
58. Y. V. Pleskov and V. Y., Filinovsky, "The rotating disk electrode", Consultants Bureau, New York, 1976
59. V. Yu. Filinovsky and Y. V. Pleskov. "Rotating disk and ring disk electrodes" in: *Comprehensive Treatise of Electrochemistry* vol. **9**, Chap. 5, E. Yeager, J. O'M. Bockris, B. Conway and S. Sarangapani, Editors, Plenum Press, New York

60. Electrode Kinetics: Principles and methodology in *Comprehensive Chemical Kinetics*, edited by C.H. Bamford and R.G. Compton, vol 26, chap. 5, Elsevier, New York, 1986.
61. New Techniques for the study of electrodes and their reactions, in: *Comprehensive Chemical Kinetics*, edited by R. G. Compton and A. Hammet, vol 29 Chap.6, Elsevier, New York, 1989
62. Z. Galus, Voltammetry with Stationary and Rotated Electrodes, in *Physical Methods of Chemistry*, 2nd ed. Edited by B. W. Rossiter and J. F. Hamilton, vol. 2, Electrochemical Methods, John Wiley and Sons, New York.
63. A. S. Baransky, W. R. Fawcett and C. M. Gilbert, *Anal. Chem.* **1985**, 57, 166
64. J. Heyrovsky, "Principles of Polarography", Academic Press, 1966, New York
65. P. Simon, G. Farsang and C. Amatore, *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, 435, 165
66. C. Amatore, G. Farsang, E. Maisonhaute and P. Simon, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 462, 55
67. V. D. Parker, Electrochemical Applications in Organic Chemistry, in *Topics in Organic Electrochemistry*. Edited by B. Albert J. Fry and Wayne E. Britton, Plenum Press, New York, 1986.
68. K. Izutzu. "Electrochemistry in nonaqueous solutions" Wiley-VCH, Germany, 2002.
69. W. E. Geiger and M. D. Hawley, Choosing and performing an electrochemical experiment, in *Physical Methods of Chemistry*, 2nd ed. Edited by B. W. Rossiter and J. F. Hamilton, vol. 2, Electrochemical Methods, John Wiley and Sons, New York.
70. R. S. Nicholson, *Anal. Chem.*, **1965**, 37, 1351
71. G. S. Alberts and I. Shain, *Anal. Chem.*, **1963**, 35, 1961
72. R. S. Nicholson, *Anal. Chem.*, **1965**, 37, 667
73. M. L. Olmstead, Robert G. Hamilton and Richard S. Nicholson, *Anal. Chem.*, **1969**, 41, 261
74. M. J. Hazelrigg and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **1971**, 118, 874
75. C. P. Andrieux, L. Nadjo and J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, **1970**, 26, 147