

00523
23



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE NITROBENCENOS EN
MEDIO APROTICO (ESTABILIZACION DE HIDROXILAMINAS
DE NITRODERIVADOS).

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C A

P R E S E N T A :

MA. DEL CARMEN GUTIERREZ RAMIREZ



MEXICO, D.F.



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**

2003

A



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Ma. del Consuelo
Gutiérrez Ramírez
FECHA: 18.11.2013
FIRMA: 

Jurado asignado

Presidente **Yolanda Frías Ruiz**
Vocal **Rebeca Ugalde Vargas**
Secretario **Bernardo A. Frontana Uribe**
1er suplente **Ma. del Carmen Sansón Ortega**
2º suplente **Ma. del Consuelo Sandoval García**

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de electroquímica y electrosíntesis, Instituto de Química, UNAM.

Asesor:


Dr. Bernardo A. Frontana Uribe

Supervisor técnico:


Q. Carlos E. Frontana Vázquez

Sustentante:


Ma. del Carmen Gutiérrez Ramírez

B

Agradecimientos:

A mi mami Elena y a mi papi Victor, por brindarme su apoyo incondicional y así permitirme ser lo que ahora soy. A mi hermano Victor por estar allí, así nada más.

A mi abu Carmen y mis tías Paty y Mary por apoyarme y soportar las noches interminables.

Al Dr. Bernardo A. Frontana Uribe, quien además de ser mi asesor y brindarme un espacio en su laboratorio, me permitió acercarme a él como amigo.

A Carlos Frontana por haberme dicho las palabras justas en el momento justo, además de su amistad y todo el apoyo dentro y fuera del laboratorio.



Dedicatorias:

A mis amigos los ñoños escandalosos, por compartir conmigo alegrías y tristezas, así como desvelos y algunas tareas.

A Javi, por el pasado, el presente y por que no, también el futuro.

A mis compañeros del laboratorio de electroquímica y algunos colados del 2-8, por enseñarme la otra parte de la ciencia.

A mi amor sin rostro, por hacerme la vida más llevadera y darme las fuerzas para continuar día a día.

A quien me faltó, por dejar una leve huella en mi vida.



Los resultados presentados en esta tesis son originales y se obtuvieron en experimentos llevados a cabo entre agosto del 2001 y junio del 2003 en el laboratorio de Electroquímica y Electrosíntesis del Instituto de Química, a cargo del Dr. Bernardo A. Frontana Uribe y bajo la supervisión técnica del Candidato a Doctor Carlos E. Frontana Vazquez.

Este trabajo se presentó en:

Segundo Simposio de Electroquímica Molecular, UAM-Iztapalapa
15-16 abril 2002.

XXV Congreso latinoamericano de Química.
XXXVII Congreso Mexicano de Química. Cancún Quintana Roo
22 – 26 septiembre 2002.

Este trabajo fue financiado con el proyecto CONACYT J-34873 E.
Estudio electroquímico de nitroderivados en medios apróticos
tamponados.

INDICE

ABREVIATURAS	
I. INTRODUCCIÓN	1
II. OBJETIVOS	5
III. HIPÓTESIS	7
IV. ANTECEDENTES	9
IV. 1. Usos principales de los compuestos aromáticos nitrados	10
IV.2. Electrorreducción de nitrocompuestos	10
IV.3. Mediciones del pH en medio no acuoso	16
V. PARTE EXPERIMENTAL	18
V.1. Caracterización del nivel de acidez de disoluciones amortiguadoras en acetonitrilo	19
V.1.1. Calibración de los electrodos	19
V.1.1.A. Electrodo de vidrio	19
V.1.1.B. Electrodo de polianilina nafionado (PAN)	20
V.1.2. Determinación del valor de acidez de las soluciones amortiguadoras	20
V.2. Experimentos electroanalíticos	21
V.3. Electrólisis preparativa	24
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
VI.1. Caracterización del nivel de acidez de disoluciones amortiguadoras en acetonitrilo	27
VI.1.1. Calibración de los electrodos	27

VI.1.1.A. Electrodo de vidrio	27
VI.1.1.B. Electrodo de polianilina nafionado (PAN)	30
VI.1.2. Determinación del valor de acidez de las soluciones amortiguadoras	33
VI. 2 Discusión electroanalítica	36
VI.2.1. Caracterización del compuesto estándar	36
VI.2.2 Estudio electroquímico de nitrocompuestos	40
VI.2.2.A. Nitrobenceno en medio aprótico	40
VI.2.2.B. Estudio de nitrobenceno en medios amortiguados	47
VI.2.2.B.1 Medio Bz/Bz	48
VI.2.2.B.2 Medio LuH/Lu	53
VI.2.3. Electrólisis preparativa	56
VI.2.4. Estudio de la electrorreducción del ácido o-nitrobenzoico	63
VII. CONCLUSIONES	71
PROPUESTAS	73
VIII. ANEXOS	75
Anexo I	76
VIII. 1. Métodos electroquímicos	76
VIII.1.1. Polarografía	77
VIII.1.2. Voltamperometría cíclica	79
VIII.1.3. Cronoamperometria de pulso directo	82

Anexo II	83
VIII.2 Corrección por calda óhmica	83
Anexo III	88
VIII.3 Celda para electrólisis	88
Anexo IV	77
VIII.4 Determinación del coeficiente de difusión del nitrobencono	89
Anexo V	90
VIII.5 Espectros	90
IX. BIBLIOGRAFÍA	97

H

ABREVIATURAS

- A Amperio
- A absorbancia ($A = \epsilon l C$)
- BQ . 1,4-benzoquinona
- C concentración [mol L^{-1}]
- CH_3CN acetonitrilo
- cbp cuanto baste para
- DMSO dimetil sulfóxido
- ϵ coeficiente de absortividad molar
- E potencial [V]
- EA electrodo auxiliar
- Epa potencial de pico anódico [V]
- Epc potencial de pico catódico [V]
- ER electrodo de referencia
- ET electrodo de trabajo
- HBz ácido benzoico.
- HMDE electrodo de gota suspendida de mercurio
- Ho-NB ácido o-nitrobenzoico
- HOx ácido oxálico
- HSal ácido salicílico
- lpa valor de corriente de pico anódico [A]

IpC valor de corriente de pico catódico [A]
l longitud de paso óptico
Lu lutilidina
LuH lutilidinio
Ki constante de disociación en acetonitrilo
Ks constante de solubilidad
M Concentración molar [mol L⁻¹]
MsOH ácido metanosulfónico
NHE electrodo normal de hidrógeno
Ω ohm
PAN polianilina nafionada
pKi -log Ki
pKs -log Ks
Ru valor de resistencia aplicado para compensar la caída ohmica
τ tiempo de muestreo
TBAP perclorato de tetrabutilamonio
TFBTA tetrafluoroborato de tetraetilamonio
V Volts
v velocidad de barrido [Vs⁻¹]
VB verde de bromocresol
VC voltamperometría cíclica
VCM voltamperometría de corriente muestreada

J



I. INTRODUCCIÓN



I. INTRODUCCIÓN

Hoy en día la química orgánica busca nuevos métodos de síntesis más selectivos y eficientes, que apliquen tecnologías conocidas como ecológicas. La electroquímica es una ciencia que en estos últimos años ha llamado la atención de las compañías químicas debido a que sus procesos de reacción cumplen los requerimientos ambientales y financieros que ellas requieren. El lograr estas características en las reacciones electroquímicas, requiere de un estudio analítico previo que sienta las bases y las condiciones experimentales que se requieren en el proceso. Uno de los factores que influyen drásticamente en la reactividad es el pH, por lo que se requiere de un adecuado control de este para dirigir la reacción al producto deseado

Los derivados de nitrobenzono son compuestos poco solubles en medio acuoso y una transformación a gran escala requiere del uso de mezclas de disolventes orgánicos. La mayoría de los estudios electroquímicos de nitrocompuestos se han realizado en agua, alcoholes, dimetilsulfóxido, dimetilformamida o mezclas de amortiguadores acuosos con estos disolventes apróticos. Por supuesto que la presencia de un donador de protones tan abundante como el agua condiciona desde un principio los mecanismos de electrotransformación de estos compuestos. Así estos medios de electrólisis dificultan el estudio de los intermediarios reactivos, como los radicales-anión que

se generan por la vía electroquímica, provocando la protonación de estos intermediarios que en su mayoría poseen propiedades fuertemente básicas.

Recientemente se ha reportado que es posible controlar los mecanismos de reducción de nitrobenenos si se usan amortiguadores ácido-base convenientes aún en medios totalmente apróticos. Con el empleo de estos medios de electrólisis, se ha demostrado que las reacciones de protonación directas o de autoprotónación de los intermediarios generados en la electroreducción de nitrobenenos, están plenamente bajo control. De esta manera es posible dirigir el mecanismo de electroreducción del nitro-compuesto en estudio, hasta lograr estabilizar las especies generadas en la electrotransformación. En particular la obtención de hidroxilaminas mediante electroreducción de nitro-compuestos ($\text{RNO}_2 + 4\text{e} + 4\text{H} = \text{RNHOH} + \text{H}_2\text{O}$) es una ruta de síntesis poco empleada pero con muchas posibilidades de aplicación. Su síntesis química presenta diversos inconvenientes dada su alta reactividad y el poco control de los medios químicos de reacción. Dentro de las aplicaciones más interesantes se encuentra su oxidación al correspondiente derivado nitroso ($\text{RNHOH} - 2\text{e} - 2\text{H} = \text{RNO}$), compuestos con un amplio potencial de uso en síntesis orgánica, como en la síntesis de benzoisoxasolonas, compuestos que presentan actividad biológica frente una amplia gama de microorganismos.

En este trabajo se presenta la búsqueda de condiciones experimentales para llevar a cabo una reacción electroquímica de reducción de nitrobenzono a la hidroxilamina en condiciones no acuosas (acetonitrilo) y con un nivel de acidez controlado. Para este control se empleó un sistema buffer homogéneo a diferencia de otros trabajos que usan sistemas heterogéneos. Esta diferencia permite aumentar la concentración del buffer y mejorar el proceso de reducción.



II. OBJETIVOS



II. OBJETIVOS

- ❖ Determinar el nivel de acidez de diferentes medios de reacción en acetonitrilo.
- ❖ Caracterizar por diversas metodologías electroanalíticas la primera señal de electrorreducción del nitrobenzoceno y del ácido *o*-nitrobenzoico en acetonitrilo con un nivel de acidez controlado.
- ❖ Obtener la benzoisoxazol-3(1H)-ona correspondiente, mediante electrólisis preparativa en un medio aprótico con un nivel de acidez controlado.



III. HIPÓTESIS



III. HIPÓTESIS.

Si es posible dirigir la electroreducción del *o*-nitrobenzoato de metilo, imponiendo el nivel de acidez en un medio aprótico, entonces se obtendrá la correspondiente benzoisoxazolona.



IV. ANTECEDENTES



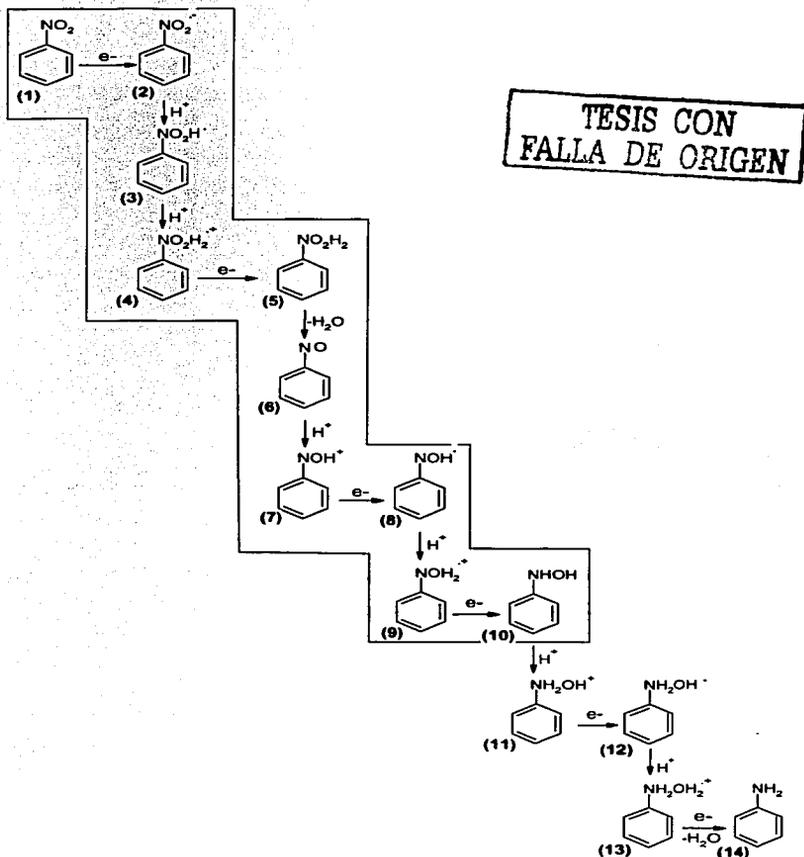
IV. ANTECEDENTES.

IV.1. Usos principales de compuestos aromáticos nitrados.

Los nitroderivados aromáticos son un grupo de compuestos muy utilizados en la industria. Tienen propiedades químicas similares y efectos tóxicos que dependen de la naturaleza de los sustituyentes. Dentro de sus usos, está su empleo en la fabricación de explosivos y de disolventes. Indirectamente se usan como materia prima en la fabricación de colorantes, en la industria del caucho, textil y de los plásticos, en la del calzado para la fabricación de betunes, en preparados farmacéuticos, como insecticidas, en la industria de los perfumes, en la fabricación de resinas, productos derivados del petróleo, reveladores de fotografía, aditivos, antioxidantes, para pulimentadores de suelos, etc.[1]

IV.2. Electrorreducción de nitrocompuestos.

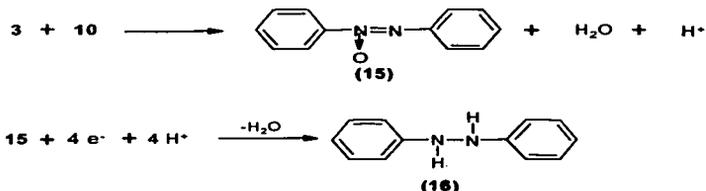
El estudio de los mecanismos de electrorreducción-oxidación de nitrocompuestos es de gran importancia, debido a que algunos intermediarios presentes en dichas reacciones tienen interés sintético. En trabajos anteriores se ha informado la existencia de intermediarios con características de radicales ión (Esquema I {2}), los cuales son altamente reactivos frente a donadores de protones, que pueden provenir del medio de reacción o estar presentes en grupos funcionales dentro de la misma molécula. [2]



Esquema I: Reacciones de transferencia de electrones y protones en la reducción electroquímica de nitrobenzeno en medio ácido.

Existen trabajos realizados en medios acuosos amortiguados y en DMSO sin amortiguamiento en los cuales se estudia la influencia del nivel de acidez sobre la electroreducción de nitrocompuestos. En medio acuoso ácido, dichos compuestos generalmente se reducen en una sola etapa redox a la correspondiente hidroxilamina, seguida de la reducción de ésta a la amina. Un ejemplo se presenta en el **Esquema I** para la reducción del nitrobenzeno. Sin embargo, la posibilidad de formar las especies radical ión o nitroso es muy limitada, debido a su alta reactividad en presencia de protones. Por esto, resulta conveniente el estudio de la transformación de los nitrocompuestos en un medio libre de donadores de protones, es decir, en disolventes apróticos, debido a que en ellos es posible estabilizar las especies radical-ión y favorecer la preparación de medios donde sea posible formar los nitroso intermediarios.

En el caso de compuestos nitro aromáticos, la fenilhidroxilamina (**Esquema I {10}**) se acopla con el nitrosobenceno protonado (**Esquema I {3}**) para dar el compuesto azobenceno (**Esquema II {15}**), el cual puede ser reducido a hidrazobenceno (**Esquema II {16}**) y agua. Esto sucede en soluciones básicas.



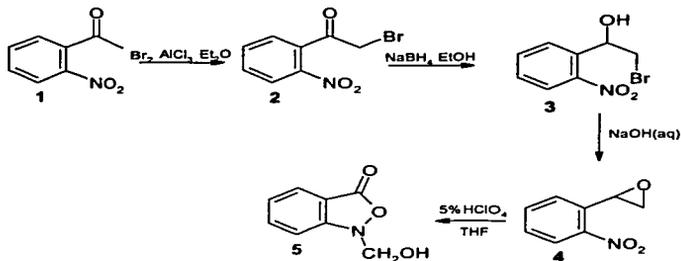
Esquema II: Reacciones acopladas a la electroreducción de nitrobenzeno.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

En el caso de nitrocompuestos aromáticos *o*-sustituídos, existe la posibilidad de que el grupo sustituyente ejerza un efecto sobre la reactividad de algunos intermediarios formados durante el proceso de reducción. Un caso muy interesante es el del *o*-nitrofenol donde se ha puesto en evidencia la influencia de la acidez del fenol sobre la formación de la hidroxilamina correspondiente, imponiendo el nivel de acidez en un medio aprótico. [3]

Como ejemplo de interés sintético, se presenta en la síntesis de benzoisoxazolonas a partir de benzoatos *o*-nitrosustituídos. Por vía electroquímica se ha encontrado que, con un cátodo de platino pulido en ácido sulfúrico, la hidroxilamina del ácido 3-nitroftálico se forma, reaccionando con el grupo carbonilo para dar el ácido benzoisoxazolonoico. [4]

Estos compuestos también pueden ser obtenidos por vía química, encontrándose en la literatura diversas metodologías al respecto. (Esquema III).



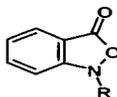
Esquema III: Obtención de benzoisoxazolonas a través de reducción química de carbonilos.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Dichos compuestos presentan actividad antileucémica y antibacterial [3] por lo que resulta interesante buscar vías alternas para su obtención.

La actividad de las benzoisoxazolonas depende del N-sustituyente presente en el anillo heterocíclico y la gama de microorganismos frente a los cuales presenta actividad antimicrobial, además su actividad antileucémica también varía (Tabla 1).[3]

Tabla 1: Actividad antimicrobial y antileucemia de benzoisoxazolonas.



R	Organismo ^a											L1210 ^b		
	<i>B.s</i>	<i>K.p</i>	<i>M.l</i>	<i>E.c</i>	<i>P.v</i>	<i>P.a</i>	<i>P.f</i>	<i>S.a</i>	<i>S.s</i>	<i>M.a</i>	<i>P.o</i>	<i>S.p</i>	ID ₅₀	ID ₉₀
COCH ₃	24	20	18	26	23	38	31		20	22	49	21	3.4	8.7
CONHCH ₃		16			19	24				22			4.9	14
CONH(CH ₂) ₂ CH ₂ I													3.7	8.6
SO ₂ CH ₃						31							4.8	8.7
CH ₃													ND	ND
CH ₂ OCH ₃													ND	ND
CH ₂ OH	22	26	27	25	30	30	35	15	26	26	41	16	3.1	8
CH ₂ OCOCH ₃	24	24	24	26	25	32	32	15	22	21	43	17	5.1	19
CH ₂ OCOCH(CH ₃) ₂	17	22	22	17	24	22	33	17	23	21	29		5.3	20
CH ₂ OCOC(CH ₃) ₃	18	21	18	17	18	20	30	18	22	20	31		4.2	16
CH ₂ OCO(CH ₂) ₄ CH ₂ I	15				15	17	23			16	26		19	43
CH ₂ OCO(CH ₂) ₁₄ CH ₃													ND	ND
CH ₂ OCOC ₆ H ₄ CH ₃ (p)	20	21		18	22	22	20		17	17	24		4.6	17
CH ₂ OCOCH ₂ OC ₆ H ₅	20	22	19	18	21	19	31	15	20	19	24		12	38
CH ₂ OCONHCH ₃	16	23	33	30	32	39	33		28	20	46		3.5	8.6

^aDiámetro de la zona de inhibición (mm) contra el organismo indicado producido por un disco de algodón de 13 mm Schleischer & Schuell sumergido en una solución de acetona 1mg/mL, secado y aplicado sobre la superficie de agar. *B.s.*, *Bacillus subtilis*; *K.p.*, *Klebsiella pneumoniae*; *M.l.* *Micrococcus luteus*; *E.c.*, *Escherichia coli*; *P.v.*, *Proteus vulgaris*; *P.a.*, *Pseudomonas aeruginosa*; *P.f.*, *Pseudomonas fluorescens*; *S.a.*, *Saccharomyces pastorianus*. ^b antileucemia, mg/mL Li, L. H. [5].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Se ha propuesto el uso de electrodos no membranales como sensores del nivel de acidez en medios acuosos, por ejemplo, el empleo de polímeros conductores [10, 11]. Dichos sensores presentan una respuesta $E = f(\text{pH})$ lineal en un rango de pH de 2 a 12.5 [12]. Por ello se han propuesto como alternativa de uso en medios no acuosos.

Específicamente en el caso del acetonitrilo (CH_3CN) se ha visto que aunque existe una respuesta del polímero a la concentración de H^+ solvatado en este medio, varios factores influyen en la reproducibilidad de la respuesta [13]. A pesar de esto, es posible efectuar mediciones adecuadas utilizando metodologías de manipulación, limpieza y calibración adecuadas, mismas que aún están en proceso de optimización.



V. PARTE
EXPERIMENTAL



V. PARTE EXPERIMENTAL.

V.1. Caracterización del nivel de acidez de disoluciones amortiguadoras en acetónitrilo

V.1.1. Calibración de los electrodos.

V.1.1.A. Electrodo de vidrio.

La calibración del electrodo de vidrio se realizó empleando la metodología reportada por Kolthoff y Chantooni [14] consistente en el uso de un electrodo sensible al nivel de acidez del medio. Se prepararon disoluciones de: *o*-nitroanilina 10^{-4} M en 0.05 M TBAP en acetónitrilo anhidro (CH_3CN); 0.5 M de HClO_4 también en CH_3CN con anhídrido acético cbp eliminar el agua que el ácido concentrado contiene. El ácido acético que se forma es un ácido débil respecto al HClO_4 , por lo que no interfiere en la determinación del nivel de acidez.

Con un electrodo de vidrio combinado, previamente vaciado el compartimiento de la referencia, enjuagado con CH_3CN varias veces y llenado con una disolución de 10^{-2} M AgNO_3 / 0.1 M TBAP en CH_3CN , se midió la diferencia de potencial de la disolución de *o*-nitroanilina con un multímetro marca fluke 87 true RMS y la absorbancia de la misma en una celda espectrofotométrica de cuarzo de 1 cm de paso óptico con un espectrofotómetro UV 160U UV visible marca Shimadzu. Se hicieron adiciones estándar (10 μL) de la disolución de HClO_4 y entre cada adición se realizaron ambas mediciones.

V.1.1.B. Electrodo de polianilina nafionado (PAN)

La calibración es similar a la empleada para el electrodo de vidrio. Como indicador ácido-base se ocupó 0.04% de verde de bromocresol (VB) en 0.05 M de TBAP en CH_3CN . Las adiciones de ácido se realizaron a partir de una solución 0.077 M de ácido metansulfónico en CH_3CN .

Para poder desprotonar a la especie en solución, fue necesario electrolizar la solución antes de comenzar la calibración mediante una descarga con una batería de 9 Volts, por no más de un minuto, hasta tener una disolución de color azul permanente.

Se midieron las diferencias de potencial en las soluciones preparadas con el amortiguador correspondiente, empleando dos diferentes electrodos PAN respecto a la referencia antes mencionada (Ag/Ag^+), determinándose simultáneamente su absorbancia. Los electrodos fueron previamente preparados y proporcionados por el Dr. Alejandro Baeza (Facultad de Química, UNAM). Estas mediciones se hicieron entre cada adición de ácido.

V.1.2. Determinación del valor de acidez de las soluciones amortiguadoras.

Se realizaron adiciones estándar a una disolución de base con una disolución de su ácido conjugado. Se monitoreó potenciométricamente la disolución resultante con el electrodo de PAN, previamente calibrado y la

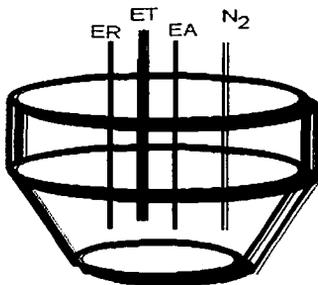
referencia antes citada. Se ocuparon disoluciones 0.1 M de ácido benzoico (HBz), ácido salicílico (HSal), ácido oxálico (HOx), ácido metanosulfónico (MsOH) y lutidina (Lu) 99% marca Aldrich, todos en grado de pureza R. A. en CH₃CN anhidro grado R.A., Aldrich. También de sus correspondientes sales sódicas a saturación conteniendo 0.05 M de TBAP, en CH₃CN. En el caso del amortiguador Lu/LuH, se empleó perclorato de lutidinio (LuH), como ácido conjugado obtenido en el laboratorio mediante reacción de la lutidina con ácido perclórico y recristalizado dos veces de acetato de etilo. Con el fin de obtener el par CH₃CN / CH₂CN⁻ se adicionó a una disolución 0.05 M de TBAP en CH₃CN hidruro de sodio. Los experimentos se realizaron por triplicado.

V.2. Experimentos electroanalíticos.

Para la realización de este trabajo se empleó como disolvente acetonitrilo anhidro (CH₃CN) grado R. A. Aldrich, el cual se reporta con un contenido de agua menor al 0.005 %. Debido a que fue detectada una cantidad considerable de agua por espectroscopia de IR (**Espectro 1**), fue necesario adicionar malla molecular (diámetro de poro de 3 Å, Merck, previamente activada mediante calentamiento por un fin de semana en la estufa a 110° C) al disolvente para reducir la cantidad de agua (**Espectro 2**). La disminución de la banda asociada a la vibración del grupo OH confirmó la efectividad de la metodología empleada. Como electrolito soporte se empleó perclorato de tetrabutilamonio (TBAP) 0.05 M, secado en la estufa la noche anterior a su uso a 100° C .

Las disoluciones se burbujearon con nitrógeno grado 5 Praxair, el cual pasó primero por un burbujeador, saturándose con CH_3CN anhidro para minimizar pérdidas de volumen en la celda de trabajo. Los valores de potencial fueron trazados respecto a una pseudoreferencia de Ag/AgNO_3 0.01 M en CH_3CN , empleando un electrodo de trabajo de gota suspendida de mercurio (HMDE) marca EG & G PARC modelo 303A SMDE. Con un área superficial aproximada de 0.0013 cm^2 para la gota más pequeña. Como electrodo auxiliar (EA) se ocupó un alambre de platino.

Para los experimentos electroanalíticos, se empleó una celda convencional de tres electrodos (**figura 5.2.1**).



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 5.2.1: Celda convencional de 3 electrodos; EA: electrodo auxiliar; ER: electrodo de referencia; ET: electrodo de trabajo; N_2 entrada de nitrógeno.

Los voltamperogramas y los cronoamperogramas que se presentan, fueron obtenidos en un Potenciostato/Galvanostato marca AUTOLAB PGSTAT 30 acoplado a una computadora mediante una interfase GPIB, la cual emplea el software de adquisición de datos proporcionado por el fabricante (GPES versión 4.9).

La solución electrolítica presentó una caída óhmica importante, misma que fue determinada para cada medio empleando la técnica de retroalimentación positiva (*Positive Feedback*) misma que se realizó con el software antes mencionado (**Anexo II**) y considerada para la evaluación de los datos experimentales.

El dominio de electroactividad de los medios empleados se presenta en la **figura 5.2.2.**, en donde se puede notar que al adicionar un ácido al medio, el dominio electroactivo disminuye en más de 1 V, provocando también que la especie a reducir, se vea afectada por el nivel de acidez del medio a utilizar.

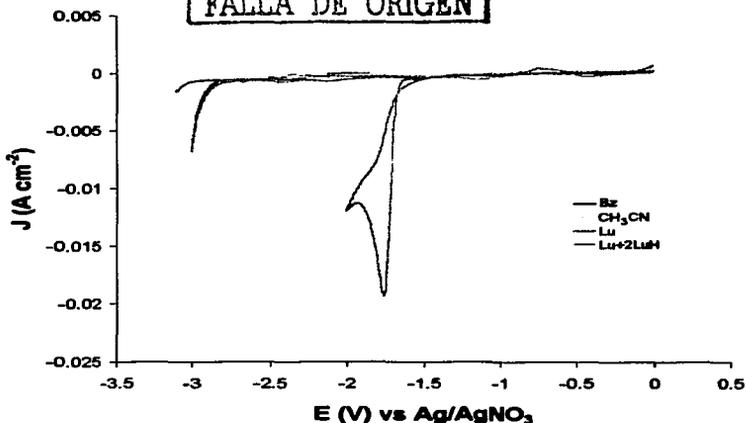


Figura 5.2.2: Voltamperogramas típicos de diferentes medios de reacción sobre un electrodo de gota suspendida de mercurio ($A = 0.0013 \text{ cm}^2$) en 0.05 M de TBAP/ CH_3CN . Los valores de potencial se indican respecto a la pseudoreferencia Ag/AgNO_3 0.01 M en CH_3CN . $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$; $R_{\text{CH}_3\text{CN}} = 597 \Omega$; $C_{\text{Bz}} = 0.02 \text{ M}$, $R_{\text{Bz}} = 513 \Omega$; $C_{\text{Lu}} = 0.02 \text{ M}$, $R_{\text{Lu}} = 655 \Omega$; $C_{2\text{LuH}} = 0.01 \text{ M}$, $R_{\text{Lu} + 2\text{LuH}} = 503 \Omega$.

V.3. Electrólisis preparativa.

Para los experimentos de electrólisis preparativa del *o*-nitrobenzoato de metilo (6) se empleó un Potenciostato/Galvanostato VIMAR modelo PG-3EV acoplado a un Coulombímetro digital modelo 279A marca Scribner associates, Inc. Se usó una celda dividida tipo batch (Figura 5.3.1) empleando una poza de mercurio, y un contraelectrodo de platino, con la referencia antes mencionada. El medio de reacción consistió en un amortiguador de Lutidina/perclorato de

lutidinio (Lu/LuH), empleando como electrolito soporte TBAP 0.05 M. Se realizó electrólisis a potencial controlado ($E = -1.4$ V), realizando un seguimiento de su progreso mediante polarografía hasta consumir la materia prima. La separación del producto se llevó a cabo mediante cromatografía flash y cromatografía en placa preparativa, seguidas de recristalizaciones del producto empleando acetato de etilo/hexano. Los espectros de RMN ^1H de los productos mayoritarios se muestran en el **Anexo V**.

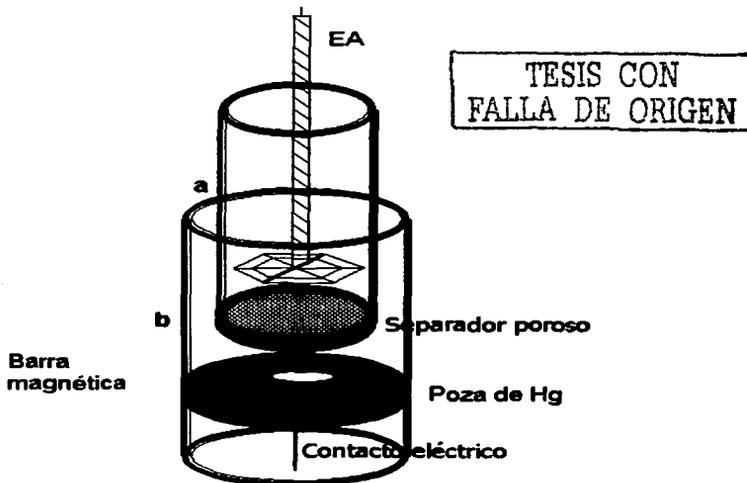


Figura 5.3.1: Celda con separador para electrólisis; a) Compartimiento anódico, EA: Pt; b) Compartimiento catódico, ET: poza de Hg.



VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

VI.1. Caracterización del nivel de acidez de disoluciones amortiguadoras en acetonitrilo

VI.1.1. Calibración de los electrodos.

VI.1.1.A. Electrodo de vidrio.

La calibración del electrodo de vidrio se realizó cada vez que se trabajó con un sistema amortiguador, generándose así una serie de datos conforme pasaba el tiempo, permitiendo monitorear también al electrodo con el paso del mismo. Se contó con dos series de datos (E y A). Posteriormente los valores de absorbancia fueron transformados a valores de pH con la siguiente ecuación:

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

Donde 4.85 es el pK_a de la *o*-nitroanilina en CH_3CN ; A_0 es la absorbancia de la disolución al inicio de la calibración y A la absorbancia leída después de la adición de ácido.

Con estos valores de pH y el potencial leído en cada adición, se construyó la curva de calibración del electrodo de vidrio en CH_3CN , que permitió determinar el pH de una disolución en este medio.

A continuación se muestran las curvas de calibración generadas con el paso del tiempo. En ellas se puede observar la disminución del valor de la pendiente conforme aumentaba el tiempo de uso del electrodo, lo cual indica la

pérdida de sensibilidad frente a H^+ y la poca durabilidad del electrodo en un medio no acuoso. Esto pudiera deberse a que en CH_3CN , se observa el fenómeno de autoprotólisis [15], formándose el par CH_3CNH^+/CH_2CN^- , provocando que la membrana de vidrio sea obstruida por las moléculas de CH_3CN , las cuales son de mayor tamaño que los iones H^+ (figuras 6.1.1.A.1 a, b, c).

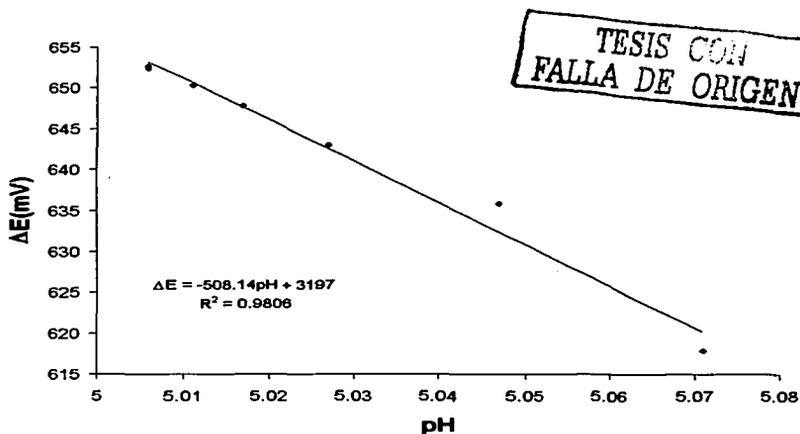


Figura 6.1.1.A.1a: Curva de calibración para el electrodo de vidrio en una solución $\cdot 10^{-4}$ M de *o*-nitroanilina y 0.05 M de TBAP. ER: Ag/AgNO₃. Primera semana de uso

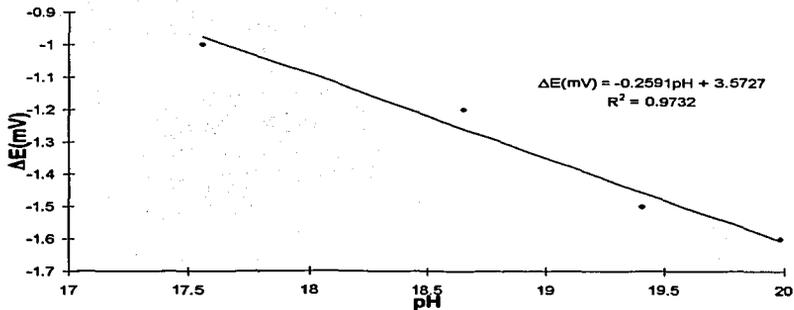


Figura 6.1.1.A.1b: Curva de calibración para el electrodo de vidrio en una solución 10^{-4} M de *o*-nitroanilina y 0.05 M de TBAP tres semanas después de haber sido usado en CH_3CN . ER: Ag/AgNO_3 .

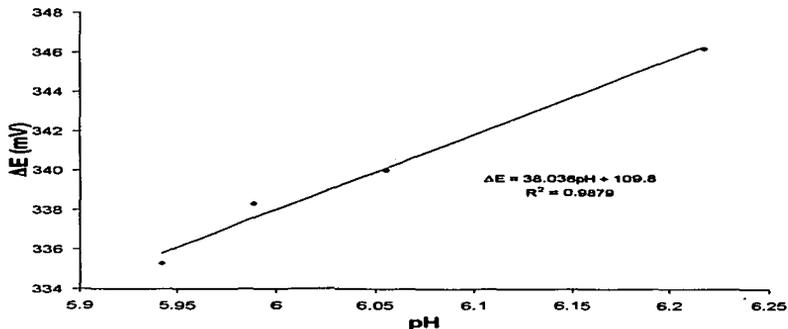


Figura 6.1.1.A.1c: Curva de calibración para el electrodo de vidrio en una solución 10^{-4} M de *o*-nitroanilina y 0.05 M de TBAP cinco semanas después de haber sido usado en CH_3CN . ER: Ag/AgNO_3 .

A partir de este estudio puede determinarse que la vida útil del electrodo de vidrio en CH₃CN es corta y en nuestro caso fue de aproximadamente un mes , ya que a la larga resulta ser poco sensible a la presencia del ión H⁺.

VI.1.1.B. Electrodo de polianilina nafionado (PAN).

Al igual que el electrodo de vidrio, la calibración del electrodo de PAN se realizó siempre antes de su uso del éste y para cada sistema amortiguador estudiado. Este procedimiento permitió tener un seguimiento del tiempo de vida del electrodo así como las limitaciones en los sistemas estudiados. Con la siguiente ecuación se transformaron los valores de absorbancia a valores de pH:

$$pH = 18.5 + \log \frac{A - A_{HI}}{A_I - A}$$

En donde *18.5* es el pK_i del indicador en CH₃CN; *A* absorbancia de la disolución leída después de cada adición de ácido; *A_{HI}* , absorbancia de la disolución con el indicador totalmente protonado, *A_I*, absorbancia de la disolución con el indicador desprotonado (absorbancia leída al inicio).

En las curvas de calibración se observa poca reproducibilidad en las mediciones de diferentes días (**figura 6.1.1.B.1a-c**); sin embargo la sensibilidad nunca disminuyó tanto como con el electrodo de vidrio. Este fenómeno pudo deberse a una degradación lenta de la capa del polímero protector, posiblemente atribuida al hecho de secar el electrodo al terminar la calibración, el cual se debería de mantener en disolvente, al igual que las membranas de

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

vycor para los electrodos de referencia en medios no acuosos. El procedimiento que permitió tener confiabilidad en las series de datos que de aquí se desprendieron fue el haber calibrado el electrodo cada vez que se monitoreó un sistema amortiguador.

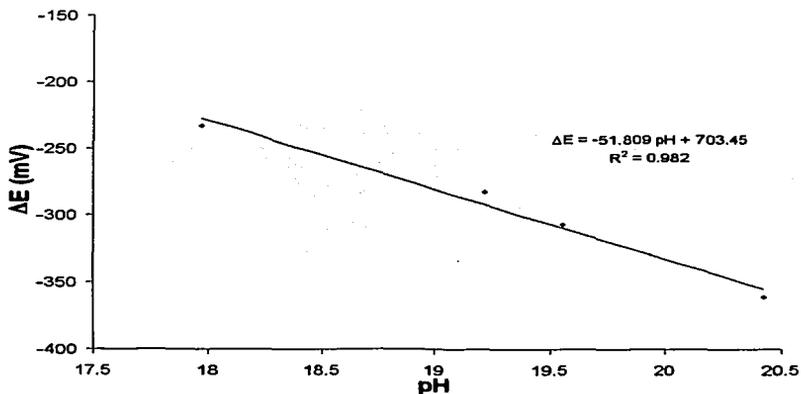


Figura 6.1.1.B.1a: Curva de calibración para el electrodo PAN en una solución 0.04% de VB y 0.05 M de TBAP en CH_3CN . ER: Ag/AgNO₃. Primera semana de uso.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

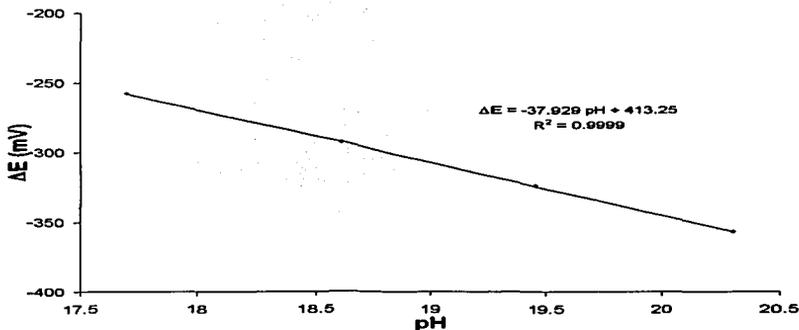


Figura 6.1.1.B.1b: Curva de calibración para el electrodo PAN en una solución 0.04% de VB y 0.05 M de TBAP un mes después de haber sido usado en CH_3CN . ER: Ag/AgNO_3 .

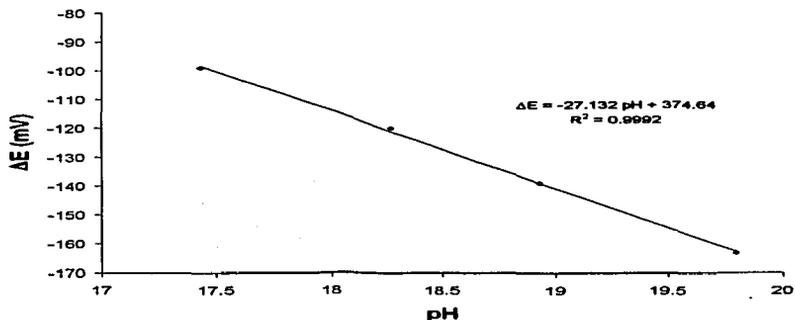


Figura 6.1.1.B.1c: Curva de calibración para el electrodo PAN en una solución 0.04% de VB y 0.05 M de TBAP tres meses después de haber sido usado en CH_3CN . ER: Ag/AgNO_3 .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De dos electrodos de PAN con los que se contaba, uno resultó ser el menos afectado por el paso del tiempo (y que se usó para la mayor parte de los experimentos). Este resultado implica poca reproducibilidad en la fabricación de los electrodos de PAN por lo que al finalizar su fabricación, estos deberían de ser sometidos a un proceso de control de calidad antes de ser utilizados. No hay que perder de vista que la polianilina es poco estable en valores de pH muy altos y bajos, condiciones que fácilmente pueden alcanzarse si el pH de la solución de CH_3CN no está controlado con una solución amortiguadora. El electrodo de polianilina, PAN, resultó ser una buena alternativa para evitar los problemas encontrados con el electrodo de vidrio en CH_3CN ,

VI.1.2. Determinación del valor de acidez de las soluciones amortiguadoras.

Después de haber llevado a cabo la calibración del electrodo de trabajo, se determinó el valor de acidez de las diferentes disoluciones realizando valoraciones potenciométricas. A partir de ellas se elaboraron las siguientes gráficas, con las que se obtuvo valor del nivel de acidez de las disoluciones.

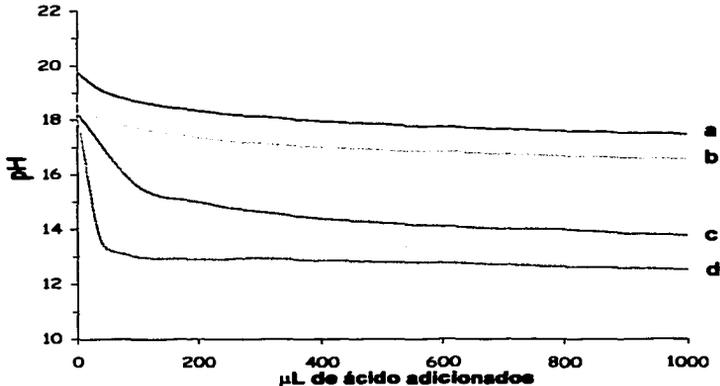


Figura 6.1.2.1: Valoraciones potenciométricas de 4 mL de diferentes bases (sales sódicas a saturación) en CH₃CN con su ácido conjugado (0.1 M): a) NaBz/HBz; b) NaSal/HSal; c) Lu (0.1 M)/LuHClO₄ (0.1 M); d) NaOx/HOx. ET: PAN; ER: Ag/AgNO₃

En la figura 6.1.2.1 se observa la disminución del nivel de acidez hasta llegar a una zona en la que por más ácido que se agregue, el pH ya no baja más, esta zona fue empleada para determinar el valor de acidez de las soluciones, cabe mencionar que las soluciones ajustan a lo reportado, confirmando la validez del procedimiento y los resultados [16]. En la tabla 6.1.2.1 se presentan los valores de acidez que se obtuvieron para las disoluciones que se trabajaron. En lo que se refiere a las disoluciones de NaMs/MsOH y acetonitrilo/acetonitrilato, se observó que el electrodo no fue

TRABAJO CON
FALLA DE ORIGEN

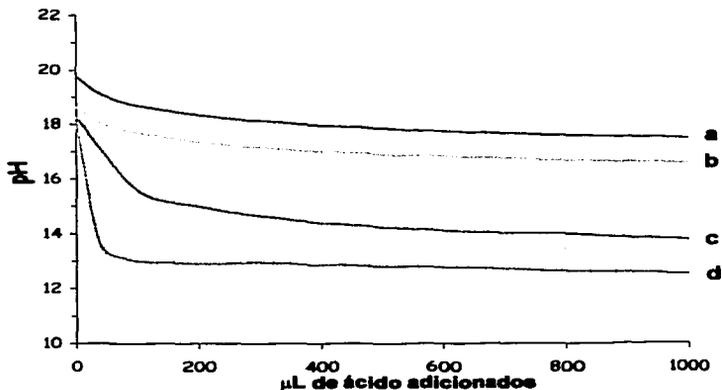


Figura 6.1.2.1: Valoraciones potenciométricas de 4 mL de diferentes bases (sales sódicas a saturación) en CH_2CN con su ácido conjugado (0.1 M); a) NaBz/HBz; b) NaSal/HSal; c) Lu (0.1 M)/LuHClO₄ (0.1 M); d) NaOx/HOx. ET: PAN; ER: Ag/AgNO₃

En la figura 6.1.2.1 se observa la disminución del nivel de acidez hasta llegar a una zona en la que por más ácido que se agregue, el pH ya no baja más, esta zona fue empleada para determinar el valor de acidez de las soluciones, cabe mencionar que las soluciones ajustan a lo reportado, confirmando la validez del procedimiento y los resultados [16]. En la tabla 6.1.2.1 se presentan los valores de acidez que se obtuvieron para las disoluciones que se trabajaron. En lo que se refiere a las disoluciones de NaMs/MsOH y acetonitrilo/acetonitrilato, se observó que el electrodo no fue

TEL. 300
FALLA DE ORIGEN

sensible mostrando valores de potencial casi constantes; además se vio una capa blanca en la superficie del electrodo. Esto puso de manifiesto que el electrodo PAN no es buena opción para utilizarlo en medios muy ácidos y en medios muy básicos, ya que pierde sensibilidad y el polímero que lo recubre (nafión) es poco estable en dichos medios.

Par ácido/base	pH en acetonitrilo
Hox (0.01 M)/ NaOx (sat)	12
LuHClO ₄ (0.04 M)/ Lu(0.1 M)	13
HSal (0.01 M)/ NaSal (sat)	16
HBz (0.01M)/ NaBz (sat)	17
Lu (0.1 M)	18
NaBz (sat)	20

Tabla 6.1.2.1: Valores de pH obtenidos en acetonitrilo con TBAP 0.05 M. ET: PAN; ER: Ag/AgNO₃(0.1 M en acetonitrilo).

Por otro lado, es importante resaltar que se trabajó con una solución homogénea (Lu/LuHClO₄), lo cual es relevante para la parte electroanalítica y para la parte de electrosíntesis. Cuando no es homogénea, la cantidad de sustancia que está en solución es muy pequeña (pKs alto) y puede no ser suficiente para controlar la reacción química de interés, ya que se agotaría muy rápido en la interfase. En cambio cuando es homogénea, este problema no se presenta.

VI. 2 Discusión electroanalítica.

VI.2.1. Caracterización del compuesto estándar

Habiendo demostrado que es posible obtener medios de nivel de acidez amortiguado en acetonitrilo, y en particular, en medios homogéneos, se realizaron experimentos electroanalíticos para establecer una propuesta de electrorreducción de *o*-nitrobenzoato de metilo.

Primero, para validar las técnicas electroanalíticas a emplear, se usó un compuesto de comportamiento electroquímico conocido. Se eligió como transformación estándar la primera señal de reducción de la 1,4-benzoquinona.

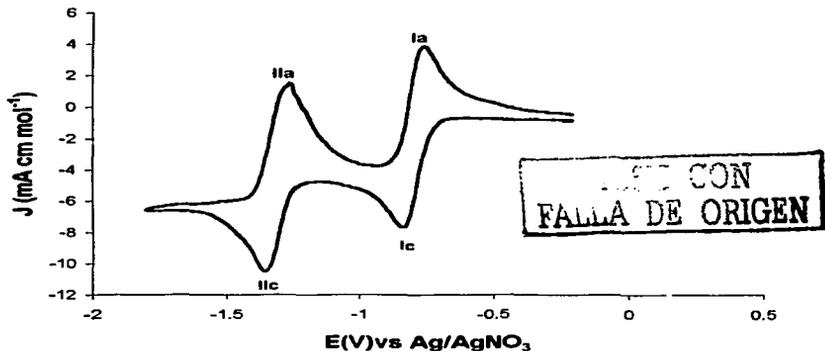


Figura 6.2.1.1: Voltamperograma típico de 9 mM 1,4-benzoquinona sobre un electrodo de gota suspendida de mercurio ($A = 0.0013 \text{ cm}^2$) en 0.05 M de TBAP/ CH_3CN . Los valores de potencial se indican respecto a la pseudoreferencia Ag/AgNO_3 , 0.01 M en CH_3CN . $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$; Ru 597 Ω .

De acuerdo a lo informado en la literatura [17] se establece que la primera reducción este sistema corresponde a una reducción monoelectrónica reversible. Para comprobarlo se determina la diferencia entre los potenciales de pico catódico y anódico ($\Delta E_p = 65 \text{ mV}$, $\Delta E_{p_{int.}} = 60 \text{ mV}$). La diferencia hallada experimentalmente es prácticamente igual a la reportada, lo que valida su uso como estándar. Para verificar este hecho se analiza la gráfica $E_{1/2} = f(\log v)$ (figura 6.2.1.2).

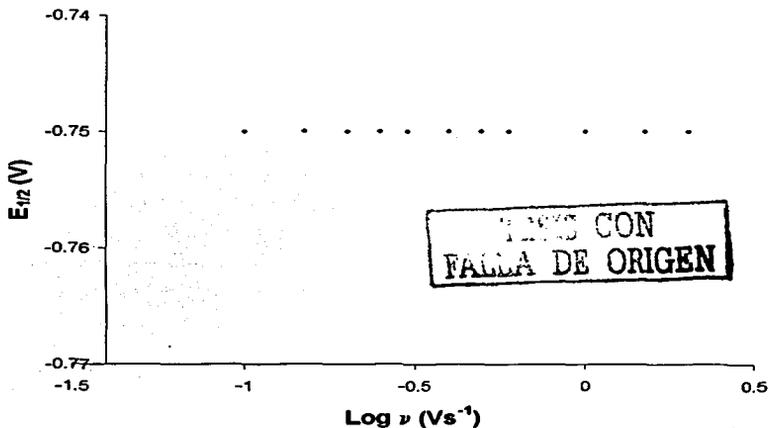


Figura 6.2.1.2: Variación del $E_{1/2}$ (V) con el $\log v$ (V s^{-1}) para 9mM 1,4-benzoquinona en 0.05 M de TBAP / CH_3CN .

Al igual que en el análisis de la separación de los potenciales de pico, la variación del potencial de media onda ($E_{1/2}$) determinado como $(E_{pa} + E_{pc})/2$, son prácticamente nulas y se encuentran en el intervalo de error dado por la electrónica del potenciostato (± 1 mV), por lo que no es apreciable la influencia de otros procesos acoplados. Esto se comprueba mediante el cociente de los valores de corriente de picos I_{pa}/I_{pc} para la primera transformación, el cual es aproximadamente 1 en el intervalo de velocidades indicado, confirmando la propuesta de reacción monoelectrónica reversible (Figura 6.2.1.3).

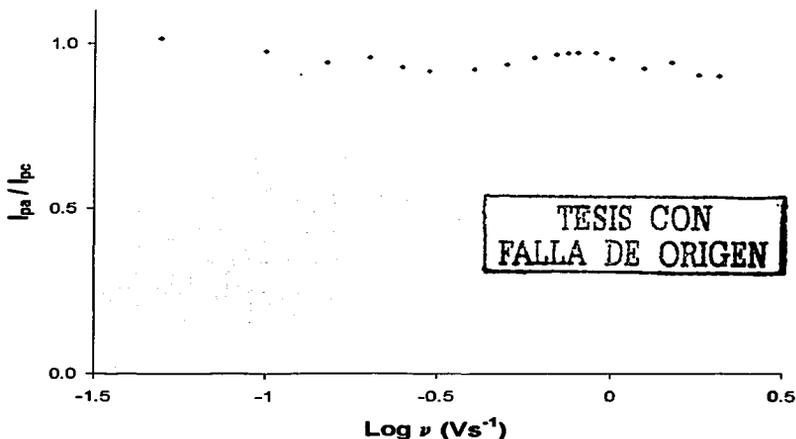


Figura 6.2.1.3 . Variación de I_{pa}/I_{pc} con $\log v$ ($V s^{-1}$) para 9mM 1,4-benzoquinona en 0.05 M de TBAP / CH_3CN para la primera transferencia electrónica.

Asimismo se realizó el estudio cronoamperométrico de este sistema de reducción. Para ello se utilizó la metodología descrita por Bard [16] para construir curvas pseudo-polarográficas empleando la técnica llamada voltamperometría de corriente muestreada, [VCM]. Las curvas así obtenidas se presentan en la **figura 6.2.1.4**

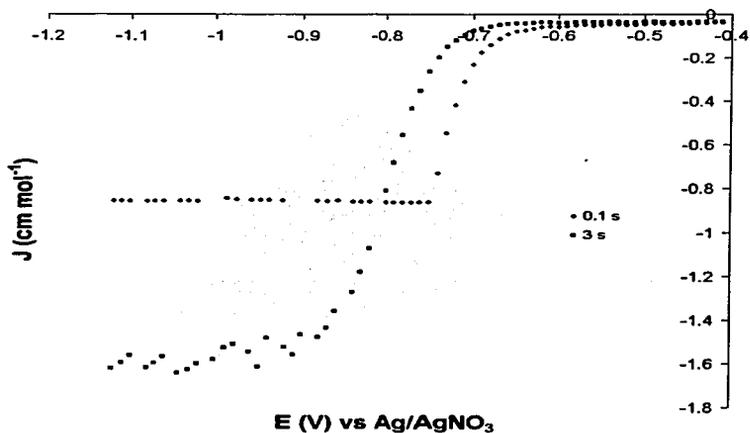


Figura 6.2.1.4: Curvas I/E para diferentes tiempos de muestreo (τ) para 9 mM de 1,4-benzoquinona sobre un electrodo de gota suspendida de mercurio ($A = 0.0013 \text{ cm}^2$) en 0.05 M TBAP/ CH_3CN . Los valores de potencial se indican respecto a la pseudoreferencia Ag/AgNO_3 0.01 M en CH_3CN . Se indican los tiempos en que fueron obtenidas las curvas. Ru 597 Ω .

De estas curvas puede realizarse un análisis semejante al que se lleva a cabo en curvas polarográficas, $[E=f(\log I_{lim}- I/I)]$, evaluando las variaciones de las pendientes y ordenadas al origen de dicha función a diferentes tiempos de muestreo. Se observa que el comportamiento de la 1,4-benzoquinona es muy semejante al de una reducción monoelectrónica reversible. Además los valores de $E_{1/2}$ obtenidos son prácticamente constantes en todo el intervalo de tiempos de muestreo ensayado. Nuevamente, se confirma que la propuesta monoelectrónica reversible es consistente con los resultados obtenidos.

VI.2.2 Estudio electroquímico de nitrocompuestos.

VI.2.2.A. Nitrobenceno en acetonitrilo anhidro.

Habiendo caracterizado la respuesta electroquímica del estándar, se realizaron experimentos con el nitrobenceno. En la literatura se ha descrito que, de manera similar a la 1,4-benzoquinona, el nitrobenceno presenta una señal de electroreducción (**figura 6.2.2.A.1**) asociada a una transferencia monoelectrónica reversible en medios apróticos.

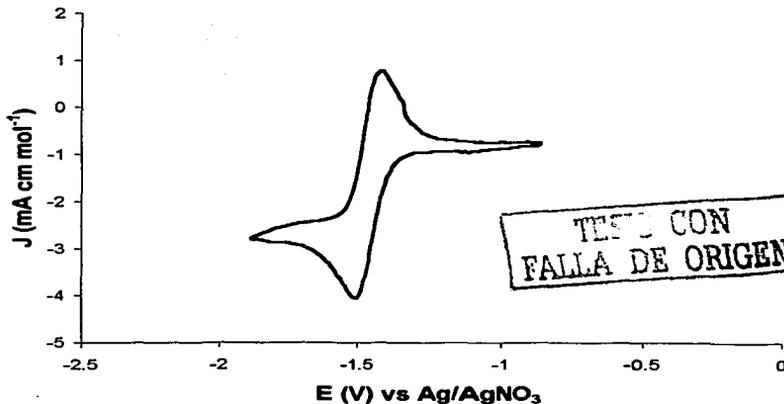


Figura 6.2.2.A.1: Voltamperograma típico de 1 mM nitrobenzeno sobre un electrodo de gota suspendida de mercurio ($A = 0.0013 \text{ cm}^2$) en 0.05 M de TBAP/ CH_3CN . Los valores de potencial se indican respecto a la pseudoreferencia Ag/AgNO_3 0.01 M en CH_3CN . $\nu = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$. Ru 597 Ω .

La separación de los valores de potencial de los picos catódico y anódico fue superior al del estándar ($\Delta E_{\text{PNO}_2} = 86 \text{ mV}$, $\Delta E_{\text{PBO}} = 60 \text{ mV}$). Esto sugiere que el radical anión formado podría estar involucrado en una reacción química suficientemente rápida para ser detectada a estas velocidades de barrido ($0.1 - 14 \text{ Vs}^{-1}$). Para comprobarlo se analizó la gráfica de potenciales de media onda con respecto a la velocidad de barrido (**figura 6.2.2.A.2**).

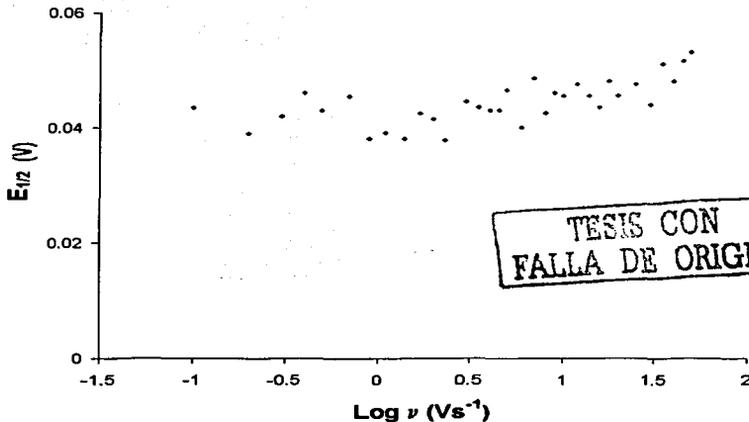


Figura 6.2.2.A.2: Variación del $E_{1/2}$ (V) con la velocidad de barrido (para 1mM de nitrobenzeno y 0.05 M de TBAP en CH_3CN).

En esta gráfica se observa que existe una gran dispersión en los puntos, pero siguen una tendencia casi constante.

El cociente de los valores de corriente de los picos anódico y catódico es aproximadamente 1 en el intervalo de velocidades referido. Por lo tanto, la reacción que podría estar ocurriendo no es tan rápida como para modificar drásticamente la oxidación reversible del radical anión.

Una manera de comprobar en que intervalo de velocidades se hace cuantitativa esa reacción es observar las variaciones en la función $E_p = f(\log v)$ (figura

6.2.2.A.3).

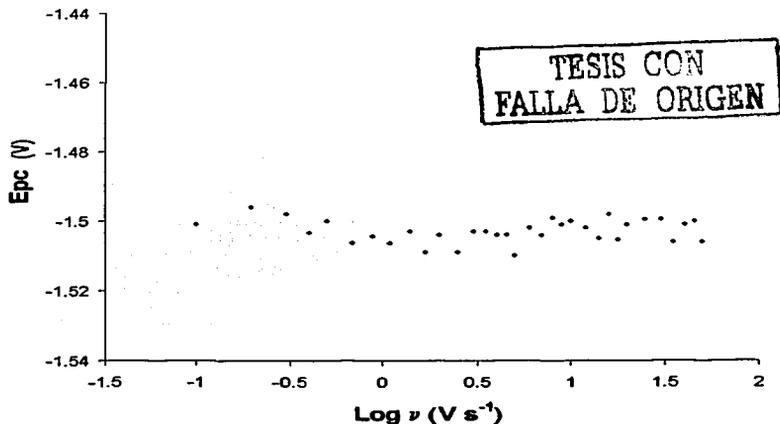


Figura 6.2.2.A.3: Variación del E_{pc} (V) con la velocidad de barrido ($V s^{-1}$) para 1mM de nitrobenzeno y 0.05 M de TBAP en CH_2CN .

La función es prácticamente independiente de la velocidad de barrido, por lo que en ella no se detecta el efecto de la reacción química propuesta.

Al comparar los valores de las funciones voltamperométricas para el nitrobenzeno y el estándar y considerando que el número de electrones sea el mismo y el mecanismo de reducción también, la diferencia en valores sugiere

que el nitrobenceno tiene un coeficiente de difusión (D_{NO_2}) mayor que el del estándar (figura 6.2.2.A.4), $D_{NO_2}=2.43 \times 10^{-5} > D_{BQ}=2.40 \times 10^{-5}$ mismo que fue determinado empleando la metodología propuesta por Baranski (Anexo IV), confirmando lo antes dicho.

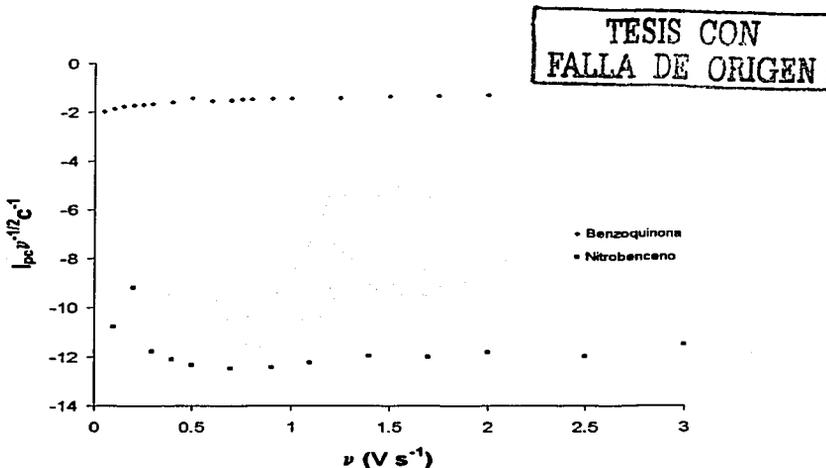


Figura 6.2.2.A.4.: Función voltamperométrica para 9mM de 1,4-benzoquinona y 1mM de nitrobenceno en 0.05 M de TBAP en CH_3CN

Al igual que con la 1,4-benzoquinona se construyeron curvas I/E empleando la técnica de VCM. Las curvas obtenidas se presentan en la **figura 6.2.2.A.5**.

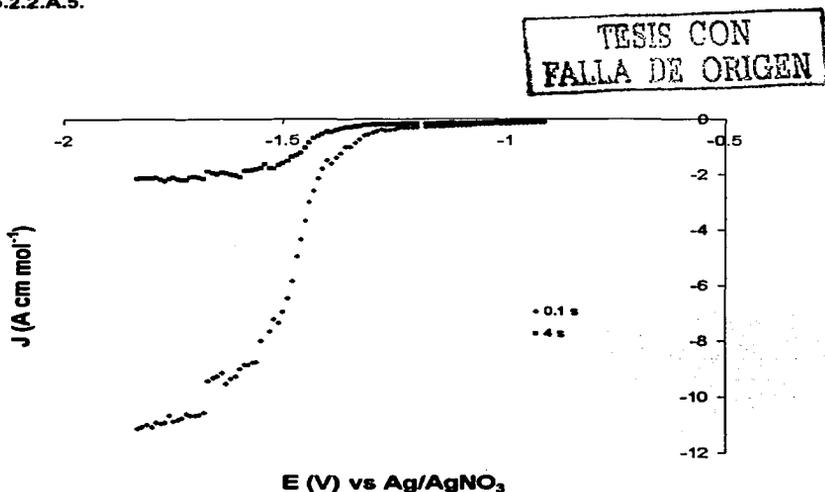


Figura 6.2.2.A.5: Curvas I/E para diferentes tiempos de muestreo (τ) para 1 mM de nitrobenzeno sobre un electrodo de gota suspendida de mercurio ($A = 0.0013 \text{ cm}^2$) en 0.05 M de TBAP/ CH_3CN . Los valores de potencial se indican respecto a la pseudoreferencia Ag/AgNO₃ 0.01 M en CH_3CN . Se indican los tiempos en que fueron obtenidas las curvas.

El análisis tipo Ilkóvic reveló que a tiempos mayores la pendiente es más grande que la esperada para una transferencia monoeléctrica (**figura 6.2.2.A.6**), lo que sugiere que en estos tiempos de análisis todavía no se alcanzan las condiciones de difusión óptimas para obtener ese valor, lo cual es

típico para electrodos esféricos. Asimismo a tiempos cortos ($\tau < 1.5$ s) es posible observar efectos de carga de la doble capa. Esto se ve reflejado en las variaciones del potencial de media onda con respecto al tiempo de muestreo (figura 6.2.2.A.7), las cuales presentan un brusco cambio de pendiente en esas escalas de tiempo.

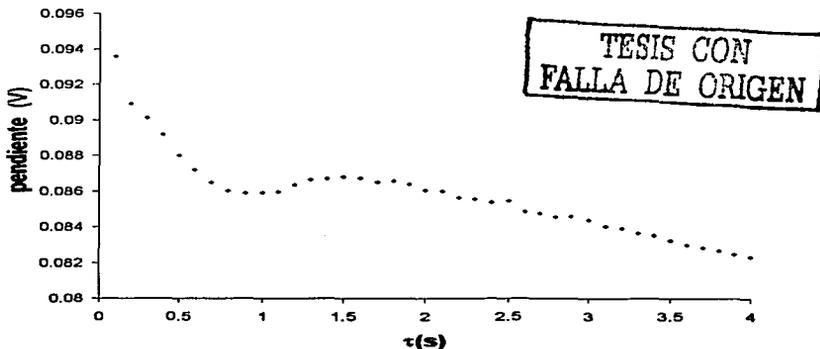


Figura 6.2.2.A.6: Gráfica obtenida a partir del análisis tipo Ilkovic. Pendiente de la función $E=f(\log i_r/i)$ para nitrobenceno 1mM en 0.05 M de TBAP en CH_3CN .

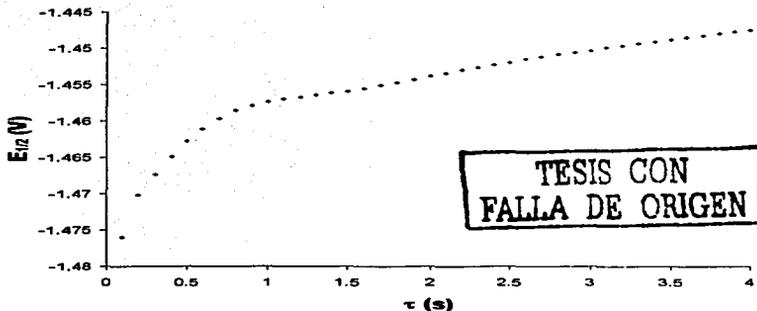


Figura 6.2.2.A.7: Gráfica obtenida a partir del análisis tipo Ilkovic con la ordenada al origen ($E_{1/2}$) de la función $E=f(\log i_d/t)$ para nitrobenceno 1mM en 0.05 M de TBAP en CH_3CN .

Con estos resultados es posible establecer que la reducción de nitrobenceno ocurre mediante un mecanismo monoeléctrico reversible, aunque un poco más lento que el de la 1,4-benzoquinona. Sin embargo, existen otros efectos químicos probablemente asociados a la carga de la doble capa a tiempos de análisis cortos.

VI.2.2.B. Estudio de nitrobenceno en medios amortiguados.

Dado que el objetivo de este trabajo es realizar la síntesis de una benzoisoxazolona, es necesario hacer el estudio en un medio adecuado para generar el intermediario (hidroxilamina), que da origen al compuesto de interés. Asimismo, se pretende estabilizar dicho intermediario, cambiando el nivel de

acidez del medio a emplear. Dos casos fueron estudiados a) HBz/Bz y b) LuH/Lu en diferentes proporciones.

VI.2.2.B.1 Medio HBz/Bz.

En el caso del primer amortiguador, al adicionar benzoato de tetrabutylamonio en proporción mayor que la del nitrobenzeno (1:100), se observa en el voltamperograma que la señal de reducción del compuesto es similar a la del nitrobenzeno sin amortiguamiento (**figura 6.2.2.B.1**), lo que hace suponer que la especie formada no se afecta por este medio. Sin embargo, cuando se adicionó HBz al medio en proporción 1:3 con respecto a la base, la forma del pico cambia, además de que éste se presenta en un valor de potencial ligeramente menor que el del nitrobenzeno en medio sin amortiguamiento, indicando que la especie que se está reduciendo es más fácilmente reducible que el nitrobenzeno en medio sin amortiguamiento o que hay una reacción química acoplada al proceso de reducción. Además, el producto formado por esa reducción ya no es el mismo, y hay formación de un nuevo producto detectado a -0.35 V que presenta una señal quasi reversible, sugiriendo que el mecanismo de transformación es diferente en presencia de HBz.

En las condiciones de acidez del medio ensayado, el nitrobenzeno cambia su estructura y su mecanismo de reducción. Para comprobar lo antes dicho: 1) se trabajó con diferentes proporciones de HBz, observándose que el valor de potencial de pico no era muy diferente entre los tres niveles de acidez

probados (figura 6.2.2.B.1) y 2) se aumentó la velocidad de barrido en este medio, observándose que a partir de 100 V s^{-1} , es posible distinguir la reacción de oxidación del radical anión del nitrobenzeno. Esto sólo ocurre si la velocidad de barrido de potencial vence la velocidad de la reacción de protonación (figura 6.2.2.B.2) por lo que es posible proponer un tiempo de vida del intermediario que es de aproximadamente 0.01 s .

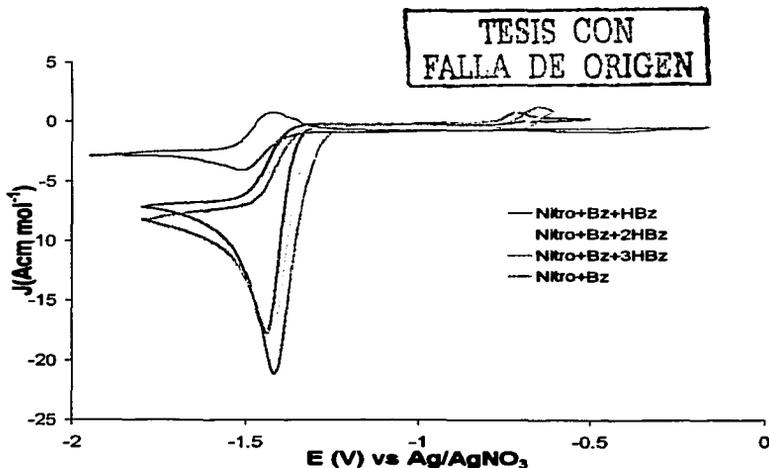


Figura 6.2.2.B.1: Voltamperogramas típicos de 1 mM nitrobenzeno sobre un electrodo de gota suspendida de mercurio ($A = 0.0013 \text{ cm}^2$) en 0.05 M de TBAP/ CH_2CN y diferentes proporciones de HBZ. Los valores de potencial se indican respecto a la pseudoreferencia Ag/AgNO_3 0.01 M en CH_2CN . $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$. Se indican las proporciones en el voltamperograma. $R_{\text{U}_{\text{Bz}}} = 513 \Omega$; $R_{\text{U}_{\text{Bz} + \text{HBz}}} = 479 \Omega$; $R_{\text{U}_{\text{Bz} + 2\text{HBz}}} = 558 \Omega$; $R_{\text{U}_{\text{Bz} + 3\text{HBz}}} = 522 \Omega$.

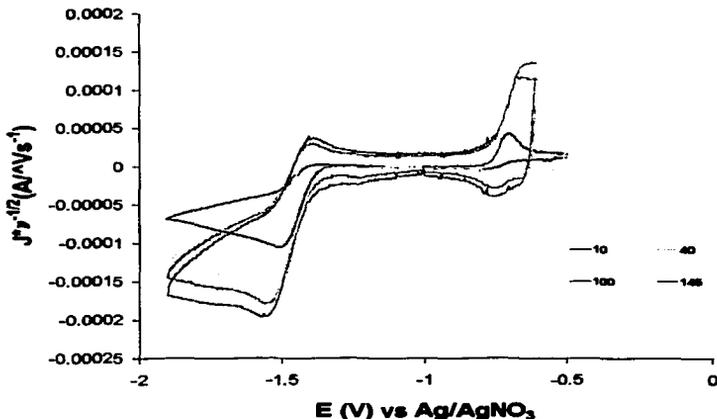


Figura 6.2.2.B.2: Voltamperogramas típicos de 1 mM nitrobenzeno sobre un electrodo de gota suspendida de mercurio ($A = 0.0013 \text{ cm}^2$) en 0.05 M de TBAP/ CH_2CN en proporción 1:3 de HBZ y Bz. Los valores de potencial se indican respecto a la pseudoreferencia Ag/AgNO_3 0.01 M en CH_2CN . $v = 10, 40, 100$ y 145 V s^{-1} . Se indican las velocidades en el voltamperograma. $R_{\text{Uz-HBZ}} = 479 \Omega$.

En la figura 6.2.2.B.2, también se puede observar que al aumentar la velocidad de barrido el valor de E_p se va haciendo más negativo (más catódico). Este comportamiento es una prueba cualitativa de un mecanismo EC (E reversible, C irreversible). También, se observa que la altura del pico, así como su forma no cambia mucho, lo cual concuerda con el esquema mecanístico propuesto.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Al realizar la gráfica de $E_p=f(\log v)$, **figura 6.2.2.B.4**, se observan tres zonas con una pendiente diferente. La zona 1, indica que se está realizando una reacción previa a la transferencia de electrones, ya que el E_p se hace más negativo. Como se está trabajando en condiciones de pseudoorden, la concentración de HBz en el medio es mucho mayor que la concentración de nitrobenzénico, así que inicialmente el nitrobenzénico se estabiliza en un intermediario (**figura 6.2.2.B.3**), lo que explica que el E_p sea menor que en ausencia de HBz (**figura 6.2.2.B.1**). En la zona 2, el E_p permanece constante y el fenómeno que podría estar observando es la competencia (ECE) de la velocidad de formación del intermediario del nitrobenzénico y el nitrobenzénico radical. En la zona 3, es posible notar que, aunque se vence parcialmente la velocidad de estabilización del intermediario del nitrobenzénico radical anión, aún se pone de manifiesto la influencia de reacciones posteriores que este intermediario no puede superar.

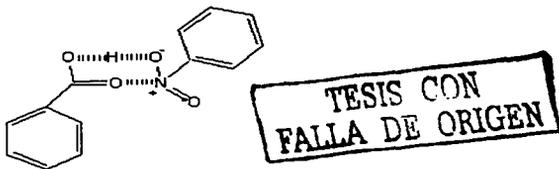


figura 6.2.2.B.3: intermediario propuesto para la reacción previa a la transferencia electrónica en el medio de HBz/Bz.

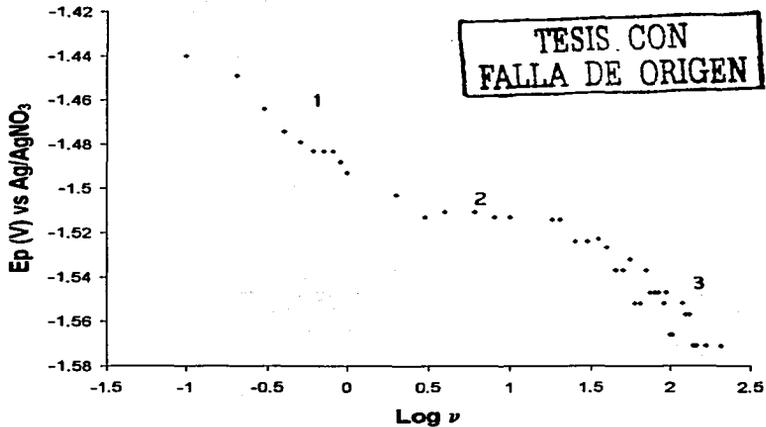
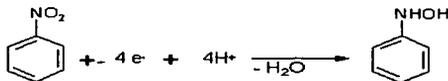


Figura 6.2.2.B.4: Variación del E_{pc} (V) con la velocidad de barrido ($V s^{-1}$) para 1mM de nitrobenzeno y 0.05 M de TBAP en proporción 1:3 de HBz y Bz en CH_3CN .

Es importante entender qué producto es el que se está formando. Para ello, se comparó el valor de la corriente necesaria para reducir monoeléctricamente al nitrobenzeno y la que se obtiene en el medio ácido (figura 6.2.2.B.1). La relación es cercana a 1:4, por lo que, la reducción ocurre mediante una secuencia de reducciones hasta la formación de hidroxilamina.

Una característica de este sistema es que tiene asociada una reacción de oxidación a valores de potencial más alto (la oxidación reversible de hidroxilamina a nitrosobenceno), que se observa en este medio, lo que confirma la propuesta (**Esquema V**).



Esquema V: Reacción de reducción para el nitrobenzono hasta la fenilhidroxilamina.

A partir de las **figuras 6.2.2.B.1 y 6.2.2.B.2** se puede comentar que la oxidación de la hidroxilamina genera el nitrosocompuesto que es estable en las condiciones de trabajo y a v bajas, la señal para esta transformación es típica para una reacción reversible.

VI.2.2.B.2 Medio LuHClO₄/ Lu.

Continuando con el estudio de nitrobenzono en medios amortiguados, ahora se empleó como base lutidina en el medio, observándose la reducción monoeléctrica del nitrobenzono. Cuando a este medio se le adiciona perclorato de lutidinio, la forma del voltamperograma cambia, lo que sugiere que al igual que en el caso anterior el sistema cambia su mecanismo de reducción, además de que también cambia la especie que se está reduciendo, dado que el valor de potencial de pico (-1.09 V) ha cambiado bastante con respecto al del medio sin amortiguamiento (-1.51 V), sugiriendo que la especie que ahora se

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

está transformando es más fácilmente reducible que el nitrobenzono sin amortiguamiento. (figura 6.2.2.B.6).

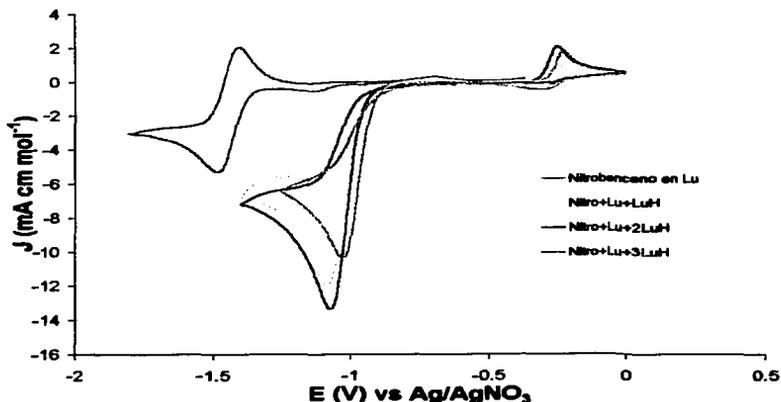


Figura 6.2.2.B.6: Voltamperogramas típicos de 1 mM nitrobenzono sobre un electrodo de gota suspendida de mercurio ($A = 0.0013 \text{ cm}^2$) en 0.05 M de TBAP/ CH_2CN y diferentes proporciones de LuHClO_4 . Los valores de potencial se indican respecto a la pseudoreferencia Ag/AgNO_3 0.01 M en CH_2CN . $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$. Se indican las proporciones en el voltamperograma. $R_{\text{Lu}} = 855 \Omega$; $R_{\text{Lu}} + \text{LuH} = 559 \Omega$; $R_{\text{Lu}} + 2\text{LuH} = 503 \Omega$; $R_{\text{Lu}} + 3\text{LuH} = 469 \Omega$.

La especie que se está reduciendo es el nitrobenzono protonado, lo cual ocurre a valores de potencial más positivos, debido a que la especie se encuentra cargada. El primer intermediario que se forma al reducir monoeléctricamente esta especie es un radical neutro, el cual puede seguirse reduciendo y protonarse rápidamente, hasta generar una hidroxilamina.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La hidroxilamina que se forma en este medio, ahora se oxida en valores más anódicos ($E_{pa} = -0.25$ V) que a la del medio anterior ($E_{pa} = -0.67$ V). Esto puede deberse a que al ser una base, experimenta reacciones de protonación, como la observada con el nitro, por lo que resulta diferente su valor de potencial de oxidación respecto a la hidroxilamina desprotonada. La oxidación de la hidroxilamina genera el nitroso compuesto, que en el medio de electrólisis, forma compuestos no electroactivos, a diferencia del medio HBz/Bz, donde el derivado nitroso es estable.

Al aumentar la velocidad de barrido, no es posible observar la oxidación reversible del radical neutro del nitrobenzono y hay desplazamiento del pico de reducción, lo que pone de manifiesto que desde el inicio el nitrobenzono se encuentra protonado y al reducirse se presentan reacciones químicas acopladas para el mecanismo de reducción a la hidroxilamina. El pico de oxidación de la hidroxilamina crece y el E_p se va desplazando hacia valores positivos, hasta que, en un intervalo de velocidades cambia muy poco, evidenciando la reacción de protonación de la hidroxilamina (**figura 6.2.2.B.6**).

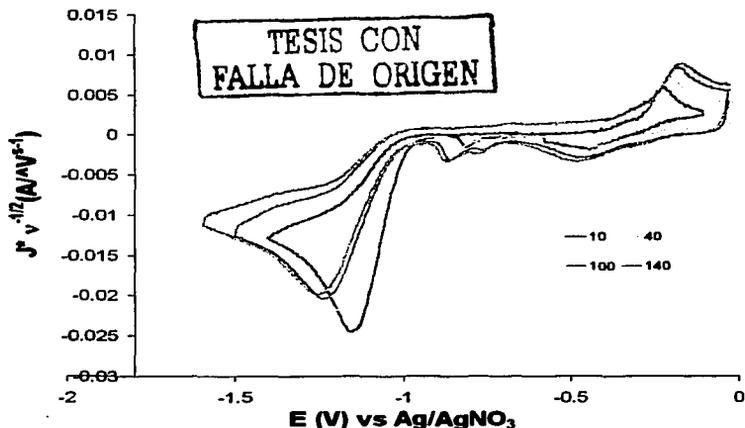


Figura 6.2.2.B.6: Voltamperogramas típicos de 1 mM nitrobenzeno sobre un electrodo de gota suspendida de mercurio ($A = 0.0013 \text{ cm}^2$) en 0.05 M de TBAP/ CH_2CN en proporción 2:3 de LuH y Lu. Los valores de potencial se indican respecto a la pseudoreferencia Ag/AgNO₃ 0.01 M en CH_2CN . $\nu = 10, 40, 100$ y 140 Vs^{-1} . Se indican las velocidades en el voltamperograma. $R_{\text{Lu}} + 2R_{\text{LuH}} = 503 \Omega$.

VI.2.3. Electrólisis preparativa.

Se empleó como medio de reacción Lu/LuHClO_4 , ya que en este medio se realiza la formación de hidroxilamina imponiendo valores menores de potencial que en el medio de Bz/HBz. Como materia prima se ocupó al *o*-nitrobenzoato de metilo, el cual al ser una molécula neutra, se reducirá conforme a los modelos planteados y será estable en el medio seleccionado.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizó la electrólisis a un potencial controlado de -1.4 V vs Ag/AgNO_3 en CH_3CN . La electrólisis fue monitoreada por polarografía, mostrándose la evolución de los polarogramas en la siguiente serie de figuras. En ellas se observa que la onda de reducción va disminuyendo conforme va pasando el tiempo hasta que la forma de la onda se pierde, notándose también la aparición de una onda en la zona de oxidación, la cual es atribuida a la oxidación de la hidroxilamina formada. Al igual que en el nitrobenceno se observa que el compuesto que ahí se forma, ya no es electroactivo, pues no tiene asociada ninguna onda de reducción. (figura 6.2.3.1 a figura 6.2.3.6).



Figura 6.2.3.1: Polarogramas obtenidos para 0.024 M de *o*-nitrobenzoato de metilo en 1 M de Lu y 0.5 M de LuH y 0.05 M de TBAP en CH_3CN . a) medio de reacción; b) medio de reacción + materia prima.



Figura 6.2.3.2: Polarograma obtenido para 0.024 M de *o*-nitrobenzoato de metilo en 1 M de Lu y 0.5 M de LuH y 0.05 M de TBAP en CH_3CN después del paso de 116.2 C (la mitad de carga necesaria para transformar la mitad de la materia prima).



Figura 6.2.3.3: Polarograma obtenido para 0.024 M de *o*-nitrobenzoato de metilo en 1M de Lu y 0.5M de LuH y 0.05 M de TBAP en CH_3CN al finalizar la electrólisis.

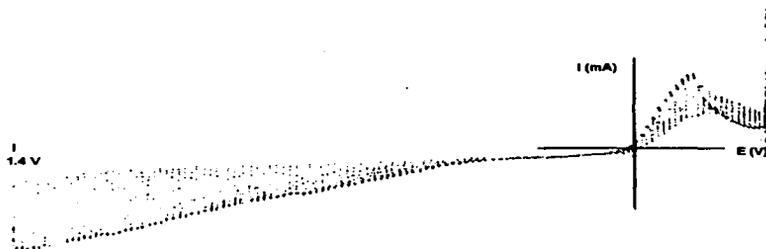


Figura 6.2.3.4: Polarograma obtenido para 0.024 M de *o*-nitrobenzoato de metilo en 1M de Lu y 0.5M de LuH y 0.05 M de TBAP en CH_3CN una hora después de terminada la electrólisis.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

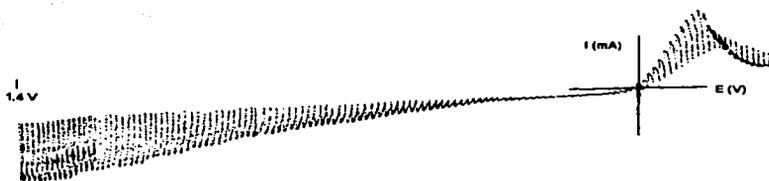


Figura 6.2.3.5: Polarograma obtenido para 0.024 M de *o*-nitrobenzoato de metilo en 1M de Lu y 0.5M de LuH y 0.05 M de TBAP en CH_3CN tres y media horas después de finalizar la electrólisis.

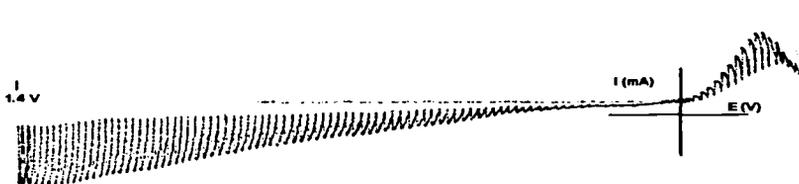


Figura 6.2.3.6: Polarograma obtenido para 0.024 M de *o*-nitrobenzoato de metilo en 1M de Lu y 0.5M de LuH y 0.05 M de TBAP en CH_3CN un día después de finalizar la electrólisis.

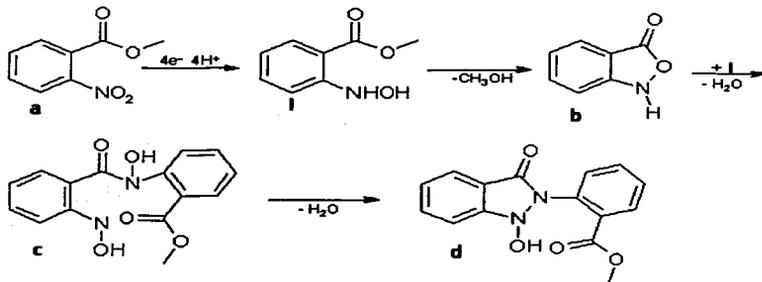
Se observa que conforme transcurre la electrólisis, va aumentando la señal de oxidación que se ve en el polarograma. Esta señal no disminuye con el

paso del tiempo por lo que puede ser atribuida al producto de la electrólisis y se encuentra en la región de oxidación de la hidroxilamina.

Después de terminada la electrólisis, se aislaron los productos mayoritarios de la mezcla de reacción y se obtuvo su correspondiente espectro de RMN ^1H . Cabe mencionar que no se determinaron rendimientos, pues la cantidad aislada se empleó en la elaboración de dichos espectros.

La estructura elucidada del **Espectro 3**, es la 1-hidroxi-2 (2-metoxicarbonilfenil) indazolona **d** y su formación es explicada mediante el

Esquema VI:

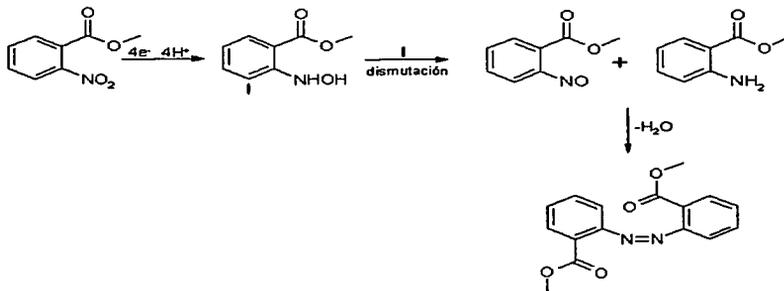


Esquema VI: Propuesta de transformación del *o*-nitrobenzoato de metilo para la obtención de la 1-hidroxi-2 (2-metoxicarbonilfenil) indazolona, **d**.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Es interesante notar si bien se forma la hidroxilamina, esta puede generar la benzoisoxazolona no estable, se acopla con otra molécula de hidroxilamina para dar un compuesto que puede ser el responsable de la señal de oxidación que se observa al final de la electrólisis, ya que su oxidación genera un compuesto nitroxilo.

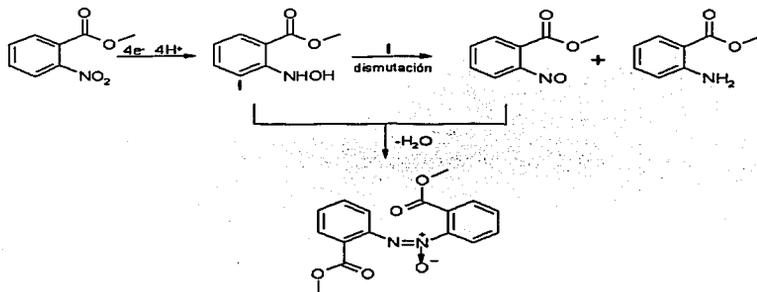
En el **Espectro 4**, se observa la formación de un compuesto azo. En el **esquema VII** se explica la formación del mismo que ocurre aparentemente mediante una reacción de dismutación por parte de la hidroxilamina, generando un nitroso compuesto y la correspondiente amina, los cuales, al reaccionar entre sí, se ven favorecidos por el medio ácido para formar el compuesto azo.



Esquema VII: Propuesta de transformación del *o*-nitrobenzoato de metilo para la obtención del compuesto azo

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El **Espectro 5** sugiere la presencia de un compuesto azoxi. Su formación se explica en el **esquema VIII**:



Esquema VIII: Propuesta de transformación del o-nitrobenzoato de metilo para la obtención del compuesto azoxi.

En este caso, también hay reacción de dismutación por parte de la hidroxilamina para generar al nitroso compuesto, mismo que se acopla con la hidroxilamina para formar el compuesto azoxi.

La existencia de estos productos, no se esperaba, y se deben a la reactividad de la hidroxilamina, catalizada por el LuH. Aunque por otro lado, la existencia de estos productos refuerza la hipótesis de la formación de la hidroxilamina en las condiciones anhidras empleadas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Otro resultado en la electrólisis, es que no se aisló la benzoisoxazolona que se esperaba formar, por lo que, probablemente la inestabilidad del producto de partida en el medio de reacción favorezca reacciones más complejas que simplemente la reducción del *o*-nitrobenzoato. Como una propuesta para explicar los fenómenos observados se realizó el estudio del ácido *o*-nitrobenzoico (Ho-NB) que se explica en la siguiente sección.

VI.2.4. Estudio de la electrorreducción del ácido *o*-nitrobenzoico.

Por las observaciones anotadas en el apartado anterior, se decidió probar la reducción electroquímica del Ho-NB en el medio Lu/LuHClO₄. El voltamperograma de este compuesto se muestra en la **figura 6.2.4.1**.

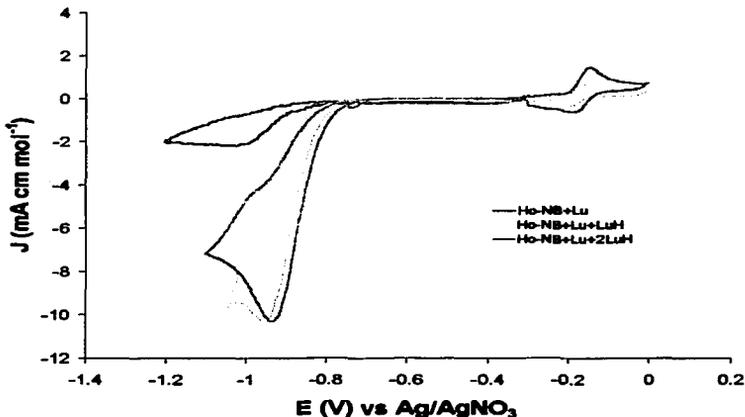


Figura 6.2.2.B.5: Voltamperogramas típicos de 1 mM de Ho-NB sobre un electrodo de gota suspendida de mercurio ($A = 0.0013 \text{ cm}^2$) en 0.05 M de TBAP/ CH_3CN y diferentes proporciones de LuHClO_4 . Los valores de potencial se indican respecto a la pseudoreferencia Ag/AgNO_3 0.01 M en CH_3CN . $\nu = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$. Se indican las proporciones en el voltamperograma. $R_{\text{u,Lu}} = 630 \Omega$; $R_{\text{u,Lu} + \text{LuH}} = 430 \Omega$; $R_{\text{u,Lu} + 2\text{LuH}} = 430 \Omega$.

Por ser una molécula ácida con un sustituyente electrotractor en posición orto, es probable que se reduzca a valores de potencial más positivos que el nitrobenzeno.

Aparentemente se reduce también a una hidroxilamina pues el valor de la corriente es aproximadamente cuatro veces que en el medio con sólo Lu. También en el voltamperograma se observa una señal de oxidación del producto

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

electrogenerado que bien podría corresponder a la formación del nitroso compuesto. Sin embargo, ésta molécula presenta dificultades en su caracterización electroquímica dado que los voltamperogramas no están muy bien definidos, fenómeno que bien podría estar asociado con su estructura química y a la posible adsorción en el electrodo. Dado que este hecho se escapa de los objetivos de este trabajo, se analizará el comportamiento del Ho-NB con otra técnica electroanalítica de dominio de tiempo que permita alcanzar escalas de tiempo más adecuadas, mismas que la voltamperometría no permite y la cronoamperometría sí.

Con los cronoamperogramas obtenidos, se realizaron las curvas I/E en el medio de reacción para el Ho-NB. De ellas se realizó el análisis tipo Ilkovic y se compararon los valores de potencial de media onda (**figura 6.2.4.2**), los cuales, para ambas moléculas, se mantienen constantes con el tiempo de muestreo, sugiriendo que el mecanismo de reducción es el mismo, pero la etapa limitante es diferente, ya que la pendiente de la función $E=f(\log i_{\sigma}-i/i)$ es diferente para ambos compuestos (**figura 6.2.4.3**)

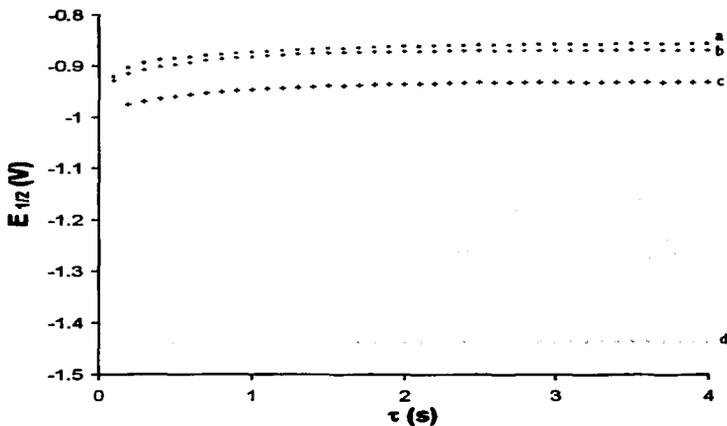


Figura 6.2.4.2: Gráfica obtenida a partir del análisis tipo Ilkovic ordenada al origen ($E_{1/2}$) de la función $E=f(\log i_d/i)$ para 1mM del Ho-NB en 0.05 M de TBAP en diferentes proporciones de LuH en CH_3CN . a) 2:3 de LuH y Lu; b) 1:3 de LuH y Lu; c) 1:1 LuH y Lu y d) nitrobenzeno en Lu.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

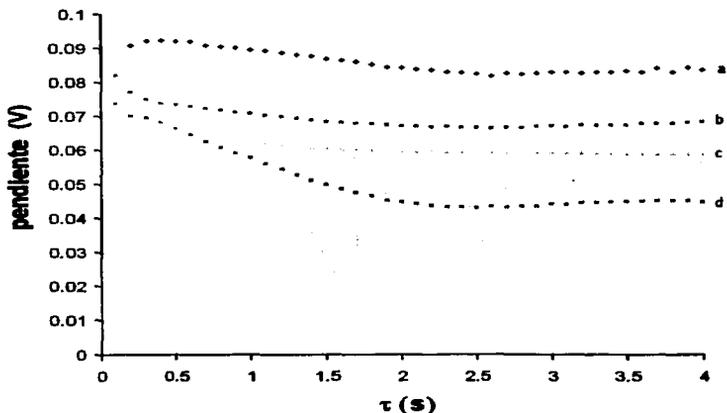


Figura 6.2.4.3: Gráfica obtenida a partir del análisis tipo Ilkovic. Pendiente de la función $E=f(\log i_{\sigma}t)$ para 1mM del Ho-NB en 0.05 M de TBAP en CH_2CN y diferentes proporciones de LuH; a) 1:1 LuH y Lu; b) 2:3 de LuH y Lu; c) Nitrobenzene en Lu y d) 1:3 de LuH y Lu.

En las curvas I/E para el Ho-NB, figura 6.2.4.4 a 6.2.4.6, se puede observar la formación de diferentes especies a reducir en función del tiempo de muestreo y del medio estudiado. A tiempos de muestreo cortos, se observa una segunda onda de reducción. Esta onda es más clara cuando la concentración de LuH es baja, o bien, no está presente. A tiempos de muestreo largos, esta segunda onda no se observa, lo que indica que la especie formada no es estable y sólo se puede monitorear a tiempos de muestreo cortos. El ácido presente en la molécula puede comportarse como donador de protones fuerte y participar en

la reducción de la función nitro en una reacción de autoprotonación. Probablemente la segunda onda catódica corresponda a la reducción del *o*-nitrobenzoato, el cual por ser una molécula cargada negativamente se reduce a valores de potencial más negativos. A medida que la concentración de LuH aumenta, el Ho-NB se desprotona cada vez menos en el medio, ya que los protones requeridos para la reducción del grupo nitro pueden ser proporcionadas por LuH (figura 6.2.4.4, figura 6.2.4.5 y figura 6.2.4.6).

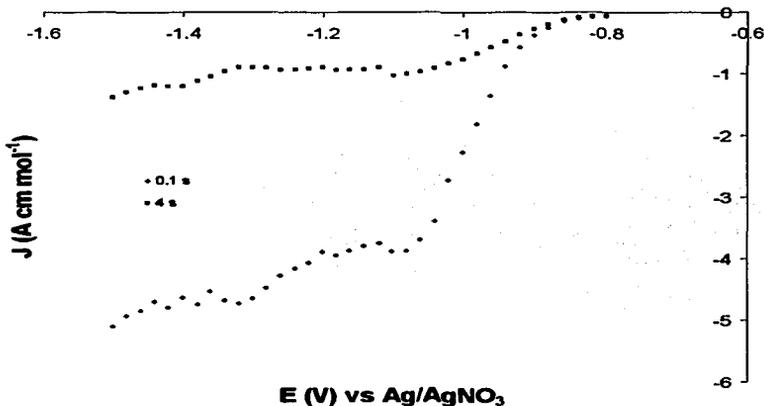


Figura 6.2.4.4: Curvas I/E para diferentes tiempos de muestreo (τ) para 1 mM del Ho-NB sobre un electrodo de gota suspendida de mercurio ($A = 0.0013 \text{ cm}^2$) en 0.05 M de TBAP y 0.01 de Lu en CH_3CN . Los valores de potencial se indican respecto a la pseudoreferencia Ag/AgNO_3 0.01 M en CH_3CN . Se indican los tiempos en que fueron obtenidas las curvas. $R_{u,0} = 630 \Omega$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

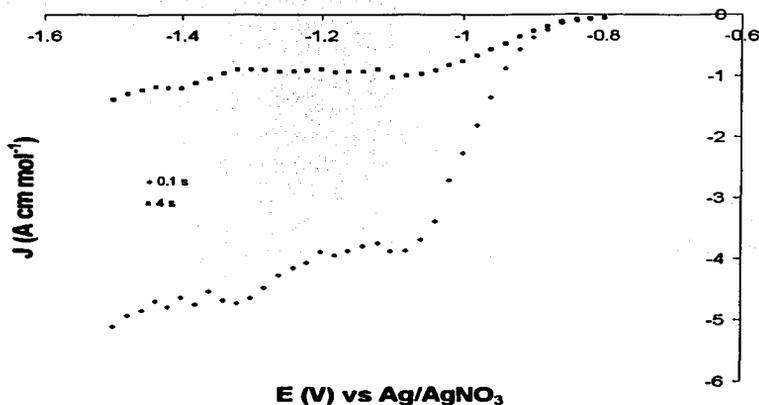


Figura 6.2.4.5: Curvas I/E para diferentes tiempos de muestreo (τ) para 1 mM del HO-NB sobre un electrodo de gota suspendida de mercurio ($A = 0.0013 \text{ cm}^2$) en 0.05 M de TBAP, 0.009 M de LuHClO_4 y 0.01 de Lu en CH_3CN . Los valores de potencial se indican respecto a la pseudoreferencia Ag/AgNO_3 0.01 M en CH_3CN . Se indican los tiempos en que fueron obtenidas las curvas. $R_{\text{Lu} \rightarrow \text{LuH}} = 430 \Omega$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

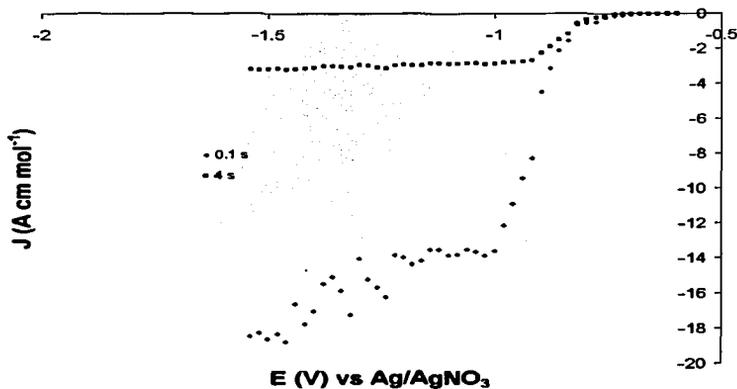


Figura 6.2.4.6: Curvas I/E para diferentes tiempos de muestreo (τ) para 1 mM del Ho-NB sobre un electrodo de gota suspendida de mercurio ($A = 0.0013 \text{ cm}^2$) en 0.05 M de TBAP, 0.01 M de LuClO_4 y 0.01 de Lu en CH_3CN . Los valores de potencial se indican respecto a la pseudoreferencia Ag/AgNO_3 0.01 M en CH_3CN . Se indican los tiempos en que fueron obtenidas las curvas. $R_{\text{Lu}^{+2}/\text{Lu}^{\text{H}}}=430 \ \Omega$.

La reducción del Ho-NB procede de forma diferente a la del nitrobenzeno y a la del o-nitrobenzoato de metilo, pero en todos los casos el producto final es una hidroxilamina. El valor de potencial de reducción del Ho-NB es muy similar al de la reducción del o-nitrobenzoato de metilo, por lo que si el compuesto a electrolizar no está puro, ambas moléculas serán reducidas, generando mezclas de reacción.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



VII. CONCLUSIONES



VII. CONCLUSIONES.

La reducción del nitrobenzeno en acetonitrilo (CH_3CN), en medio básico (benzoato de tetraetilamonio y lutidina), ocurre mediante una secuencia monoeléctrica y reversible. Se obtuvo además un valor para D (coeficiente de difusión) para este compuesto, que refleja con mayor fidelidad lo que ocurre en CH_3CN .

La reducción de nitrobenzeno en el medio de benzoato de tetrabutilamonio/ácido benzoico, ocurre para la primera transferencia electrónica, mediante una secuencia EC que genera a través de una secuencia posterior no deducida, una hidroxilamina no protonada que se oxida reversiblemente a un nitroso compuesto.

La reducción de nitrobenzeno en medio lutidina/perclorato de lutidinio, ocurre mediante una secuencia Cir EC para la primera transferencia electrónica, que, a través de una secuencia posterior no deducida, genera una hidroxilamina protonada que se oxida irreversiblemente, generando otros compuestos.

Durante la electrólisis preparativa del o-nitrobenzoato de metilo en el medio LuH/Lu se obtuvieron compuestos generados a partir de la formación electroquímica de la hidroxilamina correspondiente, en concordancia con los estudios electroanalíticos. Sin embargo, el producto de reacción esperado (benzoisoxazolona) no fue aislado.

VII. CONCLUSIONES

En la mezcla de reacción se encontró la presencia de compuestos azo, azoxy y la indazolona, lo que pone de manifiesto la reactividad de la hidroxilamina en las condiciones de acidez empleadas.

Se estudió el comportamiento electroquímico del ácido *o*-nitrobenzoico. Si el compuesto de partida está impuro con este ácido, podría existir una influencia de éste ya que es más fácilmente reducible. Sin embargo, puede ser evitado controlando la calidad del producto de partida así como la cantidad de agua del medio, pues esta puede generar la hidrólisis de la materia prima (*o*-nitrobenzoato de metilo) provocando mezclas de reacción.

Se propone para efectos de síntesis de benzoisoxazolona el medio de benzoato de tetrabutilamonio/ácido benzoico, para trabajos posteriores.

PROPUESTAS.

Una propuesta interesante es la de trabajar en el medio de HBZ, ya que en este medio, la etapa limitante es diferente a la del medio de LuH, además la reacción de protonación es más lenta, lo cual podría evitar o disminuir la formación de subproductos.

Se propone emplear como materia prima otro éster que sea más estable en el medio de reacción.

VII. CONCLUSIONES

Trabajar en una celda de flujo para aislar el intermediario de interés del medio de reacción, evitando así la posibilidad de reacción de éste y de algunos otros intermediarios con el electrodo.



VIII. ANEXOS



VIII. ANEXOS

Anexo I

VIII. 1. Métodos electroquímicos

Para estudiar y caracterizar una reacción electroquímica debe provocarse una perturbación, en términos de corriente o potencial impuestos, y registrar la respuesta. En el caso de las técnicas de corriente directa, en las cuales la celda electroquímica semejará a una electrolítica, se utilizan dos tipos fundamentales de programas de perturbación: pulsos o barridos.

Es posible entonces, encontrar metodologías electroquímicas de imposición de pulsos de potencial y estudiar la respuesta del sistema en términos de corriente generada como función del tiempo de imposición (*cronoamperometría*), o visualizar las variaciones de potencial en condiciones de corriente impuesta (*cronopotenciometría*). Las técnicas de barrido más empleadas utilizan generalmente la imposición de potencial eléctrico, y en ellas se prefiere registrar los valores de corriente en términos del valor de potencial que ocurre durante el barrido, y no como funciones del tiempo, lo que genera los experimentos conocidos como *voltamperométricos*.

Asociadas a estas metodologías básicas, numerosos programas de perturbación derivados permiten obtener respuestas electroquímicas de corriente directa, como el caso de las técnicas de pulsos diferenciales o de onda

cuadrada, donde se sobrepone a la señal de barrido de potencial, programas de pulsos muy rápidos, los cuales pueden dar evidencia de otros fenómenos acoplados o mejorar las condiciones de sensibilidad de la técnica de barrido lineal, minimizando efectos tales como las corrientes de fondo o de carga capacitiva de la doble capa eléctrica.

La adecuada selección de una metodología particular incluye diferentes factores, entre los que destacan: la naturaleza cinética del proceso a estudiar, las propiedades del medio, la selectividad deseada para una especie en particular o la naturaleza del material en el cual ella quiera ser estudiada. En este sentido, deben realizarse diferentes determinaciones que ayuden a encontrar las condiciones óptimas de experimentación, por lo que normalmente se recurre al uso de estándares en los cuales se hallen descritos parámetros electroquímicos de alta reproducibilidad, ya sea por su estabilidad, su comportamiento cinético o su generalidad de uso. Algunos de los métodos electroquímicos, que son de importancia para la realización de este trabajo, se describen a continuación.

VIII.1.1. Polarografía

La polarografía es una técnica voltamperométrica, en la que el electrodo de trabajo es una gota de mercurio renovada continuamente mediante el goteo a través de un capilar, dejando una superficie nueva en cada gota. Esto previene

la acumulación de los productos de la electrólisis en la interfase electrodo-solución.

El programa de perturbación y la respuesta típica en esta técnica se muestran en la **figura 8.1 a y b.**

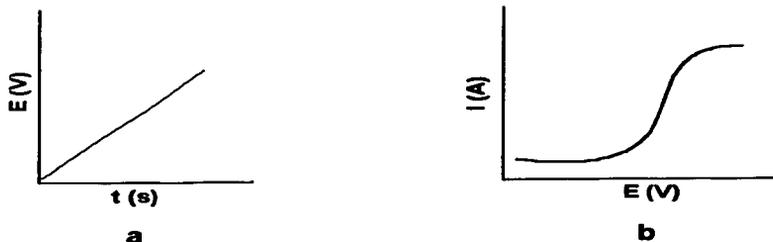


Figura 8.1: (a) Diagrama de perturbación empleado en polarografía y (b) respuesta.

A diferencia de lo que ocurre en la voltamperometría cíclica, en la cual la rampa se aplica durante unos segundos, en la polarografía clásica el tiempo de aplicación es de unos minutos.

La polarografía clásica presenta dos grandes desventajas. Primero, el área de la gota cambia constantemente, ya que se ve afectada con pequeños movimientos en la columna. Segundo, la escala de tiempo es controlada por el tiempo de vida de la gota

VIII.1.2. Voltamperometría cíclica

Esta técnica involucra una variación lineal de potencial con el tiempo, a una velocidad determinada, a partir de un potencial de inicio (E_0), hacia un valor de potencial donde se invertirá la dirección de polarización (E_λ), para terminar en un valor de potencial final (E_f). El patrón de perturbación obtenido tiene una forma triangular (figura 8.2 a), y el gráfico obtenido de la corriente generada durante el experimento, en términos del potencial impuesto se llama voltamperograma cíclico (figura 8.2b).

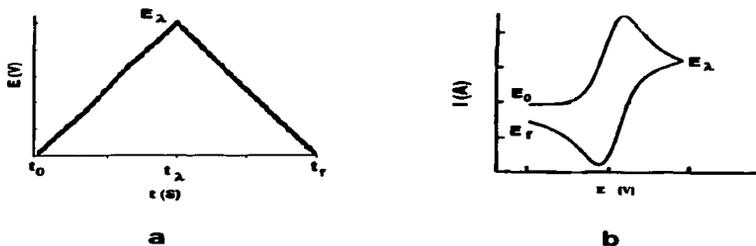


Figura 8.1: (a) Diagrama de perturbación empleado en voltamperometría cíclica y (b) respuesta obtenida en términos de valores de potencial y corriente para un sistema que involucra una transferencia de carga rápida y reversible.

La forma tan peculiar del voltamperograma (señales que tienen un máximo y después decrecen a medida que el potencial aumenta en una dirección de polarización dada), se debe a la transformación de la especie electroactiva en la interfase electrodo-solución. A medida que, durante el

experimento, se imponen valores de potencial cercanos a las energías necesarias para reducir u oxidar esta especie, la sustancia comienza a transformarse con mayor rapidez. Esto genera gradientes de difusión en la cercanía de la interfase, los cuales van aumentando a medida que se polariza el electrodo aún más en la dirección de barrido. Dado que la especie electroactiva sólo puede llegar a la interfase por difusión, la corriente alcanza un máximo cuando estos gradientes provocan que la cantidad de especie electroactiva en las cercanías del electrodo sea cero (flujo máximo), que es caracterizado por una corriente máxima (corriente de pico: i_p), en un valor de potencial determinado (potencial de pico: E_p).

Estos parámetros son quienes caracterizan al sistema electroquímico, ya que a partir de ellos se puede deducir la velocidad a la que ocurre el proceso y estudiar las influencias que sobre ella tengan otros fenómenos, como procesos adsorptivos o de fenómenos asociados-analizando la corriente de pico-. Por otra parte, el valor de potencial de pico informa sobre la energía necesaria para llevar a cabo esa transformación y, estudiando su variación en diferentes condiciones de velocidad de polarización, es posible establecer la existencia de otras especies que se oxiden o reduzcan en valores de potencial diferentes.

Después de este máximo, el flujo de especie electroactiva disminuye, debido a que, al aumentar el valor de potencial, no solamente la sustancia electroactiva cercana al electrodo se transforma por completo, sino que también

lo hacen aquellas moléculas a una distancia un poco mayor. Esta distancia crece conforme el potencial aumenta, por lo que el flujo continúa disminuyendo y con el la corriente del experimento, lo que completa la forma de pico.

Después de t_x , el sentido de barrido de potencial se invierte, pero sigue circulando corriente debido a que el potencial impuesto es suficiente para que la poca especie electroactiva difunda del seno de la solución y siga transformándose. Cuando el potencial es suficiente y, si la especie electrogenerada es también electroactiva, esta puede ser detectada por otra onda de características similares a la anterior [19].

Debido a que los valores de corriente registrados durante el experimento van cambiando constantemente, es necesario realizar experimentos que compensen las caídas en el valor de potencial (caída óhmica), para tenerla en cuenta. Una alternativa es determinar experimentalmente este valor si se conoce la conductancia del medio en que se trabaja y algunos otros parámetros como el radio del electrodo de trabajo o la distancia entre éste y el electrodo de referencia.

En el caso de soluciones no acuosas, donde es más difícil determinar estos valores de conductancia, una alternativa es hacerlo mediante la técnica de retroalimentación positiva (*positive feedback*), que se describe más adelante. Esta técnica presenta la ventaja de minimizar los efectos de carga sucesiva de la

doble capa eléctrica, la cual aumenta como consecuencia de la variación en las proporciones de sustancias-tanto electroactivas, como especies iónicas del medio-en el electrodo durante estos experimentos.

VIII.1.3. Cronoamperometría de pulso directo.

En esta técnica es posible evaluar datos de corriente donde éste valor es independiente del potencial impuesto, por lo que se ve influenciado por la presencia de reacciones acopladas. El programa de perturbación que se emplea en esta técnica consiste en la imposición de un pulso de potencial constante durante cierto tiempo donde el transporte de masa esté regido por difusión (valores mayores a E_p , en voltamperometría, **figura 8a**). La curva $i=f(t)$, **figura 8.3b**, denominada cronoamperograma, refleja la disminución en el flujo de especie electroactiva en las cercanías del electrodo, de manera similar a la zona correspondiente en voltamperometría cíclica, y su forma está descrita mediante la ecuación de Cottrell:

$$i_a = nFSD^{1/2}C_0(\pi t)^{-1/2}$$

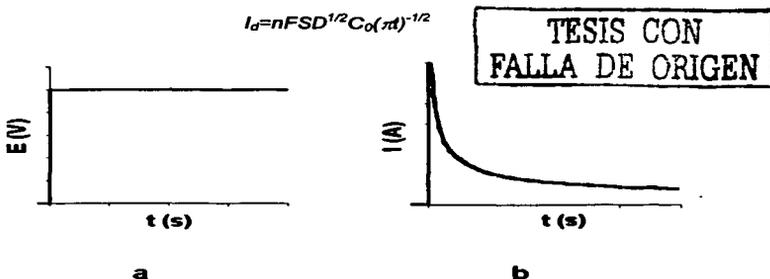


Figura 8.3: a) Diagrama de perturbación y b) respuesta empleado en cronoamperometría.

Se pueden generar curvas intensidad-potencial, a partir de datos obtenidos en cronoamperometría de pulso directo, que permiten la evaluación del número de electrones involucrados en la reacción electroquímica, mediante el análisis de curvas $E=f(\log i_p-i/i)$, como en polarografía clásica [17]. La forma de construir estas gráficas se presenta en la figura 8.4:

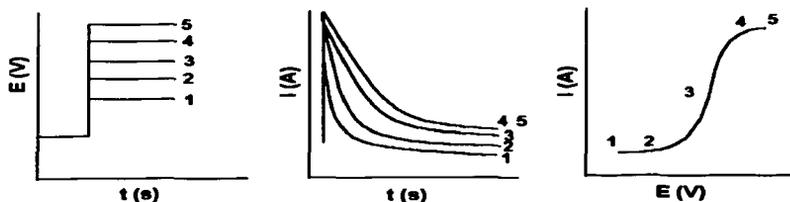


Figura 8.4: Obtención de curvas I/E (voltamperometría de corriente muestreada, VCM) a partir de cronoamperometría de pulso directo.

Anexo II

VIII.2 Corrección por caída óhmica.

La técnica que se empleó para hacer las correcciones por caída óhmica fue la de retroalimentación positiva de potencial (*positive feedback*). Ésta opción provee un método interactivo para la determinación y la compensación de la resistencia óhmica de la celda, mediante un arreglo electrónico extra en un sistema de imposición de potencial.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Esta técnica se basa en la medición de la corriente después de aplicar un par de pulsos de potencial. El valor de potencial en que se trabaja está determinado por el sistema electrolítico y tiene que ser en una zona donde ocurra una reacción electroquímica. Los pulsos se toman entonces como amplitudes a partir del valor elegido y, mientras más alta sea esta amplitud, mayor será la sensibilidad de la técnica. Sin embargo, no es adecuado seleccionar valores de amplitud demasiado altos, debido a que es posible alcanzar tensiones suficientes para oxidar el electrodo de trabajo. Así, se sugiere normalmente trabajar en amplitudes de alrededor de 10 a 200 mV.

El otro parámetro ajustable en esta técnica es el tiempo de los pulsos. Se sugieren normalmente tiempos de pulsos cortos, dado que el efecto de sobrecompensación se manifiesta en intervalos de tiempos pequeños, lo que puede ser de utilidad para evitar que el sistema de control de potencial soporte una mayor descarga de la que debería.

La respuesta a estos pulsos es mostrada en el monitor y depende de los valores actuales de la resistencia óhmica y de la carga de la doble capa en la celda. El equipo mide la respuesta corriente contra tiempo, repetidamente (cada 0.01 s) y la resistencia compensada es una opción que puede ser variada. A medida que se incrementa el valor de resistencia a compensar, la corriente comienza a decaer en tiempos más cortos, lo que es un indicativo de que se está alcanzando las condiciones de compensación. Cuando la resistencia

compensada está cerca del 100%, la respuesta medida es vista como oscilaciones en tiempos cortos de potencial, lo que indica el fin de la compensación. Un parámetro normalmente empleado para ajustar la resistencia es asumir la amplitud en corriente de la primera oscilación (*overshooting*), como una fracción del primer decaimiento de corriente. En caso de que esta amplitud de oscilación rebase un cierto porcentaje a una resistencia dada, se asume que dicha resistencia difiere de la del sistema en ese mismo porcentaje. Por ejemplo: Si la corriente es de 1 mA, y la primera oscilación tiene una corriente de 0.1 mA, a una resistencia impuesta de 50 Ohms, la caída óhmica a imponer en el sistema debe ser del 90% de ese valor $[(1 \text{ mA} - 0.1 \text{ mA}) * 100]$, o 45 Ohms.

En la siguiente serie de figuras, se muestra la respuesta que se obtiene conforme se va compensando el valor de resistencia en la solución de trabajo.

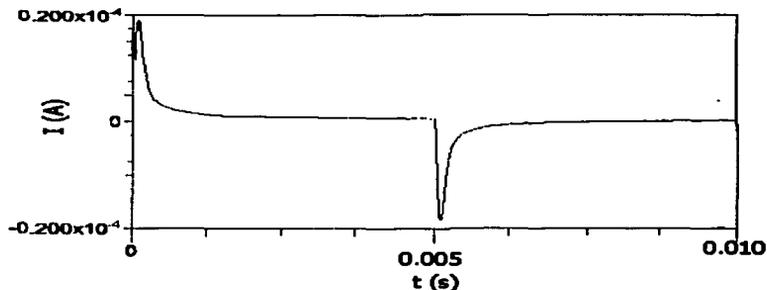


Figura 8.2.1: Respuesta obtenida sin compensación 0Ω . Disolución 0.1 M de TFBTEA en CH_3CN . ET: HMDE, EA: Pt, ER: Ag/AgNO_3 .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

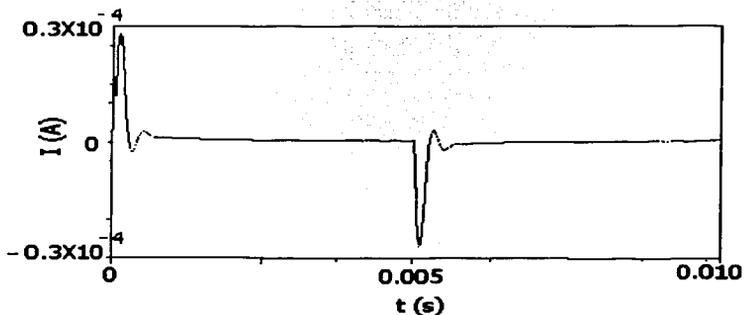


Figura 8.2.2: Respuesta obtenida al compensar 180Ω . Sobrecompensación porque se distingue una pequeña oscilación de corriente menor a la que el pulso debe generar. Disolución 0.1 M de TFBTEA en CH_3CN . ET: HMDE, EA: Pt, ER: Ag/AgNO_3 .

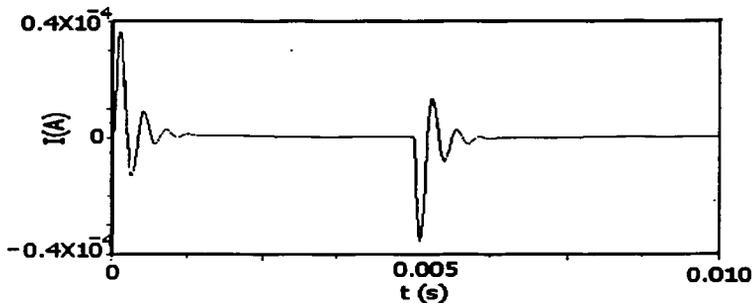


Figura 8.2.3: Respuesta obtenida al compensar 273Ω . Sobrecompensación, fenómenos de resonancia eléctrica presentes. Disolución 0.1 M de TFBTEA en CH_3CN . ET: HMDE, EA: Pt, ER: Ag/AgNO_3 .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

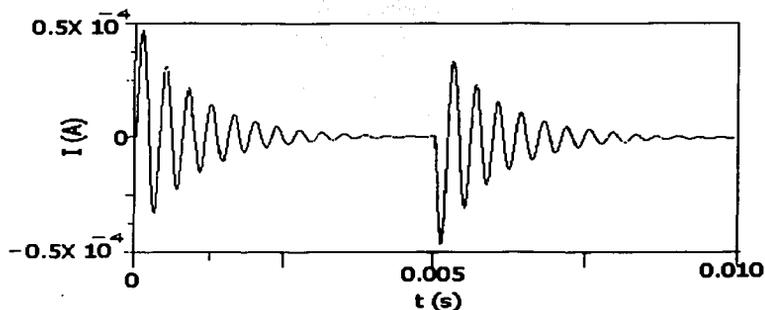


Figura 8.2.4: Respuesta obtenida al compensar 280 Ω . Sobrecompensación, no es recomendable llegar aquí, pero cuando sucede es necesario disminuir al menos en un 40% el valor de resistencia utilizado. Disolución 0.1 M de TFBTEA en CH_3CN . ET: HMDE, EA: Pt, ER: Ag/AgNO_3 .

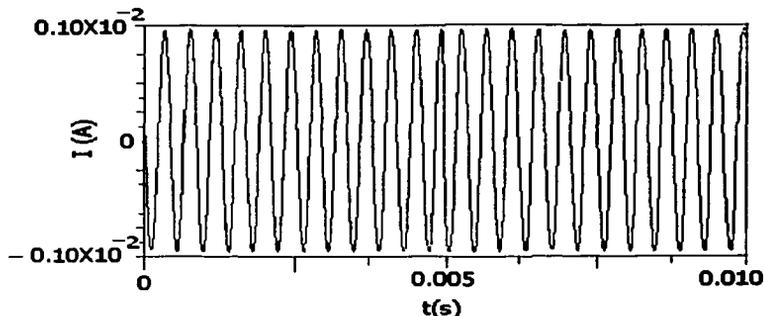


Figura 8.2.5: Respuesta obtenida al compensar 340 Ω . Sobrecarga, NUNCA llegar hasta aquí. Sólo se muestra de manera indicativa. Si se mantiene esta condición mucho tiempo, puede provocarse daño irreversible al potencióstato. Después de este registro, el equipo se apaga automáticamente. Disolución 0.1 M de TFBTEA en CH_3CN . ET: HMDE, EA: Pt, ER: Ag/AgNO_3 .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El método es válido sólo para la primera oscilación y es inexacto cuando ésta primera oscilación rebasa un 25% del valor del primer pulso de corriente. La manera correcta para determinar el valor de resistencia es ir incrementando progresivamente este valor y, a la primera señal de que el sistema quiere oscilar, se paran los incrementos y se ajusta a una condición ligeramente menor (sin oscilación).

Anexo III

VIII.3 Celda para electrólisis.

Las celdas electrolíticas son empleadas para llevar a cabo reacciones no espontáneas, por lo que se necesita suministrar energía mediante una fuente externa (potenciostato) para que la reacción electroquímica se lleve a cabo.

Las electrólisis de este trabajo fueron realizadas en una celda dividida tipo batch, teniendo como electrodo de trabajo una poza de mercurio y como electrodo auxiliar una espiral de platino, como electrodo de referencia, el utilizado en los experimentos anteriores.

La disolución buffer que se empleó fue Lu (0.1 M)/LuH⁺ (0.04 M) en 0.05 M de TBAP en CH₃CN.

Se colocó en la parte inferior de la celda (compartimiento catódico) mercurio hasta obtener una capa con un espesor aproximado de 0.3 mm y 25 mL de la disolución buffer, en este compartimiento, también se colocó el electrodo de referencia y el burbujeador de N₂; en el compartimiento superior

(anódico) se colocaron 10 mL de solución buffer y el electrodo de platino. La disolución del compartimiento catódico fue burbujeada por 15 min con N_2 . Posteriormente se realizó una preelectrólisis al potencial de trabajo (-1.4 V) durante 5 min. ANEXO IV.

VIII.4 Determinación del coeficiente de difusión del nitrobenzeno.

Un método para determinar el coeficiente de difusión del nitrobenzeno empleando bases de croamperometría es descrito por Baranski [18]. Este método compara valores de corriente contra tiempo usando un microelectrodo o un electrodo de gota suspendida en una solución de muestra bajo condiciones en dónde la corriente está limitada por la transferencia de masa.

Se empleó como solución estándar 9 mM de 1,4-benzoquinona y la primera señal de electroreducción como señal estándar. Tiene un coeficiente de difusión de $2.4 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ en CH_3CN y fue determinado previamente por la misma metodología.

Se obtuvieron los cronoamperogramas del estandar y del nitrobenzeno en 0.05 M de TBAP/ CH_3CN . Posteriormente se trazaron las gráficas de $i = f(t^{1/2})$ y se calculó el valor de las pendientes para el estandar (S_{BQ}) y para la muestra (S_{NO_2}). Con los valores de corriente límite (i_∞) de los cronoamperogramas, y empleando la siguiente ecuación propuesta por Baranski se calculó el coeficiente de difusión para el nitrobenzeno en CH_3CN , $D_{NO_2} = 2.43 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$.

$$\frac{D_{NO_2}}{D_{BQ}} = \frac{i_a^2 S_{BQ}^2}{i_{aBQ}^2 S^2}$$

Anexo V

VIII.5 Espectros

Espectro 1 (CH₃CN proveniente del fabricante: 99.8% contenido neto de solvente, concentración de agua reportada como menor al 0.005%).

Espectroscopia de IR en película. En este espectro se puede notar una banda ancha en 3619 cm⁻¹ la cual es asociada a las vibraciones O-H, y que sirvió como criterio para determinar que el contenido de agua en el CH₃CN era apreciable.

Espectro 2 (CH₃CN con malla molecular).

Espectroscopia de IR en película. En este espectro destaca que, al agregar malla molecular, la banda que se veía en el espectro anterior alrededor de 3600 cm⁻¹, ya no se observa, por lo que se deduce que la malla molecular es una buena opción para eliminar el contenido de agua residual en CH₃CN sin necesidad de destilar el disolvente.

Espectro 3 1-hidroxi-2(2-metoxicarbonilfenil) indazolona

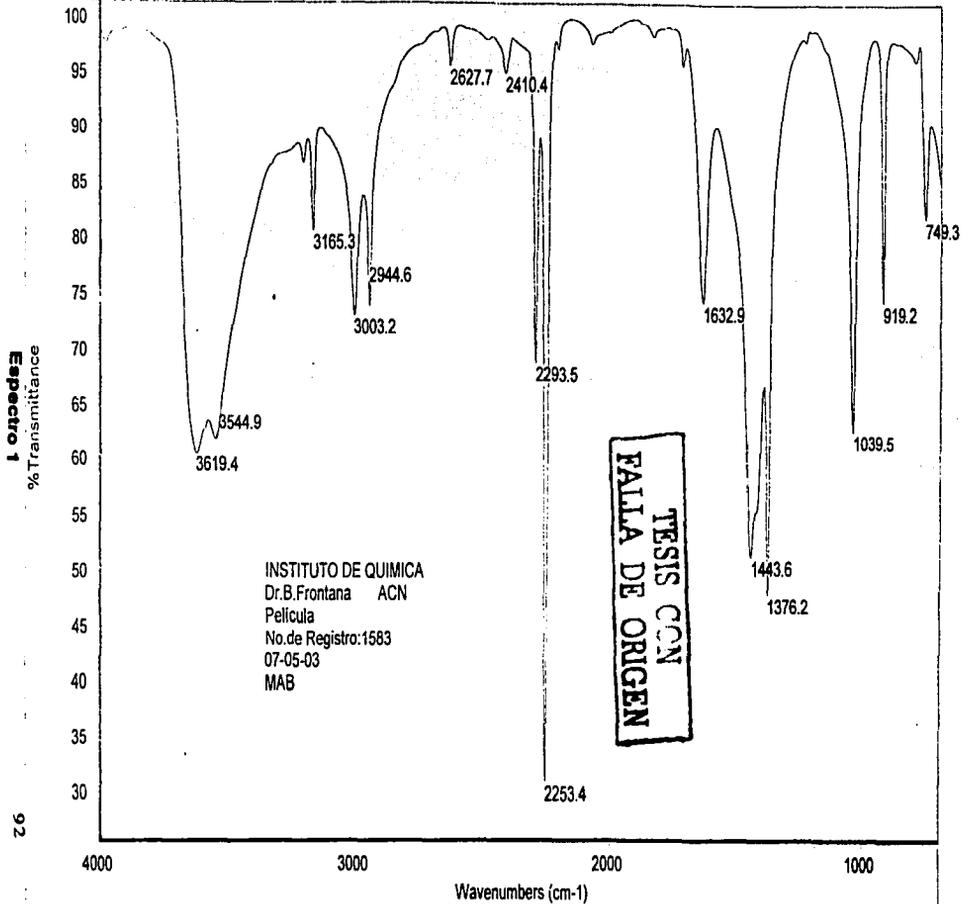
Espectroscopia de RMN ^1H (CDCl_3) δ ppm J Hz: 7.85; 7.85 (td, $J=8.235$, H-2); 7.7 (td, $J=8.055$, H-3); 7.41(d, H-4); 7.9 (td, $J=7.35$, H-6); 7.6 (td, $J=8.235$, H-7); 8.2 (d, H-8); 3.89 (2H, H-9); 2.78 (1H, OH).

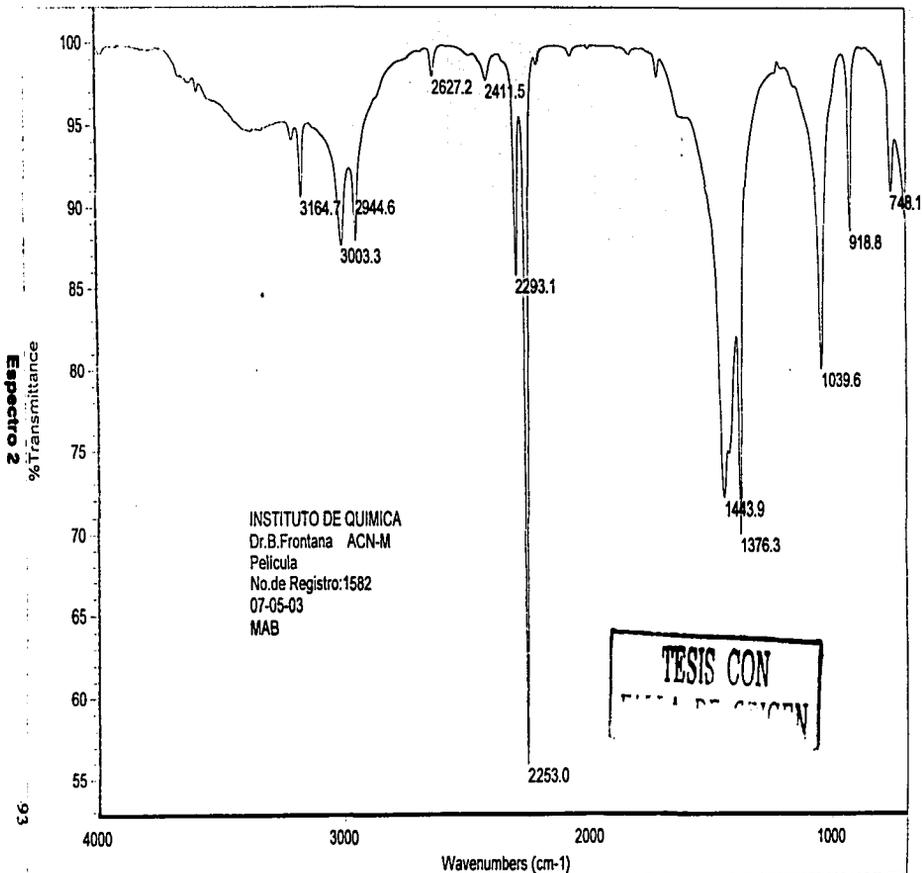
Espectro 4 compuesto azo

Espectroscopia de RMN ^1H (CDCl_3) δ ppm J Hz: 7.8 (dd, $J_1=1.5$ $J_2=7.8$, H-1); 8.03 (dd, $J_1=1.5$ $J_2=3.3$, H-4); 3.88 (H-5); 7.9 (dd, $J_1=1.5$ $J_2=7.5$, H-6); 8.06 (dd, $J=1.5$, H-9); 3.9 (H-10). Las señales entre 7.7-7.3 ppm integran para 4H.

Espectro 5 mezcla de azo y azoxi

Espectroscopia de RMN ^1H (CDCl_3). Presenta las mismas señales del **espectro 4** además de una señal en 8.25 ppm, dd, H-1, la cual es característica del grupo azoxi .



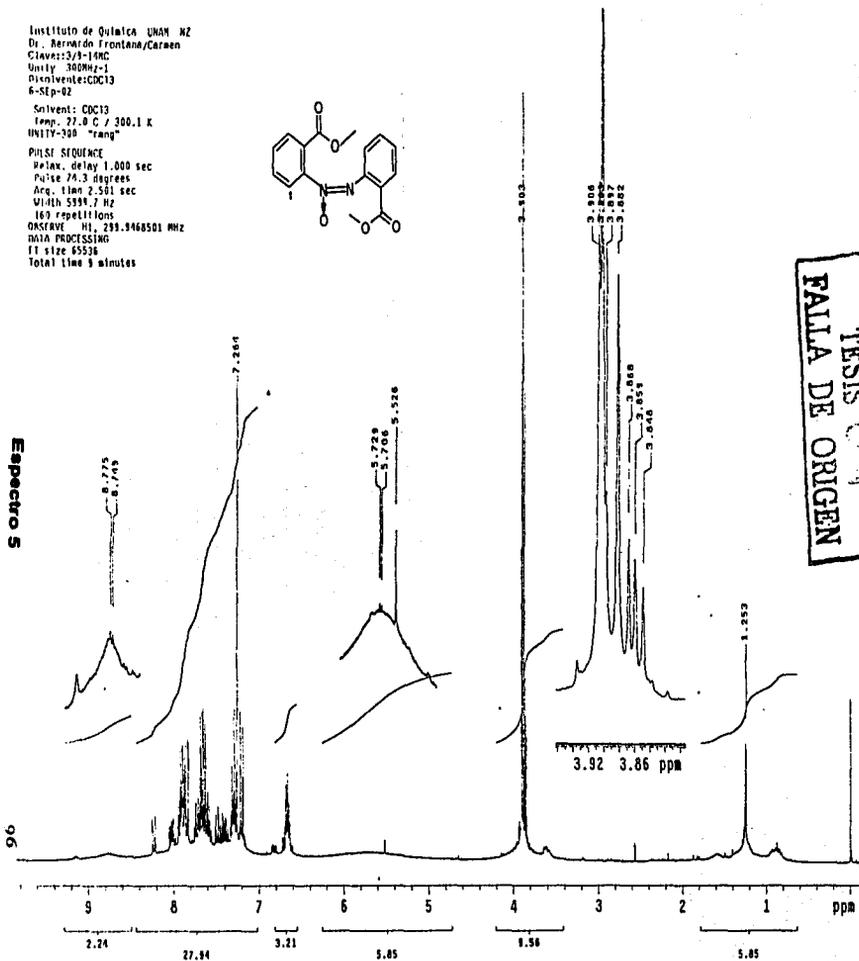
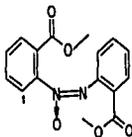


Instituto de Química UNAM XZ
 Dr. Bernardo Frontana/Caraen
 Claves:339-140C
 Univ: 340042-1
 DivIntVen:CDG13
 6-SEP-02

Solvent: CDCl3
 Temp: 27.0 C / 300.1 K
 INVY-300 "rang"

PULSE SEQUENCE

Relax: delay 1.000 sec
 Pulse 24.3 degrees
 Acq. time 2.501 sec
 V1-4th 5599.7 Hz
 169 repellitions
 OXCEBUE - H1, 299.8468501 MHz
 DATA PROCESSING
 FT size 65536
 Total time 9 minutes



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN



IX. BIBLIOGRAFÍA



IX. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Lauwerys R. *Toxicología industrial e intoxicaciones profesionales*. Ed. Masson S.A. Barcelona, 284-285.
- [2] Amatore, C., Capobianco, G. *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1815.
- [3] Baeza, A., Ortiz, J. L., González, I. *J. Electroanal. Chem.* 429 (1997) 121.
- [4] Wierrega W., Harrison A. *J. Org. Chem.* 49 (1984) 438.
- [5] Wierrega, W., Evans, B., Zurenko G. *J. Med. Chem.* 27 (1984) 1212.
- [6] Bamberger, E. and Pyman, F.L. *Ber.* 42 (1909) 2297.
- [7] Popp, F. D. and Schultz, H. P. *Chem Rev.* 62 (1962) 19.
- [8] Kolthoff, I. M. and Chantooni, M.K. *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1376.
- [9] Kolthoff, I. M. and Bruckenstein, S. *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 3927.
- [10] Talaie, A. *Polymer* 38 (1997) 1145.
- [11] Linfors, A. and Ivaska, J. *J. Electroanal. Chem.* 531 (2002) 43.
- [12] Leopold, S., Herranen, M. *J. Electroanal. Chem.* 00 (2003) 1, article in press.
- [13] Borja E. J.. *Tesis de Licenciatura*, Facultad de Química, UNAM, 2002.
- [14] Kolthoff, I.M. and Chantooni, M.K., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 4428.
- [15] Kolthoff, I. M. and Chantooni, M. K. *J. Phy. Chem.* 72 (1968) 2270.
- [16] Baeza Reyes, J. A. *Tesis de grado de doctorado en Ciencias Químicas, Química analítica*. 1997. UNAM.
- [17] Bard, A., Faulkner, L. *Electrochemical methods Fundamentals and Applications*. 2a edición, Ed. John Wiley & sons, Inc., USA, 2001, p 156-161.
- [18] Baranski, A. S. Fawcett, W. R. *Anal. Chem.* 57 (1985) 166.

IX. BIBLIOGRAFÍA

- [19] Harris , Daniel. *Análisis químico cuantitativo*. Grupo editorial Iberoamérica, 1992.