



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

“ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE LA
TRANSFORMACION DE NITROBENCENO A
NITROSOBENCENO EN UNA SOLA ETAPA REDOX,
CONTROLANDO EL NIVEL DE ACIDEZ EN MEDIO
APROTICO (*Acetonitrilo*)”

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 :

ROXANA ISELA NORIEGA NAVARRO



MEXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

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

Jurado asignado:

Presidente: **Blanca M. Núñez Mercado**

Vocal: **Pedro Villanueva González**

Secretario: **Bernardo Antonio Frontana Uribe**

1er. suplente: **José Alejandro Baeza Reyes**

2do. suplente: **Ana Adela Sánchez Mendoza**

NOMBRE: Noriega Navarro

Roxana Isela

FECHA: 2/03/04

FIRMA: 

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Electroquímica y Electrosíntesis, Instituto de Química, UNAM

Asesor



Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe

Sustentante:



Roxana Isela Noriega Navarro

Los resultados presentados en esta tesis son originales y se obtuvieron en experimentos llevados a cabo entre octubre 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.

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-34873E

“Estudio electroquímico de nitroderivados en medios apróticos tamponados”.

AGRADECIMIENTOS:

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

Agradezco especialmente a mi asesor, el Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe, por haberme introducido al tema, haberme permitido trabajar con él, apoyarme en todo momento, y por su valiosa amistad.

Agradezco a Carlos Frontana por haberme ayudado a realizar este trabajo, por sus comentarios y su amistad.

DEDICATORIAS:

A mi familia: mis padres Guadalupe y Rigoberto y mis hermanos Laura y Roger, por su cariño y apoyo incondicional en todo momento, por que si no fuera por ellos hubiese sido más difícil alcanzar esta meta.

A Luz, Lucy y Abraham, por su gran apoyo en los momentos difíciles, su paciencia y por hacerme sentir como en mi propia casa.

A mis tíos y primos, en especial a mi tía Paty, por su apoyo durante todos estos años.

A Luz María, por su sincera amistad, por ser mi camarada.

A Gerardo, por hacerme la vida más llevadera, por su apoyo, cariño y comprensión.

A Bernardo, por su amistad y “paciencia”, (el me entiende).

A mis compañeros del laboratorio de electroquímica, por su amistad, apoyo y paciencia.

Y a todas aquellas personas que de una manera u otra están presentes en mi vida.

“Lo esencial es invisible para los ojos”

Antoine de Saint-Exupéry

INDICE**ABREVIATURAS**

I.	INTRODUCCIÓN	1
II.	HIPÓTESIS	3
III.	OBJETIVOS	4
IV.	ANTECEDENTES	5
	IV.1 Nitrosobenceno y su relación con el nivel de acidez	5
	IV.1.1 Problemática en la síntesis de los nitrosobenceno	5
	IV.1.2 Dependencia de las reacciones de reducción electroquímica del nitrobenceno con el pH, en medio acuoso	7
	IV.1.3 Dependencia de las reacciones de reducción electroquímica del nitrobenceno con el pH, en medio no acuoso	9
	IV.1.4 Importancia del disolvente y el control del nivel de acidez del medio de reacción	12
	IV.1.5 Determinación y control del nivel de acidez	13
	IV.2 Fundamentos de electroquímica	16
	IV.2.1 Técnicas electroquímicas empleadas	19
	IV.2.1.1 Voltemperometría cíclica	19
	IV.2.1.2 Polalografía clásica	20
	IV.2.1.3 Colulombimetría a potencial controlado	22
V.	PARTE EXPERIMENTAL	25
	V.1 Instrumentación	25
	V.2 Reactivos	26

V.3 Procedimiento general de voltamperometría cíclica	27
V.4 Procedimiento general de electrólisis a potencial controlado	28
V.5 Preparación de compuestos	30
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
VI.1 Estudio voltamperométrico del nitrobenzeno en acetonitrilo	34
VI.1.1 Dominios de electroactividad	34
VI.1.2 Estudio del nitrobenzeno a pH = 20 ($\text{Na}^+\text{Bz}^-_{\text{sat}}$)	36
VI.1.3 Estudio del nitrobenzeno a pH = 13 (Lut/LutH, 0.1 M/0.04 M)	42
VI.1.4 Estudio de nitrobenzeno a pH = 15 (Lut/LutH, 0.75 M/0.0225 M)	47
VI.1.5 Estudio de nitrobenzeno a pH = 18 (Lut, 0.1 M)	51
VI.1.6 Estudio de nitrobenzeno a pH = 26 (TBAPhO/PhOH, 0.01 M/0.01 M)	54
VI.2 Electrólisis a potencial controlado de la reducción de nitrocompuestos en acetonitrilo	58
VI.2.1 Nitrobenzeno a pH = 15	58
VI.2.2 Nitrobenzeno a pH = 13	62
VI.2.3 <i>o</i> -Nitrobenzoato de metilo a pH = 13	67
VII. CONCLUSIONES	72
VIII. BIBLIOGRAFÍA	74
IX. ANEXO	78

ABREVIATURAS

A área del electrodo (cm^2)

A Amperio

A^- metano-sulfonato

ACN acetonitrilo

Anh. anhídrido

Bz^- benzoato

c concentración (mol/cm^3 , mM)

C coulombios

CDCl_3 deuterio cloroformo

D coeficiente de difusión (cm^2s^{-1})

ΔE_p diferencia de potencial de picos

DME electrodo goteante de mercurio (Dropping Mercury Electrode)

DMF dimetilformamida

DMSO dimetilsulfóxido

E potencial (V)

$E_{1/2}$ potencial de media onda

E_A electrodo auxiliar

ECS electrodo de calomel saturado

$E_{e.g.}$ potencial del electrodo durante el desarrollo de la onda polarográfica

E_f potencial final

E_i potencial inicial

E_λ potencial de inversión

ABREVIATURAS

E_{p_a} potencial de pico anódico

E_{p_c} potencial de pico catódico

E_R electrodo de referencia

E_T electrodo de trabajo

HA ácido metano-sulfónico

HBz ácido benzóico

H_2Ox ácido oxálico

HSal ácido salicílico

HMDE electrodo de mercurio de gota suspendida (Hanging Drop Mercury Electrode)

I corriente (A)

I_d corriente límite de difusión

I_p corriente de pico

I_{p_a} corriente de pico anódico

I_{p_c} corriente de pico catódico

IR espectroscopia de infrarrojo

Lut 2,6- dimetilpiridina (lutidina)

LutH (LutHClO₄) perclorato de lutidino

n número de electrones

n_{exp} número de electrones obtenidos experimentalmente

Na^+Bz^- benzoato de sodio

Na_2Ox oxalato de sodio

NaSal salicilato de sodio

Ph-NHOH fenilhidroxilamina

Ph-NH₂ fenilamina (anilina)

ABREVIATURAS

Ph-NO nitrosobenceno

Ph-NO₂ nitrobenceno

Ph-NO₂^{·-} nitrobenceno radical anión

Ph-NO₂⁼ nitrobenceno dianión

PhOH fenol

pKa constante de acidez (-log Ka)

Q carga

Q_{exp} cantidad de carga experimental

Q_{th} cantidad de carga teórica

RMN resonancia magnética nuclear

RPE resonancia paramagnética electrónica

sat saturado

t tiempo (s)

TBAP perclorato de tetrabutilamonio

TBAPhO Fenolato de tetrabutilamonio

TMS tetrametilsilano

V voltios

ν velocidad de barrido (Vs⁻¹)

I. INTRODUCCIÓN

Los nitrosobencenos son un grupo de compuestos de gran importancia biológica e industrial. Dentro de sus aplicaciones se encuentra 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 suelo, etc.

La síntesis de nitrosobencenos ocurre a partir de la reducción de nitrocompuestos. Sin embargo, esta es una tarea difícil de llevar a cabo debido a que, durante el proceso de reducción, existen reacciones químicas acopladas que limitan el rendimiento final del nitroso compuesto.

La reducción electroquímica de nitrocompuestos presenta una alternativa a dichos procesos típicos de síntesis. Durante este tipo de reacciones es posible reducir selectivamente a la función nitro en el nitroso compuesto. En la literatura, dicha reducción se ha encontrado descrita como un proceso de dos pasos: (1) Reducción del grupo nitro a la correspondiente hidroxilamina, seguido de (2) oxidación de la hidroxilamina a nitroso compuesto, secuencia que ha redituado en buenos rendimientos (> 70%).

I. INTRODUCCIÓN

En años recientes se ha descrito en la literatura, la posibilidad de reducir en una sola etapa electroquímica al nitro compuesto en nitroso compuesto, controlando adecuadamente el nivel de acidez de medios orgánicos. Esta alternativa permitiría la posibilidad de obtener el producto deseado junto con un ahorro de energía y simplificando de manera importante el proceso de síntesis.

En este trabajo se presenta un estudio detallado para encontrar las condiciones en las cuales se podría obtener el nitrosobenceno, a partir de la reducción electroquímica del nitrobenceno en medios no acuosos (acetonitrilo anhidro) y controlando el nivel de acidez por medio de un sistema amortiguador homogéneo (Lutidina/Perclorato de Lutidino).

II. HIPÓTESIS

Mediante un adecuado control del nivel de acidez del medio en acetonitrilo, es posible estabilizar el nitrosobenceno, producto de la reducción a dos electrones del nitrobenzeno.

III. OBJETIVOS

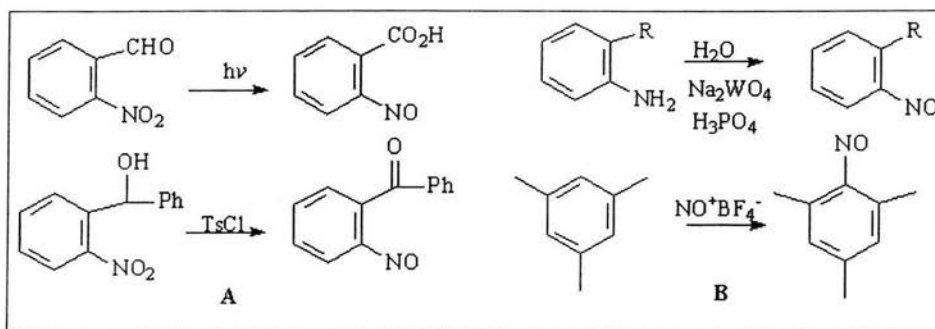
- Controlar el nivel de acidez en acetonitrilo empleando sistemas amortiguados homogéneos (pH = 26, 20, 18, 15, 13).
- Obtener los dominios de electroactividad de los medios en estudio.
- Estudiar el comportamiento voltamperométrico del nitrobenzeno en los medios en estudio y determinar en cual se favorece la reducción mediante el intercambio de dos electrones.
- Mediante microelectrólisis, evaluar la cantidad de electrones consumidos en la reacción.
- En el medio más favorable y mediante macroelectrólisis, preparar y caracterizar los productos de reacción.

IV. ANTECEDENTES

IV.1 NITROBENCENOS Y SU RELACIÓN CON EL NIVEL DE ACIDEZ

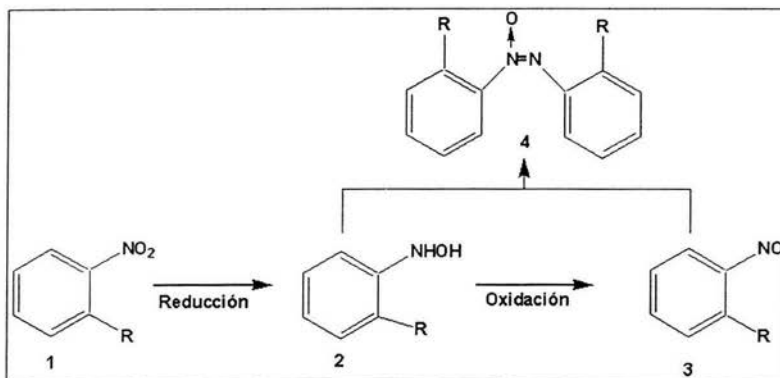
IV.1.1 Problemática en la síntesis de los nitrosobencenos

Los nitrosoaromáticos son una clase de compuestos extremadamente importantes, ya que pueden ser formados como intermediarios reactivos en sistemas biológicos. Esta formación puede ocurrir mediante la *N*-oxidación de arilaminas, provocando metemoglobinemia, carcinogénesis o mutagénesis, o bien, por reducción de compuestos nitroaromáticos, introduciéndose al organismo como toxinas. Sin embargo, este tema no ha recibido mucha atención debido a las dificultades en la síntesis de nitrosocompuestos y su inestabilidad química.¹ En la síntesis de estos derivados se emplean vías químicas principalmente.² Los trabajos descritos en la literatura muestran la dificultad de su preparación³ y sólo ciertas reacciones químicas⁴ y fotoquímicas⁵ presentan interés sintético (Esquema 1 A), hoy en día las nuevas reacciones químicas parecen ser más prometedoras (Esquema 1B)^{6,7}



Esquema 1: Diferentes reacciones químicas de síntesis de nitrosobencenos.

La reducción de un nitroaromático (1) origina la fenilhidroxilamina (2) que al ser oxidada forma el nitrosoaromático (3) (Esquema 2). El rendimiento del nitrosoaromático es función de la estabilidad de las fenilhidroxilaminas (2) en el medio de reacción.⁸



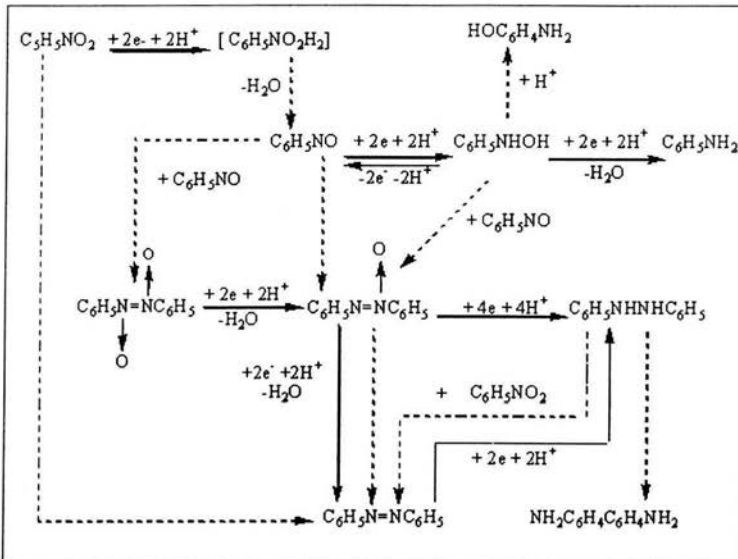
Esquema 2: Preparación de nitrosoaromáticos sustituidos.

Por otra parte la reacción de oxidación de la fenilhidroxilamina *orto*-sustituida (2) debe ser lo suficientemente rápida y completa para evitar la formación de compuestos azoxi (4), los cuales se forman con una reacción de condensación entre la fenilhidroxilamina y el compuesto nitrosoaromático que se está formando. Los productos crudos obtenidos mediante la técnica de reducción y oxidación, son generalmente muy impuros y requieren de una purificación posterior. Globalmente los rendimientos de las diferentes síntesis químicas son muy pobres,⁹ por lo que los nitrosobencenos son muy poco utilizados para la obtención de otros compuestos de importancia sintética.

Por lo anterior, el estudio de las reacciones electroquímicas de los nitroaromáticos es de gran importancia, ya que es posible generar compuestos clave para la síntesis de otros, como son los nitrosobencenos. Hoy en día el uso de la electroquímica aparece como otra opción en síntesis orgánica que permite el uso de estos intermediarios nitrogenados a pesar de que son poco conocidos.¹⁰

IV.1.2 Dependencia de las reacciones de reducción electroquímica del nitrobeneno con el pH, en medio acuoso

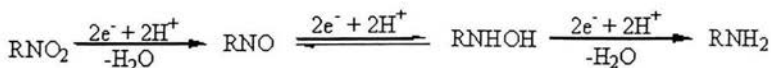
El esquema general de procesos químicos y electroquímicos que se involucran en la reducción electroquímica de compuestos aromáticos, en medio acuoso, fueron recopilados por Haber¹¹ y los resultados fueron desarrollados posteriormente¹². (Esquema 3)



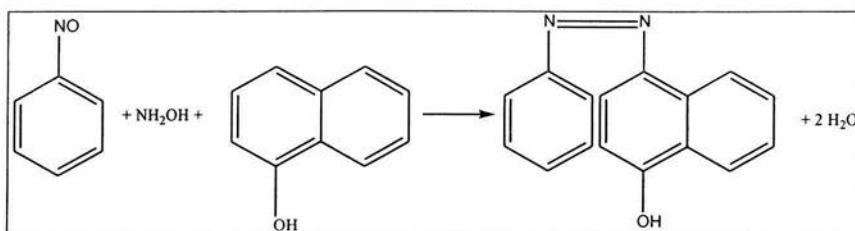
Esquema 3: Reducción de nitroarómicos en medio acuoso. Las líneas continuas (—) representan reacciones electroquímicas y las no continuas (---) procesos químicos los cuales acompañan la reducción electroquímica.¹³

El curso de la reducción electroquímica de compuestos nitroarómicos y de productos de electrólisis en medio acuoso, es dependiente del pH del medio.

En un medio ácido los compuestos nitroarómicos son reducidos por adición de H^+ y e^- y puede ser representada como sigue:¹⁴



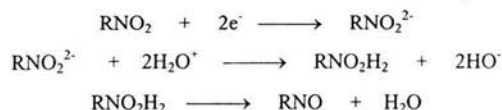
Como regla, no es posible aislar los compuestos nitrosoaromáticos, ya que estos son más fáciles de reducir en el cátodo que los nitrocompuestos de partida. Hay evidencias químicas que demuestran la formación de nitrosobencenos como intermediarios durante la reducción electroquímica de compuestos nitroaromáticos.¹⁵ Si se adiciona a la solución un compuesto que reaccione con el nitroso, este puede ser atrapado antes de la reducción electroquímica.¹⁶ Por ejemplo, si el nitrobenceno es electroquímicamente reducido en presencia de α -naftol e hidroxilamina, el nitrosobenceno electrogenerado puede ser atrapado como 4-fenilazo-1-naftol.¹¹ (Esquema 4)



Esquema 4: Reacción de identificación del nitrosobenceno.

La reducción de nitrocompuestos en solución alcalina acuosa difiere de la reducción en medio ácido, en que los compuestos nitroso e hidroxilamina generados, sufren reacciones de condensación secundarias, catalizadas alcalinamente, produciendo azo, azoxi e hidrazo compuestos.

La primera etapa en la electroreducción del grupo nitro en un medio alcalino es muy rápida y ocurre la adición reversible de dos electrones, con la formación de un dianión.¹⁷ El dianión es reversiblemente protonado a un inestable compuesto dioxonio, el cual se fragmenta irreversiblemente con formación de una molécula de agua y un nitrosocompuesto:



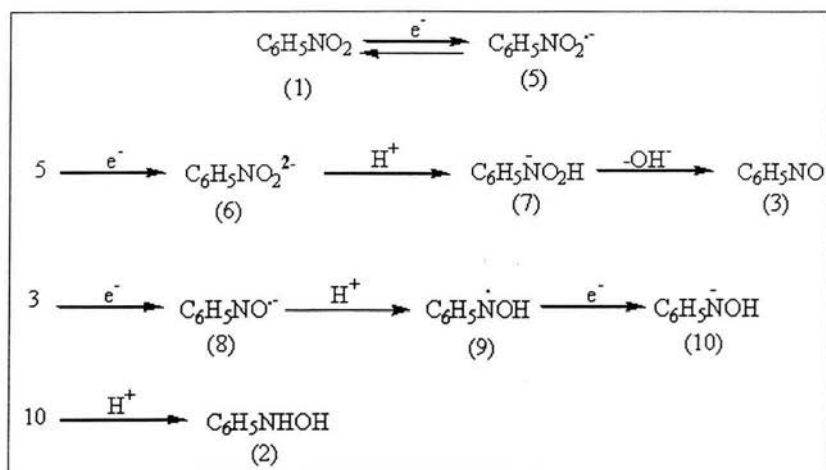
Sin embargo, el nitrosocompuesto no puede acumularse siendo reducido a potenciales mas positivos que el inicial nitrocompuesto, generando una arilhidroxilamina, ambos intermediarios dan lugar a los compuestos de condensación secundaria ya mencionados.

IV.1.3 Dependencia de las reacciones de reducción electroquímica del nitrobenzeno con el pH, en medio no acuoso

La reducción electroquímica de moléculas orgánicas como los nitrocompuestos aromaticos (Ph-NO_2), tiene un comportamiento que es compatible con un esquema de reacciones consecutivas que involucran un intercambio acoplado de protones y electrones, generando diversos intermediarios de tipo radical aniónico y productos finales, como hidroxilaminas o aminas. Estos intermediarios se comportan como fuerte aceptores de protones. Los protones pueden ser donados por el disolvente, compuestos ácidos previamente adicionados o bien por el mismo sustrato (reacciones de autoprotonación), por lo que los mecanismos de reacción son complejos.¹⁸

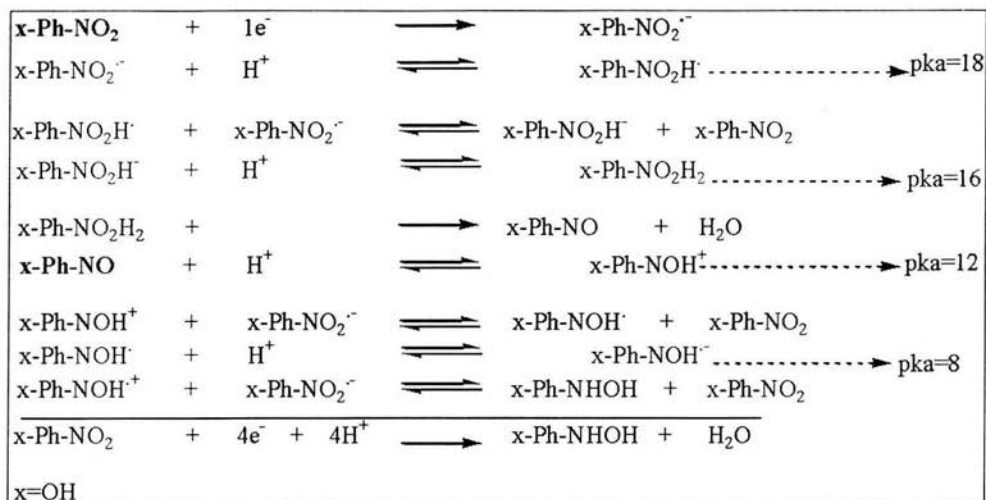
El nitrobenzeno (1) muestra dos ondas polarográficas en presencia de disolventes apróticos, como la dimetilformamida (DMF) o dimetilsulfóxido (DMSO). La primera onda corresponde a la transferencia reversible de un electrón al nitrobenzeno, seguido de una reducción de tres electrones en la segunda onda. La reducción del nitrobenzeno a potencial controlado en la primera onda, sólo consume un electrón, dando lugar al nitrobenzeno radical anión (5). La segunda onda polarográfica se asocia a una serie compleja de

reacciones que inicia con la reducción de dos electrones, dando origen al dianión (6). Este intermediario corresponde a una base fuerte, que rápidamente toma un protón del medio, para dar la especie (7); la cual rápidamente libera hidróxido, produciendo el correspondiente nitrosobenceno (3), que es reducido, también rápidamente, a la fenilhidroxilamina (2)¹⁹(Esquema 5). La identificación de estas especies fue confirmada mediante resonancia paramagnética electrónica (RPE)²⁰.



Esquema 5: Reducción de nitroaromaticos en medios no acuosos.²¹

Al estudiar estos compuestos en medio no acuoso se ha demostrado que es posible controlar el grado de reducción de la molécula, si se controla adecuadamente el nivel de acidez del medio. En el esquema 6 se muestra el mecanismo de electroreducción del *orto*-nitrofenol donde se puede observar la dependencia de la reducción con el nivel de acidez del medio en acetonitrilo (ACN).

Esquema 6: Mecanismo de electroreducción del *o*-nitrofenol controlando el nivel de acidez.²²

Como puede observarse en el mecanismo de reducción del *o*-nitrofenol, se propone que es factible obtener los nitrosoaromáticos a partir del nitroaromático en una sola etapa redox, si se controla el nivel de acidez, trabajando en ese caso particular, de este compuesto, con valor de pH entre 12 y 16.

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

IV.1.4 Importancia del disolvente y el control del nivel de acidez del medio de reacción

La reducción electroquímica de nitrocompuestos aromáticos en disolventes próticos es uno de los procesos más antiguos usados en la electrólisis preparativa. Se han realizado trabajos en los cuales se estudia la influencia del pH en la disolución, y son trabajos de electrorreducción de nitrocompuestos a pH amortiguado en medio acuoso.²³ En medio prótico debido a la donación de protones del disolvente, no es posible seguir la evolución de diversos intermediarios, principalmente los radicales aniones, producidos cuando cambia el nivel de acidez. Por esta razón, en estos medios, los caminos de reducción son representados generalmente en una forma global (Esquema 3). En el caso de los compuestos nitroaromaticos hasta seis electrones y seis protones pueden ser involucrados en la reacción de reducción.

Por ello es importante realizar estudios en un medio libre de donadores de protones, es decir, en disolventes apróticos. Estos disolventes han tomado mucha importancia debido a que hay reacciones o intermediarios químicos que se pueden generar o estabilizar en ellos y que en medio acuoso simplemente no se llevan a cabo o no se detectan.²⁴ Uno de ellos son los nitrosocompuestos.

En disolventes de baja capacidad de donación de protón (ACN, DMSO, DMF), la adición de electrones puede ser observada etapa por etapa, siendo posible elucidar el cambio del mecanismo de electrorreducción producido cuando la protonación es incrementada por adición de compuestos ácidos.¹⁸ Esto es verificado adicionando un exceso de donadores de protones orgánicos con respecto a la especie electroactiva. En estas condiciones, la información mecanística de reducción depende en la estabilidad de los

radicales aniones formados y del nivel de acidez del medio de reacción. Poca atención ha sido dada en la literatura²⁵ al establecimiento de la correlación entre el nivel de acidez impuesto por ácido orgánico adicionado y el mecanismo presente durante el proceso de reducción de moléculas orgánicas.

Estos cambios en el nivel de acidez son controlados por varios procedimientos: adicionando una cantidad de ácido orgánico, modificando el tipo de ácido o bien por la adición de sistemas orgánicos amortiguadores que permiten tamponar el nivel de acidez de la solución.¹⁸ Debido al carácter básico de los intermediarios formados durante la reducción electroquímica de nitrobenzenos, se hace evidente que es necesario estudiar la electrorreducción de las moléculas orgánicas a la luz del conocimiento de las reacciones ácido-base, tanto en el disolvente aprótico puro, como en presencia de amortiguadores del nivel de acidez en el medio de reacción.

IV.1.5 Determinación y control del nivel de acidez

Desde 1975, Savéant y Tessier²⁶ reportaron la necesidad de trabajar en medios tamponados en disolventes apróticos puros, para determinar la influencia de la reacción química ácido-base acoplada a la electrorreducción de compuestos orgánicos. Estos investigadores usaron una disolución de agua al 2% en ACN que actúa como medio amortiguador del nivel de acidez, sin embargo no determinaron el pH del medio de reacción propuesto.

La importancia de la metodología propuesta arriba, estriba en el hecho de que es posible incidir sobre la reactividad y estabilidad de los productos intermediarios generados en la electrorreducción. Un gran grupo de nitroderivados poseen propiedades farmacéuticas

cuya relación actividad-toxicidad también dependen de manera muy importante de las propiedades redox y ácido base de los radicales aniones electrogenerados.²⁷ El acetonitrilo permite estabilizar radicales aniones como ocurre en los medios membranales celulares y con ello permite el estudio de estos intermediarios reactivos.

El nivel de acidez puede ser determinado potenciométricamente si se calibra adecuadamente el electrodo de vidrio sensible al pH en medio acuoso, como fue propuesto por Kolthoff & Chantooni.²⁸ La actividad del H⁺ solvatado en el acetonitrilo, puede determinarse por espectrofotometría de absorción, ya que es posible encontrar en la literatura,²⁹ el pK_a de numerosos indicadores ácido-base en este medio en intervalos de pH comprendido entre 2 < pH < 30. Sin embargo, la determinación colorimétrica del nivel de acidez representa inconvenientes desde el punto de vista operativo. Se ha reportado que la membrana de vidrio selectiva a H⁺ hidratado, responde de manera adecuada en medios no acuosos,³⁰ aunque su tiempo de vida útil puede verse disminuido por el uso prolongado perdiendo sensibilidad a los cambios de pH.³¹

Se ha demostrado que los polímeros conductores electrosintetizados sobre carbón presentan un comportamiento nikolskiano en medios no acuosos, como el electrodo de polianilina.³¹ La medida y el monitoreo del nivel de acidez directamente en medios de reacción comúnmente usados en electroquímica (acetonitrilo como disolvente), emplean el electrodo de polianilina. En efecto, este electrodo puede usarse en acetonitrilo, a condición de efectuar una calibración diaria y precisa con amortiguadores de pK_a conocido en ese medio.

El empleo de mezclas de ácidos y bases conjugadas, de pH conocido en un medio de fuerza iónica controlada, permite obtener curvas de calibración determinando espectrofotométricamente, el potencial de membrana (E_H) con respecto al pH: E_H=f(pH).

IV. ANTECEDENTES

De esta manera se ha determinado el nivel de acidez de diferentes disoluciones que contienen moléculas con carácter ácido-base. Se calibra el electrodo de polianilina espectrofotométricamente como ya se indicó anteriormente y se interpola para determinar el pH de las disoluciones (Tabla 1):^{18, 31, 32}

BASE	ÁCIDO	AMORTIGUADOR	pH
TBAPhO, 0.1 M	PhOH, 0.1 M	TBAPhO/PhOH	26
BzNa ⁺ _{sat}		BzNa ⁺ _{sat}	20
Lut, 0.1 M		Lut, 0.1 M	18
NaBz _{sat}	HBz, 0.01 M	NaBz _{sat} /HBz	17
NaSal _{sat}	HSal, 0.01 M	NaSal _{sat} /HSal	16
LutHClO ₄ 0.003 M	Lut, 0.1 M	Lut/LutHClO ₄	15
LutHClO ₄ 0.04 M	Lut, 0.1 M	Lut/LutHClO ₄	13
Na ₂ Ox _{sat}	H ₂ Ox, 0.01 M	NaOx _{sat} /HOx	12
A ⁻	HA	A ⁻ /HA	8

Tabla 1. Relación ácido/base empleada en los amortiguadores para estudios electroquímicos en ACN.

PhOH = fenol

TBAPhO = fenolato de tetrabutilamonio

Bz⁻ = Benzoato

Lut = Lutidina

Sal⁻ = salicilato

LutHClO₄ = perclorato de lutidino

Ox²⁻ = oxalato

A⁻ = metano sulfonato

HA = ác. Metano sulfónico

La ventaja del sistema amortiguador Lut/LutHClO₄ estriba en la posibilidad de tener un sistema totalmente homogéneo, ya que anteriormente se habían reportado sistemas heterogéneos para el control del nivel de acidez. La segunda ventaja concierne en la posibilidad de tener un nivel de acidez adecuado (13-15) para generar en una sola etapa redox el nitrosobenceno a partir del nitroderivado, para ello será necesario estudiar electroanalíticamente la reacción de reducción de nitrobenzenos en el sistema amortiguado Lut/LutHClO₄.

IV.2 FUNDAMENTOS DE ELECTROQUÍMICA

La electroquímica se divide en dos partes: iónica y electródica. La electroquímica iónica es aquella que trata del transporte de las especies cargadas en el seno de las disoluciones de electrolitos y la electroquímica electródica es la que trata de las transformaciones químicas que sufren las sustancias como consecuencia del intercambio de cargas, electrones, a través de las interfases electrodo/disolución, por lo que estas son heterogéneas.

Las reacciones electroquímicas son las responsables, como consecuencia del paso de corriente eléctrica, de las transformaciones que sufren las sustancias cuando se les somete al proceso denominado “electrólisis”. Esta transformación consiste en una pérdida de electrones (oxidación) o bien una ganancia de los mismos (reducción), llevadas a cabo en la interfase electrodo-disolución. El proceso emplea una fuente de tensión que bombea electrones hacia el electrodo a través de los conductores o extrae electrones desde el electrodo por imposición de un potencial apropiado al mismo, por lo cual las reacciones electroquímicas son unidireccionales. Estas reacciones además se llevan a cabo fuera del equilibrio ya que dependen del tiempo. Las concentraciones de las especies que participan cambian con el tiempo en la cercanía de la interfase. (Figura 1)

La interfase electrodo-disolución donde ocurre la reacción de interés, debe estar separada de la otra para evitar interferencias, por lo que son compartimentalizadas. Esto se logra utilizando membranas de vidrio poroso, geles iónicos (puentes salinos), o membranas de polímeros semipermeables a iones. También se pueden usar microelectrodos y una gran separación entre los electrodos utilizando volúmenes grandes.

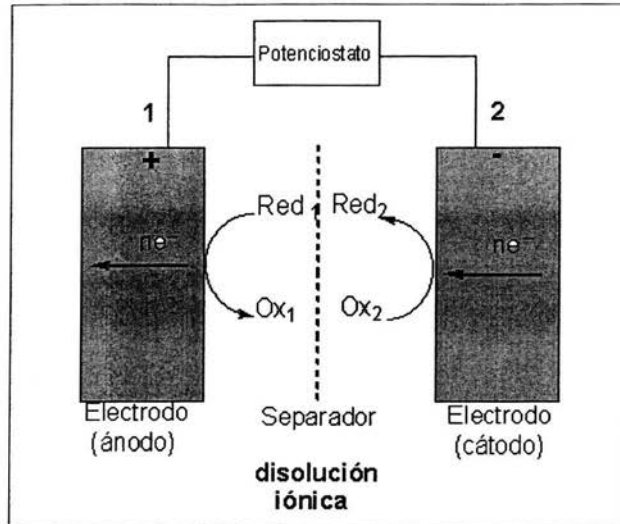


Figura 1: Proceso electroquímico simplificado.

Como consecuencia de la electrólisis se produce un consumo de sustancia en la interfase electrodo/disolución, y para que el proceso electroquímico continúe es necesario que dicha sustancia siga llegando desde el seno de la disolución hasta la interfase; de la misma manera la sustancia electrolizada sigue el camino inverso, desde el electrodo hasta el seno de la disolución. Este transporte de masa ocurre en tres etapas: 1) transporte de masa desde el seno de la disolución hasta la interfase electrodo-disolución; 2) transferencia de carga entre el electrodo y la especie que se electroliza; 3) transporte de masa desde la interfase electrodo-disolución hacia el seno de dicha disolución.³³

En la celda electroquímica por lo general se utilizan tres electrodos para monitorear una reacción: un electrodo sirve para la caracterización de la reacción electroquímica de interés y se denomina electrodo de trabajo (E_T), otro electrodo sirve para cerrar el circuito eléctrico y corresponde al electrodo auxiliar o contraelectrodo (E_A); uno de los parámetros que se utilizan para caracterizar una reacción electroquímica es la medición o imposición

del potencial del electrodo de trabajo, por lo que es necesario colocar otro electrodo de composición y potencial constante y conocido que se conoce como electrodo de referencia (E_R). En el siguiente diagrama podemos observar un sistema electroquímico típico³⁴. (Figura 2)

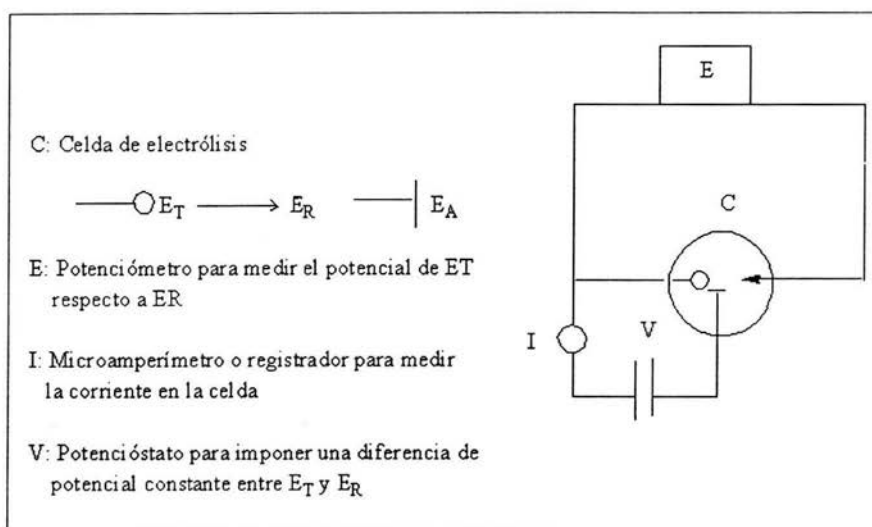


Figura 2: Diagrama de un sistema electroquímico típico.

Para monitorear estas reacciones electroquímicas se necesitan equipos que permitan modular el potencial impuesto (potenciostato) o la corriente (galvanostato); con ellos podemos generar patrones específicos de perturbación en la celda, los cuales generan respuestas propias. Estos experimentos pueden ser clasificados de acuerdo al esquema: Estímulo \longrightarrow Sistema \longrightarrow Respuesta, el cual es el patrón empleado por todas las técnicas de análisis instrumental conocidas, dentro de las que se encuentran las metodologías electroquímicas.³⁴

IV.2.1 Técnicas electroquímicas empleadas

IV.2.1.1 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es probablemente la técnica electroanalítica más empleada para el estudio mecanístico de las reacciones electrónicas, y suele ser el primer experimento que se lleva a cabo en un estudio electroquímico. Constituye una extensión de la voltamperometría de barrido lineal, realizándose una inversión en el sentido del barrido de potencial. De este modo, se aplica al electrodo de trabajo una señal de excitación triangular en la que el potencial se barre linealmente desde un potencial inicial (E_i) hasta alcanzar un valor de potencial de inversión (E_λ), en el cual se invierte la dirección del barrido hasta alcanzar un potencial final (E_f) (Figura 3). Aunque el barrido de potencial frecuentemente se termina al finalizar el primer ciclo, puede continuarse indefinidamente realizándose ciclos sucesivos, lo que justifica que se la llame “voltamperometría cíclica”.³³

Los parámetros importantes en un voltamperograma cíclico se muestran en la figura 3 y son: el potencial de pico catódico (E_{p_c}), el potencial de pico anódico (E_{p_a}), la corriente de pico catódico (I_{p_c}) y la corriente de pico anódica (I_{p_a}). Para una reacción reversible donde la corriente de pico anódica y catódica son aproximadamente iguales, y la diferencia entre los potenciales de pico es de $0.0592 \text{ volts}/n$, donde n es el número de electrones implicados en la semirreacción.

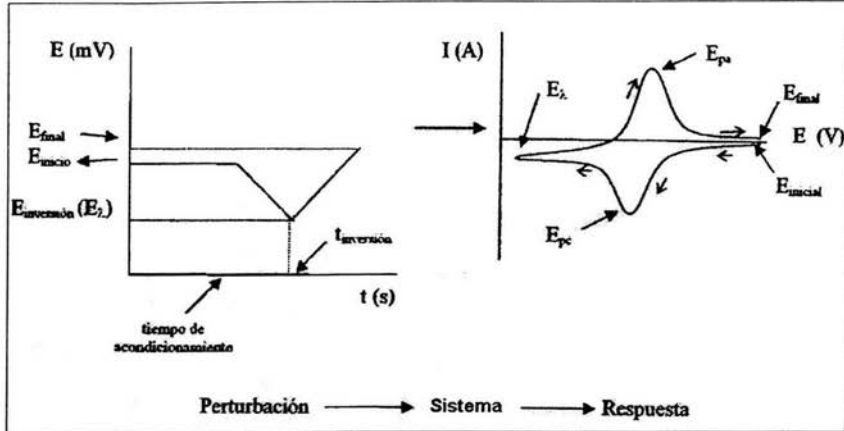


Figura 3: Programa de perturbación empleado en la voltamperometría cíclica y respuesta tipo.

El valor de corriente registrado en el máximo (corriente de pico, I_p), es regido por la ecuación de Randles y Sevcik siendo válida en sistemas que presentan un comportamiento reversible, a 25°C:

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} c v^{1/2}$$

donde n es el número de electrones transferidos, A es el área del electrodo en cm^2 , D es el coeficiente de difusión de la especie que se oxida o se reduce en cm^2s^{-1} , c es la concentración de dicha especie en el seno de la disolución en mol cm^{-3} y v es la velocidad de barrido de potencial en Vs^{-1} .

IV.2.1.2 Polarografía clásica

La polarografía clásica es una técnica voltamperométrica que utiliza un régimen de difusión pseudoestacionario gracias a que el microelectrodo de trabajo es un electrodo de gotas de mercurio (DME), el cual, en ausencia de agitación mecánica de la disolución, alcanza, a un potencial apropiado, una corriente límite de difusión de magnitud prácticamente constante (I_d). La superficie es constantemente remplazada, por lo que cada

gota es un electrodo nuevo, no existe ningún otro electrodo que presente esta característica. Las curvas I-E obtenidas, denominadas “polarogramas”, tienen el mismo perfil que las curvas I-E con microelectrodos sólidos giratorios. (Figura 4)

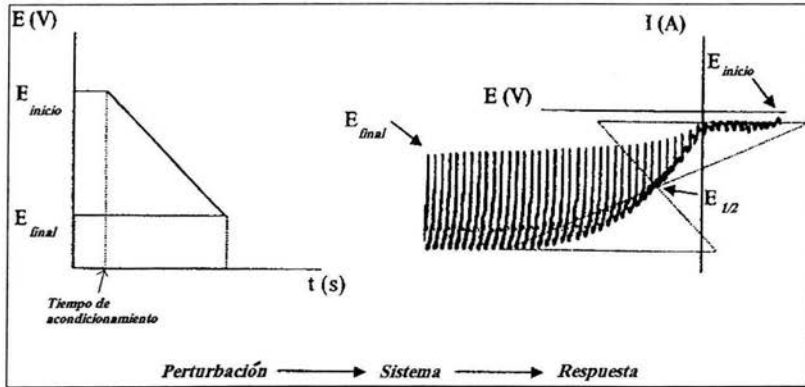


Figura 4: Programa de perturbación empleado en la polarografía clásica y respuesta tipo.

Este electrodo consiste en un tubo capilar de vidrio unido, mediante un tubo flexible de plástico, a un depósito de mercurio fijado a una cierta altura sobre un soporte especial. Por el tubo capilar fluye el metal líquido con una determinada velocidad, produciendo en el extremo de dicho capilar minúsculas gotas esféricas de Hg, que constituyen el verdadero electrodo y que se forman con una determinada frecuencia, comprendida entre 2 y 7 segundos por gota.³³

La velocidad de salida del mercurio y por consiguiente el tiempo de goteo dependen de las características geométricas del capilar, de la presión del mercurio en el extremo (altura del mercurio en el depósito), del potencial aplicado, de la temperatura y composición de la muestra.

Una relación fundamental en polarografía es la ecuación de la onda polarográfica, de un sistema reversible, dada por Heyrovsky e Ilkovic para una reducción catódica de un sistema reversible,

$$E_{e.g.} = E_{1/2} - \frac{0.059}{n} \log \frac{I}{I_d - I} \quad a \ 25^\circ C$$

donde $E_{e.g.}$ = potencial del electrodo durante el desarrollo de la onda polarográfica.

$E_{1/2}$ = potencial de onda media de la sustancia electroactiva E° .

n = número de electrones en la reacción.

I_d = corriente de difusión.

I = corriente para cualquier valor dado de $E_{e.g.}$

La representación de $\log I/(I_d-I)$ en función de $E_{e.g.}$ es una línea recta cuya pendiente recíproca es $0.059/n$ y a $25^\circ C$. Tal representación puede utilizarse para determinar el número de electrones que intervienen en la reacción electroquímica, así como el potencial de onda media, que coincide con $E_{e.g.}$ cuando el término logarítmico se hace cero.³⁵

IV.2.1.3 Coulombimetría a potencial controlado.

Como su nombre lo indica, en coulombimetría se miden los coulombios involucrados en determinadas reacciones electroquímicas de reducción o de oxidación. Estas medidas se llevan a cabo con dos finalidades: determinar la masa de una sustancia presente en una disolución siempre que la reacción electroquímica (es decir, el número de electrones) sea conocida o bien conocer la reacción electroquímica, es decir, el número de electrones implicados en la reacción electroquímica.³³

En coulombimetría a potencial controlado el número total de coulombios consumidos en una electrólisis es usado para determinar la cantidad de sustancia electrolizada. En el método coulombimétrico la reacción de electrodo debe satisfacer los requerimientos siguientes: a) debe ser conocida la estequiometría; b) debe ser una reacción simple de preferencia sin complicaciones mecánicas c) debe ocurrir con la eficiencia de corriente al 100%. ³⁴(Figura 5)

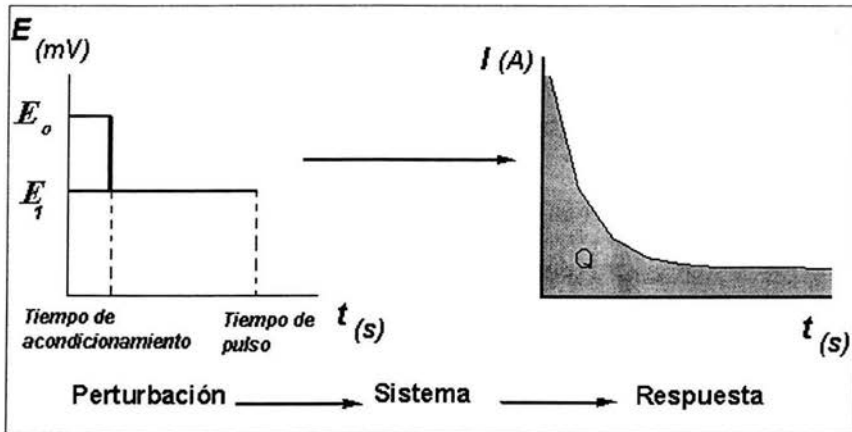


Figura 5: Programa de perturbación empleado en coulombimetría a potencial controlado y respuesta tipo.

Cuando en un electrodo tiene lugar una reacción con un rendimiento faradaico en corriente del 100%, se pueden relacionar mediante la ley de Faraday la cantidad de electricidad que circula y la cantidad de sustancia que reacciona. Concretamente, la reacción de un mol de sustancia va asociada a 96,490 coulombios si se consume un electrón [1Faraday, tomado como 96,500 coulombios excepto en casos en que se exija más precisión; Q (coulombios) = I (amperios) \times t (segundos)]. Tanto la intensidad como el tiempo pueden determinarse con exactitud y existen comercialmente integradores de

IV. ANTECEDENTES

corriente (coulombímetros) que permiten obtener directamente el valor de carga consumida en la reacción electroquímica.

Este método es especialmente útil para la determinación exacta de cantidades muy pequeñas de sustancias que no pueden determinarse por otros métodos. O bien, para la determinación de cantidades traza (microgramos) de diversos cationes, sea por deposición catódica o por disolución anódica.³⁵

V. PARTE EXPERIMENTAL

V.1 INSTRUMENTACIÓN

- En voltamperometría cíclica se utilizó un Potenciostato/Galvanostato EG&G Princeton Applied Research modelo 273 A, acoplado a una computadora mediante una interfase GPIB.
- La coulombimetría a potencial controlado se realizó con un Potenciostato/Galvanostato EG&G PARC modelo 173, la cantidad de carga se controló con un coulombímetro digital Scribner Associates, Inc. modelo 279 A, acoplado a los siguientes instrumentos:
 - Programador universal EG&G PARC modelo 175.
 - Multímetro True RMS FLUKE modelo 87.

La reacción fue monitoreada por medio de polarografía clásica en un Potenciostato/Galvanostato Vimar PG-3EV, acoplado a un graficador X-Y Perkin-Elmer. El electrodo fue una columna de mercurio de 120 cm de altura y un capilar Radiometer.

- Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de protón (^1H) y los de carbono trece (^{13}C), a 200 MHz, se obtuvieron en un equipo Varian Gemini 200. Como referencia interna se empleó el tetrametilsilano (TMS) y como disolvente fue deuterocloroformo (CDCl_3). Los espectros de 300 MHz se realizaron en un equipo Varian VXR-300S, así como en un Varian Unity 300.
- Los espectros de infrarrojo (IR) se determinaron en un espectrofotómetro Nicolet Magna-IR 750 empleando la técnica de película en cloroformo.

- El espectro de masas se realizó en un espectrómetro Jeol JMS-AX505 por el método de impacto electrónico, 70 eV.

V. 2 REACTIVOS

- Como disolvente se empleó acetonitrilo anhídrido (ACN) grado R.A. marca Aldrich (contenido de agua menor al 0.0005%). Se empleó sin mayor purificación tomándolo con jeringas estériles nuevas en las cantidades necesarias bajo atmósfera de nitrógeno (N_2).
- El electrolito soporte empleado fue el perclorato de tetrabutilamonio (TBAP) marca Fluka Chemika, secado bajo presión reducida en una cámara de vacío a temperatura ambiente por tres días con pentóxido de fósforo (P_2O_5). Utilizando una concentración de 0.05 M, en todos los casos.
- Para obtener los medios amortiguados de pH se utilizaron los siguientes reactivos en las cantidades necesarias:
 - Benzoato de sodio ($NaBz$), grado R.A., secado en la estufa a $100^\circ C$.
 - Lutidina: 2,6-dimetilpiridina (Lut), grado R.A. marca Aldrich de pureza 99% sin mayor purificación, tomándola con jeringas estériles.
 - El perclorato de lutidino ($LutHClO_4$) se preparó agregando gota a gota ácido perclórico ($HClO_4$) (160 g), (70%) la lutidina (110 g) a $0^\circ C$. Los cristales formados fueron filtrados y recristalizados en Acetato de Etilo-Etanol, secados bajo presión reducida en una cámara de vacío a temperatura ambiente por tres días con P_2O_5 , se guardó en atmósfera de N_2 .

- Fenolato de tetrabutilamonio (TBAPhO), fue facilitado por la Dra. Martha Aguilar Martínez, sin mayor purificación.³²
- Fenol (PhOH), grado técnico, recristalizado en agua.³⁶

Todos los reactivos se mantuvieron en un desecador previo a la preparación de las soluciones.

- Los analitos empleados:
 - Nitrobenzeno (Ph-NO₂) lavado y bidestilado.
 - o-nitrobenzoato de metilo sintetizado y purificado en el laboratorio (descrito posteriormente en preparación de compuestos).
- La purificación de los productos se realizó por medio de cromatografía en columna flash empleando sílica gel 60 con tamaño de partícula 0.04-0.063 mm de diámetro (malla 240-400 ASTM) y en placa preparativa DC-Fertigplatten SIL 20 x 20 cm recubiertas con sílica gel 60F₂₅₄ (Macherey-Nagel) de 1 mm de grosor.
- Para la cromatografía en capa fina se emplearon cromatofolios de aluminio ALUGRAM SIL 20 x 20 cm recubiertos con sílica gel 60F₂₅₄ (Macherey-Nagel).

V.3 PROCEDIMIENTO GENERAL DE VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

Todos los experimentos se realizaron en una celda EG&G PARC de volumen total de 6 mL, empleando un electrodo de trabajo (E_T) de gota suspendida de mercurio (HMDE) marca EG & G PARC modelo 303A SMDE, con un área superficial aproximada de 0.0013 cm² para la gota más pequeña. Los valores de potencial fueron trazados respecto a una pseudoreferencial (E_R) de Ag⁰/Ag⁺ (AgNO₃ 0.01 M, TBAP 0.1 M) en ACN anh y como electrodo auxiliar (E_A) se ocupó un alambre de platino. Se trabajó con

5 mL de ACN y como electrolito soporte 0.05 M de TBAP, en todos los casos. Las soluciones se burbujearon con N₂, grado 5 Praxair, el cual pasa primero por un burbujeador de ACN anh., para evitar pérdidas de volumen en la celda de trabajo.

Primero se trabajó con los siguientes medios de acidez:^{33,34}

- a) pH= 26 TBAPhO/PhOH, (0.01 M/0.01 M).
- b) pH= 20 NaBz a saturación.
- c) pH= 18 Lut al 0.1 M.
- d) pH= 15 Lut/LutHClO₄, (0.1 M/0.003 M, 0.25 M/7.5E⁻³ M, 0.5 M/0.015 M, 0.75 M/0.0225 M, 1 M/0.03 M).
- e) pH= 13 Lut/LutHClO₄, (1 M/0.04 M).

El analito empleado fue el nitrobenzeno a 2.5, 2.0, 1.5, 1.0 y 0.5 mM.

Las voltamperometrias cíclicas se realizaron a diferentes velocidades de barrido: 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 mV/s. Los experimentos se trabajaron por triplicado.

V.4 PROCEDIMIENTO GENERAL DE ELECTRÓLISIS A POTENCIAL CONTROLADO

Las microelectrólisis fueron realizadas en una celda de vidrio dividida (vidrio poroso), capacidad de 10 mL, empleando como E_T = una poza de mercurio ($A = 2.54 \text{ cm}^2$), E_R = Ag⁰/Ag⁺ en ACN y E_A = Pt. Se llevaron a cabo en 3 mL de ACN, empleando como electrolito soporte 0.05 M de TBAP, imponiendo un potencial constante de -0.9 V y -1.1 V, de acuerdo al estudio electroquímico.

V. PARTE EXPERIMENTAL

Las macroelectrólisis fueron realizadas en una celda dividida tipo batch (vidrio poroso), capacidad de 30 mL, empleando como E_T = una poza de mercurio ($A = 12.56 \text{ cm}^2$), $E_R = \text{Ag}^0/\text{Ag}^+$ en ACN y $E_A = \text{Pt}$. Se llevaron a cabo en 25 mL de ACN empleando como electrolito soporte 0.05 M de TBAP, imponiendo un potencial constante a las mismas condiciones de la microelectrólisis. Terminada la reacción de macroelectrólisis, se adicionó ácido cítrico al 0.6 M, hasta obtener un $\text{pH} = 2$. Se evaporó el ACN. Se realizaron extracciones con CH_2Cl_2 (3 x 50 mL). Posteriormente la fase orgánica se secó con CaCl_2 anh.. El disolvente fue evaporado en el rotavapor y el producto obtenido fue purificado por medio de una columna cromatográfica, utilizando como eluyentes mezclas de hexano/acetato de etilo, en polaridad creciente y cromatografía en placa preparativa. Los productos mayoritarios fueron aislados para el análisis del mecanismo, y los espectros se muestran en el **Anexo**.

En ambas electrólisis se trabajó a $\text{pH} 15$ y 13 preparando los amortiguadores según la concentración correspondiente al estudio electroquímico previo. Los analitos empleados fueron nitrobenzono y *o*-nitrobenzoato de metilo a diferentes cantidades (en un intervalo de 0.070 mmol-1.28 mmol). Todas las reacciones se realizaron por triplicado y fueron seguidas por polarografía clásica empleando como electrodo auxiliar platino y como electrodo de referencia Ag^0/Ag^+ en ACN. Las soluciones se burbujearon con N_2 , grado 5, el cual pasa primero por un burbujeador de ACN anh., para evitar pérdidas de volumen en la celda de trabajo.

La calibración del equipo se llevó a cabo realizando una electrólisis a potencial controlado con 0.2079 mmol de nitrobenzono en una solución amortiguadora al 0.25 M de ácido acético/acetato. Se empleó como electrodo de trabajo una poza de mercurio. Se

impuso un potencial constante de -1.3 V vs. ECS , empleando como contraelectrodo un alambre de platino.¹³

V. 5 PREPARACIÓN DE COMPUESTOS

- *o*-nitrobenzoato de metilo (15)

Este compuesto fue sintetizado por medio de una reacción de esterificación entre el ácido *o*-nitrobenzónico (5 g) y el metanol seco (25 mL) (secado con Mg° y I_2 a reflujo y posterior destilación). La reacción se llevó a cabo en medio ácido: H_2SO_4 (2 mL) y empleando benceno seco (20 mL) como disolvente (destilado y secado con Na° y benzofenona como indicador). Se dejó a reflujo por aproximadamente 16 horas, siguiendo la reacción en cromatografía de capa fina. Terminada la reacción se evaporó el benceno y el metanol que no reaccionó, se adicionó posteriormente una solución de NaHCO_3 (10%) para neutralizar ($\text{pH} = 7$). Se realizaron las extracciones con CH_2Cl_2 (4 x 50 mL). Posteriormente la fase orgánica se secó con CaCl_2 anh. El disolvente fue evaporado en el rotavapor obteniendo el producto crudo, el cual fue purificado por medio de un equipo de destilación al vacío, ya que se encontraron los tres isómeros presentes (*o*, *m* y *p*-nitrobenzoato de metilo). El producto destilado mostró señales del isómero *orto* en RMN y para las siguientes características: líquido amarillo, p.e. 132°C a todo el alto vacío.

IR (espectro 1a) (CHCl_3) ν cm^{-1} : 2956.38, 1736.71, 1610.29, 1534.43, 1436.86, 1353.28, 1295.00, 1258.78, 1193.74, 1128.08, 1074.50, 958.46, 858.21, 789.85, 735.88, 698.23. ^1H RMN (espectro 1b) δ ppm, J = Hz: 7.914 (1-H, dd, $J_1=7.5$, $J_2=1.5, \text{H}_A$), 7.751 (1-H, dd, $J_1=7.2$, $J_2=1.8, \text{H}_D$), 7.68 (1-H, td, $J_1=7.5$, $J_2=1.5$; H_B),

V. PARTE EXPERIMENTAL

7.63 (1-H, td, $J_1=7.2$, $J_2=1.8$, Hc), 3.92 (3-H, s, CH₃). ¹³C RMN (espectro 1c) δ ppm: 165.7, 148.2, 132.8, 131.7, 129.8, 127.5, 123.8, 53.1. E.M. impacto electrónico (espectro 1d), m/z (abundancia relativa): M⁺ 181 (41%), 165 (22%), 150 (100%), 122 (1%), 75 (11%), 30 (14%), 15 (8%), que corresponde a una fórmula mínima C₈H₇NO₄, cuyo peso molecular es 181 g/mol.

- Azoxibenceno (**4**)

Compuesto obtenido en la reacción de macroelectrólisis de 0.425 mmol de nitrobenzono a pH = 15 (Lut/LutH, 2.12 M/0.06 M) y de 1.28 mmol de nitrobenzono a pH = 13 (Lut/LutH, 2.57 M/1.02 M), en un medio con 0.05 M de TBAP en ACN. La purificación del producto se llevó a cabo siguiendo el procedimiento general de macroelectrólisis. Cristales amarillo claro, con punto de fusión 36°C.

IR (espectro 2a) (CHCl₃) ν cm⁻¹: 3068, 3022, 1594.5, 1479.9, 1438.4, 1329.5, 1299.6, 1276.6, 1162.6, 1071.8, 1024.6, 1002, 926.3, 907.7. ¹H RMN (espectro 2b) δ ppm, J = Hz: 8.25 (2-H, dd, $J_1 = 8.2$, $J_2 = 1.4$), 8.16 (2-H, dd, $J_1 = 8.4$, $J_2 = 1.4$), 7.5 (6-H, m). ¹³C RMN (espectro 2c) δ ppm: 148.3, 143.9, 131.5, 129.5, 128.7, 128.6, 125.5, 122.3, que corresponde a una fórmula mínima C₁₂H₁₀N₂O, cuyo peso molecular es 198 g/mol.

- N (*p*-toluensulfinato) de la fenilhidroxilamina (**14**)

Compuesto obtenido en la reacción de macroelectrólisis de 1.28 mmol de nitrobenzono a pH = 13 (Lut/LutH, 2.57 M/1.02 M), en un medio con 0.05 M de TBAP en ACN. La purificación del producto se llevó a cabo siguiendo el

procedimiento general de macroelectrólisis. Cristales amarillos, con punto de fusión 127 - 128 °C.

^1H RMN (espectro 3a) δ ppm, $J = \text{Hz}$: 7.42 (2-H, AA'BB', $J = 8.2$), 7.22 (7-H, m), 2.4 (3-H, s). ^{13}C RMN (espectro 3b) δ ppm: 144.9, 141.6, 129.8, 129.0, 128.8, 128.2, 127.3, 122.9, 21.6, que corresponde a una fórmula mínima $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NSO}_3$, cuyo peso molecular es 263 g/mol.

- Benzoisoxazolona (**20**)

Compuesto obtenido en la reacción de macroelectrólisis de 0.68 mmol de nitrobeneno a $\text{pH} = 13$ (Lut/LutH, 1.37 M/0.54 M), en un medio con 0.05 M de TBAP en ACN. La purificación del producto se llevó a cabo siguiendo el procedimiento general de macroelectrólisis. Cristales amarillos, con punto de fusión 40 – 42 °C.

^1H RMN (espectro 4) δ ppm, $J = \text{Hz}$: 7.91 (1-H, dd, $J_1 = 8$, $J_2 = 1.8$), 7.31 (1-H, td, $J_1 = 8.4$, (8.2), $J_2 = 1.2$), 6.67 (1-H, t_{ancho} , $J = 7.2$), 6.68 (1-H, dd, $J_1 = 8.2$, $J_2 = 1.2$), 4.0 (1-H, s_{ancho}), que corresponde a una fórmula mínima $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_2$, cuyo peso molecular es 135 g/mol.

- *o*-azoxibenzoato de metilo (**18**)

Compuesto obtenido en la reacción de macroelectrólisis de 0.68 mmol de nitrobeneno a $\text{pH} = 13$ (Lut/LutH, 1.37 M/0.54 M), en un medio con 0.05 M de TBAP en ACN. La purificación del producto se llevó a cabo siguiendo el procedimiento general de macroelectrólisis. Cristales amarillos.

V. PARTE EXPERIMENTAL

^1H RMN (espectro 5) δ ppm, J = Hz: 8.05 (1-H, dd, $J_1 = 7.4$, $J_2 = 1.4$), 8.03 (1-H, dd, $J_1 = 7.4$, $J_2 = 1.4$), 7.9 (1-H, dd, $J_1 = 7.4$, $J_2 = 1.4$), 7.68 (1-H, td, $J_1 = 7.4$, $J_2 = 1.4$), 7.6 (1-H, td, $J_1 = 7.4$, $J_2 = 1.4$), 7.58 (1-H, td, $J_1 = 7.4$, $J_2 = 1.4$), 7.43 (1-H, dd, $J_1 = 7.4$, $J_2 = 1.4$), 7.4 (1-H, dd, $J_1 = 7.4$, $J_2 = 1.4$), 3.90 (3-H, s), 3.88 (3-H, s), que corresponde a una fórmula mínima $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$, cuyo peso molecular es 314 g/mol.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VI.1. ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO DEL NITROBENCENO

VI.1.1 Dominios de electroactividad

Se trazaron los dominios de electroactividad de los medios en acetonitrilo amortiguado en estudio, usando como electrodo de trabajo (E_T): HMDE, electrodo de referencia (E_R): Ag^0/Ag^+ en ACN y un electrodo auxiliar (E_A): de Pt. Como electrolito soporte se usó 0.05 M de perclorato de tetrabutilamonio (TBAP), a una velocidad de barrido (v) de 0.2 V/s (Figura 6).

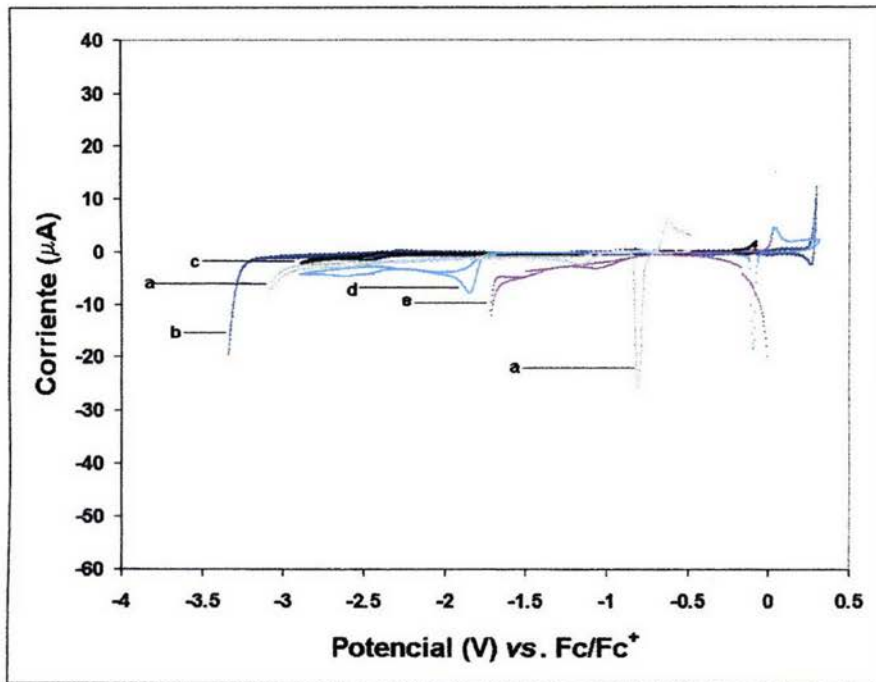


Figura 6. Gráficas I/E de los medios utilizados. E_T : HMDE, E_R : Ag^0/Ag^+ , E_A : Pt, a) pH = 26 (TBAPhO/PhOH, 0.01 M/0.01 M), b) pH = 20 ($Na^+Bz^-_{ua}$), c) pH = 18 (Lut, 0.1 M), d) pH = 15 (Lut/LutH, 0.75 M/0.0225 M), e) pH = 13 (Lut/LutH, 0.01 M/0.04 M), (ACN/TBAP 0.05 M, $v = 0.2$ V/s).

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A pH = 26 (TBAPhO/PhOH, 0.01 M/0.01 M, Figura 6 entrada a) se observa un dominio de electroactividad de $\Delta E_p = 2.16$ V, donde la barrera anódica es originada por la oxidación del Hg^0 a -0.62 V y la barrera catódica a -2.98 V, se le asocia a la reducción del acetonitrilo.

A pH = 20 ($\text{Na}^+\text{Bz}^-_{\text{sat}}$, Figura 6 entrada b) se observa un dominio de electroactividad de $\Delta E_p = 3.17$ V, donde la barrera anódica es originada por la oxidación del Hg^0 a 0.01 V y la barrera catódica a -3.16 V, se le asocia a la reducción del acetonitrilo.³⁷

A pH = 18 (Lut 0.1 M, Figura 6 entrada c) se obtuvo un dominio de electroactividad de $\Delta E_p = 2.03$ V, donde la barrera anódica a -0.19 V es asociada a la oxidación del Hg^0 y la barrera catódica a -2.22 V puede asociarse a la reducción del disolvente, acetonitrilo. La lutidina empleada en el estudio fue tridestilada pero no es anhidra, por lo que la señal que se observa en este medio, en la cercanía de la barrera catódica, puede atribuirse a trazas de agua contenida en ella lo que disminuye la barrera.

A pH = 15 (Lut/LutH 0.1 M/0.003 M, figura 6 entrada d) donde la barrera anódica a -0.16 V se asocia a la oxidación del Hg^0 y la barrera catódica a -1.73 V puede asociarse a la reducción del protón del lutidino. Se obtuvo una ventana de trabajo de $\Delta E_p = 1.57$ V.

A pH = 13 (Lut/LutH 0.1 M/0.04 M, Figura 6 entrada e) al igual que en el medio anterior, la barrera anódica a -0.19 V se debe a la oxidación del Hg^0 y la señal catódica a -1.55 V se asocia a la reducción del protón ácido del lutidino. El dominio de electroactividad de este medio es de $\Delta E_p = 1.36$ V. Comparando los voltamperogramas en pH 13 y 15 se constata que la señal de reducción situada a -1.71 V en efecto corresponde a la reducción de la especie ácida del amortiguador LutH, ya que al aumentar la concentración a pH 13 esta señal se convierte en barrera.

Como ha sido reportado¹⁸ los sistemas nitrobenzeno se reducen dentro de estos intervalos de potencial de electroactividad, por lo que las señales observadas no interfieren en la reducción de estos compuestos, siendo el electrodo de HMDE una buena alternativa para el estudio de los procesos de electrorreducción en acetonitrilo con los amortiguadores propuestos.

VI.1.2 Estudio del nitrobenzeno a pH = 20 ($\text{Na}^+\text{Bz}^-_{\text{sat}}$)

Se encuentra reportado en la literatura^{18, 19} que a pH = 20 ($\text{Na}^+\text{Bz}^-_{\text{sat}}$) el nitrobenzeno se reduce mediante una transferencia monoelectrónica, que corresponde al sistema reversible nitrobenzeno-nitrobenzeno radical anión ($\text{Ph-NO}_2 + 1e^- \rightleftharpoons \text{Ph-NO}_2^-$), por lo cual se empleó como sistema de referencia de un electrón.

La figura 7 muestra el comportamiento voltamperométrico típico del sistema reversible $\text{Ph-NO}_2/\text{Ph-NO}_2^-$, empleando como E_T : HMDE, a tres diferentes concentraciones: b) 0.5 mM, c) 1.5 mM y d) 2.0 mM. El barrido de potencial se comenzó a partir del potencial de corriente nula en sentido catódico para detectar el primer pico de reducción del nitrobenzeno. El potencial de inversión se fijó después del primer pico de reducción y antes de que cualquier otra señal apareciera. También se verificó que a partir del potencial de inicio pero con el barrido en sentido anódico, no aparece ninguna señal asociada a la oxidación del nitrobenzeno. Se puede observar que a medida que aumenta la concentración del nitrobenzeno los valores de corriente de pico anódico (I_{p_a}) y de pico catódico (I_{p_c}) aumentan. El valor de potencial de los picos de oxidación (E_{p_a}) = -1.49 V y de reducción (E_{p_c}) = -1.56 V permanecen constante, lo que indica que en efecto se trata de un sistema reversible. Para un sistema reversible monoelectrónico el ΔE_p es de $0.059/n$

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

voltios, en nuestro caso se observó un valor de 0.07 V. Este valor se aleja ligeramente del teórico pero esto se puede explicar por la fuerte caída ohmica del medio que no fue corregida en este experimento.

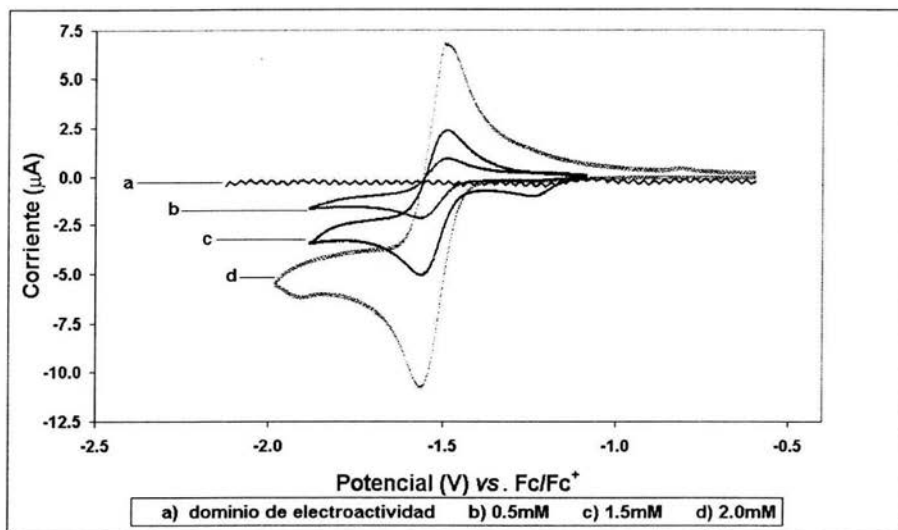


Figura 7. Gráficas I/E del nitrobeneno a $\text{pH} = 20$ ($\text{Na}^+\text{Bz}^-\text{sat}$).
 E_T : HMDE, E_R : Ag^0/Ag^+ , E_A : Pt. (ACN/TBAP 0.05 M, $\nu = 0.2$ V/s)

El estudio a diferentes valores de velocidad de barrido confirmó la propuesta del sistema reversible para este pico de reducción. El siguiente gráfico I_{p_a}/I_{p_c} vs. ν , (Figura 8), nos muestra, a dos diferentes concentraciones (0.5 mM y 2.0 mM) la reversibilidad del sistema ya que a cualquier velocidad de barrido se observan valores de I_{p_a}/I_{p_c} muy cercanos a la unidad y con pendiente de valor aproximado de cero. Por lo que se puede decir que no existe ninguna reacción química acoplada que intervenga en la reacción electroquímica del sistema $\text{Ph-NO}_2/\text{Ph-NO}_2^-$ siendo este estable después de la transferencia de un electrón.

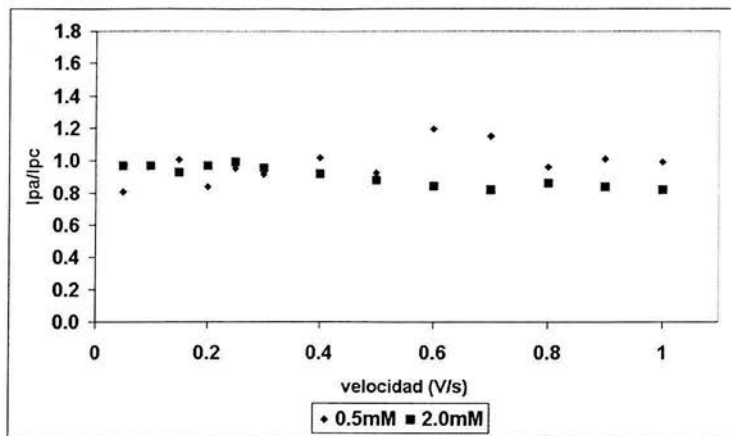


Figura 8. Gráfica de I_{pa}/I_{pc} de nitrobenzeno a $\text{pH} = 20$ ($\text{Na}^+ \text{Ba}^+_{\text{sat}}$) vs v .
 E_T : HMDE, E_R : Ag^0/Ag^+ ; E_A : Pt.(ACN/TBAP 0.05 M)

Al aumentar la velocidad de barrido, manteniendo la concentración constante (2 mM), se obtiene un incremento en los valores de corriente en I_{pc} e I_{pa} , como se predice en la ecuación de Randles y Sevcik para un sistema donde el transporte de masa hacia el electrodo es controlado por difusión (Figura 9).

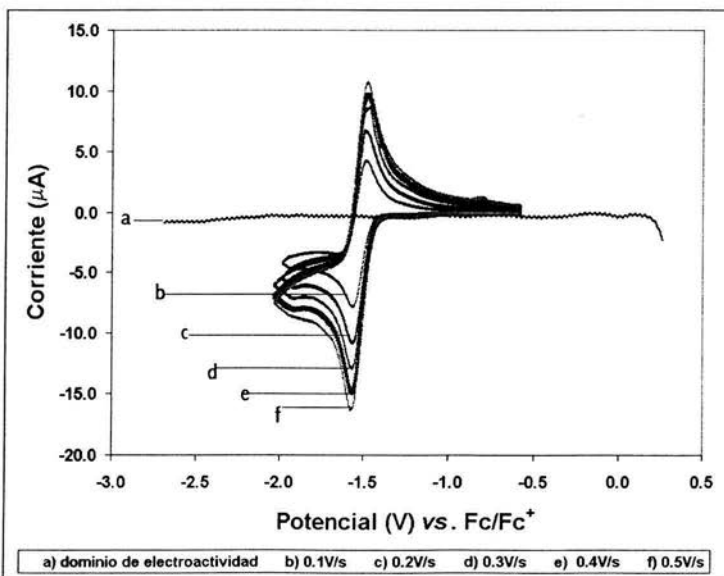


Figura 9. Gráficas I/E de nitrobenzeno a $\text{pH} = 20$ ($\text{Na}^+ \text{Ba}^+_{\text{sat}}$). E_T : HMDE, E_R : Ag^0/Ag^+ , E_A : Pt. (ACN/TBAP 0.05M, $c = 2$ mM)

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al graficar I_{pc} vs $v^{1/2}$, se observa un comportamiento lineal, clásico de un control difusional. Pero el hecho de que a concentraciones altas (2.0 mM y 1.5 mM) la ordenada al origen no comience en cero, puede deberse a dos efectos: 1) que existan reacciones parásitas a estas concentraciones, o bien, 2) se esté presentando un fenómeno de adsorción sobre el electrodo, que ocasiona que la corriente de pico catódico aumente. Sin embargo a una concentración de 1 mM prácticamente ya no se observan estos efectos (Figura 10).

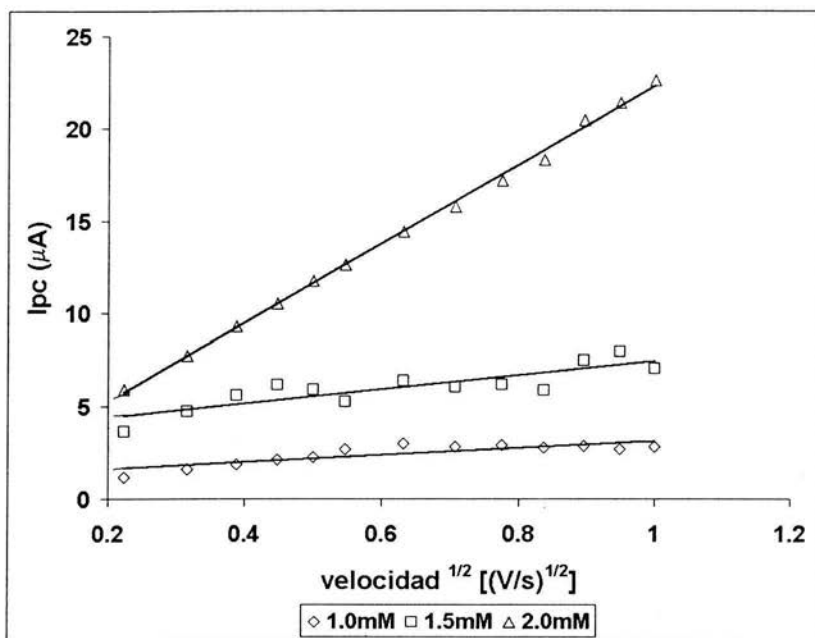


Figura 10. Gráfica I_{pc} vs $v^{1/2}$, para la reducción del nitrobeneno a diferentes concentraciones a pH = 20 ($Na^+Bz_{sat}^-$). E_T : HMDE, E_R : Ag^0/Ag^+ , E_A : Pt. (ACN/TBAP 0.05 M)

Cuando se realiza el gráfico de la función voltamperométrica ($I_{pc} * v^{-1/2}$) vs. v (Figura 11), se observa que el valor de corriente es independiente de la velocidad de barrido a velocidades superiores a 0.3 V/s para altas concentraciones y esta función sólo depende de la concentración de especie electroactiva a la cual se está trabajando. Este decaimiento puede explicarse por las reacciones acopladas o de adsorción mencionadas previamente

para la figura 10. Al aumentar la concentración, el valor de la función corriente aumenta en forma proporcional a esta. En este caso en particular se observa que a una concentración de 1.5 mM el valor de corriente es el triple que a una concentración de 0.5 mM.

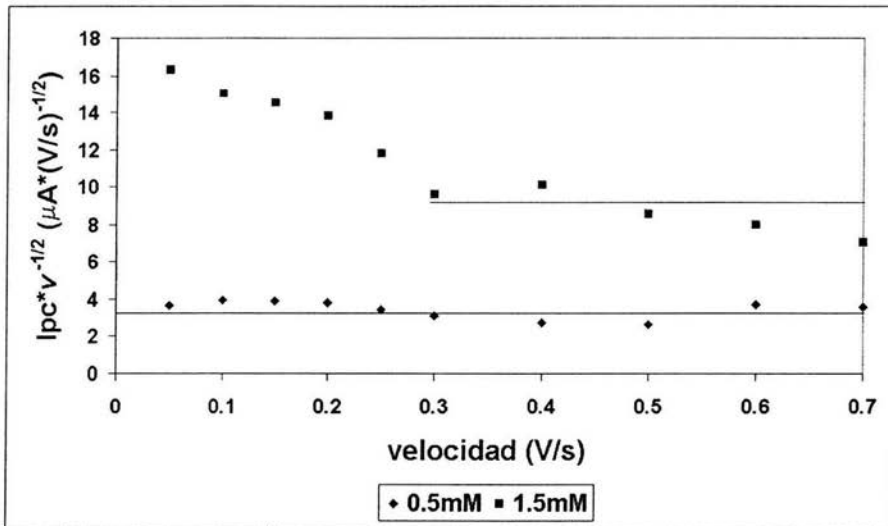


Figura 11. Gráfica $I_{pc} \cdot v^{-1/2}$ vs v de la reducción de nitrobenzoceno a diferentes concentraciones, pH = 20 ($Na^+Bz^-_{sat}$). E_T : HMDE, E_R : Ag^0/Ag^+ , E_A : Pt. (ACN/TBAP 0.05 M)

Estas gráficas permiten obtener un sistema patrón para una transferencia monoelectrónica, por lo cual se usarán posteriormente para determinar el número de electrones intercambiados en otros valores de pH.

La figura 12 muestra el comportamiento voltamperométrico del nitrobenzoceno (2 mM) a pH = 20 ($Na^+Bz^-_{sat}$) en todo el dominio de electroactividad, empleando como E_T : HMDE, a una $v = 0.2$ V/s. El barrido de potencial se comenzó a partir del potencial de corriente nula en sentido catódico para detectar las señales de reducción del nitrobenzoceno. El potencial de inversión se fijó al detectar la barrera catódica determinada sin nitrobenzoceno. Se observa que después de la reducción del nitrobenzoceno al nitrobenzoceno

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

radical anión (Ph-NO_2^- , pico I), se presenta una señal grande de reducción (pico II) a un $E_{p_c} = -2.51$ V. El tamaño de esta señal no corresponde para una reacción monoelectrónica y presenta un valor de corriente que es de aproximadamente siete veces la señal monoelectrónica con respecto al sistema $\text{Ph-NO}_2/\text{Ph-NO}_2^-$. Además el hecho de detectar la oxidación de Ph-NO_2^- indica que esta especie está presente como resultado del segundo sistema catódico. Por lo tanto, se propone que esta señal es ocasionada por una reacción catalítica, donde el Ph-NO_2^- se reduce al nitrobenzodianión (Ph-NO_2^{2-}) el cual reacciona con el acetonitrilo presente en el medio originando el Ph-NO_2^- , que nuevamente se reduce a Ph-NO_2^{2-} (Esquema 7).

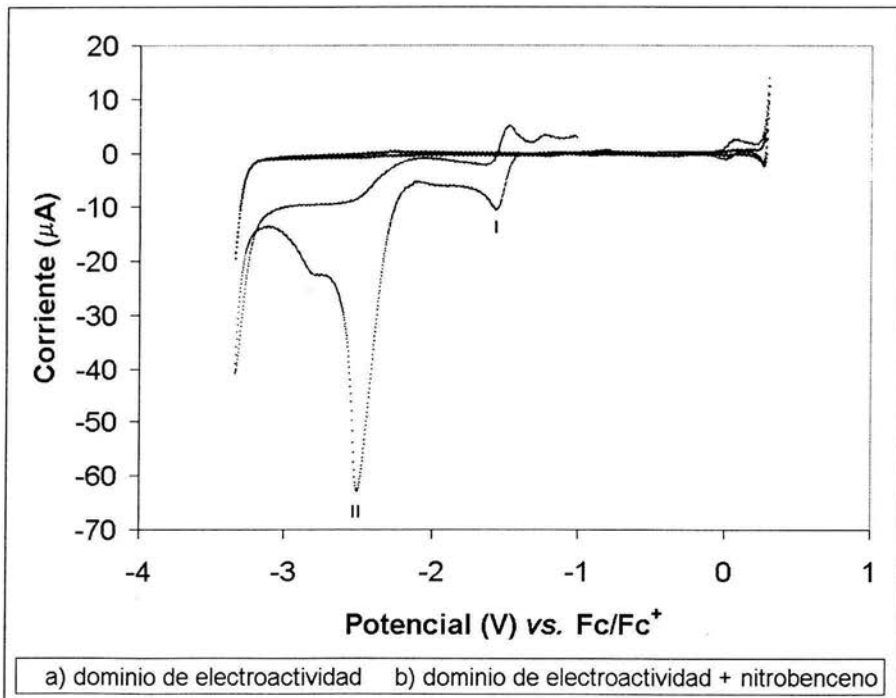
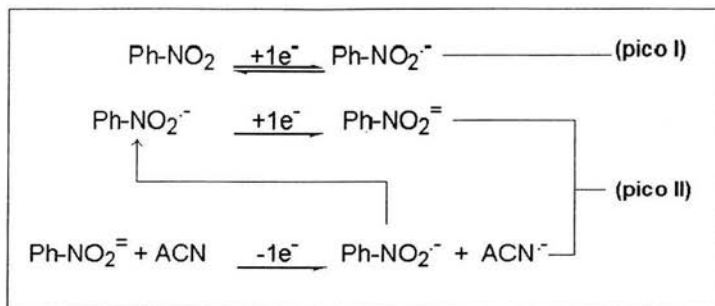


Figura 12. Gráfica E/I de nitrobenzodianión a pH = 20 (Na^+Bz^- sat).
 E_T : HMDE, E_R : Ag^0/Ag^+ , E_A : Pt. (ACN/TBAP 0.05 M, $v = 0.2$ V/s, $c = 2$ mM)



Esquema 7. Mecanismo propuesto para el segundo sistema de reducción del nitrobenzeno a pH = 20 (picoII)

VI.1.3 Estudio del nitrobenzeno a pH = 13 (Lut/LutH 0.1 M /0.04 M)

El primer sistema de estudio fue el nitrobenzeno a pH = 13 (Lut / LutH), el cual se trabajó con los siguientes electrodos: E_T, HMDE; E_R, Ag⁰ / Ag⁺; E_A, Pt; en un medio con 0.05 M de TBAP en acetonitrilo. En la figura 13 se muestran los voltamperogramas del nitrobenzeno a este valor de pH, a tres diferentes concentraciones: a) 1.0 mM, b) 1.5 mM, c) 2.0 mM. El barrido de potencial se comenzó a partir del potencial de corriente nula en sentido catódico, el potencial de inversión se fijó antes de la barrera catódica. En el barrido inicial se detectó un pico a un valor de potencial de reducción (E_{p_c}) = -1.047 V, en el barrido inverso se detectó el producto de la reducción del nitrobenzeno a un potencial de pico anódico (E_{p_a}) = -0.24 V. Al comparar el valor de E_{p_c} se observa una ligera variación entre ellos, típico de una reacción electroquímica con reacción química acoplada. El ΔE_p observado entre los picos es de 0.8 V, lo que es indicador de que se trata de un sistema no reversible. Se puede observar que el valor de corriente del pico catódico (I_{p_c}) es mayor al pico anódico (I_{p_a}) y aumentan los valores de corriente a medida que se incrementa la concentración del nitrobenzeno.

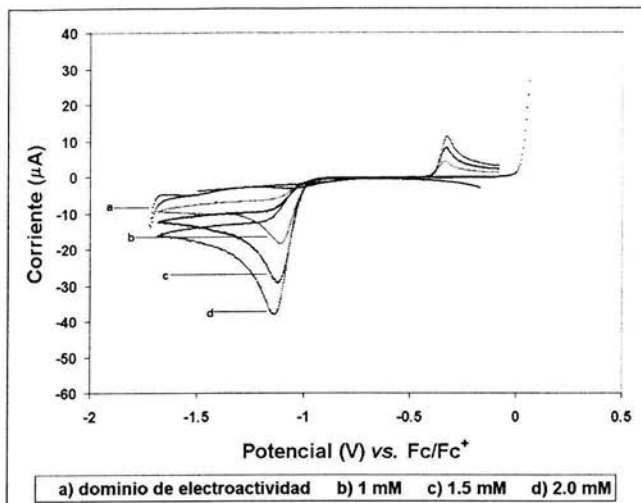


Figura 13. Gráfica I / E del nitrobenzono a pH = 13 (Lut / LutH 0.1 M/0.04 M).
 E_T : HMDE, E_R : Ag^0 / Ag^+ , E_A : Pt. (ACN / TBAP 0.05 M, $\nu = 0.2$ V/s)

Al graficar la concentración de nitrobenzono vs el valor de corriente del pico catódico (I_{p_c}), se obtiene un comportamiento lineal con ordenada al origen cercana en cero, lo cual nos indica que corresponde a un sistema irreversible que sigue la ecuación de Randles y Sevcik (Figura 14).

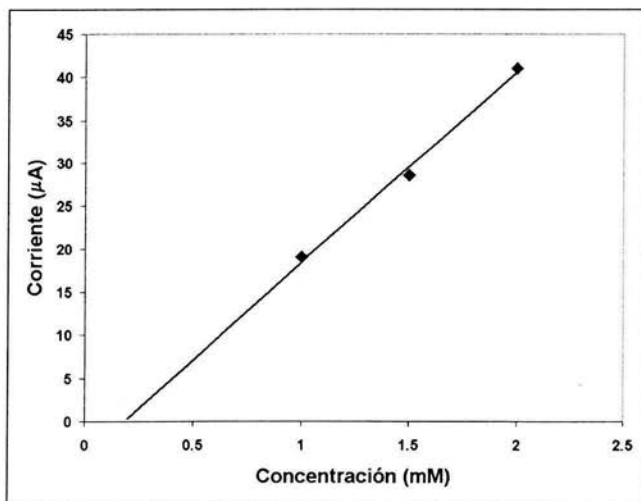


Figura 14. Gráfica I vs concentración del nitrobenzono a pH = 13 (Lut / LutH 0.1 M / 0.04 M)
 E_T : HMDE, E_R : Ag^0 / Ag^+ , E_A : Pt. (ACN / TBAP 0.05 M, $\nu = 0.2$ V/s)

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A sí mismo, al aumentar la velocidad de barrido, manteniendo la concentración constante (1.5 mM), se obtiene un incremento en los valores de corriente en I_{p_c} e I_{p_a} , como se predice en la ecuación de Randles y Sevcik para un sistema donde el transporte de masa hacia el electrodo es controlado por difusión (Figura 15).

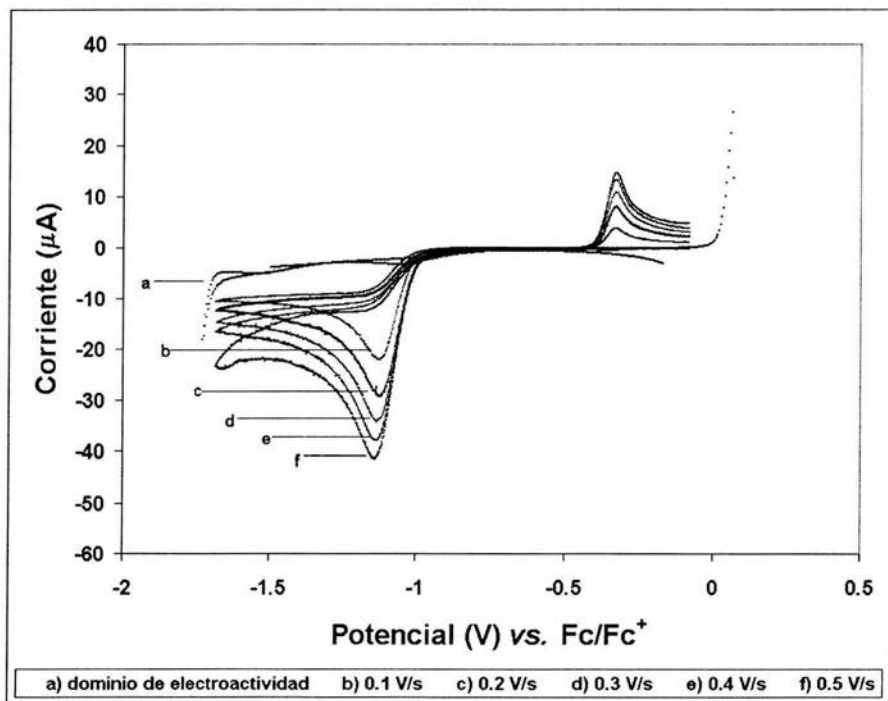


Figura 15. Gráficas I/E de nitrobenenceno a $\text{pH} = 13$ (Lut / LutH 0.1 M / 0.04 M).
 E_T : HMDE, E_R : $\text{Ag}^0 / \text{Ag}^+$, E_A : Pt. (ACN / TBAP 0.05 M, $c = 1.5$ mM)

Al graficar I_{p_c} vs. $v^{1/2}$, se observa, para tres concentraciones de nitrobenenceno (1.0 mM, 1.5 mM, 2.0 mM), un comportamiento prácticamente lineal y con ordenada al origen que tiende a cero, clásico de un control difusional; pero al igual que en el medio anterior, el hecho de que la ordenada al origen no comience en cero puede deberse a que existan reacciones parásitas en el medio, o bien, fenómenos de adsorción, observado también para este compuesto a $\text{pH} = 20$ (Figura 16).

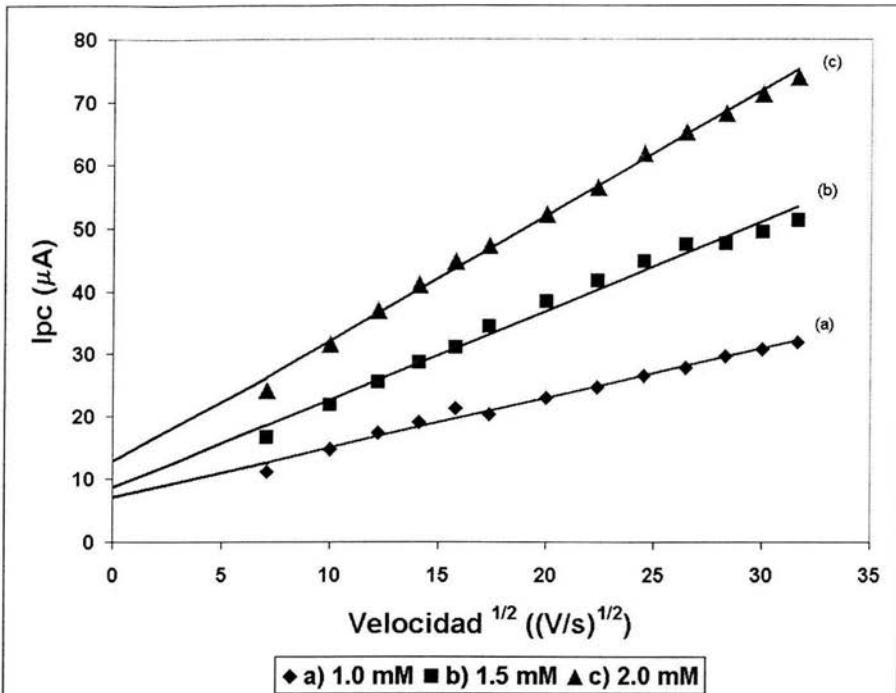


Figura 16. Gráfica I_{pc} vs. $v^{1/2}$, para la reducción del nitrobeneno a pH = 13 (Lut / LutH 0.1 M / 0.04 M)
 E_T : HMDE, E_R : Ag^0 / Ag^+ , E_A : Pt. (ACN / TBAP 0.05 M).

Cuando se realiza el gráfico de la función voltamperométrica ($I_{pc} * v^{-1/2}$) vs. v , a una concentración de nitrobeneno de 2.0 mM a pH = 13, (figura 17 entrada b), comparándolo con nuestro sistema de referencia a pH = 20, (figura 17 entrada a), a la misma concentración de nitrobeneno, se observa que el valor de corriente es cuatro veces más grande que el sistema de referencia, lo cual nos indica que a este nivel de acidez (pH = 13) existe una transferencia de cuatro electrones, lo que indica que la especie que se está generando es la hidroxilamina correspondiente. Esto está de acuerdo con el pico de oxidación que se observa a un valor de $E_{pc} = -0.24$ V que ha sido reportado para la oxidación de la hidroxilamina a nitroso.³²

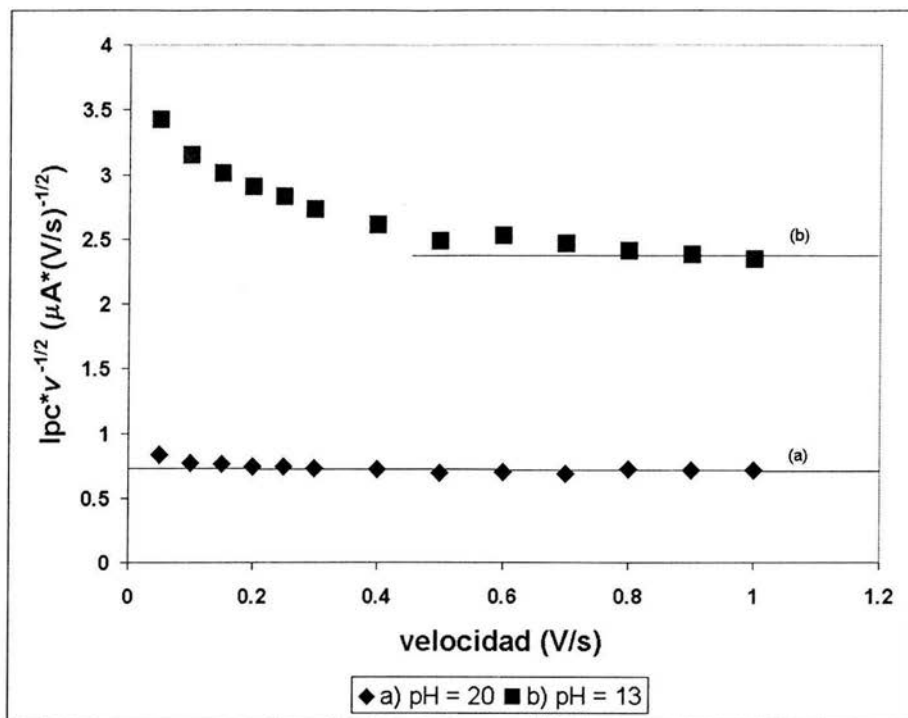


Figura 17. Gráfica de la función voltamperométrica ($I_{pc} \cdot v^{-1/2}$) de la reducción de nitrobenzoceno vs. v , E_T : HMDE, E_R : Ag^0 / Ag^+ , E_A : Pt. a) pH = 20 ($Na^+Bz_{sat}^-$), b) pH = 13 (Lut/LutH 0.1 M / 0.04 M). (ACN / TBAP 0.05 M, $c = 2.0$ mM).

De acuerdo al análisis anterior al trabajar con nitrobenzoceno a pH = 13, (Lut/LutH, 0.1 M/0.04 M), empleando como E_T : HMDE, E_R : Ag^0/Ag^+ , E_A : Pt, en ACN y TBAP 0.05 M, se obtiene una transferencia de cuatro electrones, obteniendo la reducción del nitrobenzoceno a la hidroxilamina correspondiente. Esto indica que a este valor de nivel de acidez no es posible estabilizar el nitrosobenzoceno y se requiere trabajar a valores de pH más altos.

VI.1.4 Estudio de nitrobenzeno a pH = 15 (Lut/LutH, 0.75 M/0.0225 M)

Posteriormente se estudió el nitrobenzeno a pH = 15, trabajando con los siguientes electrodos: E_T, HMDE; E_R, Ag⁰/Ag⁺; E_A, Pt, en un medio con 0.05 M de TBAP en acetonitrilo. En la figura 18 se muestra el comportamiento voltamperométrico de 1.5 mM de nitrobenzeno a medida que se va aumentando la concentración de la relación ácido/base del amortiguador (Lut/LutH), en este valor de pH, a tres diferentes concentraciones de amortiguador: c) 0.1 M/ 0.003 M, d) .025 M/7.5E⁻³ M, e) 0.75 M/ 0.0225M; a una $v = 0.2$ V/s. El barrido de potencial se comenzó a partir del potencial de corriente nula en sentido catódico para detectar los picos de reducción del nitrobenzeno. El potencial de inversión se fijó después del último pico de reducción y antes de que cualquier otra señal apareciera. Se puede observar a concentraciones bajas del amortiguador, la presencia del sistema de referencia (**Ph-NO₂/Ph-NO₂⁻**) junto con un nuevo pico a valores de potencial más positivo (Figura 18 entrada c). A medida que aumenta la concentración del amortiguador comienza a desaparecer el sistema de referencia, y crece el nuevo pico (Figura 18 entrada d), hasta que se llega a un valor de amortiguamiento en el que ya no se observa la presencia del sistema de referencia y se favorece completamente el sistema en estudio (Figura 18 entrada e), por lo cual se decidió trabajar con la concentración más alta de la relación ácido/base (Lut/LutH 0.75 M/0.0225 M). La presencia del sistema de referencia se comprueba al comparar el voltamperograma del nitrobenzeno a pH = 20 (Figura 18 entrada b), bajo las mismas condiciones de reacción.

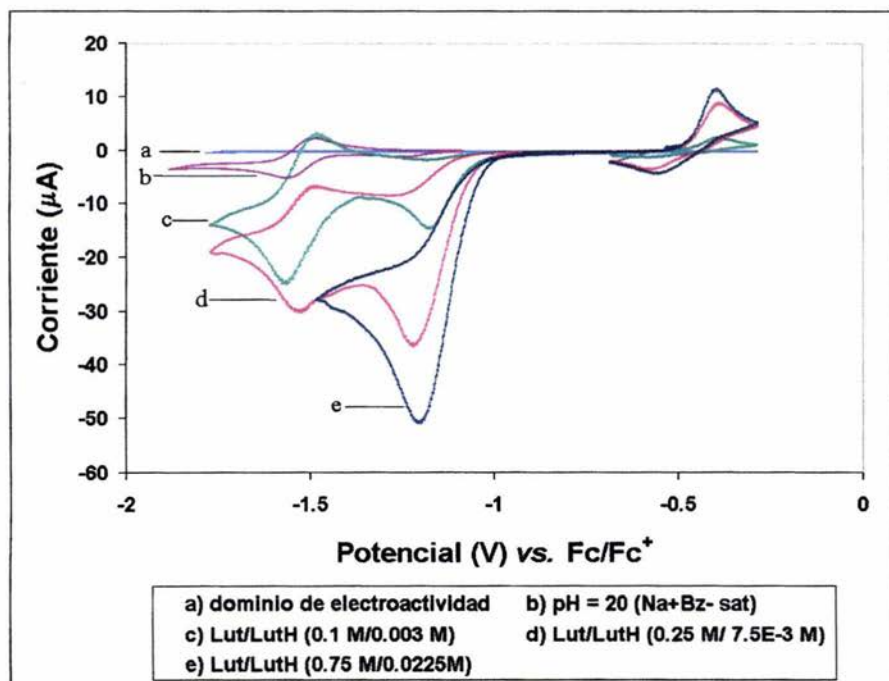


Figura 18. Grafica I/E del nitrobenzeno a pH = 15, a diferentes concentraciones de amortiguador. E_T : HMDE, E_R : Ag^0/Ag^+ , E_A : Pt. (ACN/TBAP 0.05 M, $v = 0.2$ V/s. $c = 1.5$ mM).

En la figura 19 se muestra el comportamiento voltamperométrico del nitrobenzeno a pH = 15, bajo las condiciones mencionadas, a cuatro diferentes velocidades de barrido: b) 0.1 V/s, c) 0.2 V/s, d) 0.3 V/s, e) 0.4 V/s. El barrido de potencial se comenzó a partir del potencial de corriente nula en sentido catódico para detectar el pico de reducción del nitrobenzeno, el potencial de inversión se fijó antes de la barrera catódica. En el barrido inicial se detectó un pico a un valor de $E_{p_c} = -1.21$ V (pico I). En el barrido inverso se detectó el producto de la reducción del nitrobenzeno a un potencial de pico anódico (E_{p_a}) = -0.4 V (pico II), esta señal forma parte de un sistema reversible con una señal de oxidación a un $E_{p_c} = -0.57$ V. Entre el pico I y II se observa una gran variación con respecto a los valores de potencial (E_{p_c}) y el ΔE_p observado entre ellos es de 0.81 V, lo que indica de que

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

se trata de un sistema no reversible. Como se puede observar en esta figura, estas mismas señales corresponden a las encontradas a $\text{pH} = 13$, donde al aumentar la velocidad de barrido manteniendo la concentración constante (1.5 mM), se obtiene un incremento en los valores de corriente en I_{p_c} e I_{p_a} , como se predice en la ecuación de Randles y Sevcik para un sistema donde el transporte de masa hacia el electrodo es controlado por difusión (Figura 20).

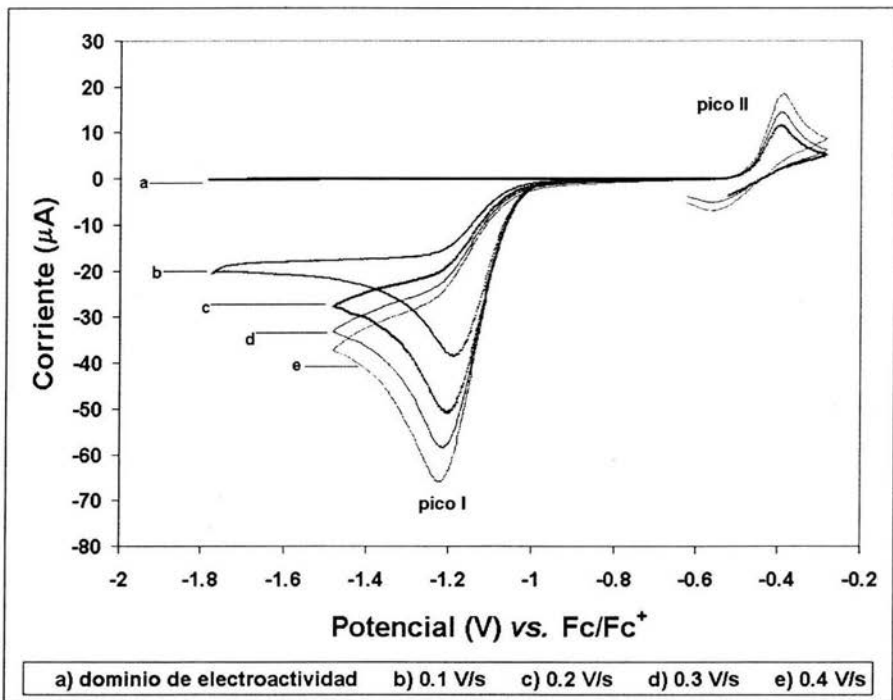


Figura 19. Grafica I/E del nitrobenzeno a $\text{pH} = 15$ (Lut/LutH, 0.75 M/0.0225 M)
 E_T : HMDE, E_R : Ag^0/Ag^+ , E_A : Pt, (ACN/TBAP 0.05 M, $c = 1.5$ mM).

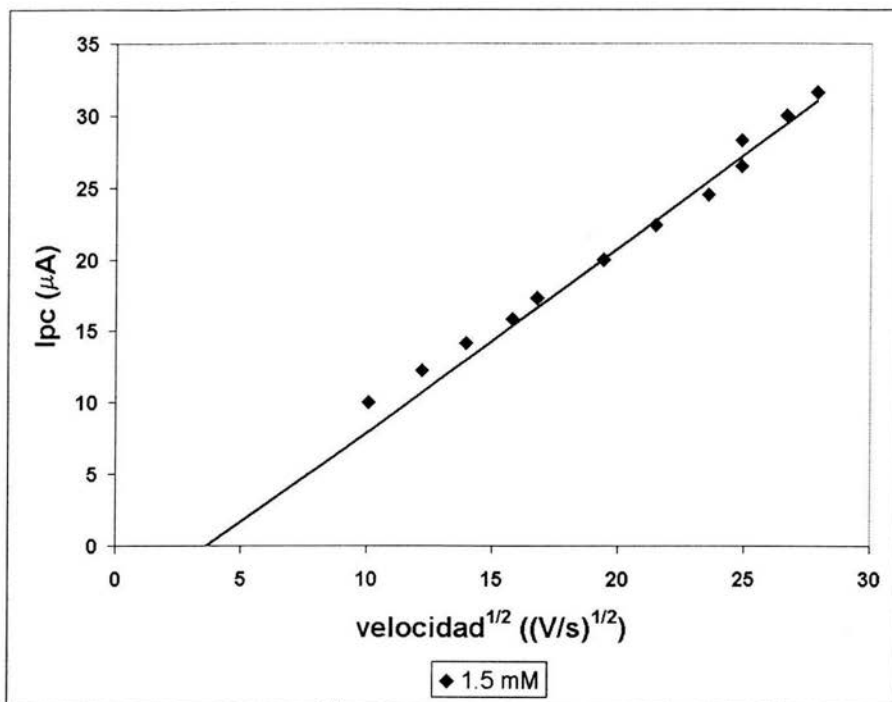


Figura 20. Gráfica I_{pc} vs. $v^{1/2}$, para la reducción del nitrobenzenceno (1.5 mM), pH = 15 (Lut/LutH, 0.75 M/0.0225 M), E_T : HMDE, E_R : Ag^0/Ag^+ , E_A : Pt; (ACN/TBAP 0.05 M)

En el gráfico de la función voltamperométrica ($I_{pc} \cdot v^{-1/2}$) vs. v , a una concentración de nitrobenzenceno de 1.5 mM a pH = 15 (Figura 21 entrada b), comparándolo con nuestro sistema de referencia, nitrobenzenceno a pH = 20 (Figura 21 entrada a), a la misma concentración, se observa que a velocidades de barrido altas el valor de corriente a pH = 15 es aproximadamente cuatro veces que a pH = 20, lo que nos indica que a este nivel de acidez (pH = 15) y concentración (1.5 mM) se tiene una transferencia de cuatro electrones, obteniéndose también la hidroxilamina, bajo estas condiciones de reacción. Por lo anterior se realizó un estudio empleando valores de pH superiores con el fin de intentar estabilizar el nitrosobenceno.

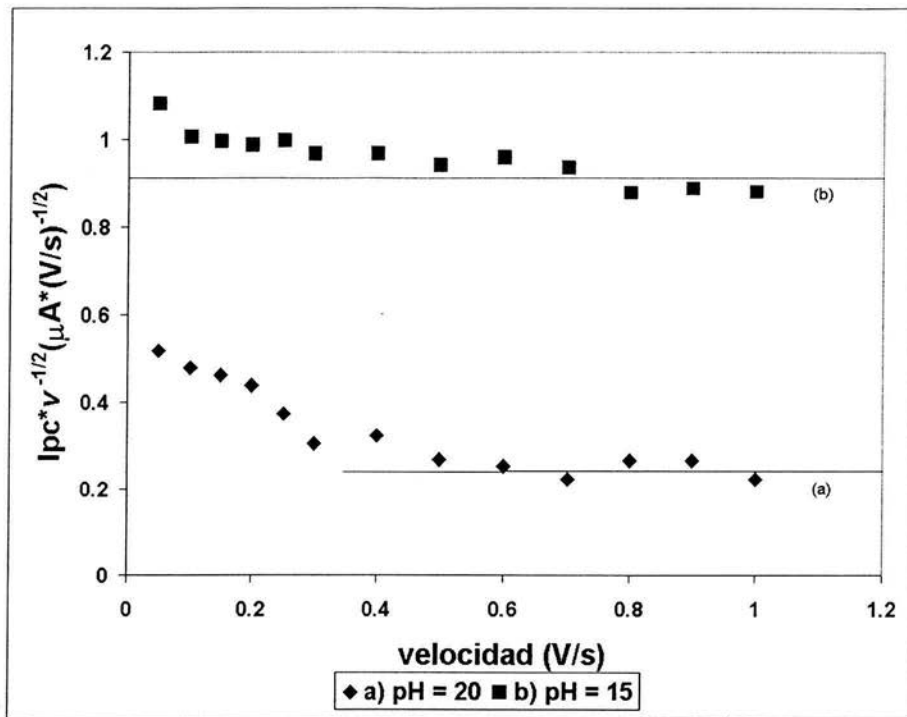


Figura 21. Gráfico de la función voltamperométrica ($I_{pc} \cdot v^{-1/2}$) de la reducción de nitrobeneno vs. v .
 E_T : HMDE, E_R : Ag^0/Ag^+ , E_A : Pt, (ACN/TBAP 0.05 M,), a) pH = 20 (Na^+Bz_{sal}), b) pH = 15
(Lut/LutH, 0.75 M/0.0225 M)

VI.1.5 Estudio de nitrobeneno a pH = 18 (Lutidina, 0.1 M)

El siguiente sistema de estudio fue el nitrobeneno a pH = 18 (lutidina 0.1 M), al igual que en el medio anterior se trabajó con los siguientes electrodos: E_T , HMDE; E_R , Ag^0/Ag^+ en ACN; E_A , Pt 0 ; en un medio con 0.05 M de TBAP en acetonitrilo. En la figura 22, se muestran los voltamperogramas del nitrobeneno a pH = 18, bajo las condiciones mencionadas, a una $v = 0.2$ V/s, a tres diferentes concentraciones: b) 0.5 M c) 1.5 M y d) 2.5 M. El barrido de potencial se comienza a partir del potencial de corriente nula en sentido catódico, el potencial de inversión se fija después del último pico de reducción. Como se puede observar en la figura, estas mismas señales corresponden a las

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

encontradas a $\text{pH} = 20$: sistema I) corresponde al sistema reversible $\text{Ph-NO}_2/\text{Ph-NO}_2^-$, originándose a los mismos valores de potencial ($E_{p_a} = -1.49$ y $E_{p_c} = -1.56$) y sistema II) corresponde a la reducción catalítica del Ph-NO_2^- , analizada anteriormente. La presencia del sistema de referencia y de la reacción catalítica se comprueba al comparar el voltamperograma del nitrobeneno (2.0 mM) a $\text{pH} = 20$ ($\text{Na}^+\text{Bz}^-_{\text{sat}}$, figura 22 entrada e), bajo las mismas condiciones de reacción.

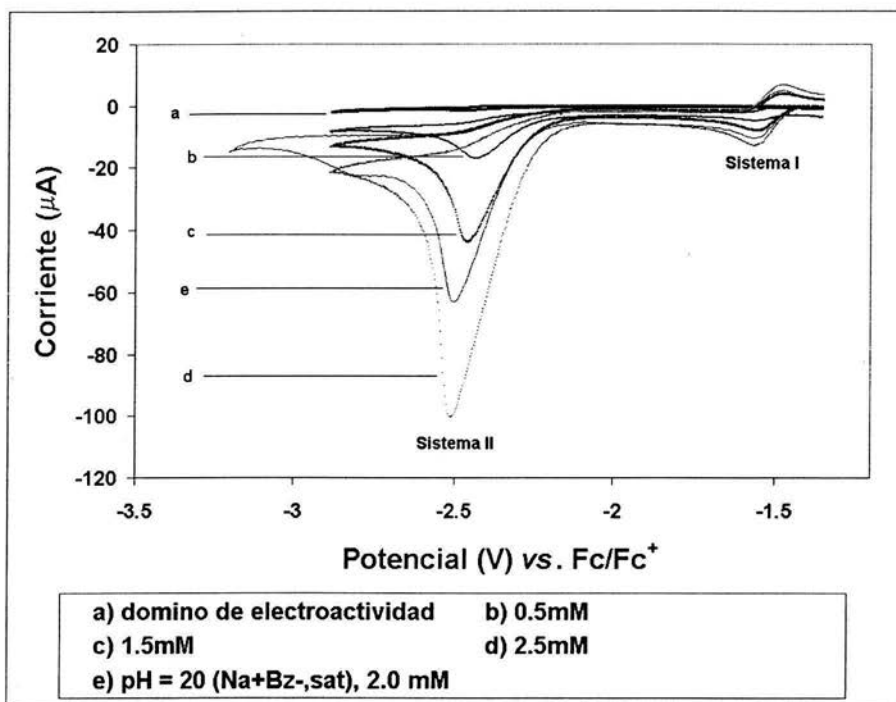


Figura 22. Graficas I/E del nitrobeneno a $\text{pH} = 18$ (Lut, 0.1 M), E_T , HMDE; E_R , Ag^0/Ag^+ ; E_A , Pt; (ACN/TBAP 0.05M, $\nu = 0.2$ V/s)

Al graficar la corriente vs. concentración de nitrobeneno, se observa el comportamiento lineal del sistema I ($\text{Ph-NO}_2/\text{Ph-NO}_2^-$), descrito previamente, a diferencia del sistema II donde se observa un comportamiento exponencial, lo cual nos indica que se tiene un sistema catalítico (Figura 23).

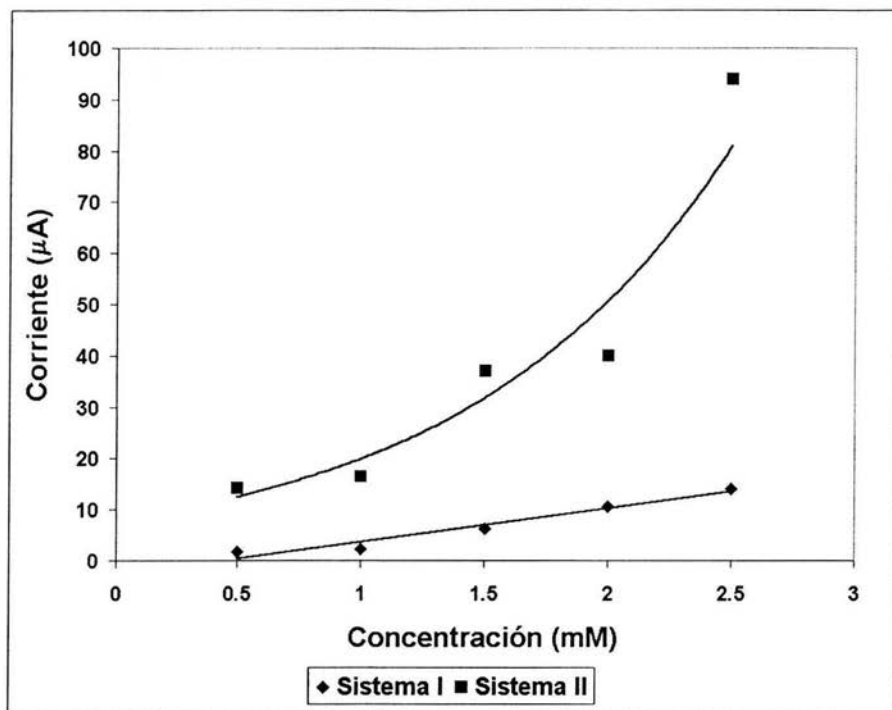


Figura 23. Gráfica concentración de nitrobeneno a pH = 18 (Lut, 0.1 M)
 E_T :HMDE, E_R :Ag⁰/Ag⁺, E_A :Pt. (ACN/TBAP 0.5 M, $v = 0.2$ V/s)

Así mismo, al aumentar la velocidad de barrido, manteniendo la concentración constante (2.5 mM), se obtiene un incremento en los valores de corriente en I_{p_c} e I_{p_a} , como se predice en la ecuación de Randles y Sevcik para un sistema donde el transporte de masa hacia el electrodo es controlado por difusión (Figura 24), Por lo tanto, el nitrosobenceno no se puede generar en este medio, ya que no hay suficientes protones para que en el mismo paso de reducción se provoque la transferencia de dos electrones.

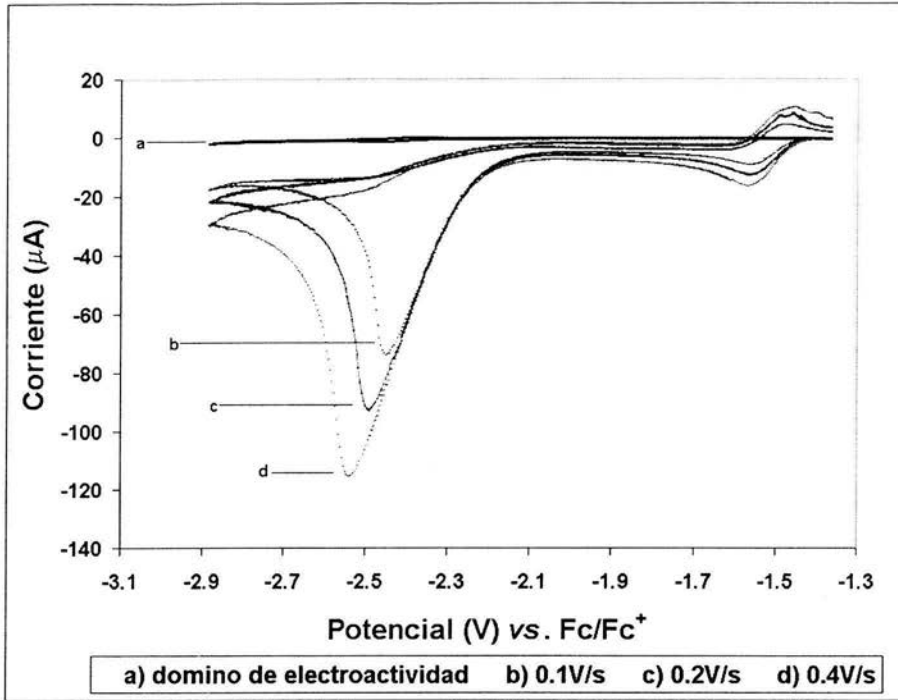


Figura 24. Graficas I/E del nitrobenzeno a pH = 18 (Lut 0.1 M) E_T , HMDE; E_R , Ag^0/Ag^+ ; E_A , Pt, (ACN/TBAP 0.05 M, C = 2.5 mM)

VI.1.6 Estudio de nitrobenzeno a pH = 26 (TBAPhO/PhOH, 0.01 M/0.01 M).

Debido a la dificultad de generar el nitrosobenceno en los medios anteriores, en un solo paso redox, se decidió disminuir el nivel de acidez estudiando el nitrobenzeno a pH = 26, trabajando con los siguientes electrodos: E_T = HMDE; E_R = Ag^0/Ag^+ ; E_A = Pt, en un medio con 0.05 M de TBAP en acetonitrilo. En la figura 25 se muestra el comportamiento voltamperométrico del nitrobenzeno (1.5 mM) a este valor de pH, bajo las condiciones mencionadas, a cuatro diferentes velocidades de barrido: b) 0.1 V/s, c) 0.2 V/s, d) 0.3 V/s, e) 0.4 V/s. El barrido de potencial se comenzó a partir del potencial de corriente nula en sentido catódico para detectar los picos de reducción del nitrobenzeno, el potencial de inversión se fijó antes de la barrera catódica. Se observa que el nitrobenzeno primero se

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

reduce a un $E_{p_c} = -1.57$ (V) (pico I). Esta especie vuelve a reducirse a un $E_{p_c} = -2.15$ (V) (pico II), En el barrido inverso se detectó el producto de la primera reducción del nitrobenceno a un potencial de pico anódico (E_{p_a}) = -1.49 V. El valor de potencial de los picos de oxidación (E_{p_a}) y de reducción (E_{p_c}), en el pico I, tienen una ligera variación y el ΔE_p observado entre los picos es de 0.08 V, lo que es indicador de que se trata de un sistema quasi reversible. Como se puede observar en la figura, al aumentar la velocidad de barrido, manteniendo la concentración constante (1.5 mM), se obtiene un incremento en los valores de corriente en I_{p_c} , en ambos picos, como se predice en la ecuación de Randles y Sevcik para un sistema donde el transporte de masa hacia el electrodo es controlado por difusión (Figura 25).

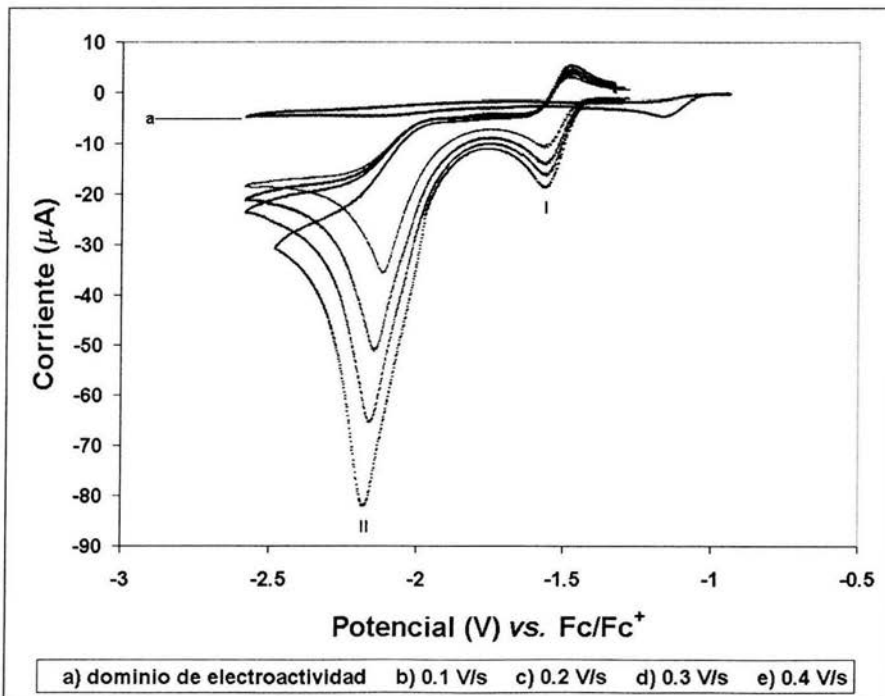


Figura 25. Graficas I/E del nitrobenceno a pH = 26 (TBAPhO/PhOH, 0.01 M/0.01 M) E_T , HMDE; E_R , Ag^0/Ag^+ ; E_A , Pt, (ACN/TBAP 0.05 M, c = 1.5 mM)

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Así mismo, al graficar I_{pc} vs. $v^{1/2}$, para el pico II, se observa un comportamiento lineal donde la ordenada al origen se encuentra cercana a cero, por las mismas razones explicadas con anterioridad, clásico de un control difusional (Figura 26).

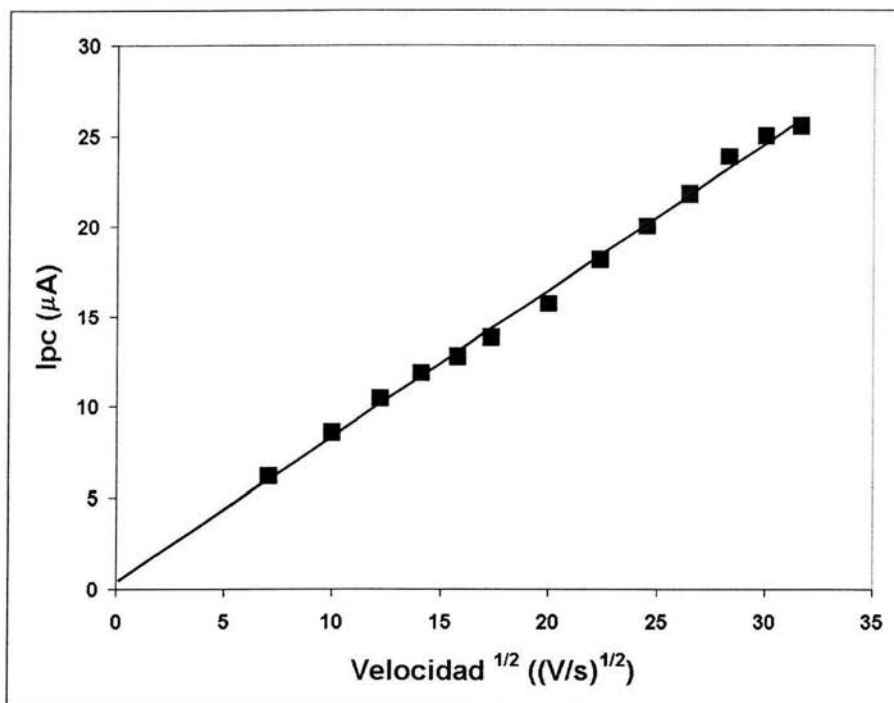


Figura 26. Gráfica I_{pc} vs. $v^{1/2}$, para la reducción del nitrobenceno (1.5 mM), pH = 26 (TBAPhO/PhOH, 0.01 M/0.01 M), E_T : HMDE, E_R : Ag^0/Ag^+ , E_A : Pt; (ACN/TBAP 0.05 M)

En el siguiente gráfico, se muestra el comportamiento voltamperométrico del nitrobenceno a pH = 20, sistema de referencia, (Figura 27 entrada a) y a pH = 26 (Figura 27 entrada b). Se observa, que los picos I a y b se encuentran a valores de potencial prácticamente iguales, sin embargo, en los valores de I_{pc} se observa una ligera variación. En los picos II a y b los valores de E_{pc} son diferentes, así como los valores de I_{pc} . Además si comparamos las gráficas 24 y 25, para el pico II, se observa que a pH = 18 y 20 los

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

valores de E_{p_c} son más negativos que a $\text{pH} = 26$. Esta señal fue propuesta para una reacción catalítica del Ph-NO_2^- con el medio, pero el hecho de que el pico IIb aparezca a potenciales menos negativos y valores de I_{p_c} menores, se debe a que el Ph-NO_2^- se reduce a $\text{Ph-NO}_2^=$, pero ahora reacciona con el fenol dando origen a la hidroxilamina, con la transferencia de tres electrones¹⁹ y no al ciclo catalítico previamente comentado.

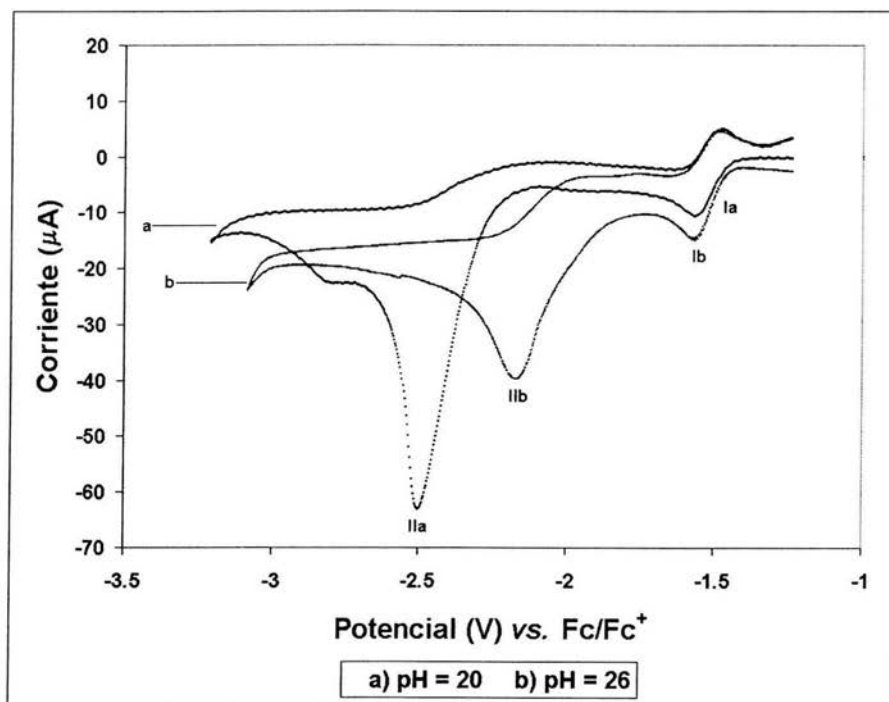


Figura 27 Graficas I/E del nitrobenzeno. E_T , HMDE; E_R , Ag^0/Ag^+ ; E_A , Pt, a) $\text{pH} = 20$ ($\text{Na}^+\text{Bz}^-_{\text{sat}}$), b) $\text{pH} = 26$ (TBAPhO/PhOH, 0.01 M/0.01 M) (ACN/TBAP 0.05 M,, $\nu = 0.2$ V/s)

VI.2 ELECTRÓLISIS A POTENCIAL CONTROLADO DE NITROCOMPUESTOS EN ACETONITRILO

VI.2.1 Nitrobenceno a pH = 15

Con el propósito de evaluar la cantidad de electrones consumidos en los medios de reacción se llevó a cabo una microelectrólisis a potencial controlado, siguiendo la reacción por medio de polarografía clásica. Se trabajó con nitrobenceno a pH = 15 empleando como electrodo de trabajo una poza de mercurio. Se impuso un potencial constante de -0.9 V vs. $\text{Ag}^{\circ}/\text{Ag}^+$ en ACN, empleando como contraelectrodo un alambre de platino, en un medio con 0.05 M de TBAP en acetonitrilo.

En la Tabla 2 se presentan los resultados experimentales a este valor de pH, donde se indica la cantidad de nitrobenceno, en mmol y la relación ácido/base: Lut/LutH (M) empleadas; la cantidad de electricidad teórica total (Q_{th}), la cantidad de electricidad (Q_{exp}) y el número de electrones obtenidos experimentalmente (n_{exp}). En los primeros dos experimentos la reacción de electrólisis se detuvo una vez transferida la cantidad de corriente correspondiente a cuatro electrones, donde se observa en los polarogramas (Figuras 28-31), que conforme pasa el tiempo, la onda de reducción va disminuyendo y al mismo tiempo aparece una onda de oxidación, la cual atribuimos a la formación de hidroxilamina. Sin embargo, después del paso de esta cantidad de carga, queda aproximadamente la mitad de materia prima sin electrolizar (Figura 31) y tres horas después de terminada la electrólisis, la onda de oxidación disminuye y la de reducción aumenta (Figura 32). En el experimento 3, se llevó a cabo la electrólisis hasta terminar con la totalidad de la materia prima consumiéndose 8.6 electrones en total. Esto puede deberse a reacciones químicas acopladas en el medio de reacción que generan especies

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

electrorreducibles consumiendo la fenilhidroxilamina. Es por ello que cuando se lleva a cabo la electrólisis completa de nitrobenceno, bajo estas condiciones de reacción se observa el paso de más de cuatro electrones y la evolución descrita de las señales polarográficas.

Experimento No.	Cantidad de nitrobenceno (mmol)	Relación: Lut / LutH (M)	Q_{th} (C)	Q_{exp} (C)	n_{exp}
1	0.070	2.9/0.08	27.27	27.27	4.0
2	0.120	3.0/0.09	46.40	46.40	4.0
3	0.143	3.59/0.10	55.48	119.50	8.6

Tabla 2. Resultados obtenidos en la microelectrólisis del nitrobenceno a pH = 15.

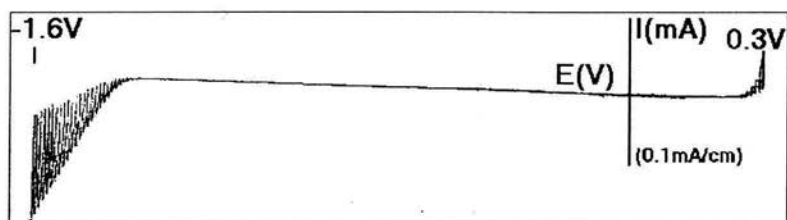


Figura 28. Polarograma obtenido en 2.94 M de Lut y 0.08 M de LutH y 0.05 M de TBAP en ACN. E_T : EGM, E_R : Ag^0/Ag^+ , E_A : Pt. Medio de reacción.

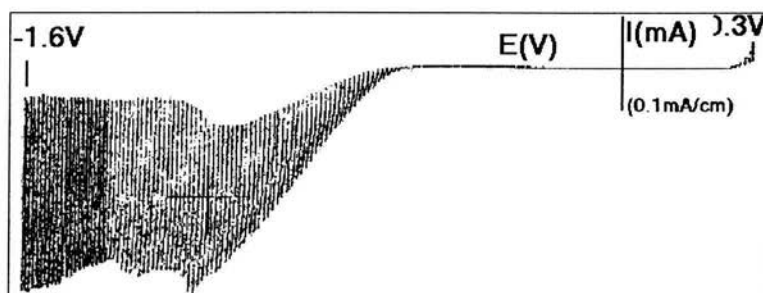


Figura 29. Polarograma obtenido para 0.070 mmol de nitrobenceno en 2.94 M de Lut y 0.08 M de LutH y 0.05 M de TBAP en ACN. E_T : EGM, E_R : Ag^0/Ag^+ , E_A : Pt. Medio de reacción + materia prima, sin electrolizar.

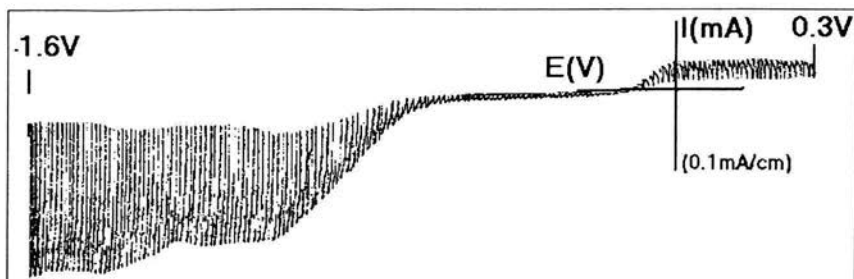


Figura 30. Polarograma obtenido para 0.070 mmol de nitrobenzeno en 2.94 M de Lut y 0.08 M de LutH y 0.05 M de TBAP en ACN. E_T : EGM, E_R : Ag^0/Ag^+ , E_A : Pt. Después del paso de 13.63 C (la mitad de carga necesaria para transformar la mitad de la materia prima).

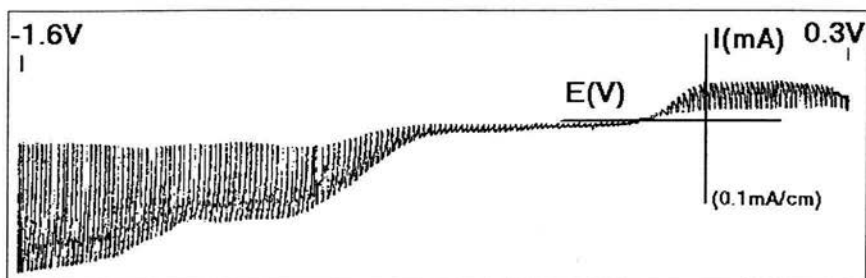


Figura 31. Polarograma obtenido para 0.070 mmol de nitrobenzeno en 2.94 M de Lut y 0.08 M de LutH y 0.05 M de TBAP en ACN. E_T : EGM, E_R : Ag^0/Ag^+ , E_A : Pt. Después del paso de 27.27 C (la carga necesaria para transformar el total de la materia prima, correspondiente a cuatro electrones).

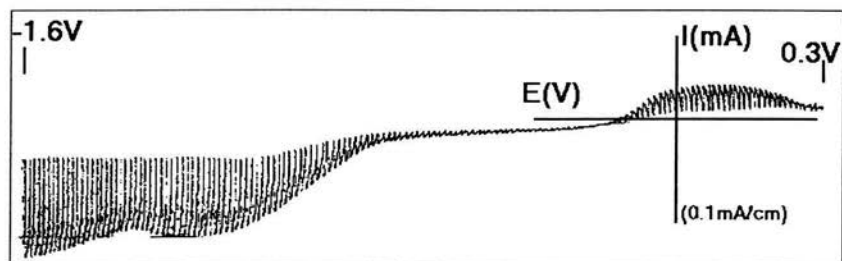
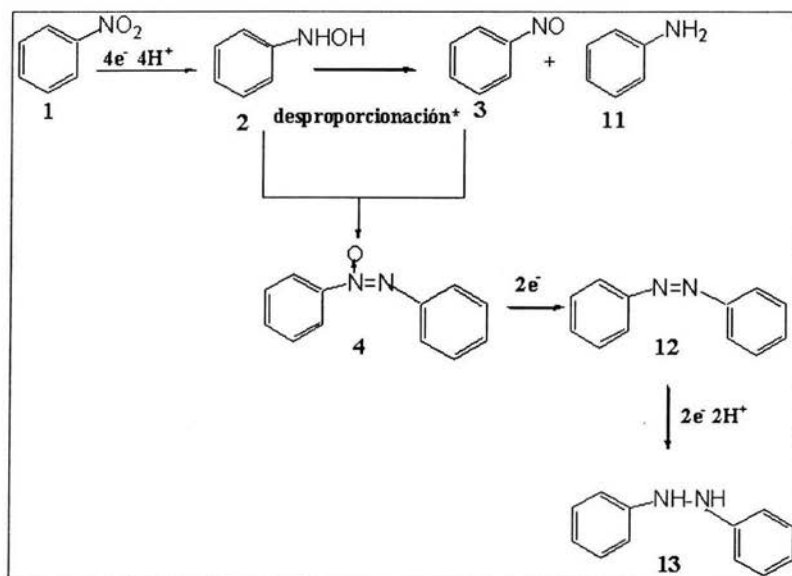


Figura 32. Polarograma obtenido para 0.070 mmol de nitrobenzeno en 2.94 M de Lut y 0.08 M de LutH y 0.05 M de TBAP en ACN. E_T : EGM, E_R : Ag^0/Ag^+ , E_A : Pt. Tres horas después de terminada la electrólisis.

La reacción esperada es la reducción del nitrobenzeno (1) a la fenilhidroxilamina correspondiente (2) (Esquema 8), como fue determinado anteriormente en voltamperometría cíclica para estas condiciones de reacción (ver página 50), con un

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

consumo total de cuatro electrones. Sin embargo, del análisis coulombimétrico (Tabla 2) y de los polarogramas mostrados se concluye que la fenilhidroxilamina (2) es inestable en este medio de reacción y vía su desproporción origina nitrosobenceno (3) y fenilamina (11), disminuyendo la señal de oxidación de 2, que por medio de una reacción de condensación entre la fenilhidroxilamina y el nitrosobenceno generado se obtiene el azobenceno (4), el cual puede generar las señales de reducción que se observan en polarografía (12,13).*



Esquema 8. Mecanismo propuesto de electroreducción del nitrobeneno a pH = 15.

Con el fin de preparar y caracterizar los productos de reacción a este valor de pH, se realizó una macroelectrólisis de 0.425 mmol de nitrobeneno a pH = 15 (Lut/LutH 2.12 M/ 0.06 M), en las mismas condiciones de la microelectrólisis. Una vez terminada la

* Diccionario de Química, Grupo Editorial Norma Educativa, primera edición, Colombia (1995).

macroelectrólisis, se aisló el producto mayoritario por medio de cromatografía en columna y se obtuvieron sus correspondientes espectros de IR, RMN ^1H , ^{13}C .

Los espectros revelan que el producto mayoritario corresponde en efecto, como se propuso anteriormente, al azoxibenceno. Este producto en IR presenta la banda de absorción característica del grupo azoxi en 1299.6 cm^{-1} . En RMN ^1H se observan las señales de dos dobles de dobles a 8.25 ppm integra para dos protones, que por su desplazamiento químico corresponden a los hidrógenos en posición *orto* al grupo azoxi ($\text{O}^-\text{N}^+=\text{N}$), a 8.16 ppm integra para dos protones, que corresponden a los hidrógenos en posición *para* y *meta* al grupo azoxi (N^+-O) y a 7.5 ppm se observa un multiplete que integra para los seis protones restantes. En RMN ^{13}C se observan las señales correspondientes a los ocho carbonos, en 148.3 y 143.9 ppm corresponden a los carbonos unidos al grupo azoxi, en 131.5 y 129.5 ppm corresponden a los carbonos en posición *para* respecto al grupo azoxi, en 128.7 y 128.6 ppm corresponden a los carbonos en posición *meta* al grupo azoxi y en 125.5 y 122.3 ppm, corresponde a los carbonos en posición *orto* respecto al grupo azoxi.

Este resultado concuerda con el mecanismo de electroreducción del nitrobenzono a $\text{pH} = 15$ (Esquema 8), donde se confirma la inestabilidad de la fenilhidroxilamina en este medio de reacción, originando el azoxibenceno.

VI.2.2 Nitrobenzono a $\text{pH} = 13$

Con el fin observar la estabilidad del nitrosobenceno en el medio Lut/LutH en ACN, se llevó a cabo la microelectrólisis de 0.178 mmol de nitrobenzono, con cambio de polaridad, a $\text{pH} = 13$ (Lut/LutH 2.96 M/1.18 M) empleando como electrodo de trabajo una

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

poza de mercurio, electrodo de referencia: Ag^0/Ag^+ en ACN y como contraelectrodo un alambre de platino, en un medio con 0.05 M de TBAP en acetonitrilo. El nitrobenzeno fue reducido a la correspondiente hidroxilamina rápidamente imponiendo un potencial mayor (-1.1 V), transfiriendo la cantidad de corriente correspondiente a cuatro electrones. Posteriormente, la hidroxilamina fue oxidada a nitrosobenceno, a un potencial constante de 0.25 V. Una vez obtenido el nitrosobenceno se atrapó adicionando 0.356 mmol de *para*-toluensulfinato de sodio.

La reacción de microelectrólisis fue monitoreada por medio de polarografía clásica donde se observa, en la siguiente serie de figuras, la reducción completa de nitrobenzeno a la fenilhidroxilamina con el paso de 70.01 C, correspondientes a la carga total de cuatro electrones (Figuras 33-35). Después de oxidar la fenilhidroxilamina se observa la presencia del nitrosobenceno (Figura 36 entrada a) y del azoxibenceno (Figura 36 entrada b). Una vez adicionado el *p*-toluensulfinato de sodio, desaparece la onda correspondiente al nitrosobenceno, observándose únicamente la presencia de la señal correspondiente al azoxibenceno, aislado después del tratamiento de la reacción de macroelectrólisis (Figura 37). Después de 72 horas no se observa ningún cambio en el medio de reacción.

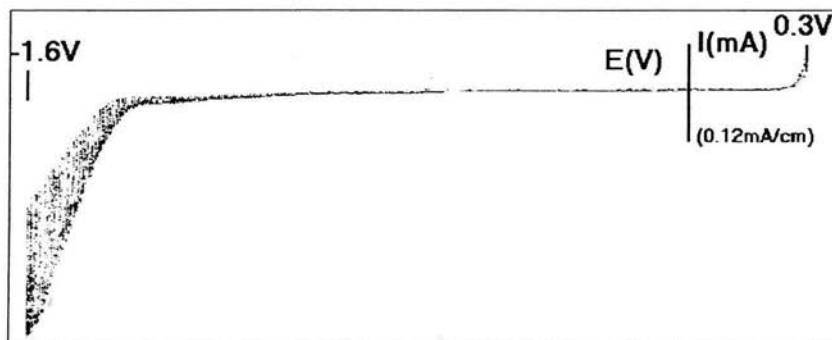


Figura 33. Polarograma obtenido en 2.96 M de Lut y 1.18 M de LutH y 0.05 M de TBAP en ACN. E_T : EGM, E_R : Ag^0/Ag^+ , E_A : Pt. Medio de reacción.

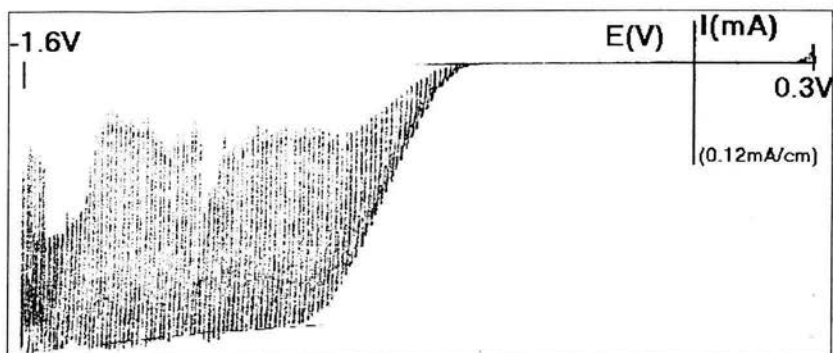


Figura 34. Polarograma obtenido para 0.178 mmol de nitrobenzeno en 2.96 M de Lut y 1.18 M de LutH y 0.05 M de TBAP en ACN. E_T : EGM, E_R : Ag^0/Ag^+ , E_A : Pt. Medio de reacción + materia prima.

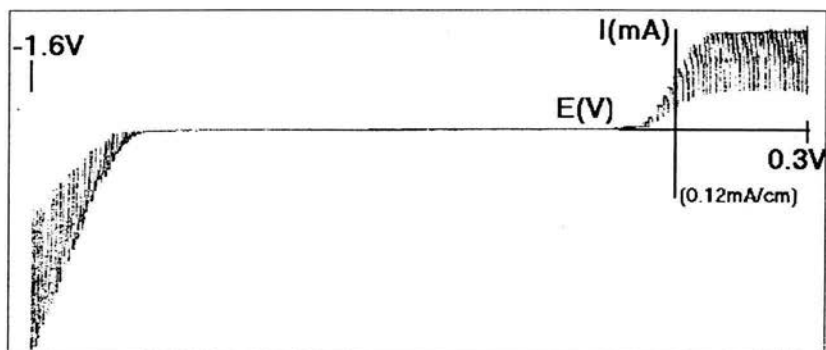


Figura 35. Polarograma obtenido para 0.178 mmol de nitrobenzeno en 2.96 M de Lut y 1.18 M de LutH y 0.05 M de TBAP en ACN. E_T : EGM, E_R : Ag^0/Ag^+ , E_A : Pt. Después del paso de 70.01 C (la carga necesaria para transformar el total de la materia prima, correspondiente a cuatro electrones).

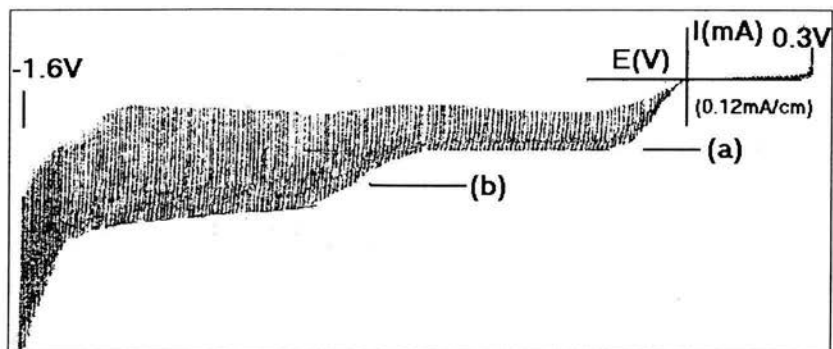


Figura 36. Polarograma obtenido para 0.178 mmol de nitrobenzeno en 2.96 M de Lut y 1.18 M de LutH y 0.05 M de TBAP en ACN. E_T : EGM, E_R : Ag^0/Ag^+ , E_A : Pt. Después de 22.12 C (la carga necesaria para transformar la hidroxilamina a nitrosobenzeno, correspondiente a dos electrones). a) nitrosobenzeno; b) azobenzeno.

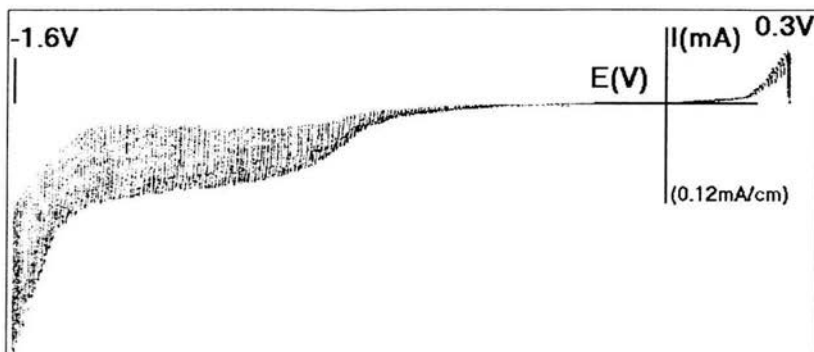


Figura 37. Polarograma obtenido para 0.178 mmol de nitrobenzeno en 2.96 M de Lut y 1.18 M de LutH y 0.05 M de TBAP en ACN. E_T : EGM, E_R : Ag^0/Ag^+ , E_A : Pt. Después de ser adicionado el *p*-toluensulfinato de sodio.

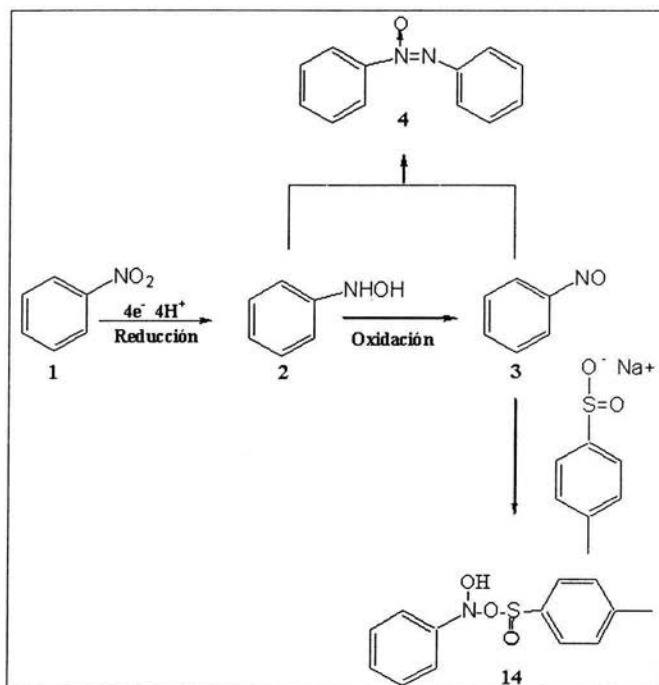
Con el fin de preparar y caracterizar los productos de la reacción a este valor de pH, se realizó una macroelectrólisis de 1.28 mmol de nitrobenzeno a $pH = 13$ (Lut/LutH 2.57 M/ 1.02 M), en las mismas condiciones de la microelectrólisis. Una vez terminada la electrólisis el nitrosobenceno obtenido fue atrapado con 2.56 mmol de *p*-toluensulfinato de sodio; después de 72 horas se aislaron los productos mayoritarios por medio de cromatografía en columna y se obtuvo su correspondiente espectro de RMN 1H y ^{13}C .

Los espectros muestran la presencia del azoxibenceno, analizado con anterioridad, y del nitrosobenceno atrapado por el grupo *p*-toluensulfinato, en RMN 1H se observan las señales características: a 2.40 ppm un singulete que integra para tres protones, los cuales corresponden al metilo del grupo *p*-toluensulfinato, parte un sistema AA'BB' a 7.42 ppm que integra para dos protones, que corresponden a los hidrógenos en posición *orto* al grupo sulfinato y a 7.22 ppm se observa un multiplete que integra para los siete protones restantes. En RMN ^{13}C se observan las señales a 144.9 ppm que corresponde al carbono unido al grupo sulfinato (C-S), a 141.65 ppm corresponden al carbono unido al grupo

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

fenilhidroxilamina (C-N), a 129.8, 129.0, 128.8, 128.2, 127.3 y 122.9 ppm corresponden a los carbonos de los anillos y a 21.6 ppm corresponde al metilo del grupo *p*-toluensulfinato.

De los productos obtenidos en la macroelectrólisis y de los polarogramas mostrados, se concluye que al reducir el nitrobenenceno (1) a la fenilhidroxilamina (2) en estas condiciones, esta es estable, completándose la reacción de electrólisis con la cantidad de carga esperada. Su oxidación genera el nitrosobenceno (3), que es atrapado por medio de *p*-toluensulfinato de sodio y aislado del medio de reacción (14). Sin embargo, también se genera el azobenceno (4), como producto de la reacción de condensación entre la fenilhidroxilamina y el nitrosobenceno obtenido (Esquema 9).



Esquema 9. Mecanismo propuesto de reducción-oxidación de nitrobenenceno a pH = 13.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo al análisis realizado, se concluye que al reducir el nitrobencono se obtiene la fenilhidroxilamina, siendo inestable a $\text{pH} = 15$ y estable a $\text{pH} = 13$, originándose el nitrosobenceno en ambos casos. Pero nunca se observa la reducción directa, vía la transferencia de dos electrones, de nitrobencono a nitrosobenceno.

VI.2.3 *o*-Nitrobenzoato de metilo a $\text{pH} = 13$

Con el fin de comprobar la estabilidad de la fenilhidroxilamina a $\text{pH} = 13$, se llevó a cabo la microelectrólisis del *o*-nitrobenzoato de metilo, siguiendo la reacción por medio de polarografía clásica. Se utilizó como electrodo de trabajo una poza de mercurio, se impuso un potencial constante de $-1.1 \text{ V vs. Ag}^0/\text{Ag}^+$ en ACN, empleando como contraelectrodo un alambre de platino, en un medio con 0.05 M de TBAP en acetonitrilo.

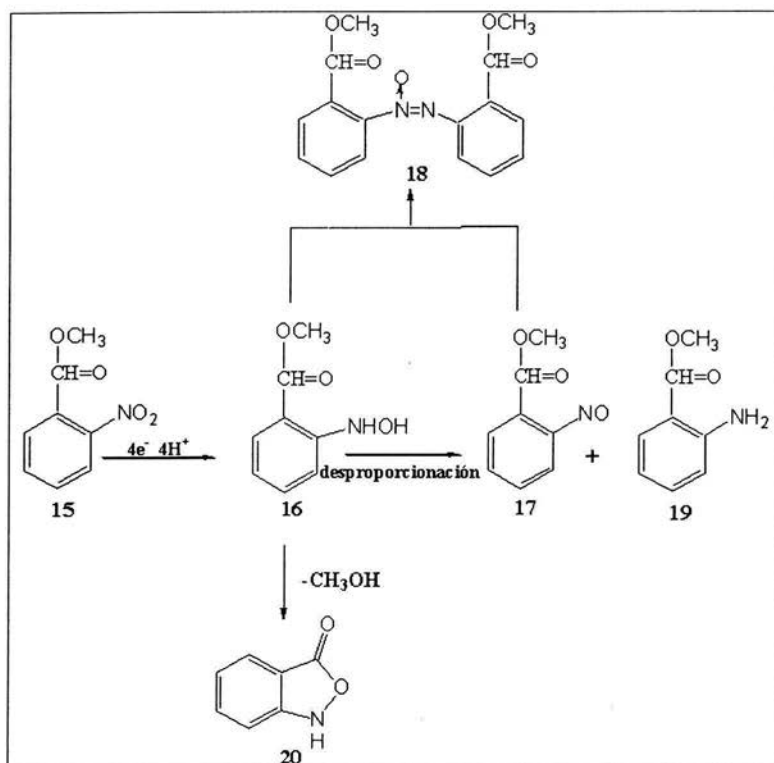
En la Tabla 3 se presentan los resultados experimentales a este valor de pH , donde se indica la cantidad de nitrobencono, en mmol y la relación ácido/base: Lut/LutH (M) empleadas; la cantidad de electricidad teórica total (Q_{th}), la cantidad de electricidad (Q_{exp}) y el número de electrones obtenidos experimentalmente (n_{exp}) en cada uno de los experimentos. En los experimentos la reacción de electrólisis se detuvo cuando en polarografía la señal del nitrobencono desaparece totalmente, lo que consumió la cantidad de corriente correspondiente a seis electrones.

Experimento No.	Cantidad de nitrobencono (mmol)	Relación: Lut / LutH (M)	Q_{th} (C)	Q_{exp} (C)	n_{exp}
1	0.129	2.15/0.86	49.90	74.85	6.0
2	0.187	3.12/1.24	72.29	108.43	6.0
3	0.128	2.13/0.85	49.47	86.57	7.0

Tabla 3. Resultados obtenidos en la microelectrólisis del *o*-nitrobenzoato de metilo a $\text{pH} = 13$.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La reacción esperada es la reducción del *o*-nitrobenzoato de metilo (15) a la hidroxilamina correspondiente (16) y ciclización a la benzoisoxazolona³¹ (20), con un consumo total de cuatro electrones. Sin embargo, el análisis coulumbimétrico (Tabla 3) nos indica que bajo estas condiciones se consumen más de cuatro electrones. Esto puede deberse a reacciones químicas acopladas en el medio de reacción, como la desproporción de la fenilhidroxilamina, originando el *o*-nitrosobenzoato de metilo (17), la correspondiente amina (19) y consecuentemente el producto de condensación (18) (Esquema 10).



Esquema 10. Mecanismo propuesto de reducción del *o*-nitrobenzoato de metilo a pH = 13.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la siguiente serie de figuras se muestran los polarogramas correspondientes a la evolución de la reacción, donde se observa que conforme pasa el tiempo, la onda de reducción va disminuyendo y al mismo tiempo aparece una onda de oxidación, la cual atribuimos a la formación de hidroxilamina correspondiente (Figuras 38-40). Esta última a pesar de la desaparición de nitrobenzeno no se acumula (Figura 41), lo que indica que reacciona con el medio.

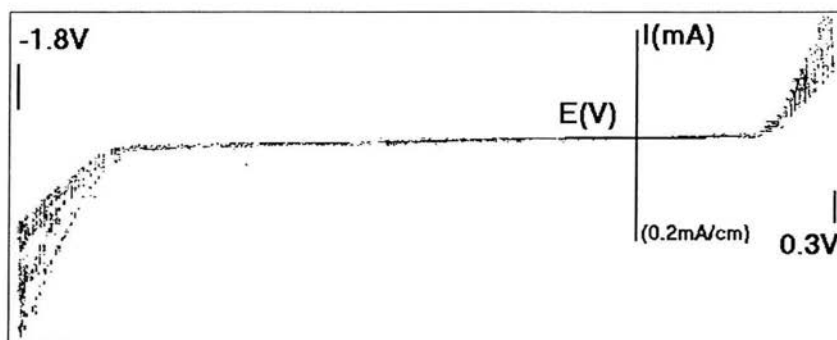


Figura 38. Polarograma obtenido en 2.15 M de Lut y 0.86 M de LutH y 0.05 M de TBAP en ACN. E_T : EGM, E_R : Ag^0/Ag^+ , E_A : Pt. Medio de reacción.

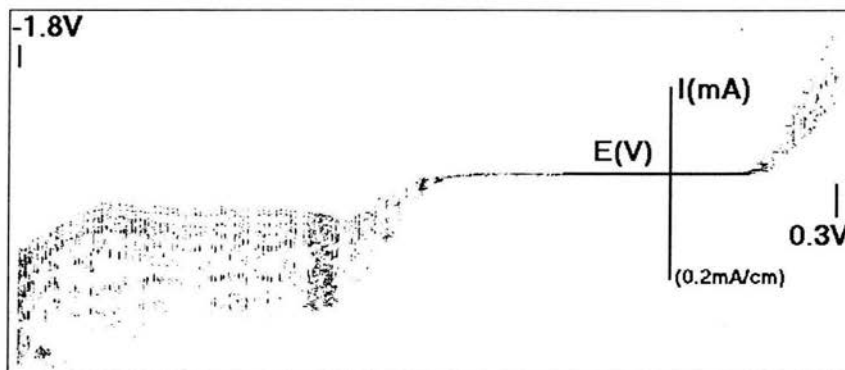


Figura 39. Polarograma obtenido para 0.129 mmol de nitrobenzeno en 2.15 M de Lut y 0.86 M de LutH y 0.05 M de TBAP en ACN. E_T : EGM, E_R : Ag^0/Ag^+ , E_A : Pt. Medio de reacción + materia prima.

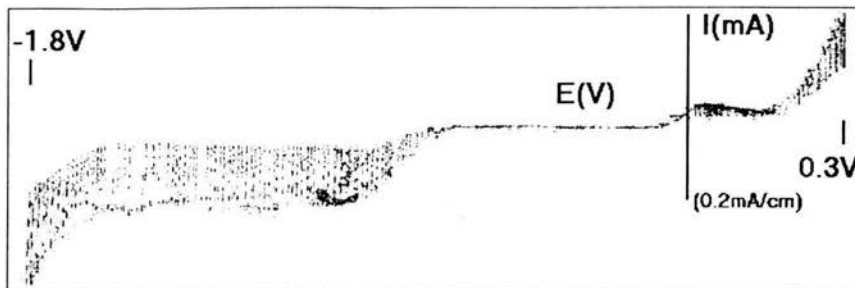


Figura 40. Polarograma obtenido para 0.129 mmol de nitrobenzeno en 2.15 M de Lut y 0.86 M de LutH y 0.05 M de TBAP en ACN. E_T : EGM, E_R : Ag^0/Ag^+ , E_A : Pt. Después de 49.90 C (la carga necesaria para transformar el total de la materia prima, correspondiente a cuatro electrones)

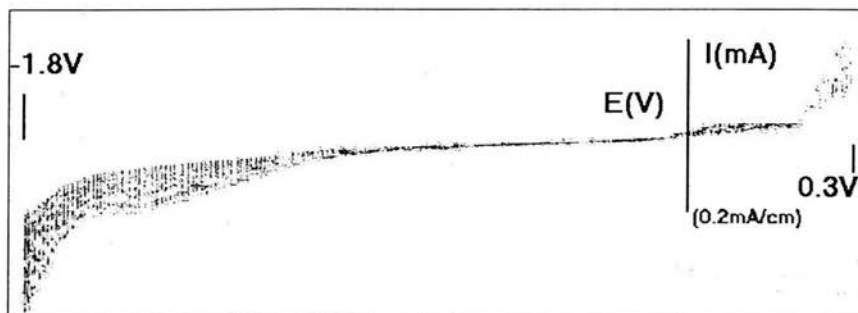


Figura 41. Polarograma obtenido para 0.129 mmol de nitrobenzeno en 2.15 M de Lut y 0.86 M de LutH y 0.05 M de TBAP en ACN. E_T : EGM, E_R : Ag^0/Ag^+ , E_A : Pt. Después de 74.85 C (la carga necesaria para transformar el total de la materia prima, correspondiente a seis electrones)

Con el fin de preparar y caracterizar los productos de reacción a este valor de pH, se realizó una macroelectrólisis de 0.68 mmol de *o*-nitrobenzoato de metilo a pH = 13 (Lut/LutH 1.37 M/ 0.54 M), en las mismas condiciones de la microelectrólisis. Una vez terminada la electrólisis se aislaron los productos mayoritarios y se obtuvo su correspondiente espectro de RMN 1H .

Los espectros revelan la presencia de la benzoisoxazolona observándose las señales principales en RMN 1H , a 7.91 ppm se observa un sistema doble de dobles que integra para el protón en posición *orto* al grupo carbonilo, a 7.31 ppm se observa un sistema triple de dobles que integra para el protón en posición *meta* al grupo carbonilo, a 6.67 ppm se

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

observa un sistema triple_{ancho} que integra para el protón en posición *para* al grupo carbonilo, a 6.68 ppm se observa un sistema doble de dobles que integra para el protón en posición *orto* al grupo amino y a 4 ppm se observa una señal ancha que se asigna al protón del grupo amino. Y además se obtiene el azoxibenceno correspondiente, observándose en RMN ¹H un sistema doble de dobles a 8.05 ppm que corresponde al protón en posición *orto* al grupo azoxi (N⁺-O⁻), dos sistemas doble de dobles a 8.03 y 7.9 ppm que corresponde a los protones en posición *orto* al grupo benzoato de metilo, a 7.69 ppm se observa un sistema triple de dobles que corresponde al protón en posición *para* al grupo azoxi (N⁺-O⁻), a 7.6 y 7.58 ppm se observan dos sistemas triple de dobles que corresponde a los protón en posición *para* al grupo benzoato de metilo, a 7.43 y 7.4 ppm se observan dos sistemas doble de doble y triple de dobles, respectivamente, que corresponde a los protones en posición *meta* al grupo benzoato de metilo y a 3.90 y 3.88 ppm se observan dos singuletes que integran para seis protones correspondientes a los metilos del grupo benzoato de metilo.

Este resultado confirma el paso del *o*-nitrobenzoato de metilo a la fenilhidroxilamina correspondiente (**16**), ya que se observa la formación de la benzoisoxazolona (**20**), sin embargo, **16** es inestable en el medio de reacción ya que se lleva a cabo su desproporción, originando el *o*-azoxibenzoato de metilo (**18**).

VII. CONCLUSIONES

- En la reducción de nitrobenzeno a $\text{pH} = 26$ (TBAPhO/PhOH, 0.01 M/0.01 M) en ACN_{anh} , se observa el sistema reversible $\text{Ph-NO}_2/\text{Ph-NO}_2^-$ con la transferencia de un electrón, y una segunda señal que se atribuye a la reducción del Ph-NO_2^- a la Ph-NHOH , con la transferencia de tres electrones, debido a la presencia del fenol como donador de protones.
- En la reducción de nitrobenzeno a $\text{pH} = 20$ ($\text{Na}^+\text{Bz}^-_{\text{sat}}$) en ACN_{anh} , además de observarse el sistema reversible $\text{Ph-NO}_2/\text{Ph-NO}_2^-$, se observa una segunda señal de reducción, a potencial mayor que la observada a $\text{pH} = 26$. Se propone que ocurre una reacción catalítica originada por el Ph-NO_2^- que se reduce a $\text{Ph-NO}_2^=$, el cual reacciona con el ACN generando nuevamente el Ph-NO_2^- .
- En la reducción de nitrobenzeno a $\text{pH} = 18$ (Lut, 0.1M) en ACN_{anh} , se observan los mismos sistemas que a $\text{pH} = 20$.
- La reducción de 1.5 mM de nitrobenzeno a $\text{pH} = 15$ (Lut/LutH, 0.75 M/0.0225 M) en ACN_{anh} , ocurre con la transferencia de cuatro electrones, obteniéndose la fenilhidroxilamina, que en la escala de tiempo de la voltamperometría cíclica es estable en el medio y puede oxidarse al nitrosobenceno. En electrólisis exhaustiva, esta no es estable y se desproporciona.
- La reducción de 1.5 mM de nitrobenzeno a $\text{pH} = 13$ (Lut/LutH, 0.1 M/0.04 M) en ACN_{anh} , ocurre con la transferencia de cuatro electrones, obteniéndose nuevamente la fenilhidroxilamina, estable en el medio de electrólisis.
- No fue posible estabilizar el producto de la reducción de dos electrones del nitrobenzeno, bajo las condiciones de reacción utilizadas.

PROPUESTA

Para poder estabilizar el nitrosobenceno a partir de la reducción del nitrobenzeno, con la transferencia de dos electrones, se debe encontrar un donador de protones menos ácido, obteniéndose así un adecuado nivel de acidez del medio de reacción que permita controlar el grado de reducción del nitrobenzeno.

VIII. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Núñez-Vergara L. J., Bonita M., Sturm J. C., Navarrete P. A., Bollo S., Squella J. A.; *J. Electroanal. Chem. Soc.*; 506 (2001) 48.
- (2) Boyer J. H., dans: Patai S., Ed., *The Chemistry of the Nitro and Nitroso Group*, Interscience Publishers, Vol 1, Chap. 5, USA, (1970).
- (3) Seidentaden W., *Methoden der Organischchem Chemie* (Houben-Weyl), Band x/1, Stick stott Verbindungen I., teil 1, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, (1971), 1017.
- (4) Dickinson W. B., *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3580.
- (5) Ciamician G., Silber P., *Chem. Ber.*, 34 (1901) 2040; Russell D.W., *J. Chem. Soc.*, (1964) 2829.
- (6) Mel'nikov E. B., Soboch G. A., Belyaev E. Y., Russ, *J. Org. Chem.*, 31 (1995) 1640; Sakave S., Tsubakino T., Nishiyama Y., Ishii Y., *J. Org. Chem.*, 58 (1993) 3633.
- (7) Bosh E., Kochi J. K., *J. Org. Chem.*, 59 (1994) 5573.
- (8) Darchen A., Peltier D., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973) 1608; Tallec A., *Electrochimie Organique Masson*, Paris, (1985), 130-131.
- (9) Coleman G. H., McCloskey C. M., Stuart F. A., con Blatt A. H., Ed., *Organic Synthesis* (collective), Vol. 3, JohnWiley Inc., New York, (1967), 668.
- (10) Frontana Uribe Bernardo A., *Electrosynthèse d'hétérocycles azotés (indazoles 2-N-substitués en cellule "redox" à circulation de nitrobenzènes ortho-substitués*; tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas, Universite de Rennes, (1999), 2-9.

- (11) Haber F., Shuktz H., *Chem. Rev.* 62 (1962) 19.
- (12) Lukashevich V. O., *Uspekhi Khimii*, 1 (1948) 692.
- (13) Tomilov A. P., Mairanovskil s. G., *Electrochemistry of Organic Componds*, Adivision of John Wiley & Sons INC., New York, (1972), 248.
- (14) Antropov L. I., *ZhFKh*, 25 (1951) 419; Izgary Shev N. A., M Y_A., Fioshin-DoKlady AN SSSR, 40 (1953) 581; Allen M. J., *Organic Electrode Prosses*, New York, Reinhold (1958); Fioshin M. Y_A., Summary of Candate's Thesis, Moscow, (1953).
- (15) Darchen A., *J. Electroanal. Chem.*, 78 (1977) 81.
- (16) Darchen A., Moinet C., *J. Amer. Chem. Soc.* (1976) 820.
- (17) Korshunov I., Kirillov A., *ZhOKh* 18 (1940) 785; Hollek L., *Rev. Polarogr.* (Kyoto) 11 (1963) 129.
- (18) Baeza Reyes J. A., *Control del mecanismo de electrorreducción de moléculas orgánicas por imposición del nivel de acidez en medios apróticos*, tesis para obtener del grado de Doctor en Ciencias, UNAM, México, D. F. (1977), 11, 74-76.
- (19) Smith W. H., Bard A. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 5203.
- (20) Geske D. H., Maki A. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 2671.
- (21) Fry A. J., *Electrochemistry of nitrocompounds*, Wsleyan University, Middletown, Connecticut, USA, cap. 8 (1982), 319-321.
- (22) Baeza A., Ortiz J. L., González I., *J. Electroanal. Chem.*, 429 (1997) 121.
- (23) Laviron E., Roullier L., *J. Electroanal. Chem.*, 288 (1990) 165.
- (24) Ortiz Delgado J. L., Baeza A., González I., Sanabria R., Miranda R., *J. Electroanal. Chem.*, 411 (1996) 1003.

- (25) Amatore C., Capobianco G., Farnia G., Sandona G., Savéant J. M., Severin M., Vianello E., *J. Amer. Chem. Soc.*, 107(1985) 1815.
- (26) Andrieux C. P., Savéant J. M., Tessier D., *J. Electroanal. Chem.*, 63 (1975) 429.
- (27) Sankar P. S., Reddy S. J., *Contmporary Electroanalytical Chemistry*, Ed. Ivaska A., Lewenstan A., Sara R., Plenum Press, New York, (1990), 339; Squella J. A., Bollo S., De la Fuente J., Núñez-Vergara L. J., *Bioelectrochem. and Bioenergetics*, 34 (1994) 13.
- (28) Kolthoff I. M., Chantooni M. K., *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1967) 4428.
- (29) Kolthoff I. M., Chantooni M. K. Jr., Bhowmik S., *J. Anal. Chem.* 39 (1967) 315.
- (30) Kolthoff I. M., Chantooni M. K. Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 97 (1975) 1376; Fritz J. S., *Acid-base titrations in nonaqueous solvents*, Allyn and Bacon Inc. (1973).
- (31) Gutiérrez Ramírez C., *Estudio electroquímico de nitrobenzeno en medio aprótico (estabilización de hidroxilaminas de nitroderivados)*, tesis para obtener el grado de licenciatura, UNAM, México, D. F., (2003) 16-17.
- (32) Bautista Martínez J. M., *Electrorreducción de anilino perezonas, efecto de los sustituyentes y evidencia de reacciones de autoprotónación y su control por la modificación del nivel de acidez del medio*, tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias, UNAM, México, D. F. (2000).
- (33) Pingarrón Carrazón J. M., Sánchez Batanero P., *Química electroanalítica, fundamentos y aplicaciones*, Ed. Síntesis, España (1999) 16-17, 26, 264-265.

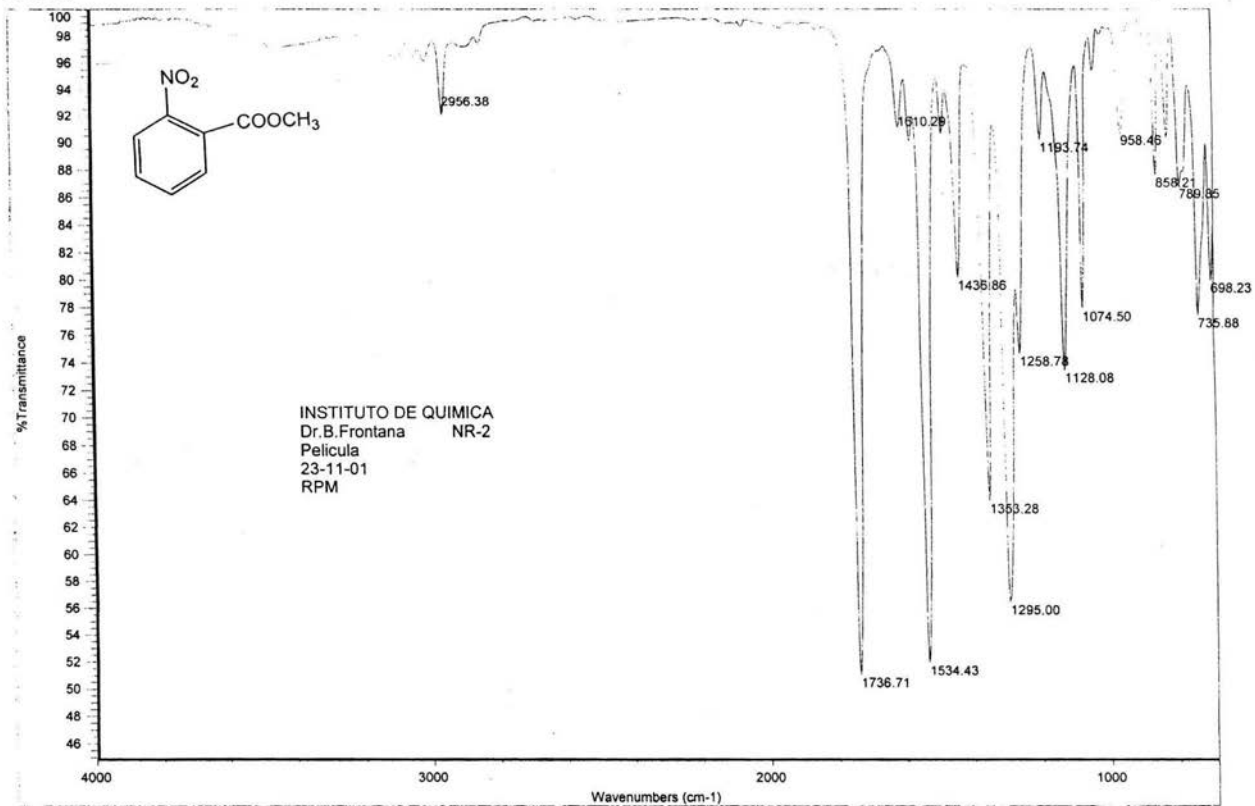
VIII. BIBLIOGRAFIA

- (34) Bard Faulkner, *Electrochemical methods, fundamentals and application*. 2da. Edition, Ed. John Wiley & Sons. Inc., USA (2001) 20, 26, 427.
- (35) Ayres G. H., *Análisis químico cuantitativo*, Ed. Harla, 2da. Edición, University of Texas, Autín, México (1979) 545-546, 560-561.
- (36) Perrin D. D., *Purification of laboratory chemicals*, 2da. edition Oxford-Pergamon, USA, (1980), 253.
- (37) Trémillon B., *Electrochimie analytique et réaction en solution*, Tome I, Masson, (1993) 253.



Instituto de Química, UNAM

Laboratorio de Infrarrojo

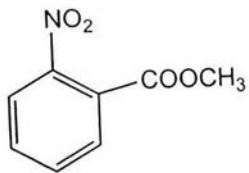


Espectro 1a

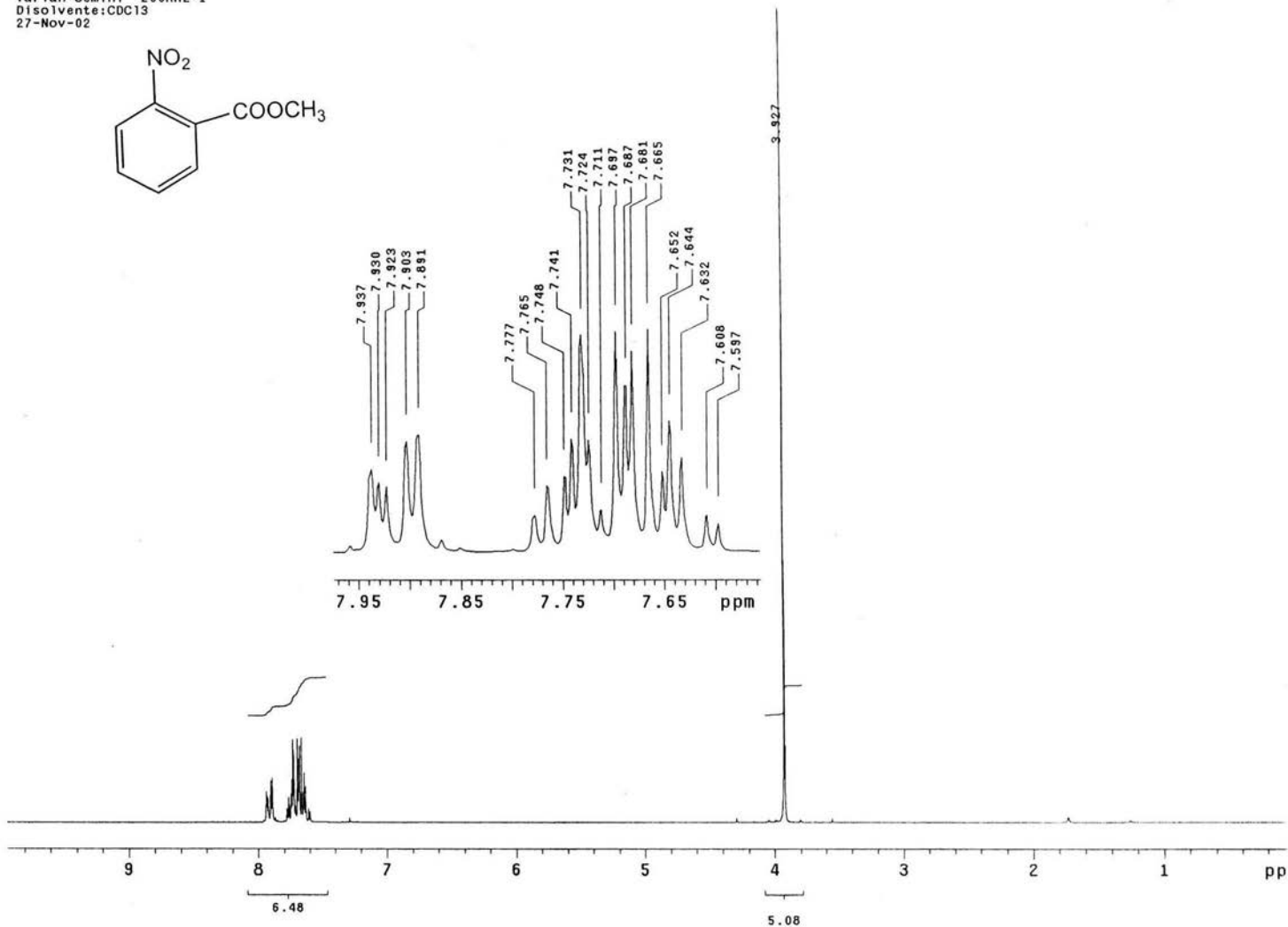
IX. ANEXO

IX. ANEXO

Instituto de Química UNAM NZ
Dr. Bernardo Frontana/Roxana N.
Clave: RN-0
Experimento: 1H
Varian-Gemini 200MHz-1
Disolvente: CDCl3
27-Nov-02



Espectro 1b



ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Dr. Bernardo Frontana
Roxana N.
NR-2
NZ

Solvent: CDCl₃
Temp. 27.0 C / 300.1 K
UNITY-300 "up500"

PULSE SEQUENCE

Relax. delay 1.000 sec
Pulse 42.8 degrees
Acq. time 0.399 sec
Width 19002.4 Hz
1300 repetitions

OBSERVE C13, 75.4216947 MHz

DECOUPLE H1, 299.9479281 MHz

Power 48 dB

continuously on

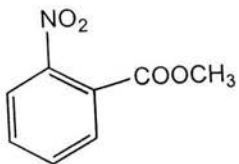
WALTZ-16 modulated

DATA PROCESSING

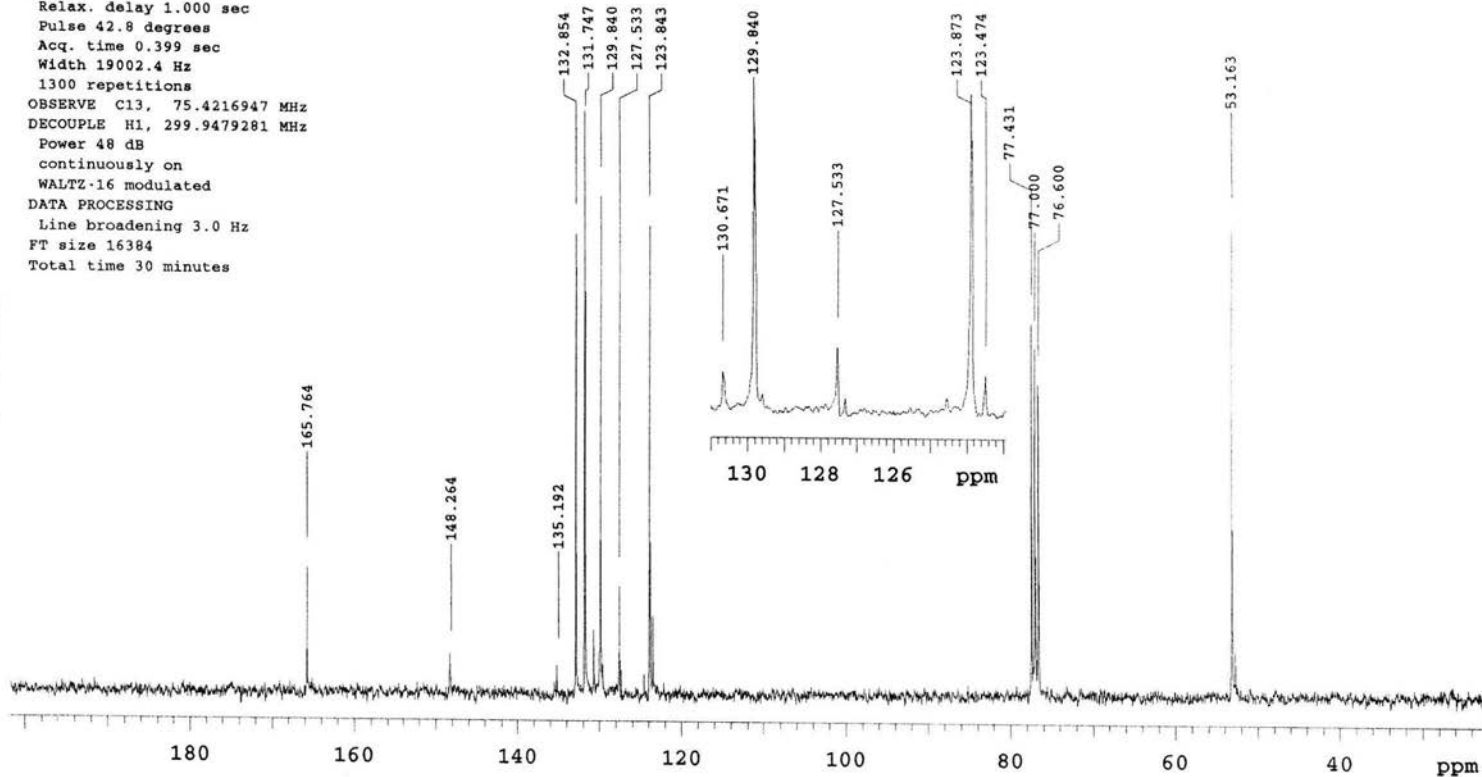
Line broadening 3.0 Hz

FT size 16384

Total time 30 minutes



Espectro Ic



[Mass Spectrum]

Data : Dr-Frontana-Bernardo-063 Date : 14-Oct-10 12:44

Sample: NR-2

Note : -

Inlet : Direct Ion Mode : EI+

Spectrum Type : Normal Ion (MF-Linear)

RT : 0.52 min Scan# : (12,24)

Temp : 65.3 deg.C

SP : m/z 150.0000 Int. : 1007.42

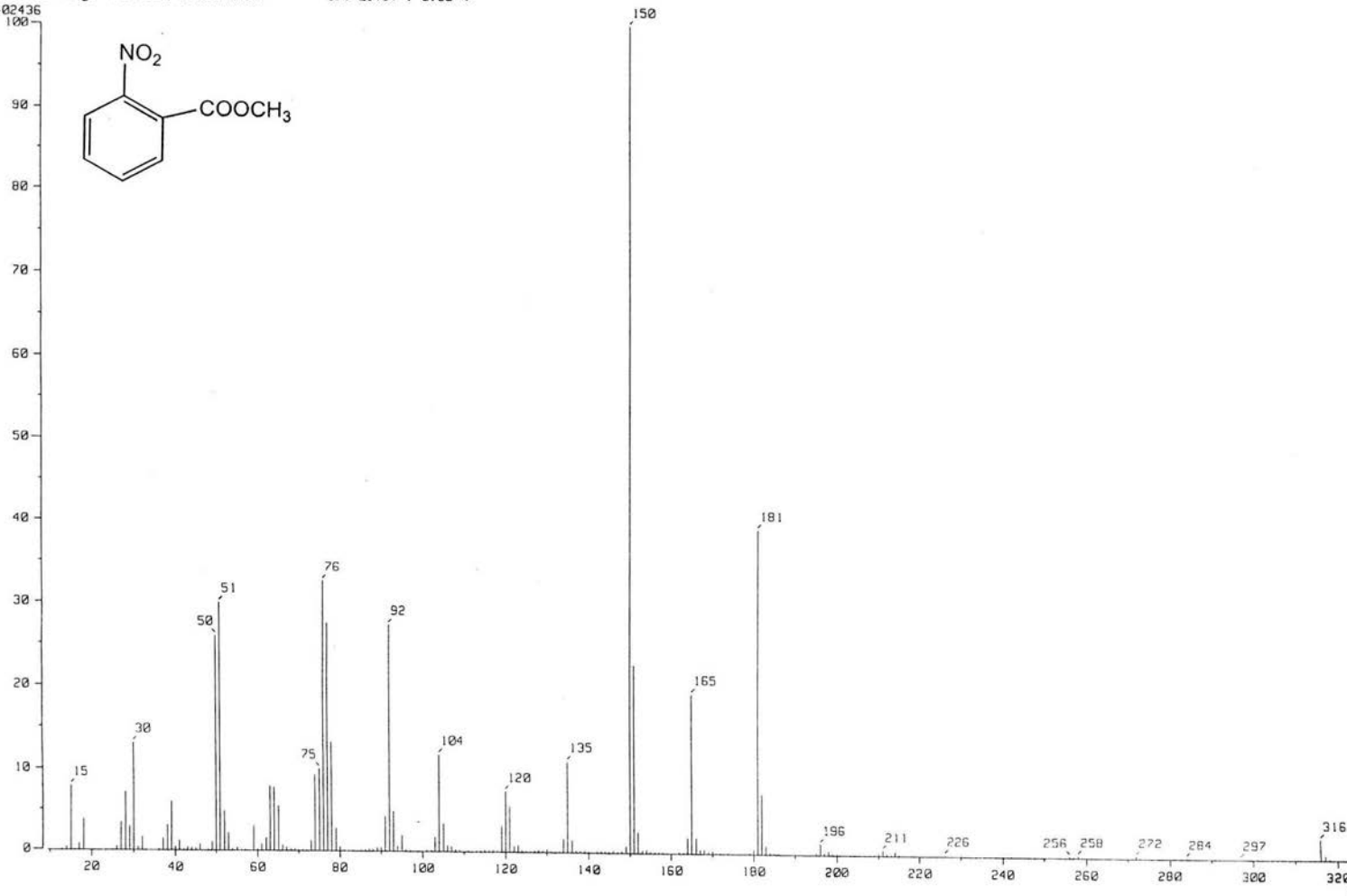
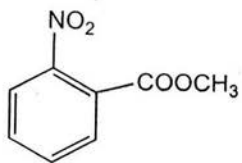
Output m/z range : 9.4955 to 327.5964

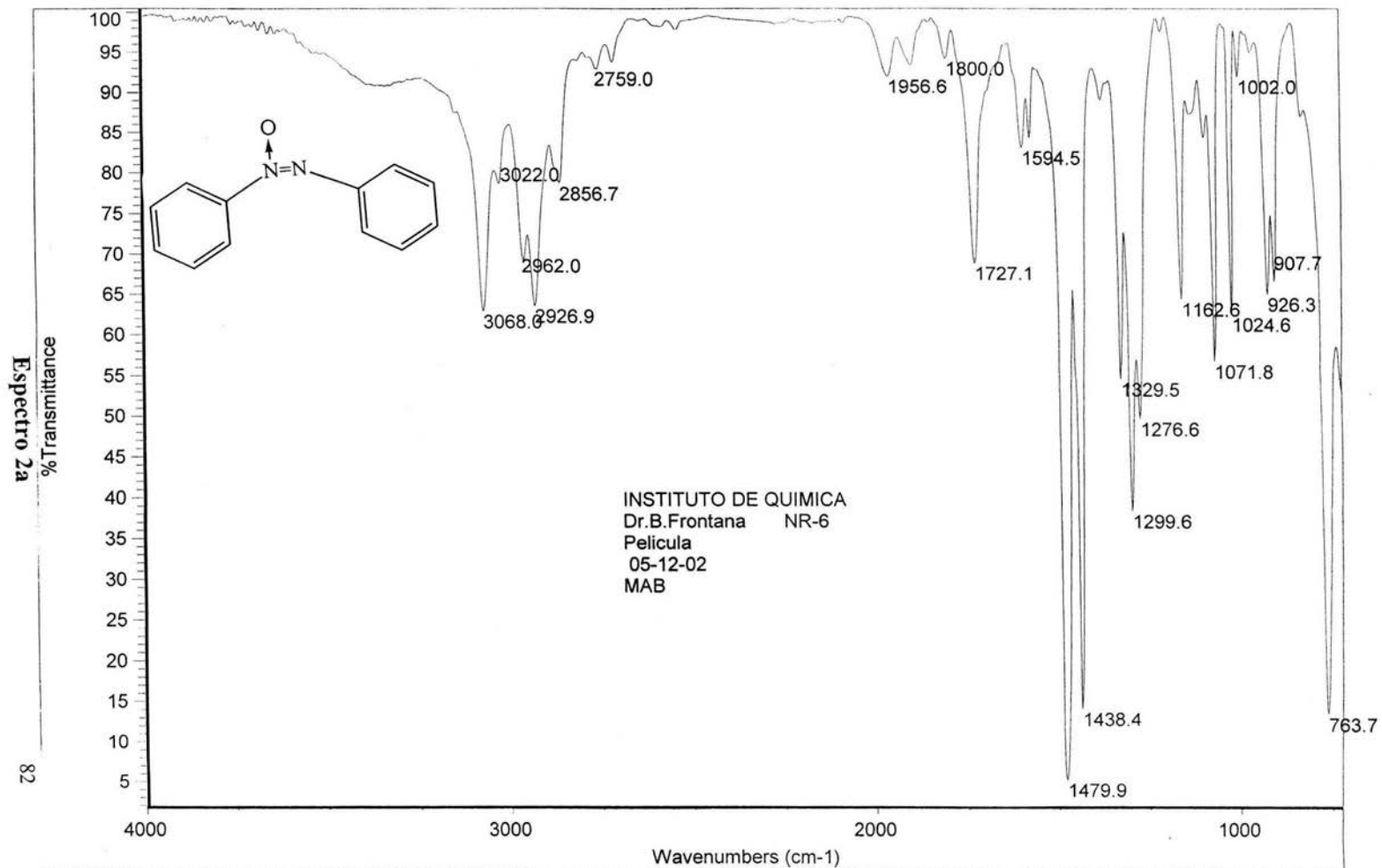
Cut Level : 0.00 %

11402436

Espectro Id

81



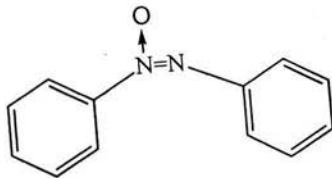


Disolvente: CDCl₃

Hidrogeno-1

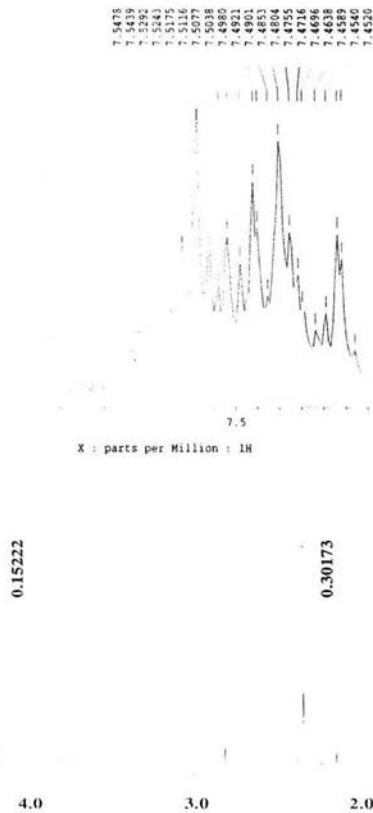
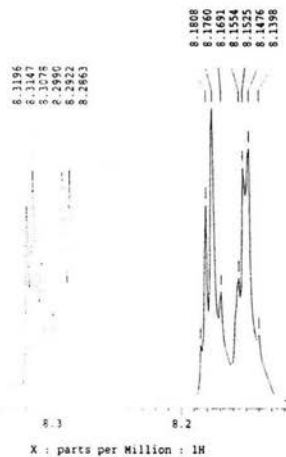
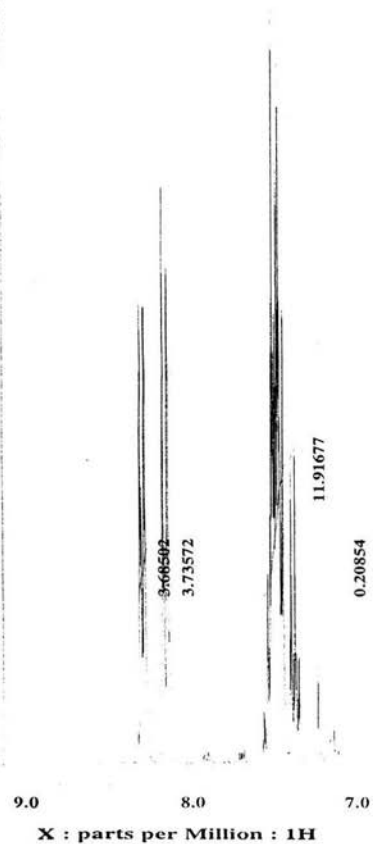
Eclipse 300 jeol (5)

17-X-2002



Espectro 2b

83



INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM app

Dr. Bernardo Frontana/ Roxana Noriega

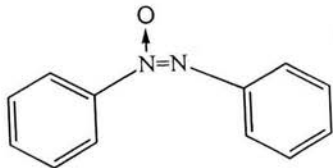
Clave: RN-6

Disolvente: CDCl₃

Carbono-13

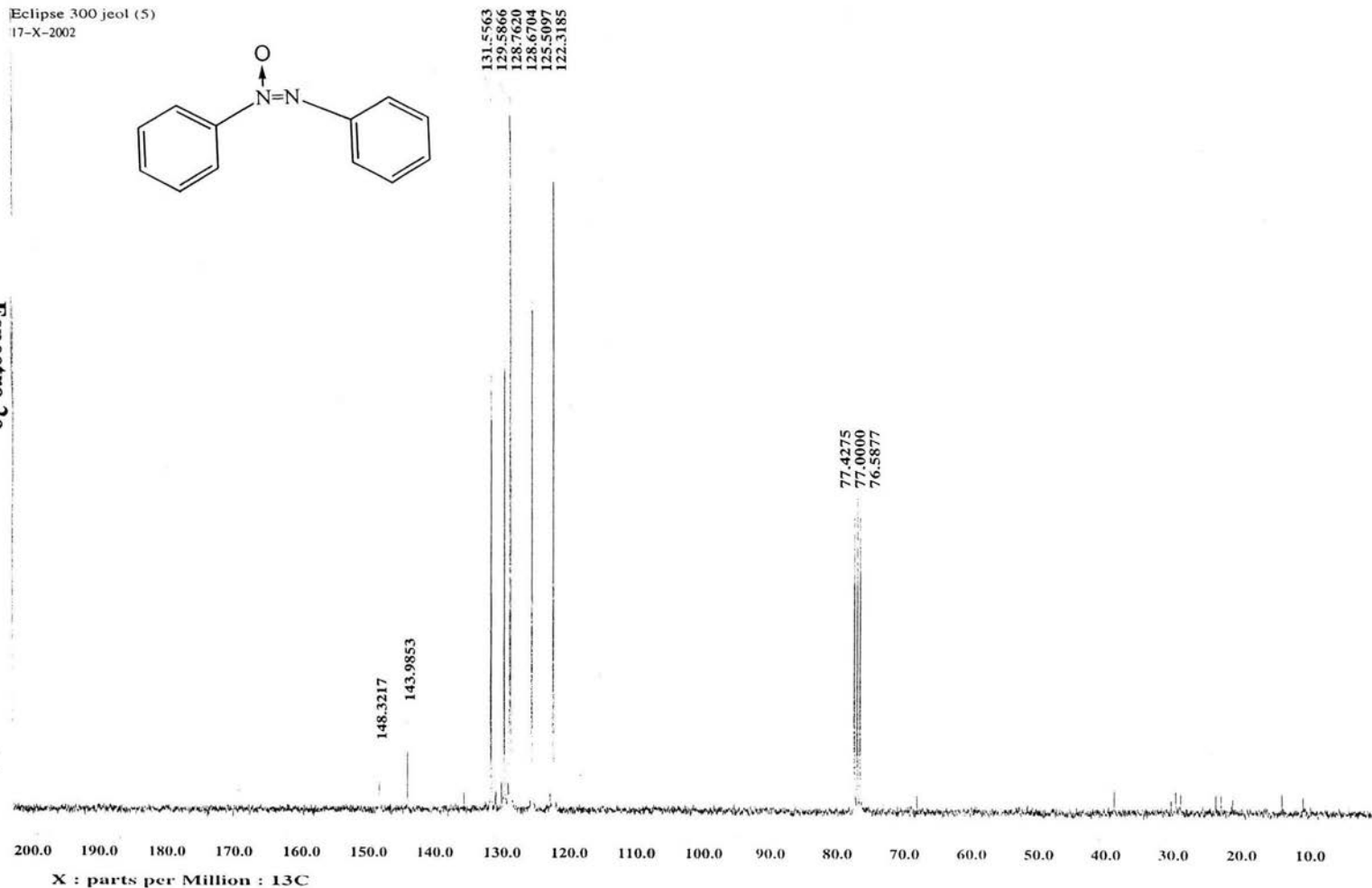
Eclipse 300 jeol (5)

17-X-2002



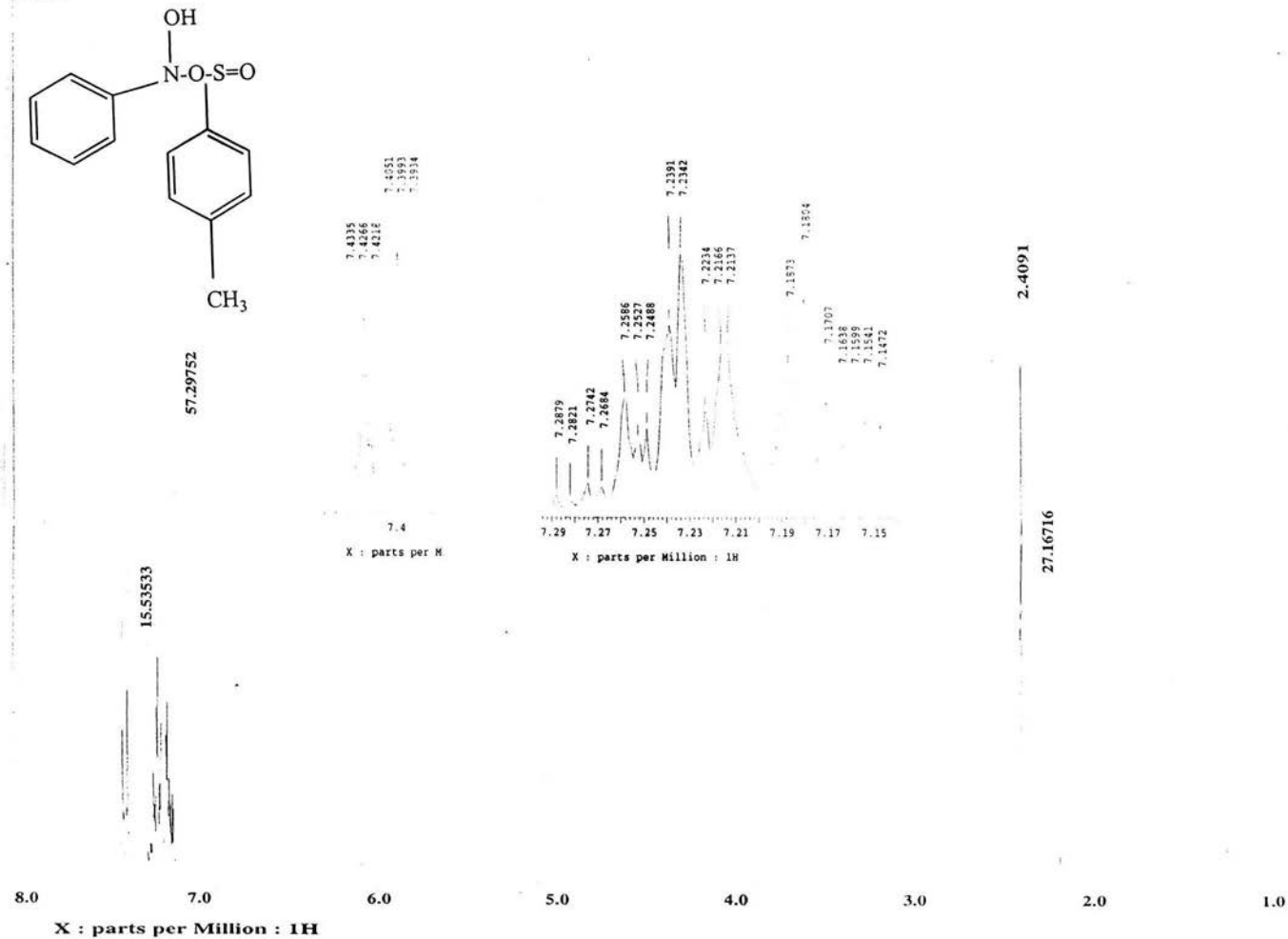
Espectro 2c

84

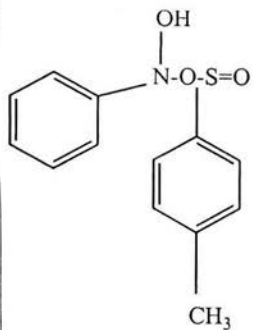


Espectro 3a

85

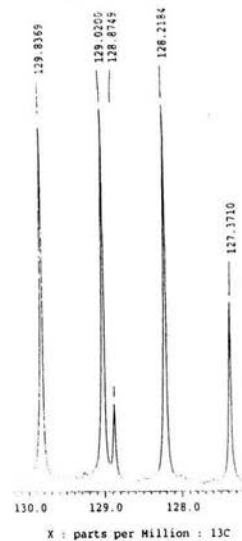
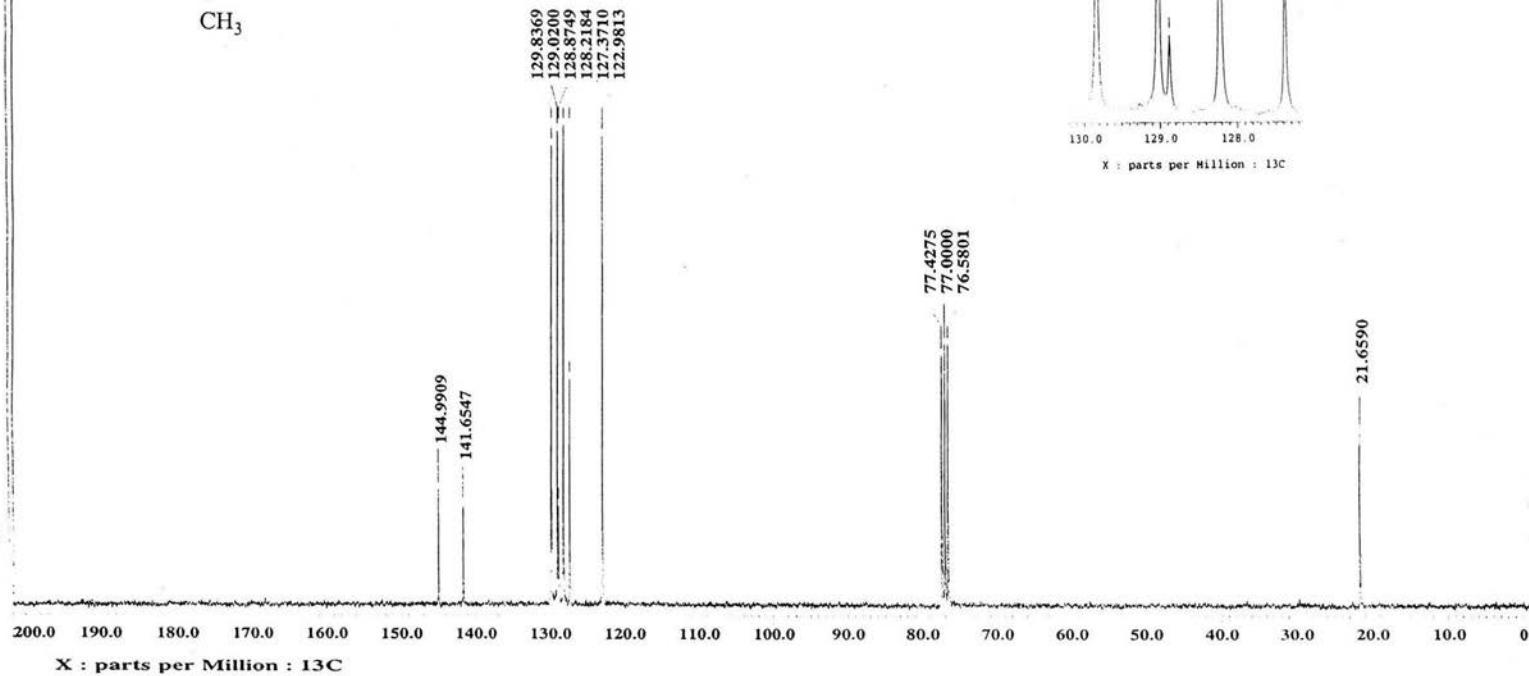


INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM/ EHS
Dr. B. Frontana/R. Noriega
Clave: RN-8
Disolvente: CDCl₃
Carbono-13
eclipse 300 jeol (5)
21-X-02

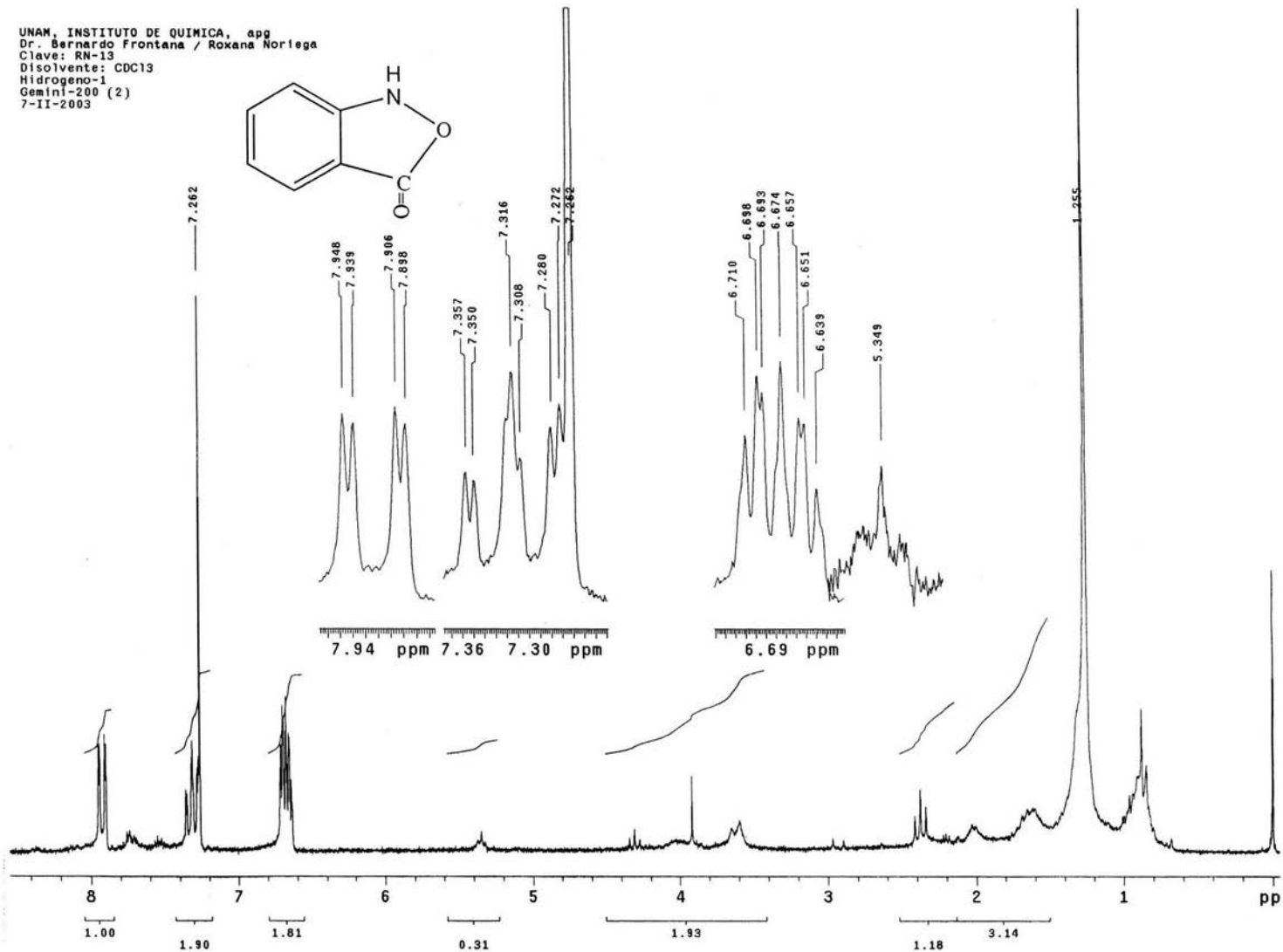
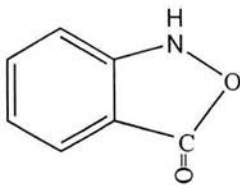


Espectro 3b

86

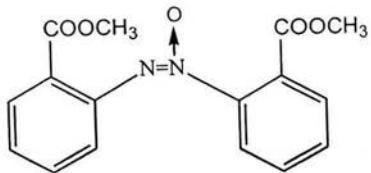


UNAM, INSTITUTO DE QUIMICA, apg
Dr. Bernardo Frontana / Roxana Noriega
Clave: RN-13
Disolvente: CDC13
Hidrogeno-1
Gemini-200 (2)
7-II-2003



Espectro 4

UNAM, INSTITUTO DE QUIMICA, apg
Dr. Bernardo Frontana / Roxana Noriega
Clave: RN-14
Disolvente: CDCl₃
Hidrogeno-1
Gemini-200 (2)
7-11-2003



Espectro 5

