

**Universidad Nacional Autónoma de México**

**Facultad de Química**

EFECTO DE LOS SUSTITUYENTES SOBRE LAS  
PROPIEDADES REDOX DE 2-FENILOXO-1,4-  
NAFTALÉNDIONAS.

(TESIS)

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Ingeniero Químico

P R E S E N T A

PAOLA GIL ALCÁNTARA.

México, D.F.

2006



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

Jurado asignado:

Presidente: Dr. Miguel Saloma Terrazas

Vocal: Prof. Rosa Luz Cornejo Rojas

Secretario: Dra. Martha Aguilar Martínez

1er. Suplente: Dr. Pedro Roquero Tejeda

2do. Suplente: Dr. José Antonio Bautista Martínez

Sitio en donde se desarrollo el tema:

Laboratorio 110, Edificio B.

División de posgrado.

Facultad de Química

Instituto de investigaciones en materiales, UNAM

---

Asesora  
Dra. Martha Aguilar Martínez

---

Supervisor técnico  
Dr. Ernesto Rivera García

---

Sustentante  
Paola Gil Alcántara

## AGRADECIMIENTOS

*Paty y Pablo no tengo palabras con que agradecerles, lo que les puedo decir es que ustedes son las personas mas importantes en mi vida y se que sin su apoyo no hubiera podido lograr mis metas. Les agradezco por brindarme su cariño y su paciencia, porque aunque todavía no lo experimento, se que no es fácil formar a un hijo.*

*Gracias por formar al ser humano que soy.*

*A mis hermanas Mariana y Sofía, gracias por soportarme, se lo difícil que es convivir conmigo en ocasiones. También les doy las gracias porque aunque son más pequeñas, muchas veces he aprendido de ustedes, por quererme a pesar de todos mis defectos y acompañarme en este camino.*

*Isaid lo único que te puedo decir es que espero algún día podernos entender. También te doy las gracias por acompañarme durante este camino y por quererme a pesar de mis defectos.*

*También parte de lo que soy es gracias a la formación que tengo con mi familia y me refiero a los que dieron origen a la mía, gracias a mis abuelos, porque de cada uno, he aprendido mucho, se que ustedes también son parte importante de esta y todas las metas que logre en la vida, Doña Gloria gracias por su compañía y sus palabras. Ernestina † y Nemesio gracias por el tiempo que pasaron conmigo y por sus palabras de aliento.*

*También quiero agradecer a todas aquellas personas que se conocen a través de la vida y que hacen que el camino sea más liviano y me refiero a los amigos, a cada uno de ellos gracias por brindarme su amistad y su apoyo. En especial a Socorro Avendaño, Berenice Ayala, Yuridia Cortes, Sara González, Gabriela Alonso, Ernesto Ibarra, Ulises Cedillo, Néstor Camargo, Zeli Ruiz, Sarai S. Monserrat González, Luz Luna.*

*A la Dra. Martha Aguilar, gracias por haberme dado la oportunidad de trabajar con ella y sobre todo de conocerla y saber que es un extraordinario ser humano. Le agradezco toda la colaboración y el apoyo que me brindo.*

*Al Dr. José Antonio Bautista, gracias por ayudarnos a iniciar este proyecto y por todo el tiempo dedicado.*

*Dr. Ernesto Rivera porque es parte muy importante de que este trabajo, gracias por la colaboración y por todas las facilidades que me brindo.*

*Un agradecimiento especial es para Dra. Gloria Ángeles Huerta que nos brindo su ayuda y sobre todo su amistad.*

*Oswaldo:*

*Quise dejar esta parte al final porque para mi es muy especial y necesita su espacio. Tú sabes que ahora formas parte de mi vida y pese a lo que pueda pasar, eres una parte muy importante y quiero decirte que siempre vas a estar presente. Te quiero dar las gracias por estar a mi lado y por todo el apoyo que me brindaste durante la carrera, se que sin ti hubiera sido muy difícil. También te doy las gracias por estar conmigo en todo momento, en las buenas y en las malas, por tenerme paciencia, por aceptarme como soy y sobre todo por darme tu cariño y estar a mi lado.*

*Para mi eres una persona muy importante y llena de cualidades, todas estas cualidades que hay en ti son las que te hacen un ser extraordinario y hermoso.*

*Por todo lo que eres en mi vida y todas las cosas que me haz enseñado, gracias. Todo esto que siento y pienso de ti lo puedo resumir en dos palabras:*

*Te amo.*

***“Hay un secreto para vivir con la persona amada:***

***No pretender modificarla”.***

## ***GLOSARIO***

A	Amperes.
$E_{1/2}$	Potencial de media onda.
ECE	Mecanismo Electroquímico – Químico – Electroquímico.
EE	Mecanismo Electroquímico en dos pasos sucesivos de un electrón cada uno.
$E_{pa}$	Potencial de pico anódico.
$E_{pc}$	Potencial de pico catódico.
ESC	Electrodo saturado de calomel.
$Et_4NBF_4$	Tetrafluoroborato de tetraetilamonio.
$Fc^+/Fc$	Par rédox ferrocinio/ferroceno.
$i_{pa}$	Corriente de pico anódico.
$i_{pc}$	Corriente de pico catódico.
mL	Mililitros.
mV	Milivoltios.
mV/s	Milivoltios por segundo.
PM	Peso molecular
p.f.	Punto de fusión
$Q^{\cdot-}$	Anión radical semiquinona.
$Q^{2-}$	Dianión hidroquinona.
$\rho_{\pi}$	Constante de sensibilidad de la reacción al efecto de los sustituyentes.

$\sigma_x$	Constante $\sigma$ de Hammett de sustituyentes en posición <i>para</i> .
$V$	Voltios.
$\nu$	Velocidad de barrido de potencial.
VC	Voltamperograma Cíclico.
MeCN	Acetonitrilo
ANQ	Familia de las 2-fenilamino-1,4-naftalendionas
ONQ	Familia de las 2-feniloxo-1,4-naftalendionas



## *TABLA DE CONTENIDO*

	Glosario.....	v
	Introducción.....	viii
<b>Capítulo 1</b>		
	Antecedentes.....	1
1.1	Importancia de los derivados de quinonas en los sistemas biológicos.....	4
1.2	Electroquímica de quinonas.....	6
1.3	Ecuaciones de Hammett.....	9
1.4	Ecuación de Hammett-Zumman.....	10
1.5	Voltamperometría cíclica.....	11
<b>Capítulo 2</b>		
	Objetivo e Hipótesis.....	35
2.1	Objetivo.....	35
2.2	Hipótesis.....	36
<b>Capítulo 3</b>		
	Parte experimental.....	37
3.1	Equipos y materiales.....	37
3.2	Reactivos.....	38
3.3	Metodología.....	39
3.4	Voltamperometría Cíclica.....	41
<b>Capítulo 4</b>		
	Resultados y discusión	44
4.1	Resultados de voltamperometría. Serie de oxígeno.....	48
4.2	Efecto de la estructura química y efecto de los sustituyentes sobre los $E_{1/2}$ .....	54
4.3	Hammett-Zumman.....	56
4.4	Efecto de la estructura química y el efecto electrónico de los grupos sustituyentes sobre la estabilidad de anión radical	60
4.5	Cálculos teóricos.....	64
4.6	Serie de oxígeno. Geometrías optimizadas.....	64

<b>Capítulo 5</b>		
	Conclusiones	71
<b>Capítulo 6</b>		
	Bibliografía	73

## *I n t r o d u c c i ó n*

Las quinonas son compuestos químicos de gran interés debido a que se encuentran en los seres vivos e intervienen en varios procesos bioquímicos tales como la respiración y la fotosíntesis. También, se ha comprobado que algunas quinonas presentan propiedades anticancerígenas por lo que se consideran agentes potenciales desde el punto de vista farmacológico. Dado que en varios procesos bioquímicos estos compuestos sufren procesos de reducción en dos etapas, el estudio de sus propiedades redox es de gran importancia para comprender diferentes procesos que están relacionados a la biología. La habilidad de las quinonas para aceptar uno ó dos electrones depende directamente de su estructura química. La capacidad de las quinonas para aceptar electrones puede modificarse adicionando directamente un sustituyente al sistema quinona o adicionando un fenilo sustituido al anillo de quinona. Sin embargo, para algunas aplicaciones, se requieren cambios graduales de estas propiedades redox. Para lograr estos cambios graduales, se han sugerido moléculas del tipo quinona-X-fenilo sustituido, siendo X un heteroátomo. La presencia del heteroátomo permite la modulación del efecto de los sustituyentes sobre las propiedades electrónicas del sistema quinona, así como una modificación de la geometría de las moléculas neutras y de sus intermediarios de reacción.

En el presente trabajo de tesis, se estudiaron por voltamperometría cíclica en medio aprótico las propiedades electroquímicas de una serie de naftoquinonas fenoxi sustituidas del tipo quinona-O-fenilo sustituido derivadas de la 2-feniloxo-1,4-naftalendiona teniendo distintos sustituyentes en posición *para*. Se encontró que la reducción electroquímica de las quinonas involucra dos pasos: el primero es la formación de un radical-anión, y el segundo la formación de un dianión. Los potenciales de reducción de ambos pasos se correlacionaron con la  $\sigma_x$  mediante la ecuación de Hammett-Zuman para cuantificar la influencia de los sustituyentes en el

proceso redox. Por otro lado, se llevaron a cabo estudios de modelado molecular, usando el método semiempírico PM<sub>3</sub> para obtener las geometrías optimizadas de dichos compuestos en el estado fundamental y ver la conformación favorecida para cada una de las moléculas, relacionándolas con los resultados experimentales obtenidos.

Los resultados se compararon con los obtenidos para una serie análoga, ANQs, en donde el heteroátomo es nitrógeno.

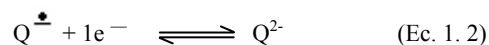
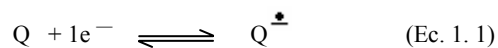
Los potenciales redox de las ONQs mostraron que el efecto de los sustituyentes en la primera reducción de la naftoquinona no es tan directo como en la serie ANQ, en tanto en la segunda transferencia de electrón si lo es. Los estudios de química teórica demostraron que no hay planaridad entre el anillo de quinona y el fenilo sustituido en el compuesto neutro, en tanto que el anión radical si es plano, lo que comprueba lo encontrado por experimentos electroquímicos.

# Capítulo 1

## ANTECEDENTES

Las quinonas (Q) son un grupo químico ampliamente estudiado durante décadas por diversas disciplinas de la ciencia <sup>[1]</sup>. Las quinonas son diacetonas con la estructura  $O=C-(C=C)_n-C=O$  derivadas de compuestos aromáticos, (estructura b; Figura 1.1) sus grupos carbonilos se encuentran en el mismo anillo y están conjugados con la doble unión. Por lo tanto, la química de las quinonas es similar a la de las cetonas  $\alpha\beta$ -insaturadas y gran parte de su comportamiento redox en la reactividad electrofílica está determinado por el grupo carbonilo y la reacción de las dobles uniones polarizadas con nucleófilos.

En electroquímica se han estudiado principalmente los productos de reducción de las quinonas, en especial el anión radical ( $Q^{\cdot-}$ ) y el dianión ( $Q^{2-}$ ) que también se conocen como anión – radical semiquinona e hidroquinona dianión respectivamente <sup>[2]</sup>. Para el caso de las quinonas que no contienen grupos ácidos en su estructura, en medios apróticos, su proceso de electroreducción se lleva a cabo en dos pasos consecutivos monoelectrónicos de transferencia de electrones (ecuaciones ((1.1) y (1.2)) <sup>[3]</sup>, en estas condiciones tanto el anión radical como el dianión son estables y pueden ser directamente detectados en el barrido inverso de los experimentos de voltamperometría.



La estabilidad o reactividad de estos intermediarios depende básicamente de las propiedades electrónicas de la quinona, que pueden ser microscópicamente descritas por medio del LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, orbital molecular desocupado de menor energía) o empíricamente por medio de las constantes sigma de Hammett ( $\sigma_x$ ) [4]. Tanto la estabilidad como la reactividad pueden ser modificadas por la adición al sistema quinoide de grupos donadores o atractores de densidad electrónica [4]. En este marco, se ha reconocido que cuanto mayor es la energía del LUMO de la quinona, mayor es el potencial rédox y mayor es el poder nucleofílico de las especies reducidas. A pesar de que el efecto de los sustituyentes es importante para determinar el potencial rédox y en consecuencia la estabilidad o reactividad de los intermediarios electrogenerados; otros factores también son importantes en la regulación de estas propiedades, entre estos cabe destacar a las interacciones supramoleculares, tales como la formación de puentes de hidrógeno y las reacciones de transferencia de protones [5, 6, 7,8].

La reactividad de las quinonas depende, por lo tanto, directamente de su estructura química. El estudio de la influencia de los efectos estructurales sobre la reactividad de los compuestos orgánicos, se ha investigado ampliamente por métodos polarográficos y voltamperométricos, y ha demostrado ser muy útil, y ha demostrado, que los cambios estructurales pueden afectar las ondas voltamperométricas de varias formas. Estos pueden provocar cambios en los potenciales de media onda o resultar en modificaciones en el mecanismo de electroreducción, la reversibilidad de las ondas o la velocidad de las reacciones químicas acopladas.

Una de las formas más importantes de modificar el potencial de media onda de las moléculas orgánicas es a través de la incorporación de diferentes grupos electro-atractores y electro-donadores. Se ha observado que cuando el sustituyente está directamente unido al anillo de quinona, o tiene un efecto resonante directo a este sistema <sup>[4b]</sup>, la modificación causada por la capacidad electro-atractora o electro-donadora sobre las propiedades rédox de las quinonas es muy importante, ya sea interfiriendo o facilitando las reacciones de transferencia de carga. Sin embargo, cuando se requieren cambios graduales en los potenciales rédox, se ha sugerido la utilización de compuestos del tipo quinona-X-fenil sustituidos <sup>[9, 10, 11,12]</sup>, en donde X es un heteroátomo. En este tipo de moléculas el heteroátomo permite la modulación del efecto electrónico de los sustituyentes sobre el sistema quinona modificando los potenciales rédox sin provocar modificaciones en el mecanismo de electrorreducción.

Es por ello que a partir de la serie 2-feniloxo-1,4-naftalendionas con sustituyentes CH<sub>3</sub>, Cl, COCH<sub>3</sub>, H, OCH<sub>3</sub> se demuestra el efecto de estos mismos.

Como base de nuestras estructuras tenemos compuestos conteniendo el grupo cromofórico quinoide (estructura a; Figura 1. 1) estos se conocen como compuestos quinoideos, su arreglo particular de dobles uniones dentro y fuera del anillo de seis miembros son principalmente responsables de la química de estos compuestos. Algunos compuestos quinoideos contienen oxígeno, azufre, carbono ó nitrógeno en las posiciones terminales. Los compuestos que contienen oxígeno (estructura b) ó nitrógeno (estructura c) ó ambos (estructura d) son más estables que aquellos compuestos que contienen azufre (-C=S) ó carbón (-C=CH<sub>2</sub>). <sup>[13]</sup>

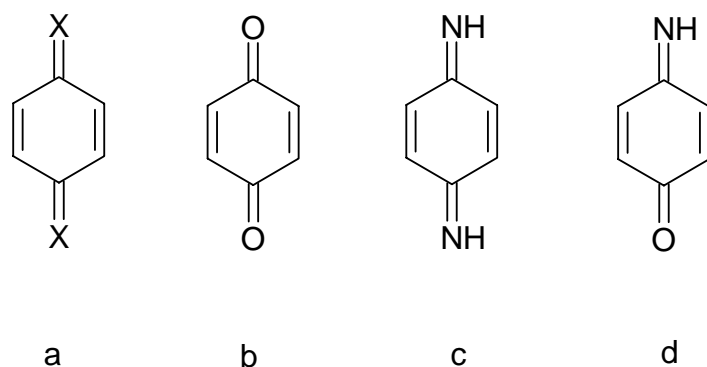


Figura 1. 1 Compuestos con estructura de Quinona

## 1.1 IMPORTANCIA DE LOS DERIVADOS DE QUINONAS EN LOS SISTEMAS BIOLÓGICOS

Un número importante de benzo-, nafto- y antraquinonas naturales están ampliamente distribuidas en los organismos vivos, llevando a cabo una gran variedad de funciones bioquímicas y fisiológicas que son esenciales para la vida.

Muchas de ellas son ampliamente utilizadas como fármacos anticáncer, antibacterianos, antimaláricos y fungicidas. Algunas quinonas están involucradas en el transporte de electrones en la cadena respiratoria de bacterias y mitocondrias, así como en la cadena redox de organismos fotosintéticos, <sup>[14,15]</sup>. Por ejemplo se ha establecido, que la actividad herbicida está principalmente asociada con los potenciales redox correspondientes a la formación de los aniones radicales <sup>[16,17]</sup> los cuales reaccionan rápidamente con oxígeno para dar el superóxido, que es la especie fitóxica. Se considera que las quinonas con aniones radicales estables pueden tener una óptima actividad herbicida.



Se ha demostrado también, que algunas quinonas sintéticas, las cuales tienen potenciales de reducción para el par  $Q^{\cdot-}/Q$  cercano a los potenciales de las enzimas rédox que componen la reacción de Hill, pueden inhibir el transporte electrónico fotosintético aceptando electrones en el lado reducido del fotosistema II ó en el lado reducido del fotosistema I. <sup>[18]</sup>

Se ha demostrado que algunas quinonas tienen efectos mutagénicos en ciertos cultivos bacterianos, <sup>[19]</sup> algunas otras se han utilizado como vitaminas ó como antibióticos, por ejemplo las antraciclina y los  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  tocoferoles y las correspondientes tocoferilquinonas, otras juegan el papel de toxinas en plantas y como armas químicas contra insectos. <sup>[20]</sup> otras quinonas participan en la carboxilación de proteínas in vivo. <sup>[14]</sup>

Las quinonas forman la segunda clase más importante de citotoxinas usadas como drogas anticáncer y aprobadas para su uso clínico en U.S.A. <sup>[21,22]</sup> Se sabe que su actividad anticancerígena está relacionada en gran medida con su capacidad para experimentar conversión rédox reversible. Así por ejemplo, las propiedades rédox de benzo- nafto- y antraquinonas sustituidas con cadenas laterales de alquilaminas han sido estudiadas y correlacionadas y se han escogido como compuestos modelo para estudiar sus propiedades rédox y correlacionarlas con la citotoxicidad, cardiotoxicidad y la ruptura biorreductiva de antraciclina antitumorales. <sup>[24,25]</sup>

## 1.2 Electroquímica de quinonas

Por las características del par rédox Q/QH<sub>2</sub>, cuyos procesos de intercambio de electrones frecuentemente se ven acompañados por reacciones acopladas de transferencia de protones, es posible establecer un esquema de reacciones consecutivas (Figura 1.2) que nos proporciona todas las posibles rutas a través de las cuales se puede llevar a cabo la reducción de los compuestos quinoides.<sup>[26,27]</sup>

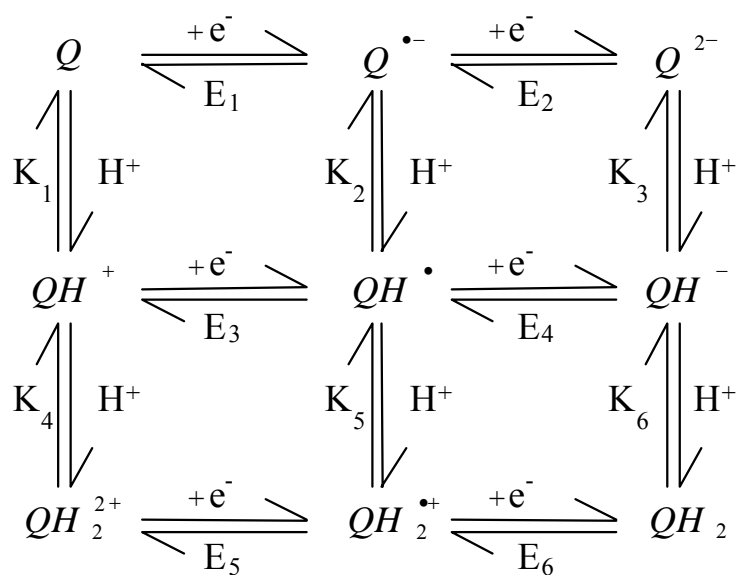
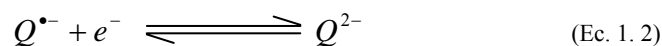
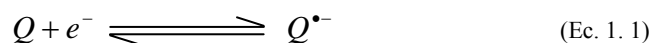


Figura 1. 2 Esquema cuadrado de reacciones para el intercambio de protones y electrones en los procesos de electroreducción de quinonas.

Dependiendo de las características del medio y de las propiedades ácido-base de las quinonas pueden presentarse varios de los mecanismos de reacción posibles, como el mecanismo ECE, un paso químico (C) entre dos pasos electroquímicos (E), o el mecanismo eHeH ya que un gran número de las reacciones acopladas a la transferencia de electrones son las de transferencia de protones. Así también pueden estar presentes las reacciones de desproporción de primer y segundo orden (DESP1 y DESP2); para estos casos ya se han informado los mecanismos en medio aprótico en presencia de un ácido débil <sup>[28]</sup> y un ácido fuerte <sup>[2]</sup> como donadores de protones, así como cuando se impone el nivel de acidez por medio de un par ácido-base amortiguador de la actividad de H<sup>+</sup>. <sup>[29]</sup>

Como se había mencionado anteriormente en medios apróticos la reducción de la quinona ocurre en dos pasos reversibles sucesivos de un electrón (Ec. 1.1 y 1.2):



El potencial en el que ocurren estas reducciones depende de la polaridad del disolvente <sup>[30]</sup>, la naturaleza del electrolito soporte <sup>[31]</sup> y la presencia de protones internos ó externos <sup>[32,33]</sup>. Este comportamiento también puede verse afectado por la formación de complejos o pares iónicos y los efectos pueden ir desde modificaciones en los potenciales y formas de las ondas de electroreducción, hasta la completa desaparición del segundo sistema rédox. También se ha observado en la voltamperometría de las quinonas, un pequeño pico catódico ubicado entre los picos correspondientes a los dos procesos rédox anteriores, y ha sido atribuido a la reducción de un dímero formado por la reacción de dos moléculas de semiquinona. <sup>[34,35]</sup>

La demostración de la formación de la semiquinona anión radical ( $Q^{\bullet-}$ ) la realizó Wawzonek por medio de estudios polarográficos enfocados a la primera onda de reducción de compuestos tales como la *p*-benzoquinona, duroquinona, 2-metilnaftoquinona y antraquinona en acetonitrilo y N, N-dimetilformamida tomando en cuenta también el efecto de los donadores de protones con respecto a la posición y altura de las ondas de reducción.<sup>[36]</sup>

### 1.3 Ecuación de Hammett

En la química en general, siempre ha sido importante el estudio del efecto de los sustituyentes sobre las propiedades fisicoquímicas de los compuestos orgánicos. El primer investigador que realizó un estudio sistemático de este efecto fue el fisicoquímico Luis P. Hammett (1894-1987), en un artículo publicado en *Journal of the American Chemical Society*. En este artículo Hammett presentó la siguiente ecuación:

$$\text{Log } K = \log K^{\circ} + \rho\sigma \quad (\text{Ec. 1. 3})$$

En esta ecuación resume el efecto de los sustituyentes *meta*- y *para*- sobre las constantes de velocidad  $K$  o las constantes de equilibrio  $k$  de reacciones que involucran derivados de benceno. El símbolo  $K^{\circ}$  denota una cantidad estadística (ordenada al origen) que se aproxima al valor de  $K$  para el compuesto padre o compuesto no sustituido. La constante  $\sigma$  es una medida del efecto electrónico resultante de sustituir un hidrógeno (en posición *meta*- ó *para*-) por un sustituyente dado, y es característico de cada sustituyente y en principio independiente de la naturaleza de la reacción que se está estudiando. La constante  $\rho$  si depende de la naturaleza de la reacción estudiada (incluyendo condiciones tales como el disolvente y la temperatura) y es una medida de la susceptibilidad de la reacción al efecto electrónico de los sustituyentes.

Con la definición del valor de  $\rho$  como la unidad para la ionización en agua (25°C) de ácidos benzoicos sustituidos, Hammett fue capaz de tabular valores de  $\sigma$  (estableciendo arbitrariamente el valor de cero para el hidrógeno) para 14 sustituyentes, así como para 17 sustituyentes adicionales que se obtuvieron al correlacionar datos para varias reacciones con los valores primarios de  $\sigma_x$ .

### 1.4 Ecuación de Hammett – Zuman

El efecto de los sustituyentes sobre los procesos electroquímicos generalmente ha sido correlacionado con los potenciales de media onda ( $E_{1/2}$ ) a través de las constantes sigma ( $\sigma$ ) de Hammett por medio de la ecuación de Hammett – Zuman (Ec.1.4).

$$\Delta E_{1/2} = \rho_{\pi} \sigma_x \quad (\text{Ec. 1. 4})$$

donde  $\Delta E_{1/2}$  es la diferencia entre los potenciales de media onda de las quinonas sustituidas y el compuesto padre de referencia  $\Delta E_{1/2} = E_{1/2} (x) - E_{1/2} (H)$ . En el contexto de Hammett – Zuman, la pendiente de la ecuación (1.4), que corresponde a la constante de reacción  $\rho_{\pi}$  es característica de una reacción electroquímica dada y denota la sensibilidad del proceso de transferencia de electrones al efecto electrónico de los diversos grupos sustituyentes. Como se ha mencionado anteriormente, las constantes  $\sigma_x$  representan el efecto electrónico de los sustituyentes tanto en posición *para*- ( $\sigma_p$ ) como en posición *meta*- ( $\sigma_m$ ) con respecto al grupo electroactivo, y son esencialmente independientes de la reacción electroquímica que se estudia. Se ha enfatizado que para la estricta implementación de la ecuación de Hammett – Zuman se requiere que el valor de la intersección de esta ecuación sea igual a cero. Esto sólo se observa experimentalmente cuando el proceso de transferencia de electrones no se complica por reacciones químicas acopladas, transferencia de protones o formación de complejos.

## 1.5 Voltamperometría Cíclica

### 1.5.1 Generalidades

La voltamperometría cíclica es una de las técnicas electroanalíticas más versátiles que existen para el estudio de las especies electroactivas y se considera como uno de los primeros análisis electroquímicos que se debe realizar para el estudio de diferentes compuestos orgánicos, inorgánicos, complejos de coordinación, materiales biológicos y superficies de electrodo [37-40]. En esencia la voltamperometría cíclica consiste en la aplicación de una señal de excitación en forma de onda triangular (Figura 1.3) de un barrido de potencial impuesto a un electrodo de trabajo con respecto al tiempo y se mide en relación a un electrodo de referencia, esta señal de excitación puede tener uno o mas ciclos que tienen un potencial de inicio ( $E_i$ ), potencial de retorno ( $E_\lambda$ ) y un potencial final ( $E_f$ )

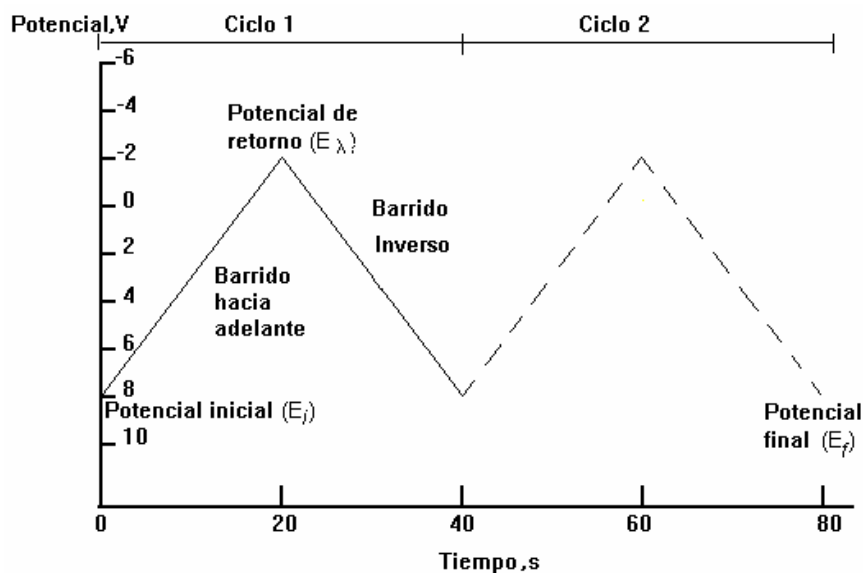


Figura 1. 3 Señal de excitación típica para voltamperometría cíclica en forma de onda triangular.

La señal de salida (o de respuesta) que se mide es la corriente generada como consecuencia de la diferencia de potencial aplicada, la forma usual de expresar las curvas de los voltamperogramas son gráficas de corriente *versus* potencial, pero como la diferencia de potencial aplicada es directamente proporcional al tiempo también pueden estas expresarse como dependientes del tiempo. El voltamperograma resultante es análogo a un espectro convencional, ya que nos proporciona información a través de una respuesta a la energía de barrido.

Los parámetros más importantes en la voltamperometría cíclica son las magnitudes de corriente de pico anódico ( $i_{pa}$ ), la corriente de pico catódico ( $i_{pc}$ ), el potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ), el potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ) y la separación entre estos dos últimos parámetros  $E_{pa} - E_{pc} = \Delta E_p$ .

En la Figura 1.4. Se muestra un voltamperograma típico para el sistema de  $K_3Fe(CN)_6$  [37].

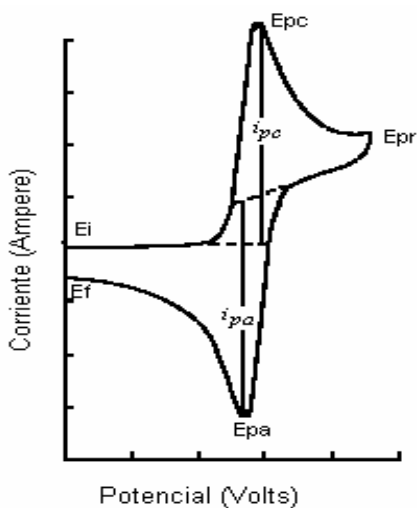


Figura 1. 4 Voltamperograma para el  $K_3Fe(CN)_6$  6mM en  $KNO_3$  1M,  $H_2O$  Platino como electrodo de trabajo y ESC como referencia, velocidad de barrido 50 mV/s.



### *1.5.2 Factores que afectan las mediciones en voltamperometría*

En la voltamperometría cíclica la corriente de respuesta depende de los siguientes pasos: <sup>[38]</sup>

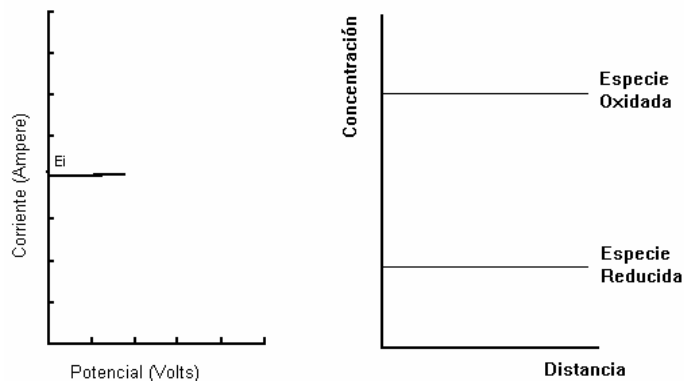
1. La transferencia del material electroactivo hacia la superficie del electrodo.
2. La reacción de transferencia electrónica.
3. Los reactivos o los productos de la reacción de transferencia de carga que se acumulan o adsorben sobre la superficie del electrodo y que puede presentar efectos resistivos y capacitivos.
4. Las moléculas del disolvente y los iones del electrolito soporte que se encuentran sobre la superficie del electrodo y que por efecto del campo eléctrico, provocado por la diferencia de potencial, se pueden orientar y distribuir alrededor del electrodo, provocando el mismo efecto que un capacitor en la interfase del electrodo con la solución.
5. La difusión del material electrolizado de la superficie del electrodo a la solución.

Uno de los puntos fundamentales en el momento de la realización de la voltamperometría es la selección del potencial de inicio en un punto de corriente nula, es decir en un potencial donde no se provoca la electrólisis de la especie electroactiva.

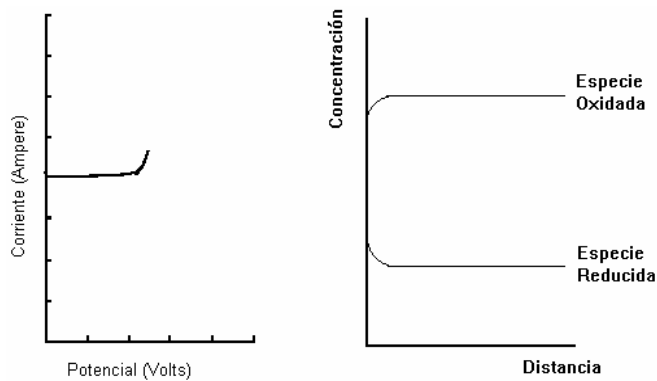
### 1.5.3 Dependencia corriente-potencial en voltamperometría

Como la corriente depende de la concentración del material electroactivo sobre la superficie del electrodo, en un voltamperograma clásico se tienen los siguientes pasos, <sup>[39]</sup> en donde la concentración se refiere a la concentración sobre la superficie del electrodo y la distancia se cuenta desde el electrodo hacia el seno de la solución:

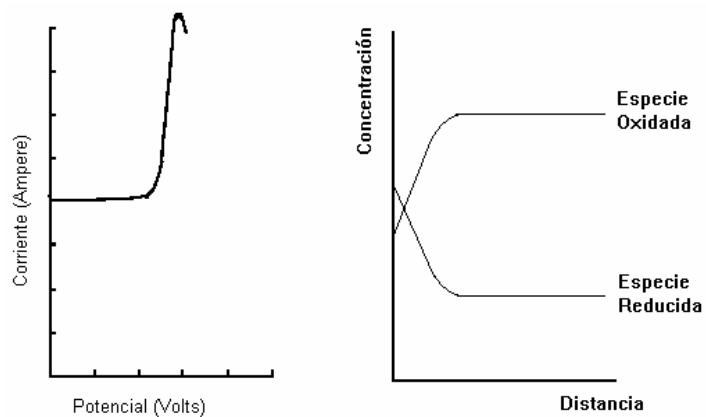
- a. Haciendo un barrido hacia potenciales negativos se parte de un potencial inicial que no es lo suficientemente negativo para reducir a la especie electroactiva y en donde la concentración de ésta sobre la superficie del electrodo es prácticamente igual a la existente en el seno de la solución, la corriente como respuesta es prácticamente nula.



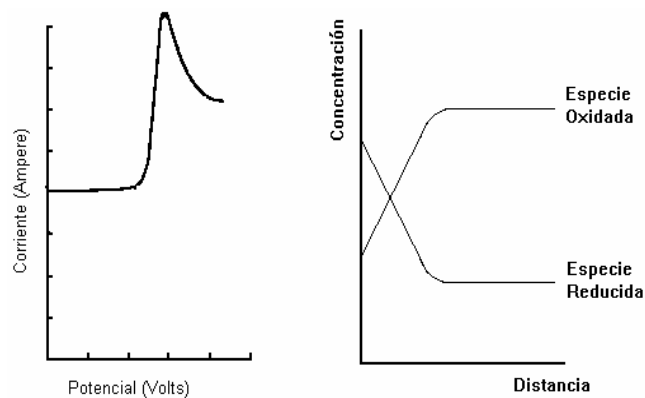
- b. Al avanzar el barrido, la diferencia de potencial se va haciendo lo suficientemente negativa para reducir a la especie oxidada y la concentración de la misma comienza a disminuir sobre la superficie del electrodo.



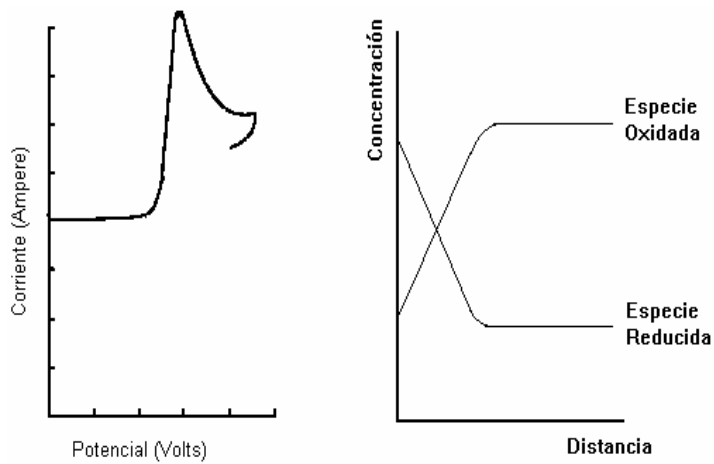
- c. Como consecuencia de la disminución de la concentración de la especie oxidada sobre la superficie del electrodo tenemos un pico en la corriente de respuesta.



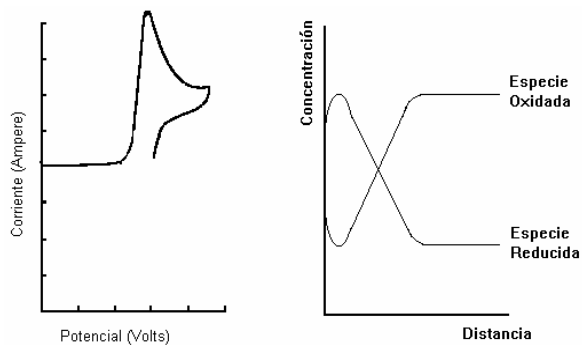
- d. La marcada disminución de la especie oxidada en la superficie del electrodo provoca la caída de la corriente hasta un punto de corriente nula.



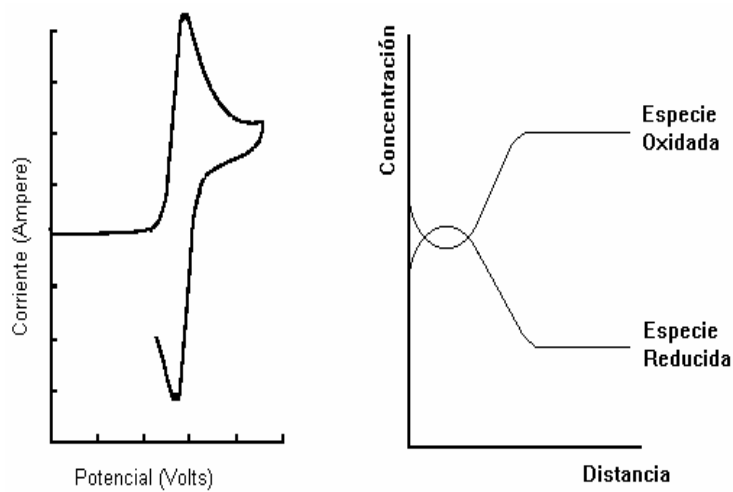
- e. La dirección del barrido de potencial se cambia en este punto de corriente nula y el electrodo de trabajo que previamente actuaba como cátodo, ahora se convierte en ánodo.



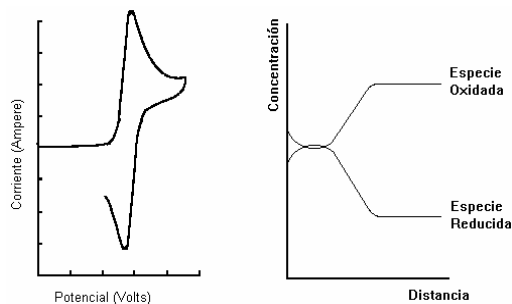
- f. En el momento en el cual la diferencia de potencial se hace lo suficientemente positiva para oxidar a la especie reducida, comienza a disminuir la concentración de esta última sobre la superficie del electrodo.



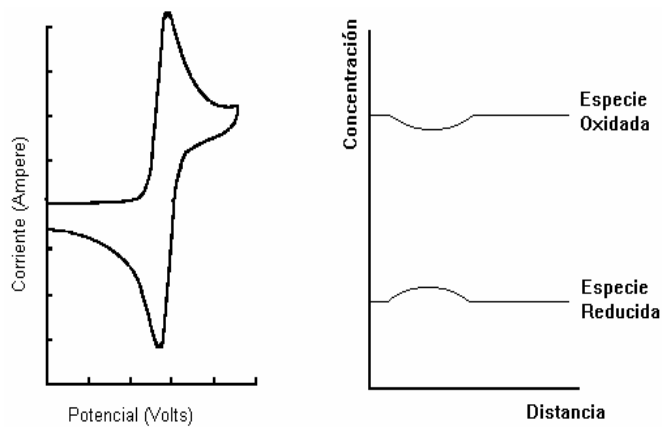
- g. Se llega a un potencial en el cual la concentración de la especie reducida, disminuye a un punto tal que provoca un pico en la corriente anódica de respuesta.



- h.** La corriente anódica decae rápidamente al disminuir de la misma manera la concentración de la especie reducida en la superficie del electrodo.



- i.** Se llega nuevamente a un punto de corriente nula y la concentración de la especie reducida llega prácticamente a las condiciones iniciales del sistema.



Para todos estos pasos el proceso de transferencia de masa que domina es el de difusión.

### 1.5.4 Instrumentación en voltamperometría cíclica

Para los experimentos de voltamperometría cíclica se utilizan celdas no divididas con un arreglo de tres electrodos (Figura 1.5) y se tiene:

- a) Un microelectrodo de trabajo, entre los más utilizados se encuentran microelectrodos sólidos de platino, oro, carbón vítreo, pasta de carbón o los que utilizan mercurio (gota suspendida de mercurio y de película de mercurio depositada sobre un electrodo de oro).
- b) Un electrodo de referencia por ejemplo el electrodo de calomel saturado (SCE) y  $\text{Ag}^+/\text{Ag}^0$
- c) Un electrodo auxiliar o contraelectrodo generalmente un alambre de platino.

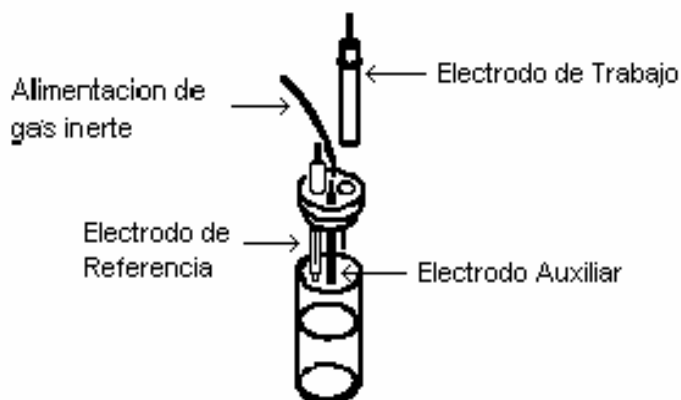


Figura 1.5 Arreglo de una celda electroquímica para un sistema de tres electrodos

El equipo de voltamperometría cíclica involucra un generador de ondas que produce la señal de excitación, un potencióstato que aplica esta señal, un convertidor de corriente a voltaje y un sistema de visualización del voltamperograma resultante que puede ser un graficador x-y (sólo recomendado para velocidades inferiores a 500 mV/s), un osciloscopio o mejor aún a través de sistemas de cómputo que permiten almacenar la información en medios magnéticos y posteriormente procesar esta información.

Los tres primeros elementos por lo general se engloban en un solo sistema electrónico, (Figura 1.6).

La interpretación del voltamperograma resultante es muy interesante, ya que requiere de una combinación de intuición química y un excelente estudio de los modelos de los compuestos, exactamente de la misma manera en la que lo hacen los espectroscopistas cuando interpretan técnicas ópticas, de resonancia magnética y de espectrometría de masas. [40]

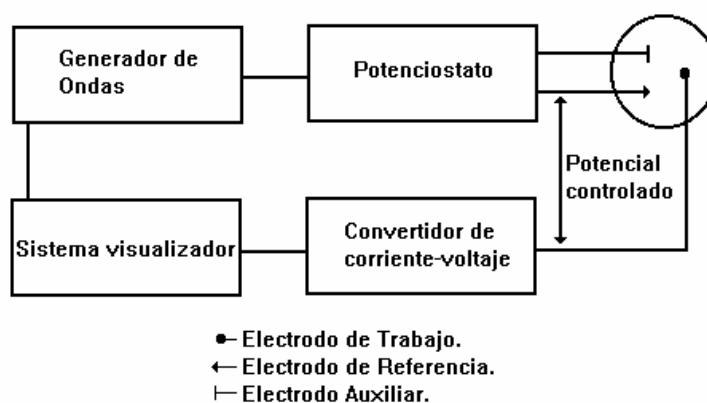


Figura 1. 6 Esquema electrónico de un sistema de tres electrodos para voltamperometría cíclica



### ***1.5.5 Transferencia de Masa.***

En las diversas técnicas electroanalíticas existentes la transferencia de masa del seno de la disolución a la superficie del electrodo se puede realizar por medio de tres fenómenos de transporte.

Difusión: es el movimiento natural de materia provocado por las diferencias de concentración dentro del sistema, el movimiento se realiza en dirección de las zonas de mayor a menor concentración. Para el caso de las técnicas electroanalíticas la oxidación o la reducción de la especie electroactiva sobre la superficie del electrodo provoca una disminución de la misma en la interfase electrodo - disolución lo que genera gradientes de concentración.

Migración: toda partícula cargada (positiva o negativamente) que se encuentra bajo la influencia de un campo eléctrico dentro de una celda electroquímica tiende a moverse de manera natural en la dirección de éste a una velocidad proporcional a la intensidad del mismo.

Convección: Es la agitación debida al movimiento del material contenido en un volumen de un elemento hidrodinámico en una solución, la convección puede ser natural o forzada, causada por un movimiento mecánico o por gradientes de concentración o de temperatura.

Los tres elementos de transferencia de masa pueden englobarse en una ecuación en términos matemáticos de transporte de masa (flujo por unidad de área) descrito en una dimensión desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo (Ec. 1.5).

$$J_{(x,t)} = -D(\delta C_{(x,t)} / \delta x) - (zF/RT)DC_{(x,t)} (\delta \phi_{(x,t)} / \delta x) + C_{(x,t)} V_x (x,t) \quad (\text{Ec. 1.5})$$

Donde  $J$  es el flujo por unidad de área del material electroactivo hacia la superficie del electrodo ( $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ );  $D$  es su coeficiente de difusión ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ );  $C$  es la concentración del material electroactivo ( $\text{mol cm}^{-3}$ );  $\phi$  es el potencial electrostático, y  $V_x$  es la velocidad hidrodinámica.

De la ecuación anterior se puede ver que el flujo por unidad de área de masa es proporcional a los perfiles de variación del potencial electrostático y de la velocidad hidrodinámica mostrados en la Figura 1.7 y que este flujo por unidad de área se evalúa a diferentes tiempos y distancias

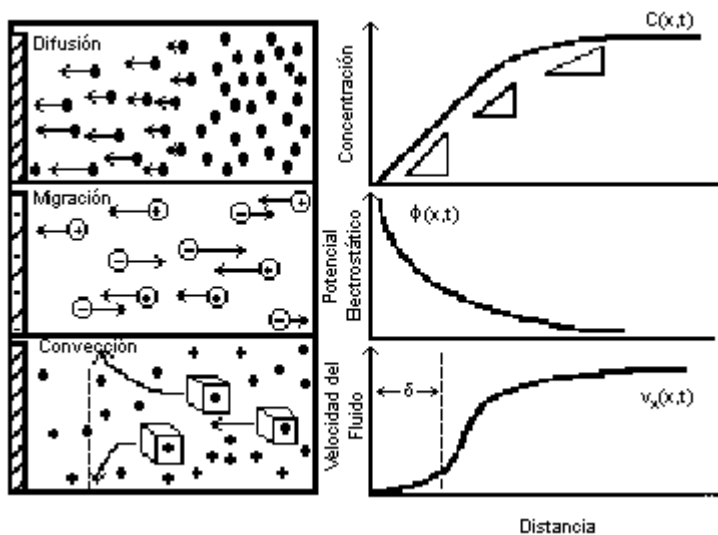


Figura 1.7 Elementos de transferencia de masa y sus perfiles de comportamiento con respecto a la distancia a la superficie del electrodo.

Si se estudian los perfiles de concentración para el flujo por unidad de área, debido a la difusión, se puede observar que éste aumenta conforme se acerca a la superficie del electrodo.

Si se trabaja en un estado estacionario la mayor contribución al flujo por unidad de área de transferencia de masa, será debido a la difusión, de esta forma la corriente respuesta a la diferencia de potencial impuesto, estará de acuerdo con la ley de Nernst (Ec 1.6).

$$i = nFAD (\delta C_{(x,t)} / \delta x) \quad (\text{Ec. 1.6})$$

donde  $n$  es el número de electrones,  $F$  la constante de Faraday igual a 96, 500 coulombios,  $A$  el área del electrodo y esta dada en  $\text{cm}^2$ ,  $D$  el coeficiente de difusión  $\text{cm}^2/\text{s}$  y  $\delta C/\delta x$  la variación de la concentración con respecto a la distancia a la superficie del electrodo. En donde  $C$  es la concentración en  $\text{moles}/\text{cm}^3$  y  $x$  es la distancia a partir del electrodo.

También se desarrollaron ecuaciones que relacionan la corriente respuesta con la velocidad de barrido y el número estequiométrico de electrones intercambiados, esta relación se conoce como la ecuación de Randles-Sevcik.

$$i_p = (2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (\text{Ec. 1.7})$$

En donde los elementos que se introducen son  $n$  que es el número estequiométrico de electrones transferidos y  $v$  que es la velocidad de barrido de potencial en  $\text{V}/\text{s}$ .

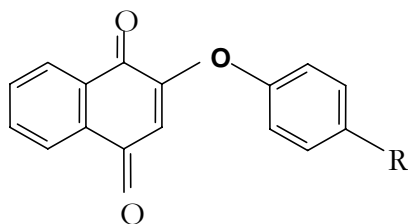
Puede asegurarse que el único proceso de transferencia de masa que se involucra en la voltamperometría cíclica es la difusión, mediante la eliminación de toda agitación en la solución con el material electroactivo (evitando la convección). Junto con lo anterior, la adición de una sal inerte, que actúa como electrolito soporte en una concentración 100 veces mayor que la de la especie electroactiva, dispersa el campo eléctrico generado por la diferencia de potencial en un mayor número de partículas cargadas por lo que su influencia en el compuesto bajo estudio es mínima eliminando el movimiento de masa debido a la migración.

## Capítulo 2

### OBJETIVO E HIPOTESIS

#### 2.1 Objetivo

El objetivo de ese trabajo es investigar, por voltamperometría cíclica, en la familia de las 2-[(R-fenil) oxo]-1,4-naftalendionas (ONQs) la influencia del grupo fenil O-sustituido en las propiedades electroquímicas de la naftoquinona. Así mismo, estudiar por química teórica estos compuestos en donde no existe la posibilidad de puente de hidrógeno, la geometría de las moléculas neutras y de sus intermediarios de reacción y establecer una comparación con la serie 2-[(R-fenil) amino]-1,4-naftalendionas (ANQs).



R = H  
p-OCH<sub>3</sub>  
p-CH<sub>3</sub>  
p-COCH<sub>3</sub>  
p-Cl

## ***2.2 Hipótesis:***

En moléculas de tipo quinona-NH-fenilo sustituido, la presencia de puente de hidrógeno intramolecular, determina en gran medida la estructura de las moléculas neutras y sus intermediarios y por lo tanto su comportamiento electroquímico. Por esto se propone que éstas propiedades varíen en la serie quinona-O-fenilo sustituido, en donde no hay puente de hidrógeno y la electronegatividad del heteroátomo es mayor.

### *Capítulo 3*

#### *PARTE EXPERIMENTAL*

##### *3.1 Equipos y materiales.*

Las curvas voltamperométricas fueron obtenidas usando un potencióstato galvanostato Epsilon de Bioanalytical System (BAS) con interfase hacia una computadora personal. Las mediciones fueron realizadas a diferentes velocidades de barrido, desde 0.1 a 10.0  $\text{Vs}^{-1}$ . La caída óhmica se compensó en cada experimento.

Las mediciones de voltamperometría cíclica fueron llevadas a cabo en una celda convencional de tres electrodos a temperatura ambiente en acetonitrilo (MeCN) como disolvente y  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  1M como electrolito soporte, que se burbujearon con nitrógeno de ultra pureza el cual se saturó previamente con MeCN para eliminar al oxígeno disuelto en el medio electrolítico

El arreglo de tres electrodos (trabajo, auxiliar y referencia) consistió en un electrodo de carbón vítreo como electrodo de trabajo con un área de 7  $\text{mm}^2$ , el contraelectrodo o electrodo auxiliar utilizado fue un alambre helicoidal de platino y el electrodo de referencia fue un electrodo de AgCl/Ag.

Respecto a la simulación, esta se llevó a cabo en una computadora por medio del programa HyperChem Pro 6, haciendo la optimización de las moléculas por los métodos semi-empíricos AM1 y PM3 para cada una de las moléculas, usando el algoritmo de Polak-Ribieré.

### **3.2 Reactivos.**

Las quinonas estudiadas fueron previamente sintetizadas en el Instituto de Química, UNAM por el Dr. Federico Jiménez Cruz.

Para la purificación (por medio de recristalización) de los compuestos se utilizó acetona, con 99,99 % de pureza marca J.T. Baker.

La tela para el pulido del electrodo de trabajo fue marca BAS modelo MF-1040.

Para los estudios electroquímicos se utilizó como disolvente acetonitrilo grado espectroscópico con un 99,5% de pureza. El tetrafluoroborato de tetraetilamonio ( $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ ) utilizado como electrolito soporte tenía un 99% de pureza y un peso molecular de 217,06 g/mol. Todos los reactivos antes mencionados fueron marca Aldrich. El pentóxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) (Merck) con un 98,0% de pureza.

Se utilizó alúmina Buehler para el pulido de los electrodos con un tamaño de partícula de 0,05 micras de diámetro.



### **3.3 Metodología**

#### **3.3.1 Purificación de Acetonitrilo**

Para el estudio electroquímico se utilizó acetonitrilo como medio aprótico. Debido a su constante dieléctrica  $\epsilon=38$  y su baja viscosidad, es excelente para disolver a la mayoría de los compuestos orgánicos y además presenta un amplio intervalo de potencial con varios electrolitos soporte; es el ideal para este tipo de mecanismos.

La purificación del acetonitrilo se llevó a cabo colocando en un matraz de bola de un litro 750 mL de acetonitrilo y agregando aproximadamente 20 g de  $P_2O_5$  (el cual absorbe toda la humedad formando una gelatina naranja); se pone a destilar a reflujo durante 5 horas aproximadamente. El equipo de destilación consiste en una columna Vigreux de 30 cm de longitud, un refrigerante de 30 cm de largo y un colector de destilado. Al término de este tiempo se recupera en un frasco perfectamente sellado para no absorber humedad del medio ambiente. La ausencia de la banda característica del grupo -OH en el espectro de IR confirmó la completa eliminación de trazas de agua. Aproximadamente el acetonitrilo que es purificado tiene una duración de 8 días sin humedad, después de este periodo es necesario volver a realizar la destilación.

Se ha demostrado que el acetonitrilo presenta un amplio intervalo de potencial con varios electrolitos soporte tanto en la región catódica como en la región anódica. Como electrolito soporte se eligió el  $Et_4NBF_4$  debido a que éste no forma complejos con la semiquinona.

### 3.3.2 Preparación del medio Electrolítico

Se utilizó como electrolito soporte tetrafluoroborato de tetraetilamonio ( $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ ) en concentración 0.1 M disuelto en acetonitrilo; se prepararon 10 mL.

Ejemplo para el estudio de la ONQ:

*Electrolito:*

$$0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} * 217.06 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * 0.01 \text{L} = 0.21706 \text{g}$$

*Analito:*

$$0.001 \frac{\text{mol}}{\text{L}} * 250 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * 5 \times 10^{-3} \text{L} = 0.00125 \text{g}$$

Ya preparado el medio se burbujeó durante 40 minutos con nitrógeno para eliminar el oxígeno que pudiera quedar disuelto en el medio electrolítico. Simultáneamente se preacondicionó el electrodo de trabajo por medio de un cuidadoso pulido tipo espejo con alúmina Buehler 0.05  $\mu\text{m}$ , lavado con agua y posteriormente con acetona.

### 3.3.3 Preparación de las disoluciones problema.

Las disoluciones problema se prepararon pesando directamente en matraces aforados de 5 mL la cantidad suficiente del compuesto a estudiar para obtener una concentración 0.1 M y aforando con el medio electrolítico previamente burbujeado con  $\text{N}_2$  durante 40 min. Después se realizó una corrida de prueba para constatar la ausencia de actividad electroquímica de la solución electrolítica sin analito.

La preparación de las soluciones se realizó inmediatamente antes de cada experimento.

### ***3.4 Voltamperometría Cíclica***

El estudio del comportamiento electroquímico de las naftoquinonas-O-fenil sustituidas se llevó a cabo por medio de la técnica electroanalítica de voltamperometría cíclica. En todos los experimentos se utilizó la celda con arreglo de tres electrodos antes mencionada. Todos los compuestos se estudiaron a las velocidades de barrido de 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000, 9000 y 10000 mV/s.

En este trabajo, la atmósfera inerte fue de particular importancia, debido a que el oxígeno que puede estar disuelto en la solución, no sólo puede reducirse a potenciales cercanos a los potenciales de reducción de las quinonas, sino que además, es capaz de oxidar al anión-radical generado en la primera etapa de reducción, al igual como lo hace con otras quinonas.

Para determinar los potenciales de inicio, regreso y final, se realizó para todos los compuestos, un barrido de potencial en todo el intervalo de dominio del medio electrolítico y posteriormente se acotaron los potenciales de manera tal que sólo involucraran a los picos de oxidación y reducción del sistema de interés.

La tabla 3.1 muestra la estructura de las moléculas a estudiar:

### Serie ONQ's

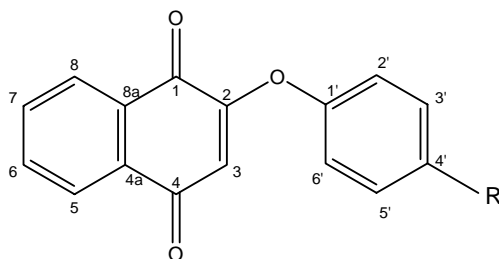


Figura 3. 1 2-feniloxo-1,4-naftalendiona

Tabla 3. 1 Estructura, claves, fórmulas moleculares y nombres IUPAC para las 2-R-feniloxo-1,4-naftalendionas (ONQS)

Clave	R	Formula molecular	P.M	Nombre IUPAC
p-MeOONQ	p-CH <sub>3</sub> O	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub>	280	2-[(4 metoxifenil)oxo]-1,4-naftaléndiona
p-MeONQ	p-CH <sub>3</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub>	264	2-[(4 metilfenil)oxo]-1,4-naftaléndiona
ONQ	H	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	250	2-[feniloxo]-1,4-naftaléndiona
p-COMeOONQ	p-COCH <sub>3</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub>	292	2-[(4-acetilfenil)oxo]-1,4-naftaléndiona
p-CIONQ	p-Cl	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> ClO <sub>2</sub>	284	2-[(4clorofenil)oxo]-1,4-naftaléndiona

Con el fin de establecer un sistema de referencia que considere las condiciones experimentales características de nuestro sistema, los potenciales redox informados en este trabajo están referidos al par Ferroceno/Ferrocinio (Fc<sup>+</sup>/Fc) de acuerdo a la recomendación de la IUPAC <sup>[41]</sup>.

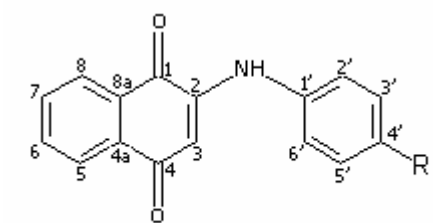


Figura 3.2 2-fenilamino-1,4-naftalendiona para propósitos de comparación

Tabla 3. 2 Estructura, claves, fórmulas moleculares y nombres IUPAC para las 2-R-fenilamino-1,4-naftalendionas (ANQs) utilizados para la comparación con las ONQs

Clave	R	Formula molecular	P.M	Nombre IUPAC
p-MeOPAN	CH <sub>3</sub> O	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub>	279.29	2-[(4metoxifenil)amino]-1,4-naftaléndiona
p-MePAN	CH <sub>3</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	263.29	2-[(4metilfenil)amino]-1,4-naftaléndiona
PAN	H	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	249.26	2-[fenilamino]-1,4-naftaléndiona
p-COMeOPAN	COCH <sub>3</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub>	291.3	2-[(4-acetilfenil)amino]-1,4-naftaléndiona
p-CIPAN	Cl	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> ClNO <sub>2</sub>	283.7	2-[(4clorofenil)amino]-1,4-naftaléndiona

## Capítulo 4

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este trabajo se estudió la familia de las 2-[(R-fenil)oxo]-1,4-naftalendionas, formada por la estructura de naftoquinona unida por un puente de oxígeno a un anillo de fenilo teniendo sustituyentes atractores ó donadores de electrones en la posición 4. La ONQ y sus derivados fueron insolubles en agua. Las ONQs conteniendo sustituyentes electro-atractores fueron menos solubles en acetonitrilo y etanol, que las ONQs con grupos donadores de electrones. Todos los derivados mostraron soluciones de color café en acetonitrilo. El comportamiento electroquímico de las ONQs fue estudiado por voltamperometría cíclica usando un electrodo de carbón vítreo en un medio electrolítico de tetrafluoroborato de tetraetilamonio 0.1 M en acetonitrilo a temperatura ambiente. Los voltamperogramas se registraron en el intervalo de potencial de 0-1.3 V a velocidades de barrido de 50 a 10,000 mVs<sup>-1</sup>. Los resultados obtenidos (tabla 4.1) se comparan con la serie análoga 2-(R-fenil) amino-1,4-naftalendionas previamente informada [42]. La Figura 4.1 muestra los VC típicos de esta familia de compuestos.

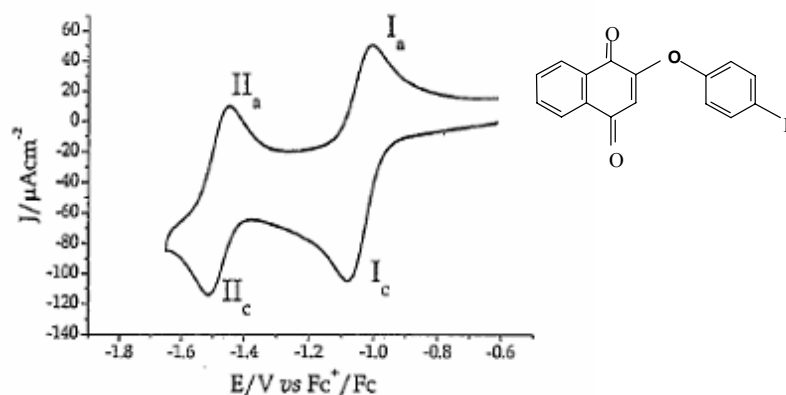
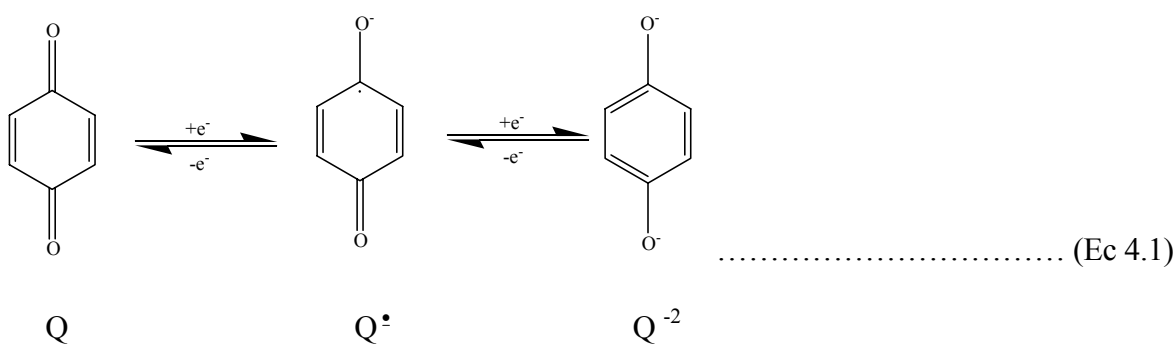


Figura 4. 1 Voltamperograma cíclico típico para 1 mM de ONQ en Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0,1 M en MeCN, Electrodo de trabajo carbón vítreo, electrodo de referencia ESC,  $v = 0.1\text{Vs}^{-1}$

Como se puede observar, en medio aprótico, esta familia de compuestos presenta el comportamiento electroquímico típico de las quinonas en medios electrolíticos, desprovistos de donadores tanto externos como internos de protones, dos ondas de reducción reversibles, correspondientes a la transferencia de un electrón cada una (ondas I y II). Este comportamiento se ejemplifica por medio del compuesto padre de la serie de ONQs (Figura 4.1), en donde la primera onda corresponde a la adición de un electrón a la quinona neutra Q ( $E_{1/2} = -1068$  mV) (Tabla 4.4), para producir una semiquinona anión radical ( $Q^{\bullet-}$ ) y la segunda onda ( $E_{1/2} = -1492$  mV) (Tabla 4.4), a la subsiguiente adición de un electrón a anión radical, generando una hidroquinona dianión ( $Q^{-2}$ ) (trayectoria  $E1 \longrightarrow E2$ , Ec...1). En donde  $E1$  y  $E2$  corresponden a los potenciales de los pares redox  $Q/Q^{\bullet-}$  y  $Q^{\bullet-}/Q^{-2}$ , ecuaciones 4.2 y 4.3 respectivamente.



$$E_{Q/Q^{\bullet-}} = E^{\circ}_{Q/Q^{\bullet-}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Q]}{[Q^{\bullet-}]} \quad E^I_{1/2} \quad \text{..... (Ec 4.2)}$$

$$E_{Q^{\bullet-}/Q^{-2}} = E^{\circ}_{Q^{\bullet-}/Q^{-2}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Q^{\bullet-}]}{[Q^{-2}]} \quad E^{II}_{1/2} \quad \text{..... (Ec. 4.3)}$$

En donde:

R= Constante universal de los gases 8.31451 J/gmol K

T= Temperatura absoluta, K

n= N° de moles

F= Constante de Faraday, 96485.309 C/gmol

[Q]= Concentración de radical neutro semiquinona

[Q<sup>•</sup>]= Concentración de anión radical semiquinona

[Q<sup>2-</sup>]= concentración de dianión hidroquinona

E<sub>Q/Q<sup>•</sup></sub> = Potencial del par redox quinona – anión radical semiquinona

E°<sub>Q/Q<sup>•</sup></sub> = Potencial estándar del par redox quinona- anión radical semiquinona

E<sub>Q<sup>•</sup>/Q<sup>2-</sup></sub> = Potencial del par redox anión radical semiquinona – dianión semiquinona

E°<sub>Q<sup>•</sup>/Q<sup>2-</sup></sub> = Potencial estándar del para redox anión radical semiquinona – dianión semiquinona

De las curvas voltamperométricas, se evaluaron los siguientes parámetros: a) los potenciales de media onda,  $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$  correspondiendo a las ondas I y II, donde  $E_{pa}$  y  $E_{pc}$  corresponden a los potenciales de pico anódico y catódico, respectivamente; b) los valores de  $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^I - E_{1/2}^{II}$ , en donde  $E_{1/2}^I$  y  $E_{1/2}^{II}$  corresponden a los potenciales de media onda I y II respectivamente; c) la relación de corriente anódica y catódica  $i_{pa}/i_{pc}$ ; d) la separación entre los picos anódicos y catódicos  $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ ; e) el valor de la función corriente  $i_{pc}/v^{1/2}$  y f) las constantes de equilibrio (ln k) para la reacción de desproporción de  $Q^{\bullet-}$  [43,44,45] (tabla 4.1). La tabla 4.1 incluye también los parámetros voltamperométricos previamente obtenidos para naftoquinona (NQ) para propósitos de comparación [42]



**Tabla 4. 1** Parámetros voltamperométricos<sup>a</sup> y constantes de desproporción para las ONQs estudiadas y su comparación con las PANs<sup>[12]</sup> y Naftoquinona<sup>[12]</sup>.

Compuesto	<sup>a</sup> E <sub>1/2</sub> (mV) =(E <sub>p<sub>a</sub></sub> +E <sub>p<sub>c</sub></sub> )/2		Ln K <sup>b</sup>	ip <sub>a</sub> /ip <sub>c</sub>		ΔE <sub>p</sub> (mV)		ΔE <sub>1/2</sub> (mV)
	Onda I	Onda II		Onda I	Onda II	Onda I	Onda II	
NQ	-1036	-1495	17.9	1.01	1.11	73	73	459
p-MeOPAN	-1236	-1809	22.3	1	0.89	69	74	573
p-MePAN	-1216	-1773	21.7	0.99	0.76	67	72	557
PAN	-1209	-1685	18.5	0.99	0.9	70	69	476
p-CIPAN	-1173	-1608	16.9	1.08	0.62	70	64	435
p-COMeOPAN	-1126	-1554	16.7	0.98	0.96	68	66	428
p-MeOONQ	-1068	-1492	16.5	0.94	0.91	68	65	425
p-MeONQ	-1070	-1521	17.6	1.44	1.05	73	73	452
ONQ	-1043	-1488	17.3	0.86	1.19	69	75	445
p-CIONQ	-1024	-1474	17.5	0.89	0.91	74	74	450
p-COMeOONQ	-994	-1491	19.4	1.17	1	82	90	497

<sup>a</sup>Determinados por voltamperometría cíclica a 100 mV utilizando un electrodo de C vítreo como electrodo de trabajo y un alambre de Pt como contra electrodo. Los potenciales están referidos al par Fc<sup>+</sup>/Fc ( E<sub>1/2</sub>= 433± 2 mV). <sup>b</sup> Logaritmo de la constante de equilibrio para la reacción de desproporción de Q<sup>•</sup>. <sup>c</sup> Valores de Hammett estándar tomados de la referencia

[46]. <sup>d</sup> ΔE<sub>1/2</sub> = (E<sub>1/2</sub>)<sub>x</sub> - (E<sub>1/2</sub>)<sub>H</sub>.

$$\text{Ln } k = \frac{F}{RT} (E_{1/2}^{\text{II}} - E_{1/2}^{\text{I}})$$

**4.1 Resultados de Voltamperometría**  
**Serie de Oxígeno (2-feniloxo-1,4-naftalendionas).**

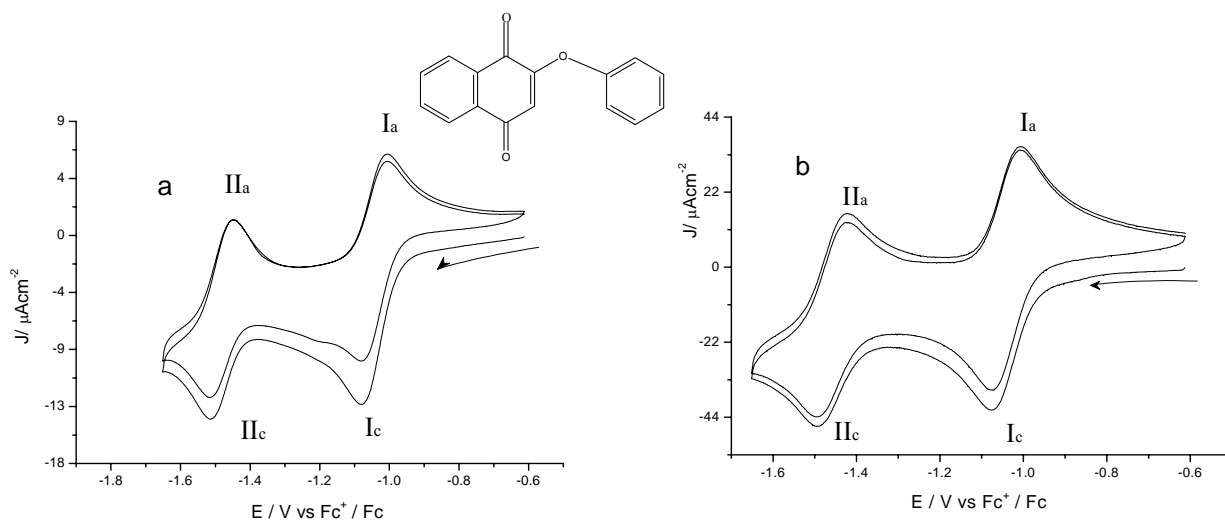


Fig.4.2 Voltamperograma cíclico para 1 mM de ONQ en  $Et_4NBF_4$  0,1 M en MeCN, Electrodo de trabajo carbón vítreo, electrodo de referencia ESC, a)  $v = 0.1 V s^{-1}$  y b)  $v = 1.0 V s^{-1}$

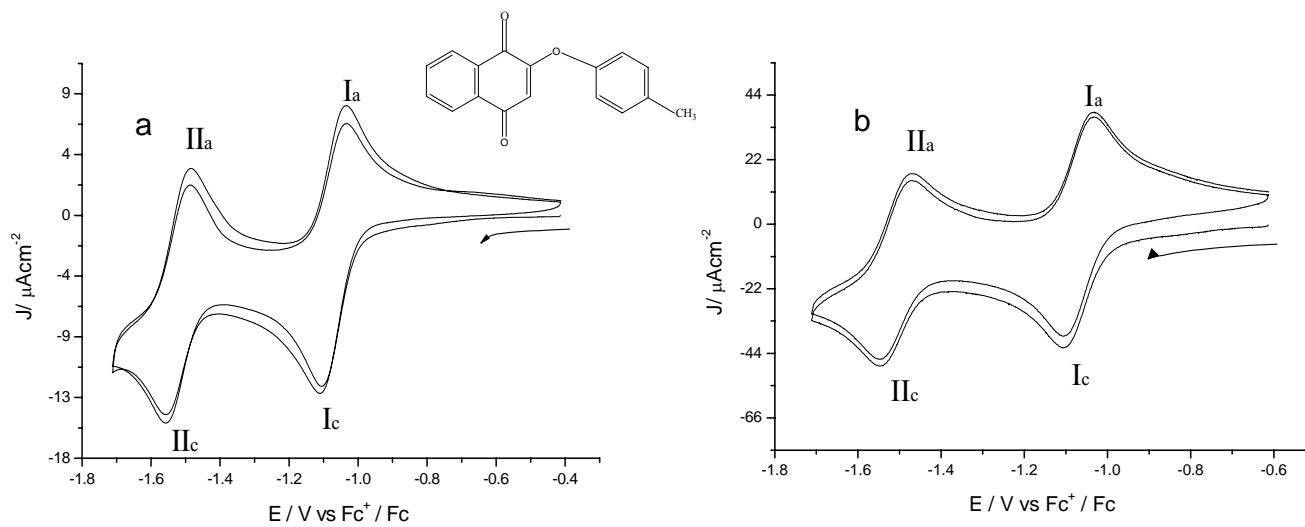
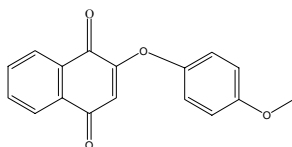


Fig.4.3 Voltamperograma cíclico para 1 mM de  $p-CH_3ONQ$  en  $Et_4NBF_4$  0,1 M en MeCN, Electrodo de trabajo carbón vítreo, electrodo de referencia ESC, a)  $v = 0.1 V s^{-1}$  y b)  $v = 1.0 V s^{-1}$



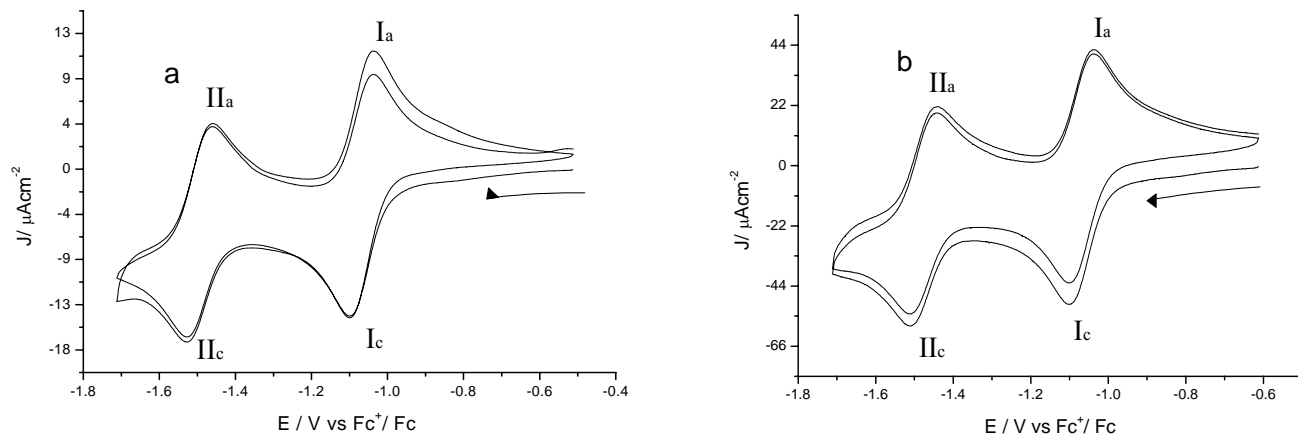


Fig.4.4 Voltamperograma cíclico para 1 mM de p-OCH<sub>3</sub>ONQ en Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0,1 M en MeCN, Electrodo de trabajo carbón vítreo, electrodo de referencia ESC, a) v = 0.1 Vs<sup>-1</sup> y b) v=1.0Vs<sup>-1</sup>

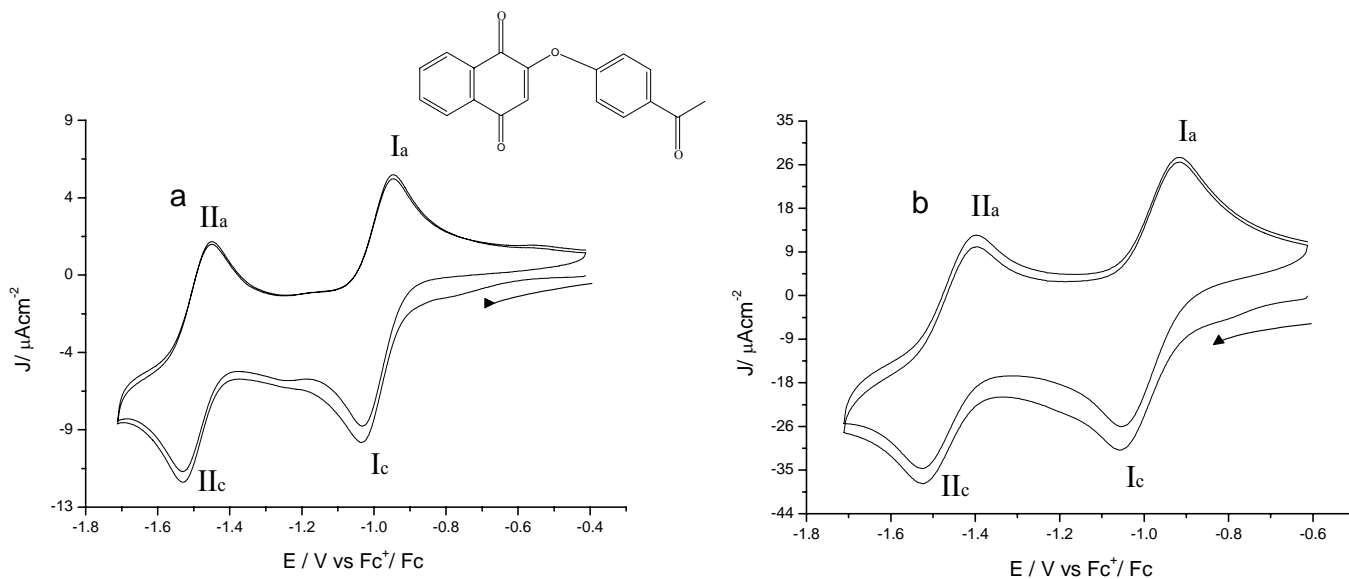
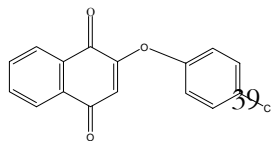


Fig.4.5 Voltamperograma cíclico para 1 mM de p-COCH<sub>3</sub>ONQ en Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0,1 M en MeCN, Electrodo de trabajo carbón vítreo, electrodo de referencia ESC, a) v = 0.1 Vs<sup>-1</sup> y b) v=1.0Vs<sup>-1</sup>



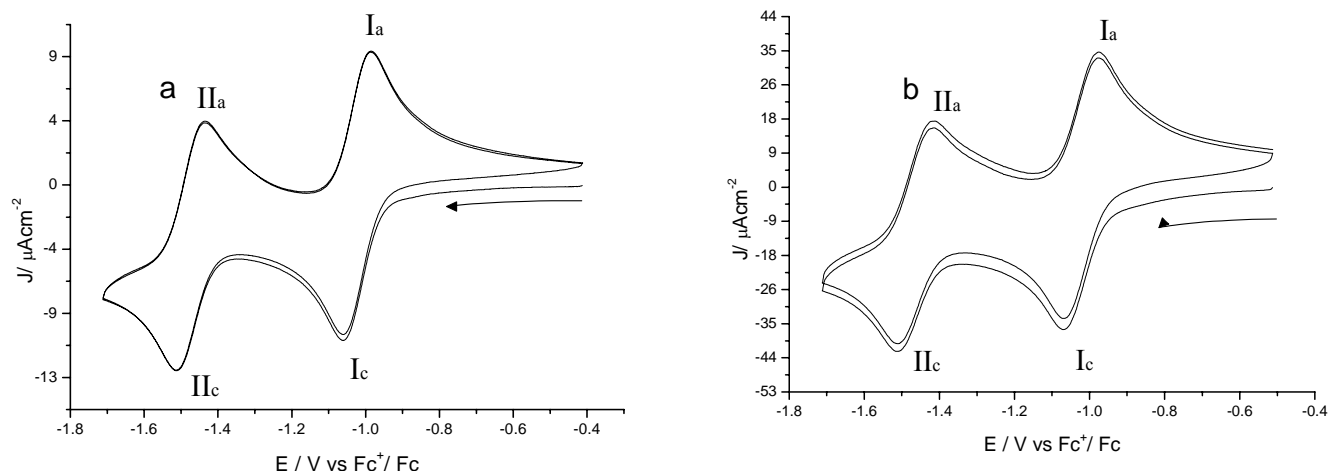


Fig. 4.6 Voltamperograma cíclico para 1 mM de *p*-ClONQ en  $Et_4NBF_4$  0,1 M en MeCN, Electrodo de trabajo carbón vítreo, electrodo de referencia ESC, a)  $v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$  y b)  $v = 1.0 \text{ Vs}^{-1}$

Se puede observar que las ONQs, presentan dos ondas reversibles con características de transferencia rápida de electrones ( $\Delta E_p \approx 0,060 \text{ V}$ ), la relación de corrientes anódica y catódica ( $i_{pa}/i_{pc}$ ) se aproxima a la unidad (Tabla 4.1), y los valores de  $i_{pc}$  vs  $v^{1/2}$  (Tabla 4.1) demuestran además que el sistema rédox está regido por los procesos controlado por difusión. En todas las ONQs, la corriente de pico catódico ( $i_{pc}$ ) vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ( $v^{1/2}$ ), produjo una relación lineal con intercepto cero para ambos picos indicando la carencia de complicaciones cinéticas químicas <sup>[4]</sup>. Los valores de  $\Delta E_p$  ( $E_{pa} - E_{pc}$ ) para todos los derivados excepto para pCOMeOONQ, en donde sus valores son mayores, también se aproximan al valor teórico de 60 mV reportado para sistemas reversibles de un electrón <sup>[40]</sup>.

Para el compuesto padre podemos ejemplificar con los datos obtenidos:

**Tabla 4. 2** Resultados obtenidos de voltamperometría que demuestran que el proceso esta controlado por difusión

$v^{1/2}$ (Vs <sup>-1</sup> )	corriente (A)
0.316227766	0.0000246
0.447213595	0.0000311
0.547722558	0.0000393
0.632455532	0.0000426
0.707106781	0.0000481
0.774596669	0.0000551
0.836660027	0.000055
0.894427191	0.0000634
0.948683298	0.0000649
1	0.0000646
1.414213562	0.0001017
1.732050808	0.0001215
2	0.0001428
2.236067977	0.0001551
2.449489743	0.000164
2.645751311	0.000193
2.828427125	0.0002
3	0.000269
3.16227766	0.000273

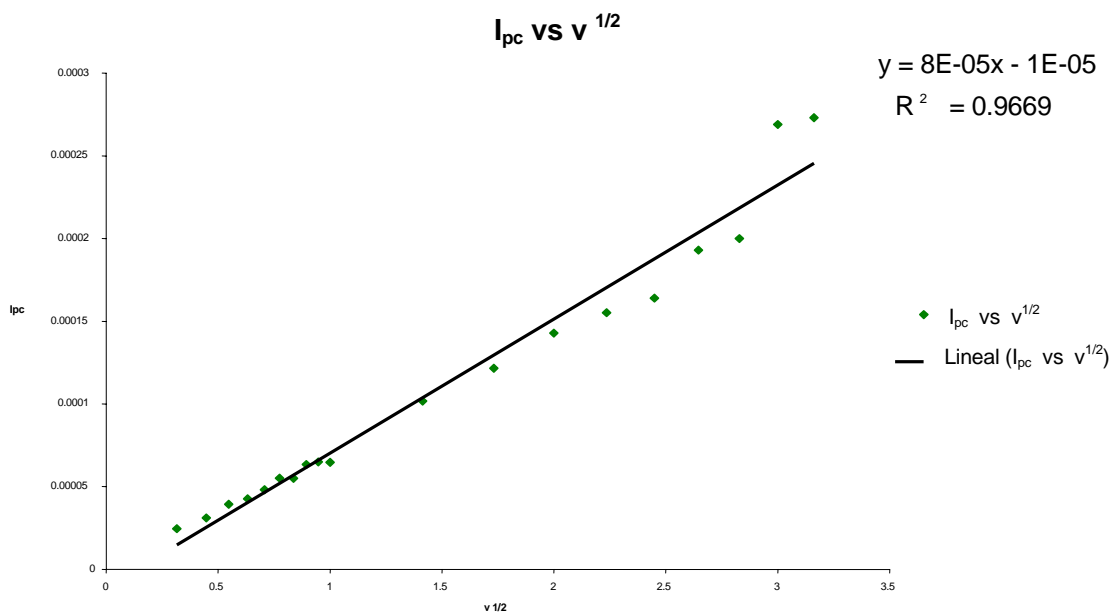


Figura 4.7 Grafica de corriente de pico ( $i_{pc}$ ) versus logaritmo de  $v^{1/2}$

**Tabla 4. 3** Promedio de los datos que comprueban que el proceso está controlado por difusión

log V	$i_{pc}/(v^{1/2} \cdot c)$
-1	0.07717463
-0.69897	0.0689898
-0.52287875	0.0711822
-0.39794001	0.06682194
-0.30103	0.0674838
-0.22184875	0.07056924
-0.15490196	0.06521585
-0.09691001	0.07032079
-0.04575749	0.06786767
0	0.0640873
0.30103	0.07134202
0.47712125	0.06959133
0.60205999	0.07083333
0.69897	0.06881233
0.77815125	0.06642135
0.84509804	0.0723682
0.90308999	0.07014948
0.95424251	0.08895503
1	0.08564502
Promedio	<b>0.07125428</b>

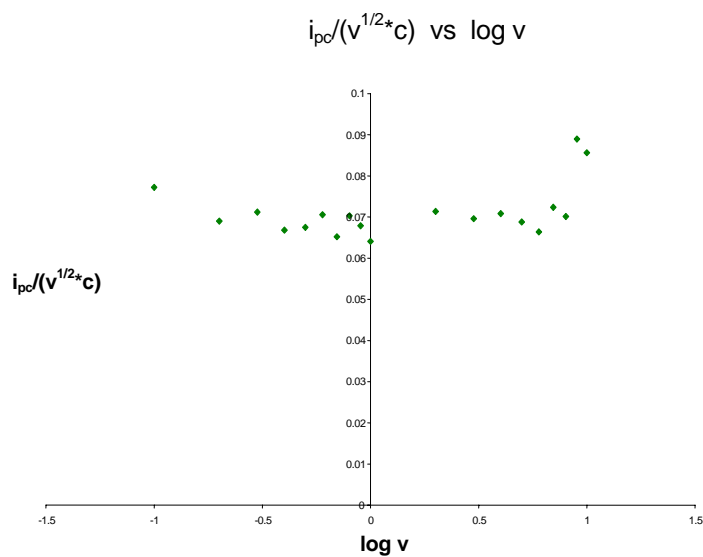


Figura 4. 8 Función corriente para 2-Feniloxo-1,4-Naftalendionas  $i_{pc}/v^{1/2}$  vs  $\log V$

El comportamiento anterior demuestra que el transporte de masa se lleva a cabo por difusión, esto hecho es similar para todas las estructuras de ONQs, por lo que su comportamiento es completamente análogo al presentado por las ANQs. Es importante indicar, que el grupo -NH de las ANQs no muestra propiedades ácidas en las condiciones del medio electrolítico utilizado, por lo que los procesos electroquímicos de las dos series de compuestos corresponden a la formación del anión radical semiquinona (Ecuación (1.1), pico I<sub>c</sub>) y a la formación de la hidroquinona dianión correspondiente, (Ecuación (1.2), pico II<sub>c</sub>).

Los valores del potencial de electroreducción para la primera onda (I<sub>c</sub>) de las ONQs se encuentran en el intervalo de -994 y -1070 mV y para la segunda onda (II<sub>c</sub>) entre los valores de -1474y -1521 mV (tabla 1). A diferencia de las ANQs, los valores de potencial para la primera onda, de las ONQs, no son sensibles al efecto de los sustituyentes, mientras que los valores de potencial de la segunda onda si es sensible a este efecto (Tabla 4.4).

Tabla 4. 4 Parámetros electroquímicos como  $\sigma_x$  de Hammett,  $\Delta E^{RED}$  y la función corriente de cada uno de los compuestos  $i_{pc} v^{-1/2} c^{-1}$

Compuesto	$\sigma_x$ Hammett	$i_{pc} v^{-1/2} c^{-1} \times 10^4$ $AV^{-1} s^{1/2} mol^{-1} cm^3$		$\Delta E^{RED}$ (mV)	
		Onda I	Onda II	Onda I	Onda II
NQ		0.79	0.69		
p-MeOPAN	-0.27	0.75	0.72	-27	-124
p-MePAN	-0.17	0.81	0.74	-7	-88
PAN	0	0.77	0.67	0	0
p-CIPAN	0.23	0.66	0.71	36	77
p-COMePAN	0.5	0.77	0.72	87	31
p-MeOONQ	-0.27	0.88	0.6	-25	-4
p-MeONQ	-0.17	0.7	0.54	-27	-33
ONQ	0	0.71	0.48	0	0
p-CIONQ	0.23	0.61	0.49	19	14
p-COMeONQ	0.5	0.27	0.37	49	-3

## **4.2 Efecto de la estructura Química y el Efecto electrónico de los sustituyentes sobre los potenciales $E_{1/2}$ .**

La introducción de los fenoles 4'-sustituídos en la posición 2- de la 1,4-naftoquinona (NQ), produce un considerable cambio catódico para los dos pasos de reducción de un electrón (tabla 4.1). No obstante que el oxígeno es más electronegativo que el nitrógeno, el oxígeno del fenol situado en la posición 2- de la naftoquinona, serie (ONQs), no parece ejercer un efecto hacia los potenciales más negativos, en los dos pasos de reducción de la naftoquinona con respecto a la anilina situada en la misma posición (serie ANQs). De hecho los potenciales de reducción de la ONQ, -1043 mV y -1488 mV para la primera y segunda ondas respectivamente, están muy cercanos a los valores correspondientes a la NQ, -1036 mV y -1495 mV. Lo que indica que el fenol no está ejerciendo el efecto tan directo de introducir electrones al sistema quinona como lo hace el nitrógeno de la anilina en la serie ANQ, en donde las dos ondas de reducción de la naftoquinona son aproximadamente 200 mV, -1209 mV y -1685mV más catódicas que en NQ y ONQ. Sin embargo, en las ONQs sustituidas aun cuando el sustituyente no está directamente conjugado con el grupo quinona, el efecto del sustituyente del sistema fenol sobre la reducción electroquímica de las naftoquinonas es evidente. Los grupos atradores de electrones (cloro y acetilo) desplazaron los  $E_{1/2}$  de las ONQs hacia valores menos negativos por, 19mV y 49mV respectivamente para  $E_{1/2}^I$  con respecto a los de ONQ. El sustituyente acetilo fuertemente insaturado en el punto de unión con el anillo de fenol, probó ser un aceptor de electrones más fuerte que el cloro. En tanto que los grupos atradores de electrones (metoxi y metilo) hicieron la reducción de la quinona más difícil que para la ONQ, por 25 mV y 27mV respectivamente hacia potenciales más catódicos



La densidad electrónica, así inducida por sus sustituyentes y medida como una función de  $E_{1/2}$  para la onda I aumenta en el orden siguiente: p-COMe < p-Cl < H < p-OCH<sub>3</sub> < p-CH<sub>3</sub>.

Como se observa en la tabla 4.1, las ONQs tienen valores de potencial para las moles I y II menos negativos que los correspondientes a las ANQs por cerca de 160-200 mV. Por ejemplo para los compuestos sin sustituir, la ONQ tiene potenciales de -1043 mV y -1488 mV, en tanto que la ANQ presenta valores de -1209 mV y -1685 mV, una diferencia de 166 mV y 197 mV hacia potenciales menos negativos. Además, los valores para la primera y segunda onda de ONQ son muy parecidos a los de la naftoquinona (-1036 mV y -1495 mV). Es decir, en las ONQs el efecto del anillo de fenilo sustituido no parece tener efecto sobre los potenciales de reducción de la quinona. Lo que sugeriría que en las ONQs no hay coplanaridad entre los anillos de quinona y fenilo sustituido como existe en las ANQs donde el puente de hidrógeno entre el oxígeno del carbonilo y el hidrógeno del grupo amino. Esto se comprobó por estudios de química teórica (ver pagina 63).

### 4.3 Hammett- Zuman

#### 4.3.1 Correlación estructura química-potenciales redox

Mediante la ecuación de Hammett-Zuman  $\Delta E_{1/2} = \rho_{\pi R} \sigma_x$  se realizó el análisis cuantitativo del efecto electrónico de los sustituyentes sobre la reducción del grupo quinona de los compuestos estudiados. De dicha ecuación se obtiene la susceptibilidad de la reacción al efecto de los sustituyentes que es la constante de la reacción “ $\rho$ ” y se obtiene como la pendiente de la gráfica  $\Delta E_{\text{red}}$  vs  $\sigma_x$  de Hammett <sup>[4]</sup>,  $\sigma_x$  depende del tipo y de la posición del sustituyente pero es independiente del grupo electroatractivo (en este caso la naftoquinona), de la reacción involucrada y de las condiciones de reacción. Con respecto a la constante de proporcionalidad  $\rho_{\pi R}$  (medida en voltios, su valor depende del tipo de grupo electroatractivo R, de la composición del medio electrolítico y de la temperatura, pero es independiente de la clase y posición de los sustituyentes).

La figura 4.7 muestra las gráficas de los resultados de la correlación de los potenciales de media onda  $E_{1/2}^I$  y  $E_{1/2}^{II}$  de los dos procesos de reducción, con respecto a la  $\sigma_x$  de Hammett para la reducción electroquímica de las ONQs.

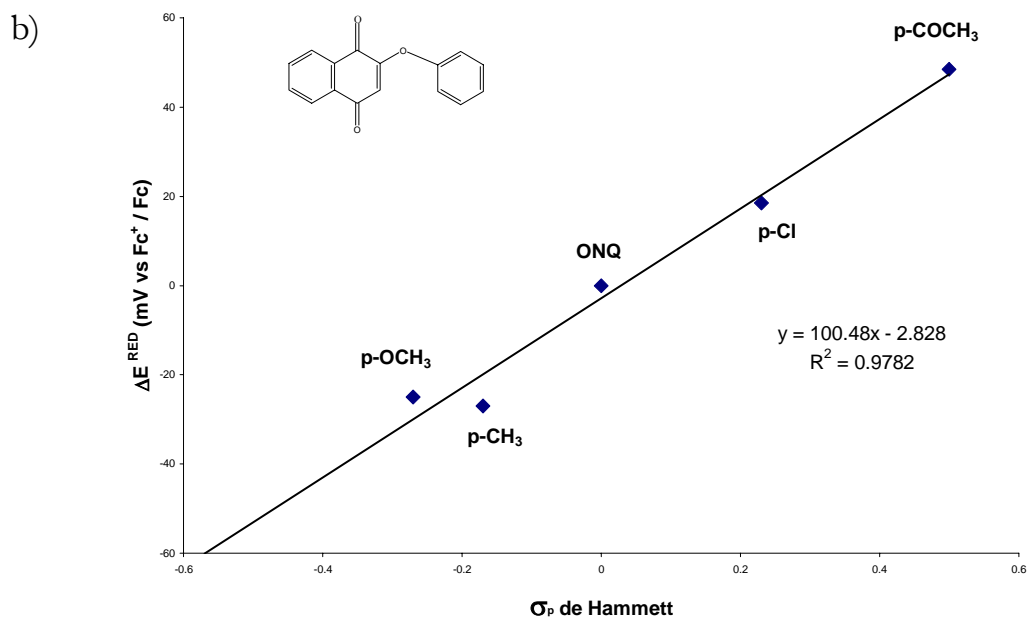
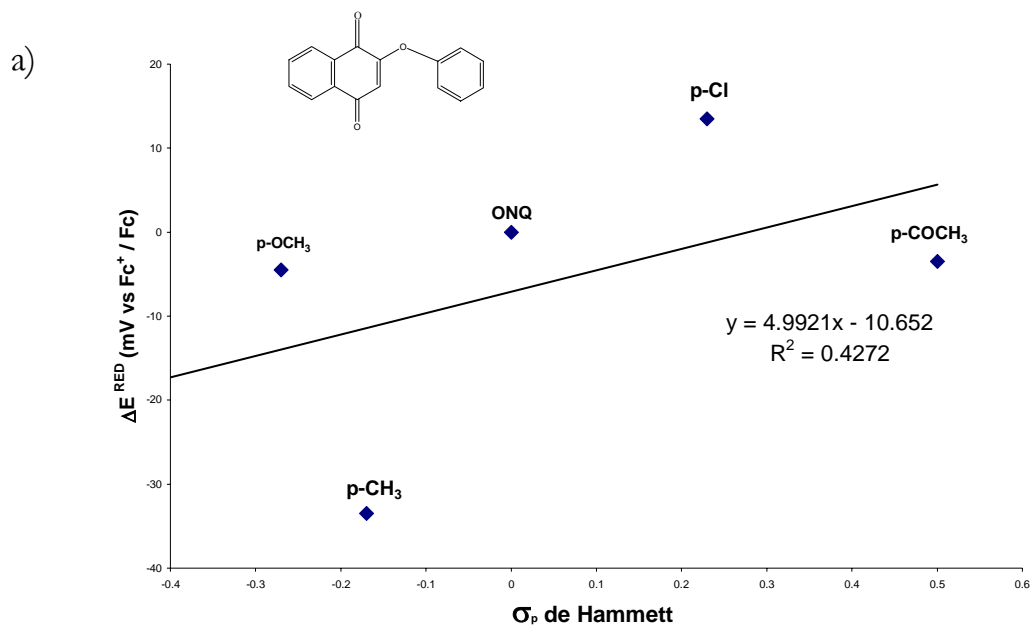


Figura 4.9 Relación de los potenciales  $E_{1/2}$  de la familia de las 2-feniloxy-1,4-naftalendionas sustituidas determinados por voltamperometría cíclica en  $Et_4NBF_4$  0.1 M en acetonitrilo, con las constantes  $\sigma_x$  de Hammett de los sustituyentes, a) para la primera onda de reducción ( $Q/Q^{\cdot-}$ ) y b) para la segunda onda de reducción ( $Q^{\cdot-}/Q^{2-}$ )

Se observó que en tanto que para las ANQs la buena correlación existente entre los potenciales de electroreducción para la primera y segunda onda con las constantes  $\sigma_x$  de Hammett confirman que el mecanismo de reducción electroquímica es el mismo para todos ello, en las ONQs para la transformación de Q a  $Q^{\bullet}$ , el efecto de los sustituyentes no parece seguir una relación lineal con la  $\sigma_x$  de Hammett como se observa en la ecuación 4.4 y la tabla 4.5

$$\Delta E_{1/2}^I(\text{mV}) = 4.9921\sigma_x - 10.65 \quad (n= 5, r= 0.4272) \dots\dots\dots (\text{Ec. 4.4})$$

en donde el pequeño valor de  $\rho$  (4.9921) y el coeficiente de correlación confirman lo anterior (Tabla 4.4 y Fig. 4.7).

Además según se ha establecido recientemente en la literatura <sup>[33]</sup> para la estricta implementación de la ecuación de Hammett-Zuman el valor de  $b$  debe ser cero o muy cercano a cero, lo cual no sucede en este caso. Lo que nos indica que hay otro factor importante afectando esta relación.

Para establecer la influencia del sustituyente sobre el anión radical formado ( $Q^{\bullet}$ ) durante la primera reducción de los derivados de ONQ, la variación de  $E_{1/2}$  del segundo pico de reducción se presenta como una función de  $\sigma_x$ . Para establecer correctamente el efecto de los sustituyentes en este tipo de reacción, deberían usarse las correspondientes constantes  $\sigma_x$  de Hammett de los aniones-radicales  $\sigma_x^{\bullet}$  pero debido a que para los compuestos estudiados no están disponibles estos datos, en este trabajo se usaron los valores  $\sigma_x$  como una aproximación del efecto de los sustituyentes, como fue sugerido por Hammett.<sup>[49]</sup>

El  $\Delta E_{1/2}$  de la reducción de  $Q^\bullet$  a  $Q^{2-}$  mostró una aceptable relación lineal con las constantes de  $\sigma_x$  de Hammett (Ec. 4.5):

$$\Delta E_{1/2}^{II} = 100.48 \sigma_x - 2.82 \quad (n=5, r= 0.9782) \dots\dots\dots (Ec. 4.5)$$

El valor de la pendiente indica que la reducción electroquímica de los aniones radicales si es influida por los sustituyentes. Su valor positivo corrobora que la reacción es favorecida por sustituyentes electroattractores y el valor de b cercano a cero (2.82) confirma que, en este caso, la ecuación de Hammett-Zumman se aplica apropiadamente. (Tabla 4.5)

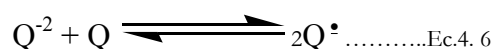
Tabla 4. 5 Correlaciones de Hammett-Zumman para las ANQs y ONQs

Relaciones Hammett-Zuman				
Tipo de molécula	$\Delta E_{pc} = \rho_\pi \sigma_x$			Pico
	$\rho_\pi$ (mV)	ordenada	r	
ANQs	123	7.5	0.9517	I <sub>a-c</sub>
	277	32.9	0.9323	II <sub>a-c</sub>
ONQs	25.5	6.68	0.4272	I <sub>a-c</sub>
	101.1	-2.6	0.9782	II <sub>a-c</sub>

Para explicar porque en la serie de ONQs en el paso de la quinona al anión-radical  $Q/Q^\bullet$  no se obedece la ecuación de Hammett-Zuman, se hicieron estudios de química teórica siguiendo la técnica de simulación molecular. (Ver pagina 63).

**4.4 Efecto de la estructura Química y el efecto electrónico de los grupos sustituyentes sobre la estabilidad del anión radical.**

La presencia de dos sucesivas y bien separadas ondas de reducción correspondientes a la transferencia de carga de un electrón cada una, están asociadas con la presencia de aniones radical estables. Para obtener una medida cuantitativa de la estabilidad de los aniones radicales, es conveniente referirse a las constantes de equilibrio para la reacción de desproporción (inversa de la ecuación 4.1)



$$\ln K = \frac{F}{RT} (E^{I_{1/2}} - E^{II_{1/2}}) \dots\dots\dots Ec.4. 7$$

$$K = \frac{[Q^{\bullet}]^2}{[Q][Q^{-2}]} \dots\dots\dots Ec.4. 8$$

Sin embargo, este tipo de reacción no suele ser mencionado en la literatura, probablemente debido a las extremadamente bajas constantes de equilibrio. En vez de eso, se discute mas frecuentemente la reacción opuesta, la reacción de comproporción, la cual involucra la reacción de  $Q^{-2}$  con  $Q$  para dar  $Q^{\bullet}$  (Ec. 4.6). En este trabajo, se discute la estabilidad de los aniones radical ( $Q^{\bullet}$ ) en términos de las constantes de equilibrio  $K$  de la reacción de comproporción. Los valores de  $\ln k$  se calcularon de la diferencia entre los potenciales de la primera y segunda transferencia de carga como se indica en la ecuación 4.7, en donde los valores de  $K$  se expresaron como se muestra en la ecuación 4.8. Así, un valor alto de  $\ln K$

significa que el  $Q^{\bullet}$  no está pronto a llevar a cabo la reacción de desproporción y por lo tanto, es más estable.

Puesto que los valores  $E_{1/2}$  de todas las ONQs fueron evaluados bajo las mismas condiciones experimentales, los cambios observados en los valores de  $\ln k$  mostrados en la tabla 4.1 pueden estar solamente asociados a las modificaciones estructurales de las moléculas tales como la unión de los fenoles sustituidos al anillo de 1,4-naftoquinona (ONQs) así también como al efecto electrónico de los sustituyentes.

Como se muestra en la tabla 4.1 las ONQs tienen valores de  $\ln k$  más bajos que los correspondientes a la serie ANQ. Esto indica que en los aniones radical ( $Q^{\bullet}$ ) formados en las ONQs es más fácil llevar a cabo la reacción de desproporción, es decir son menos estables que los de la serie ANQs. Esto puede explicarse considerando las estructuras de los compuestos padre de ambas series Figura 4.8.

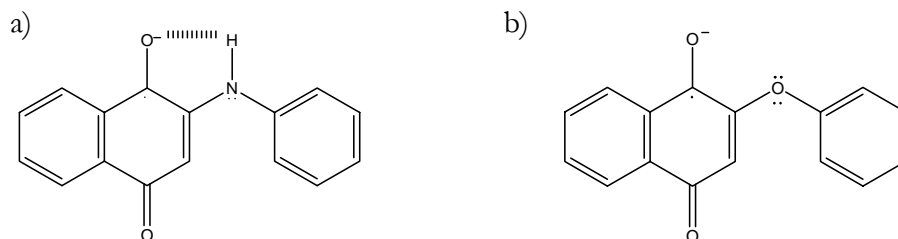


Figura 4. 10 Aniones radicales de a) ANQ; b) ONQ

Como ya ha sido informado en la literatura <sup>[42]</sup> existe un puente de hidrógeno en la molécula de las ANQs, formado por el oxígeno del grupo carbonilo ( $C_1=O_1$ ) y el hidrógeno del grupo amino ( $=N-H$ ). Este puente de hidrógeno es aún mas fuerte cuando la molécula ha experimentado una transferencia de carga, es decir cuando ANQ no es ya una molécula neutra sino un anión radical. Este puente de hidrógeno estabiliza a dicho anión radical y por tanto el  $\ln K$  para esta especie de ANQ tiene un valor de 18.5 en tanto que para el anión radical de ONQ, en donde no hay la posibilidad de formación de puente de hidrógeno, este tiene un valor de 17.3.

Dentro de la serie de las ONQs se observa que el fuerte grupo electro-atractor acetilo ( $O=C-CH_3$ ) con una  $\sigma_p$  de Hammett de 0.50 estabiliza perfectamente al anión radical de la molécula de p-COMeONQ, comprobándose esto por el valor de  $\ln k= 19.4$  que es un valor alto comparado con  $\ln k= 17.3$  correspondiente al compuesto padre ONQ (Figura 4.9). Así mismo se observa, que el fuerte grupo electro donador p-OMe teniendo una  $\sigma_p= -0.27$ , desestabiliza al anión radical de la molécula de p-OMeONQ, corroborándose esto con su valor de  $\ln k= 16$ , mas bajo que el  $\ln k= 17.3$  del compuesto padre. (Figura 4.9)



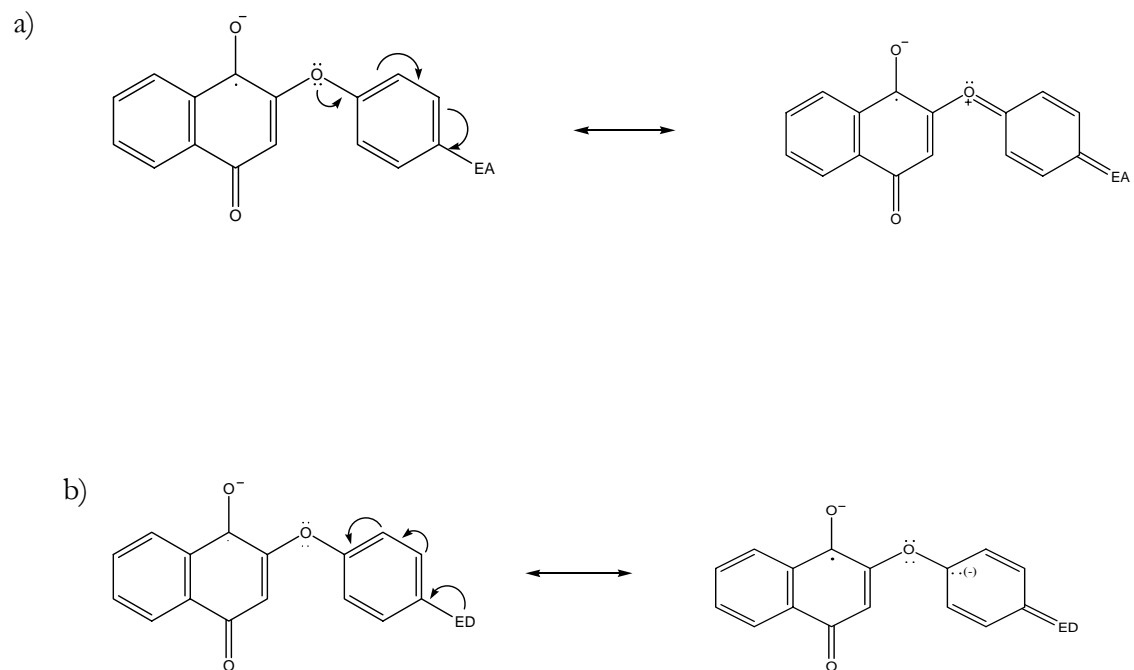


Figura 4. 11 Híbridos dominantes de los aniones radicales de las ONQs de acuerdo a las propiedades electrónicas de los sustituyentes. a) Efecto de los grupos aceptores de electrones (EA); b) Efecto de los grupos electrodonadores (ED)

## 4.5 Cálculos Teóricos

Para entender las observaciones experimentales mencionadas en la anterior se realizó la optimización de las estructuras ONQ, pMeONQ, pMeOONQ, pClONQ y pCOCH<sub>3</sub>ONQ mediante técnicas de simulación molecular usando el método semiempírico PM<sub>3</sub> y AM<sub>1</sub>. La serie ANQs ya se ha informado con anterioridad en la literatura <sup>[12a]</sup>. En las ANQs, la presencia de un puente de hidrógeno intramolecular entre el protón del grupo -NH y el carbonilo del grupo quinona, mantiene la planaridad de la molécula, por lo que el efecto de los sustituyentes en el fenilo de benceno se puede transmitir al grupo quinona por medio del par libre de electrones del nitrógeno (Fig. 4.10). Por otro lado, los parámetros obtenidos para la geometría optimizada de las moléculas ONQs indican que estas estructuras no son planas en su estado neutro, como lo indican los valores de ángulo diedro C<sub>2</sub>-O-C<sub>1</sub>' mayores a 90° para la serie. Figuras y tablas 4.11 a 4.15. Sin embargo, al realizar estos mismos cálculos, tomando en cuenta la adición de un electrón en el sistema de la quinona, se puede observar que estos ángulos se modifican, haciendo más plana la molécula.

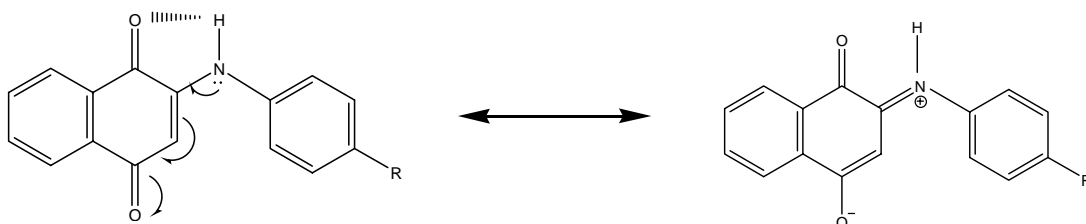
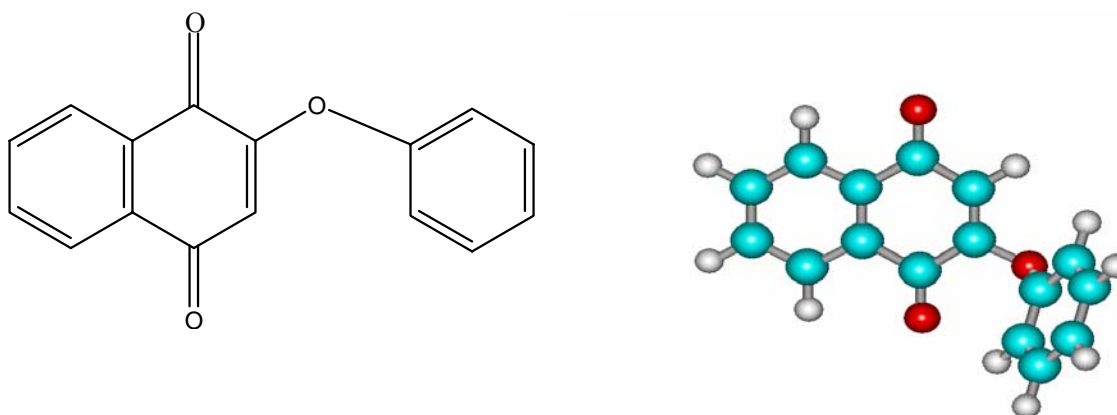


Figura 4. 12 Deslocalización electrónica en las ANQs ayudada por el puente de hidrogeno del carbonilo C=O y el hidrógeno del grupo amino.

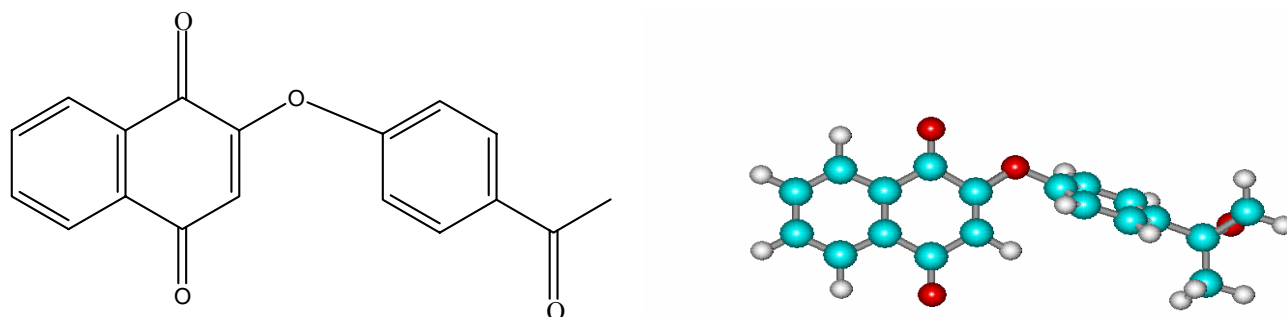
A continuación se muestran los resultados de la optimización que se llevó a cabo.

**4.6 SERIE DE OXÍGENO  
GEOMETRÍAS OPTIMIZADAS  
MP2 / 6-31G (d,p)**



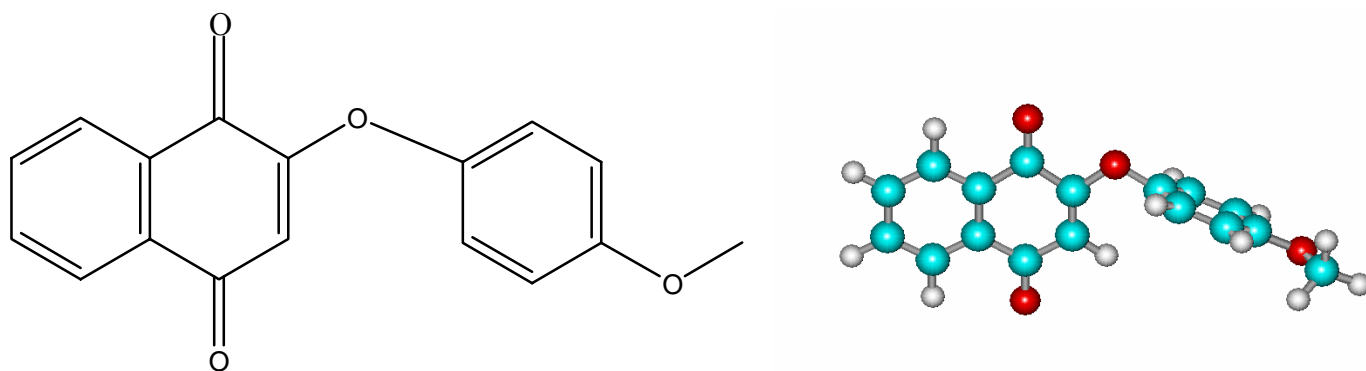
<b>Grupo 1</b>	<b>PM3</b>
Energía total (kcal/mol)	-67530.52
Energía de enlace (kcal/mol)	-3457.006
Calor de formación (kcal/mol)	-23.06913
Energía electrónica (kcal/mol)	-427970.2
Energía nuclear (kcal/mol)	360439.6
Momento dipolar (D)	2.975
LUMO (eV)	-1.551211
HOMO (eV)	-9.845982
Ángulo diedro (°) C <sub>2</sub> -O-C <sub>1</sub> '	97.3955

Figura 4.13 Geometría Optimizada para ONQ



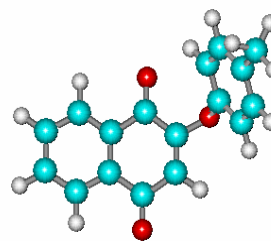
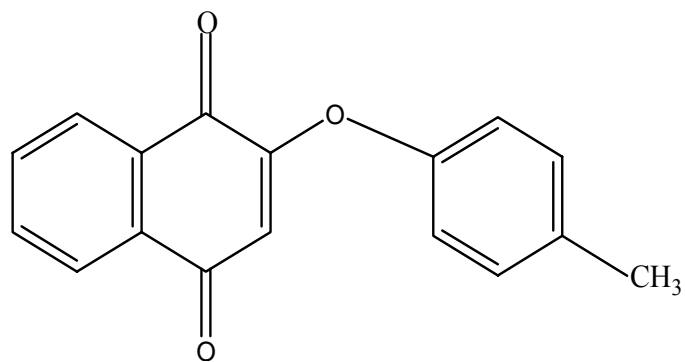
Grupo 2	PM3
Energía total (kcal/mol)	-83900.43
Energía de enlace (kcal/mol)	-4253.268
Calor de formación (kcal/mol)	-38.69405
Energía electrónica (kcal/mol)	-579178.9
Energía nuclear (kcal/mol)	495278.4
Momento dipolar (D)	1.117
LUMO (eV)	-1.4111801
HOMO (eV)	-9.912693
Angulo diedro (°) C <sub>2</sub> -O-C <sub>1</sub> '	103.797

Figura 4. 14 Geometría optimizada para p-COCH<sub>3</sub>ONQ



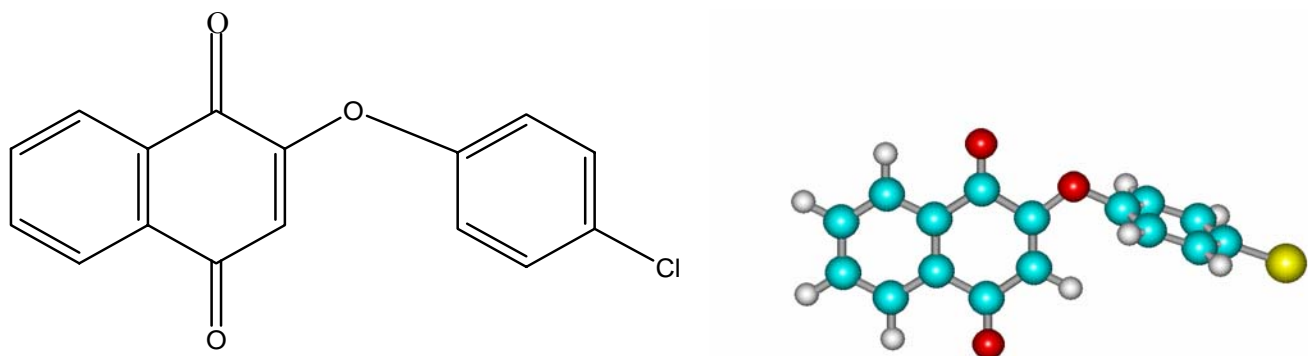
<b>Grupo 3</b>	<b>PM3</b>
Energía total (kcal/mol)	-77746.23
Energía de enlace (kcal/mol)	-3832.169
Calor de formación (kcal/mol)	-63.57912
Energía electrónica (kcal/mol)	-507032.7
Energía nuclear (kcal/mol)	429286.4
Momento dipolar (D)	3.193
LUMO (eV)	-1.312286
HOMO (eV)	-9.379231
Ángulo diedro (°) C <sub>2</sub> -O-C <sub>1</sub> '	88.489

Figura 4. 15 Geometría optimizada para p-OMeONQ



<b>Grupo 4</b>	<b>PM3</b>
Energía total (kcal/mol)	-70982.96
Energía de enlace (kcal/mol)	-3741.421
Calor de formación (kcal/mol)	-32.39001
Energía electrónica (kcal/mol)	-466395.7
Energía nuclear (kcal/mol)	395412.7
Momento dipolar (D)	3.108
LUMO (eV)	-1.532633
HOMO (eV)	-9.578825
Ángulo diedro (°) C <sub>2</sub> -O-C <sub>1</sub> '	90.9537

Figura 4. 16 Geometría optimizada para p-MeONQ



Grupo 5	PM3
Energía total (kcal/mol)	-74483.48
Energía de enlace (kcal/mol)	-3442.732
Calor de formación (kcal/mol)	-31.90658
Energía electrónica (kcal/mol)	-463334.5
Energía nuclear (kcal/mol)	388851
Momento dipolar (D)	1.514
LUMO (eV)	-1.455603
HOMO (eV)	-9.584632
Ángulo diedro (°) C <sub>2</sub> -O-C <sub>1</sub> '	104.945

Figura 4. 17 Geometría optimizada para p-ClONQ

Los cálculos teóricos muestran que el ángulo diedro  $C_2-O-C_1$  es mayor en las moléculas ONQ con grupos electroattractores (Figura 4.14 y 4.15) que en el compuesto padre (Figura 4.13). En tanto, en las moléculas ONQ teniendo como sustituyentes grupos electrodonadores (Figura 4.16 y 4.17) el ángulo diedro tuvo un valor menor que en ONQ.

De acuerdo a estos resultados se pudo comprobar lo antes dicho, las moléculas ONQs en su estado neutro no son planas, sino que el anillo de la naftoquinona y el anillo del fenol están girando por lo cual al entrar el primer electrón al carbonilo  $C_1-O_1$  no se refleja el efecto de los sustituyentes en los potenciales de la primera onda de reducción. Sin embargo, en el momento que entra el segundo electrón se aprecia dicho efecto y esto se ve reflejado en los gráficos de Hammett-Zumman. Además de comprobarse con los cálculos teóricos del análisis conformacional que nos muestra la geometría optimizada de las moléculas.



## Capítulo 5

### Conclusiones

Se observaron dos ondas reversibles correspondientes a los procesos  $Q/Q^{\bullet}$  y  $Q^{\bullet}/Q^{-2}$  típicos de electro-reducción de quinonas en medio aprótico.

Se pudo establecer que la adición de un electrón a la estructura de las ONQs altera el arreglo geométrico de estas moléculas, modificando a su vez la transmisión del efecto de los sustituyentes. Debido a que no se observa una dependencia en los potenciales de la primera onda de reducción con respecto al efecto electrónico de los sustituyentes  $\Delta E^I_{1/2} = 4.992\sigma_x - 10.65$  ( $n=5$ ,  $r= 0.4272$ ) se dedujo que en estado neutro las moléculas no son planas. Sin embargo, la estructura del radical anión de estas quinonas mostró ser sensiblemente más plana, debido a que la segunda onda de reducción electroquímica de estos derivados si es sensible al efecto de los sustituyentes, como lo muestra el  $\Delta E^{II}_{1/2} = 100.48 \sigma_x - 2.82$  ( $n = 5$ ,  $r = 0.9782$ ).

De acuerdo a los valores de  $\Delta E_{1/2}^I$  y  $\Delta E_{1/2}^{II}$  de ambas series ANQ y ONQ se hizo evidente que la presencia del puente de hidrógeno en las moléculas de ANQs, permitió que su estructura sea plana, haciendo que el efecto de los sustituyentes sobre los potenciales de reducción de la quinona sea mas intenso que en la serie de las ONQ, que al carecer de la posibilidad de este hecho estructural que permite la planaridad de los anillos de naftoquinona y fenol sustituido, el efecto de los sustituyentes sobre la electro-reducción de la naftoquinona es mas débil. Los resultados de los estudios de química teórica mostraron un ángulo dihedral  $> 90^\circ$  entre el fenol y al naftoquinona en la molécula neutra, en tanto que el anión radical demostró ser plano. Esto concuerda con los datos experimentales de voltamperometría cíclica.

## Capítulo 6

### *Bibliografía*

1. a) Monks, T.J.; Hanzlik, R.P.; Cohen, G.M.;D.; Graham, D.G. *Toxicol.Appl.Pharmacol.* 1992, *112*,2.  
b) Fox, M.A.; Olive. S. *Science* 1979,205, 582.  
c) Pryor, W.A.; Hales, B.J.; Premivic, P.I.; Church, D.F. *Science* 1982, 220, 425.
2. Eggins, B.; Chambers, J. Q. *J. Electrochem. Soc.* 1970, *117*, 186
3. a) Russel, C.; Jaenicke, W. *J. Electroanal. Chem.*1986,199, 139.  
b) Russel, C.;Jaenicke, W. *Z. Phys. Chem.* 1984, *139*, 97.
4. Zuman, P. *Substituent Effects in Organic Polarography*, Plenum Press, New York, 1967.
- 4b. Hammett, L. P. *Physical Organic Chemistry*. Mc Graw Hill. New York, 1940
5. Gupta, N.; Linscliitz, H. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, *119*, 6384.
6. Uno, B.; Okumura, N.; Goto, M.; Kano, K. *J. Org. Chem.* 2000, *65*, 1448.

7. Gómez, M.; González, F. J.; González, I. *Electroanalysis*, 2003, 15, 635.
8. Gómez, M.; González, F. J.; González, I. *J. Electrochem. Soc.* 2003, 150, E527.
9. a) Oeriu, I.; Benesch, H. *Bull. Soc. Chim. Biol.* 1962, 44, 91.  
b) Oeriu, I. *Biokhimiya Bull. Soc. Chim. Biol.* 1963, 28, 380.
10. Prescott, B. J. *Med. Chem.* 1969, 12, 181.
11. Aguilar-Martínez, M.; Bautista-Martínez, J.A.; Macías-Ruvalcaba, N.; González, L.; Tovar, E.; Marín del Alizal, T.; Collera, O.; Cuevas, G. J. *Org. Chem.* 2001, 66, 8349.
12. a) Aguilar-Martínez, M.; Cuevas, G.; Jiménez-Estrada, M.; González, I.; Lotina Henssen, B.; Macías-Ruvalcaba, N. J. *Org. Chem.* 1999, 64, 3684.  
b) Coi, N.; Russell, K.C.; Alvarez, J.C.; Fider, A. *Tetrahedron Letters* 2000, 1515.  
c) Cosimelli, B.; Spinelli, D.; Costanzo, F.; Tonelli, D.; Lamartina, L.; Concetta Sarvá, M.; Seeber, R. *Tetrahedron* 2001, 57, 1857.
13. Coopinger and Bauer, R.H. *J Phys. Chem.* 1963, 67, 2846
14. Wolstenholm, G.E. W. and O' Conner, C.M. *Quinones in Electron transport*.  
Churchill, London 1965.

15. Morton, R.A. Editor, *Biochemistry of Quinones*, Academic Press, London 1965
16. Lotina- Henssen, B.; Achine, L.; Macias Ruvalcaba, N.; Ortiz A.; Hernández, Farfán and Aguilar, M. *J. Agric. Food Chem.*, 1998
17. Rich, P.R. *Biochemica et Biophysica Acta*, 1981, 637 (1), 28-33
18. Oettmeier, W.; Dostatni R. and Santel, H. *Z. Naturforsch*, 1987, 42 (6), 693
19. Price, P.J.; Suk, W.A.; Skeen, P.C.; Chirigos, M.A. and Huebner, R.J. *Science*, 1979,187 (4182), 1200
20. Dryhurst, G.; Kadish, K.M.; Scheller, F. and Renneberg, R. *Biological Electrochemistry*, Academic Press, New York, London, 1982.
21. Driscoll, J.S; Hazard, G.F; Wood, H.B. and Goldin, A. *Cancer Chemotherapy Rept.*, 1974, 1-27.
22. Powis, G. *Free Rad. Biol. Med.*, 1989, 6, 63
23. Mathew, A.E.; Zee-Cheng, R.K. and Cheng, C. C. J. *Med. Chem.*,1986,29,1792
24. Moore, H.W. *Science*, 1977, 197, 527

25. Anne, A. and Moiroux, N. *J de Chimie*, 1984, 8, 260
26. Jacq, J. *Electrochim. Acta*. 1967, 12, 1345.
27. Jeftic, L., Manning, G. *J. Electroanal. Chem.* 1970, 26, 195
28. González, F. J., Aceves, J. M., Miranda, R. y González, I., *J. Electroanal. Chem.*, 1991,310, 293-303.
29. Ortiz, J.L., Delgado, J., Baeza, A., González, I., Sanabria, R., Miranda, R., *J. Electroanal. Chem.* 1996, 411, 103.
30. Wilford, J. H., Archer, M. D. *J. Electroanal. Chem.* 1985, 190, 271-277
31. Peover, M. E., Davis, J. D. *J. Electroanal. Chem.* 1963, 6, 46-53.
32. M. Aguilar –Martínez, N.A. Macias- Ruvalcaba, J.A. Bautista-Martínez, M.Gomez, F.J. Gonzalez and I. Gonzalez. *Current Organic. Chemistry*, 2004,8,1721-1738.
33. J. A Bautista-Martínez, I. gonzalez, M. Aguilar-Martinez. *Electrochim. Acta* 48 (2003) 4239-4244.

34. Given, P. H., Peover, M. E. *J. Chem. Soc.* 1960, 385-393.
35. Linschitz, H., Rennert, J., Korn, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1954, 76, 5839-5842.
36. Wawzonek S., Berkey R., Blaha E.W. and Runner M.E., *J. Electrochem. Soc.*, 1956, 103, 456.
37. Kissinger, Peter T., Heineman, William R. *Cyclic voltammetry J. Chem. Educ.* 1983, 60, 9
38. Mabbott, G.A. *An introduction to cyclic voltammetry. J. Chem. Educ.*, 1983, 60,
39. Kissinger, P.T., *J. Chem. Educ.*, 1983, 60, 702.
40. Jürgen Heize, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1984, 23, 831
41. Gritzner, G. and Kuta, J. *Pore Appl. Chem.* 1984,4, 462-466
42. Aguilar-Martínez, M; Cuevas G.; Jiménez-Estrada, M.; González, I.; Lotina – Hennsen, B.; Macías-Ruvalcaba, N. *J.Org.Chem.* 1999,64,3684-3694.
43. Glezer, V.;Turovska, B.; Stradins, J.; Freimanis, J. *Electrochemic. Acta*, 1990, 35 (11/12), 1933.

44. Jensen, B. S.; Parker, V.D, J. Am. *Chem. Soc.* 1975,97,5211.
45. Leventis, N.; Elder, I. A; GaOX; Boham, E. W; Sotiriov-Leventis, C.; Rawashdeh, A.M.M; Overschmidt, T.J. J. *Phys. Chem. B.*2001, 105,3663
46. Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W. *Chem. Rev.* 1991,91,165-195
47. HyperChem.What´s New in Release 6.Hypercube. U.S.A, 1999
48. Macías-Ruvalcaba, N.; González, I.; Aguilar-Martínez, M. T. *Electrochem. Soc.* 2004, 151, E110.