

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

**ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE
UNA SERIE DE NAFTOQUINONAS
FENILSULFANIL SUSTITUIDAS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

OSWALDO MARTINEZ VIDAUR

TUTOR: DR. ERNESTO RIVERA GARCIA.

MEXICO, D.F.

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente: Dr. MIGUEL SALOMA TERRAZAS
Vocal: M. ROSA LUZ CORNEJO ROSAS
Secretario: Dr. ERNESTO RIVERA GARCIA
1er. Suplente: M. MARGARITA ROMERO AVILA
2do. Suplente: Dr. JOSÉ ANTONIO BAUTISTA MARTÍNEZ.

Sitio donde se desarrollo el tema:

Instituto de Investigaciones en Materiales.

Depto. de Fisicoquímica, Facultad de Química, UNAM.

Tutor:

Dr. Ernesto Rivera García.

Asesor Técnico:

Dra. Martha Aguilar Martínez.

Sustentante:

Oswaldo Martínez Vidaur.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres por todo el tiempo y apoyo brindado a lo largo de todos estos años como estudiante, por su sacrificio para que nunca faltara nada, además de su valioso ejemplo de lucha y constancia.

A mis hermanos (Juan, Elmer, Anelly, Joel ,) por la paciencia que siempre me tuvieron aún con mi mal carácter, gracias también porque siempre me despertaban para terminar mis tareas.

Gracias Pao por todo el tiempo que invertiste a mí lado
para poder terminar este proyecto, espero que no sea la
última vez que trabajemos juntos.
Pienso que siempre que estamos juntos podemos terminar todo
mucho más rápido,
Gracias por no desesperarte, por apoyarme y por enseñarme
tantas cosas.
Te quiero muchísimo!!!

Agradezco al Dr. Ernesto Rivera y a la Dra. Martha Aguilar
por haber dirigido este proyecto de investigación con
interés y profesionalismo
así como por su paciencia y amistad.

Al Dr. José Antonio y a la Dra. Gloria por sus valiosas
enseñanzas y aportaciones a lo largo del desarrollo de la
presente tesis.

A mis amigos: Alejandro, Arturo, Arturín, Eder, Fernando,
Jimmy, Jonathan, Lucha, Mario, Monse, Nestor, Neto, Paola,
Rafa, Rosa, Saraí, Selene, Ulises, Zeli, etc..
porque siempre que necesite ayuda conté con ellos para
todo; pero sobre todo, gracias por su amistad.

El mundo fue creado por dos dioses, el uno llamado Corazón de los Cielos y el otro Corazón de la Tierra. Al encontrarse, entrambos fertilizaron todas las cosas al nombrarlas. Nombraron a la tierra, y la tierra fue hecha. La creación, a medida que fue nombrada, se disolvió y multiplicó, llamándose niebla, nube o remolino de polvo. Nombradas, las montañas de dispararon desde el fondo del mar, se formaron mágicos valles y en ellos crecieron pinares y cipreses.

Los dioses se llenaron de alegría cuando dividieron las aguas y dieron nacimiento a los animales. Pero nada de esto poseía lo mismo que lo había creado, esto es la palabra; bruma, ocelote, pino y agua, mudos... Entonces los dioses decidieron crear los únicos seres capaces de hablar y de nombrar a todas las cosas creadas por la palabra de los dioses.

y así nacieron los hombres, con el propósito de mantener día con día la creación divina mediante lo mismo que dio origen a la tierra, el cielo y cuanto en ellos se halla: la palabra... Pues la palabra era, al cabo, el poder gemelo que compartían los dioses y los hombres.

*Carlos Fuentes,
El naranjo*

G L O S A R I O

A	→	Amperes.
DESP1	→	Reacción de desproporción de primer orden.
DESP2	→	Reacción de desproporción de segundo orden.
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.
TFBTEA	→	Tetrafluoroborato de tetraetilamonio.
Fc⁺/Fc	→	Par redox ferrocino / ferroceno.
g	→	Gramos.
i_{pa}	→	Corriente de pico anódico.
i_{pc}	→	Corriente de pico catódico.
mL	→	Mililitros.
mV	→	Milivoltios.
mV/s	→	Milivoltios por segundo.
Q⁻	→	Anión radical semiquinona.
Q²⁻	→	Dianión hidroquinona.
QH[·]	→	Radical neutro de la semiquinona.

- ρ_{π} → Constante de sensibilidad de la reacción al efecto de los sustituyentes.
- σ_p → Constante sigma de Hammett de sustituyentes en posición *para*.
- V** → Voltios.
- v** → Velocidad de barrido de potencial.
- VC** → Voltamperometría.
- Q** → Quinona
- ANQs** → Familia 2-fenilamino-1,4-naftalendiona con diferentes sustituyentes.
- SNQs** → Familia 2-feniltio-1,4-naftalendiona con diferentes sustituyentes.

CONTENIDO

GLOSARIO	
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPITULO I	
1. ANTECEDENTES.....	3
1.1. GENERALIDADES.....	3
1.2. IMPORTANCIA DE LOS DERIVADOS DE QUINONAS EN LOS SISTEMAS BIOLÓGICOS.....	7
1.3. ELECTROQUÍMICA DE QUINONAS.....	9
1.4. VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.....	11
1.4.1. Factores que afectan las mediciones en voltamperometría.....	13
1.4.2. Dependencia corriente-potencial en voltamperometría.....	14
1.4.3. Instrumentación en Voltamperometría Cíclica.....	19
1.4.4. Transferencia de Masa.....	21
1.5. ECUACION DE HAMMETT.....	25
1.5.1. Ecuación de HAMMETT – ZUMAN.....	27

CAPITULO II	
2.1.	OBJETIVO..... 28
2.2.	HIPÓTESIS..... 29
CAPITULO III	
3.	PARTE EXPERIMENTAL..... 30
3.1.	METODOLOGÍA..... 30
3.2.	ESTUDIO ELECTROQUÍMICO..... 32
CAPITULO IV	
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... 36
4.1.	ESTUDIO ELECTROQUÍMICO EN MEDIO APRÓTICO DE ACETONITRILO..... 36
4.1.1.	<i>Voltamperogramas familia SNQ₅</i> 40
4.2.	ANÁLISIS DE VOLTAMPEROGRAMAS 44
4.3.	CORRELACIÓN ESTRUCTURA QUÍMICA-POTENCIALES REDOX..... 54
4.3.1.	<i>Efecto Electrónico sobre potenciales E_{1/2}</i> 54
4.3.2.	<i>Ecuación de Hammett-Zuman</i> 55

4.4.	EFFECTO DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA Y EL EFECTO ELECTRÓNICO DE LOS GRUPOS SUSTITUYENTES SOBRE LA ESTABILIDAD DE ANIÓN RADICAL.....	59
4.5.	CÁLCULOS TEÓRICOS	63
4.5.1.	<i>Modelado Molecular SNQs</i>	65

CAPITULO V

5.	CONCLUSIONES.....	70
----	-------------------	----

CAPITULO VI

5.	BIBLIOGRAFIA.....	71
----	-------------------	----

INTRODUCCIÓN

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 experimentan 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 ó 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 del tipo quinona-S-fenilo sustituido derivadas de la 2-feniltio-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 σ_x mediante la ecuación de Hammett-Zuman para cuantificar la

influencia de los sustituyentes en el proceso redox. Además, se llevaron a cabo estudios de modelado molecular usando el método semiempírico PM3 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, la familia 2-fenilamino-1,4-naftalendiona (ANQs), en donde el heteroátomo fue nitrógeno. Los potenciales redox de la familia 2-feniltio-1,4-naftalendiona (SNQs) mostraron que el efecto de los sustituyentes en la 1ª reducción de la naftoquinona no es tan directo como en la serie de las ANQs, en tanto que la 2ª transferencia de electrón sí 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 sí es plano, lo que comprueba lo encontrado por experimentos electroquímicos

CAPÍTULO I

A N T E C E D E N T E S

1.1. GENERALIDADES

Las quinonas (Q) son un grupo químico ampliamente estudiado durante décadas por diversas disciplinas de la ciencia ^[1]. Son compuestos de gran importancia, ya que es posible encontrarlas prácticamente en todos los sistemas respiratorios de células animales o vegetales, como los principales componentes del transporte de electrones en la respiración^[2] y la fotosíntesis^[3]. Éstas tienen una doble naturaleza, como contaminantes las quinonas son una clase muy importante de metabolitos tóxicos, son mutagénicos y potencialmente carcinogénicos, y también por otro lado y de manera paradójica son efectivos agentes anticancerígenos^[4]. En electroquímica se han estudiado principalmente sus productos de reducción, en especial el anión radical ($Q^{\bullet-}$) y el dianión (Q^{2-}), que también se conocen como semiquinona e hidroquinona dianión respectivamente. 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 (ec. ((1.1) y (1.2)) ^[5]. 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 (σ_x)^[6,7]. Tanto la estabilidad como la reactividad pueden ser modificadas por la adición al sistema quinoide de grupos donadores o atractores de densidad electrónica^[7].

En este marco, se ha reconocido que cuanto mayor es la energía del LUMO de la quinona, mayor es el potencial redox 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 redox 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 las interacciones supramoleculares, tales como la formación de puentes de hidrógeno.^[8, 9, 10, 11]

La reactividad de las quinonas depende, 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, demostrando ser muy útil. Se ha comprobado, que los cambios estructurales pueden afectar las ondas voltamperométricas de varias formas. Estos pueden provocar cambios en los potenciales de media onda o provocar 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^[7], la modificación causada por la capacidad electro-atractora o electro-donadora

sobre las propiedades redox de las quinonas es muy fuerte, ya sea interfiriendo o facilitando las reacciones de transferencia de carga. Sin embargo, cuando se requieren cambios graduales en los potenciales redox, se ha sugerido la utilización de compuestos del tipo quinona-X-fenil sustituidos [12, 13, 14, 15], 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 redox sin provocar modificaciones en el mecanismo de electroreducción. Es por ello que a partir de la serie 2-feniltio-1,4-naftalendiona con sustituyentes H, p-CH₃, p-OCH₃, p-Cl, que abajo se muestran, se analizará el efecto que tienen estos sustituyentes en la modulación del efecto electrónico.

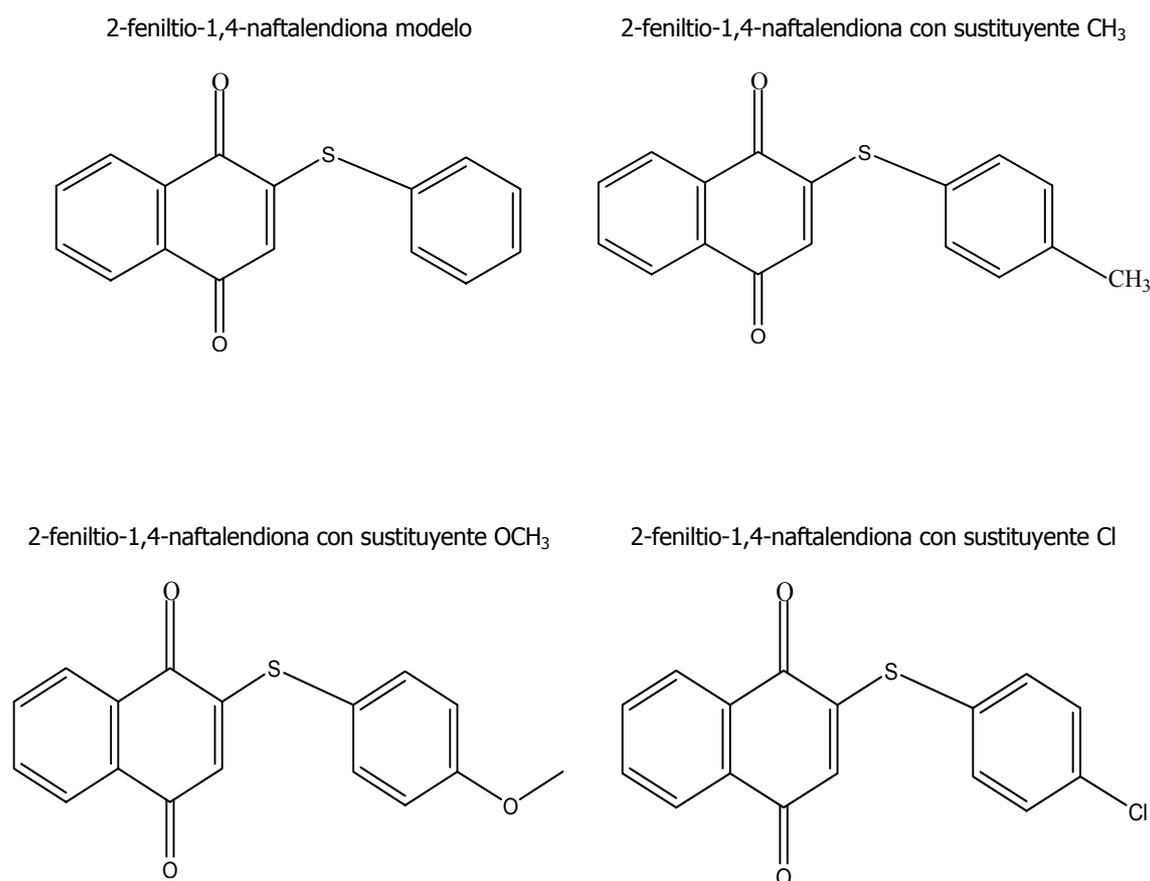


Figura 1.1 Estructuras Químicas de los diferentes compuestos a estudiar.

Como base de nuestras estructuras tenemos compuestos que cuentan con la estructura abajo mostrada (estructura a; Figura 1. 2) estos se conocen como compuestos quinoides, su arreglo particular de dobles uniones dentro y fuera del anillo de seis miembros son principalmente responsable de la química de estos compuestos. Algunos compuestos quinoides 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=CH₂).

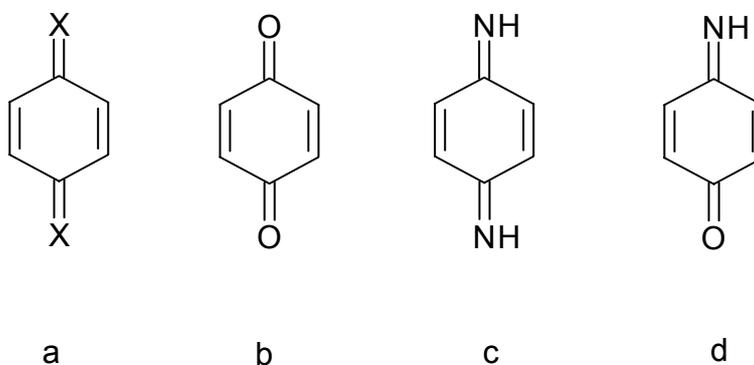


Figura 1. 2 Compuestos quinoides.

Las quinonas son diacetonas con la estructura $O=C(-C=C)_n-C=O$ derivadas de compuestos aromáticos, (estructura b; Figura 1.2). Sus grupos carbonilos se encuentran en el mismo anillo o en anillos separados y están conjugados con la doble unión. Por lo tanto, la química de las quinonas es similar a la de las cetonas α, β -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.

1.2. 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. Por ejemplo, se ha establecido, que la actividad herbicida está principalmente asociada con los potenciales redox correspondientes a la formación de los aniones radicales los cuales reaccionan rápidamente con oxígeno para dar el superóxido, que es la especie fitotóxica. Se considera que quinonas con aniones radicales estables pueden tener una óptima actividad herbicida.

Se ha encontrado que algunas quinonas sintéticas, las cuales tienen potenciales de reducción para el par Q^{\bullet}/Q cercano a los potenciales de las enzimas redox 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.

Se ha demostrado también que algunas quinonas tienen efectos mutagénicos en ciertos cultivos bacterianos, algunas otras se han utilizado como vitaminas ó como antibióticos, por ejemplo las antraciclina y los α , β - y γ -tocoferoles y las correspondientes tocoferilquinonas. Ciertas quinonas juegan el papel de toxinas en plantas y como armas químicas contra insectos, y otras participan en la carboxilación de proteínas *in vivo*.

Las quinonas forman la segunda clase más importante de citotoxinas usadas como drogas anticáncer y aprobadas para uso clínico en USA. Se sabe que su actividad anticancerígena está relacionada en gran medida con su capacidad para experimentar conversión redox reversible. Así por ejemplo, las propiedades redox 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 redox y correlacionarlas con la citotoxicidad, cardiotoxicidad y la ruptura biorreductiva de antraciclina antitumorales.

1.3. ELECTROQUÍMICA DE QUINONAS

Por las características del par redox Q/QH₂, 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 1.3) que nos proporciona todas las posibles rutas a través de las cuales se puede llevar a cabo la reducción de los compuestos quinoides^[16,17].

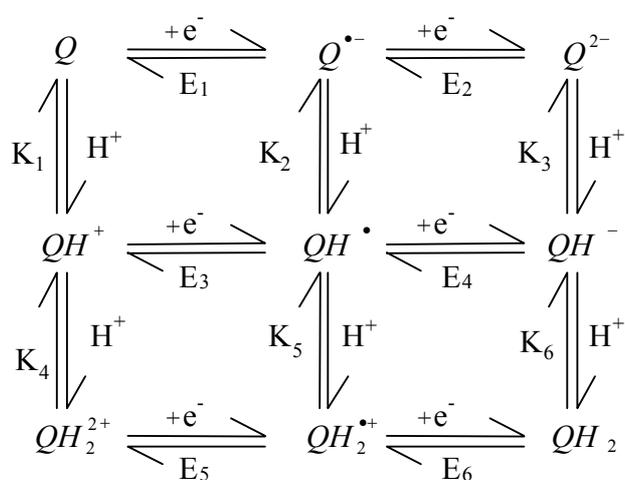


Figura 1. 3 Esquema cuadrado de reacciones para el intercambio de protones y electrones en los procesos de electroreducción de quinona.

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 EE 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 y un ácido fuerte 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^+ .

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, la naturaleza del electrolito soporte y la presencia de donadores de protones internos ó externos. 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 redox.

También se ha observado en la voltamperometría de las quinonas, un pequeño pico catódico ubicado entre los picos correspondientes a los dos procesos redox anteriores, y ha sido atribuido a la reducción de un dímero formado por la reacción de dos moléculas de semiquinona ^[18,19].

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 ^[20].

1.4. VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

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 [21, 22]. En esencia la voltamperometría cíclica consiste en la aplicación de una señal de excitación en forma de onda triangular (Figura 1.4) 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_r) y un potencial final (E_f).

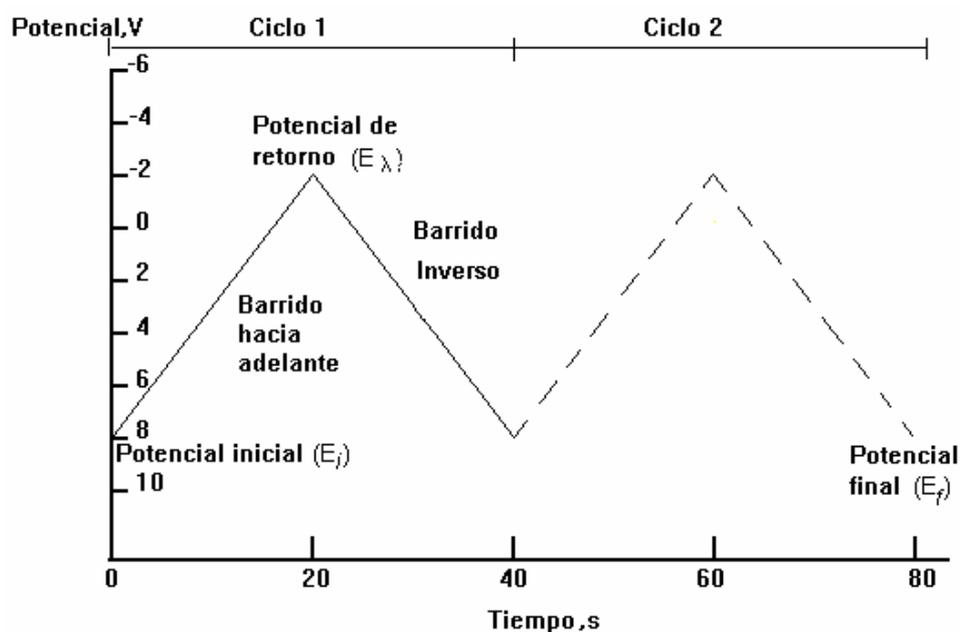


Figura 1.4 Señal de excitación típica para voltamperometría cíclica en forma de onda triangular.

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 *vs* potencial, pero como la diferencia de potencial aplicada es directamente proporcional al tiempo también pueden éstas 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 1.5 se muestra un voltamperograma típico para el sistema de $K_3Fe(CN)_6$.

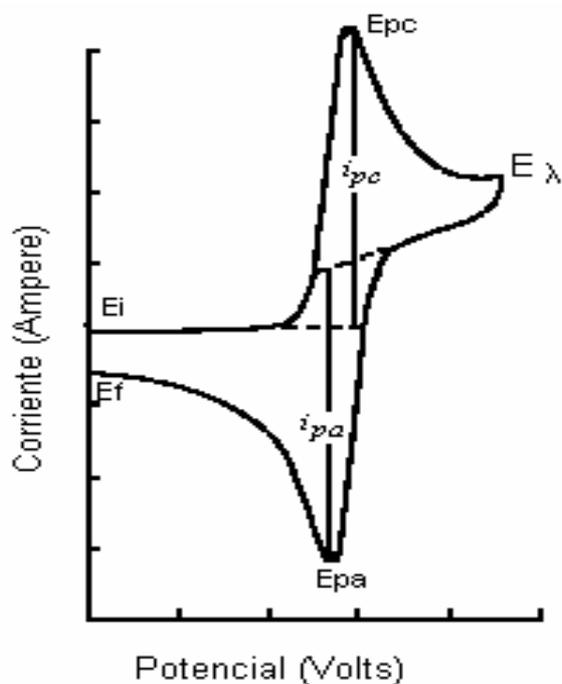


Figura 1.5 Voltamperograma para el $K_3Fe(CN)_6$ 6mM en KNO_3 1M, H_2O Platino como electrodo de trabajo y ESC como referencia, velocidad de barrido 50 mV/s.

1.4.1. Factores que afectan las mediciones en voltamperometría

En la voltamperometría cíclica la corriente de respuesta depende de los siguientes pasos ^[23]:

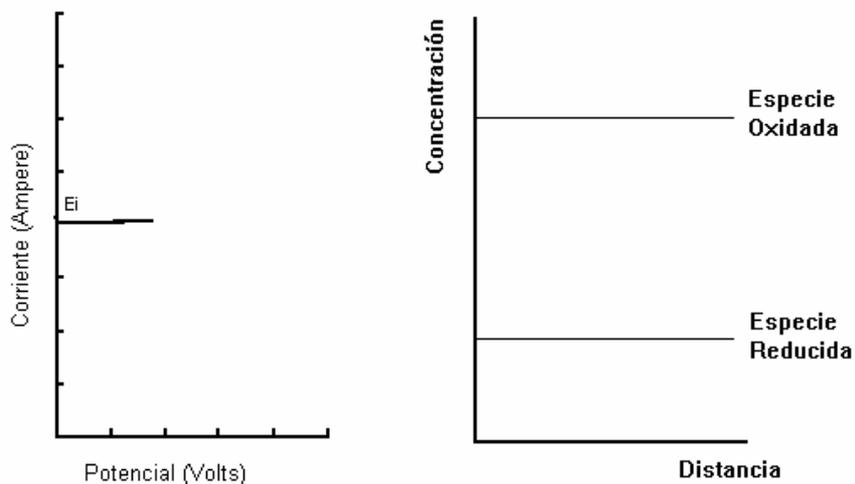
1. La transferencia del material electroactivo hacia la superficie del electrodo.
2. La reacción de transferencia electrónica.
3. Los reactivos o los productos de la reacción de transferencia de carga que se acumulan o adsorben sobre la superficie del electrodo y que puede presentar efectos resistivos 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.

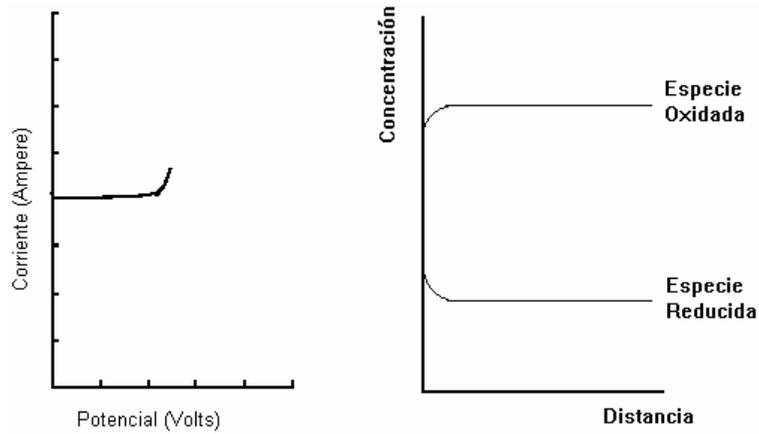
1.4.2. Dependencia corriente-potencial en voltamperometría

Como la corriente depende de la concentración del material electroactivo sobre la superficie del electrodo, en un voltamperograma clásico se tienen los siguientes pasos, 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:

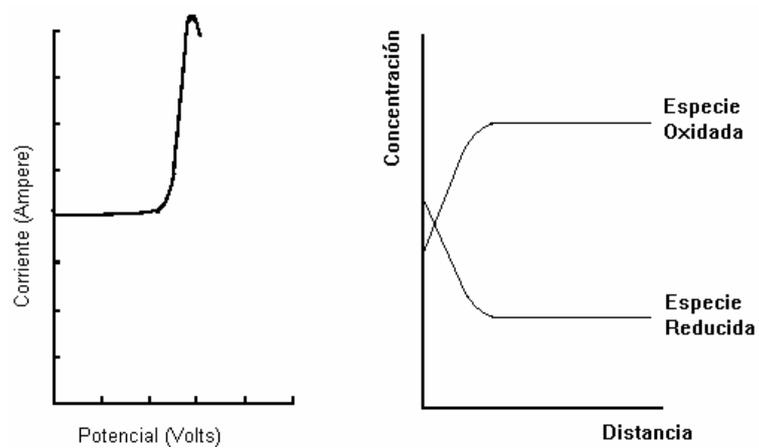
- a. Haciendo un barrido hacia potenciales negativos se parte de un potencial inicial que no es lo suficientemente negativo para reducir a la especie electroactiva y en donde la concentración de ésta sobre la superficie del electrodo es prácticamente igual a la existente en el seno de la solución, la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



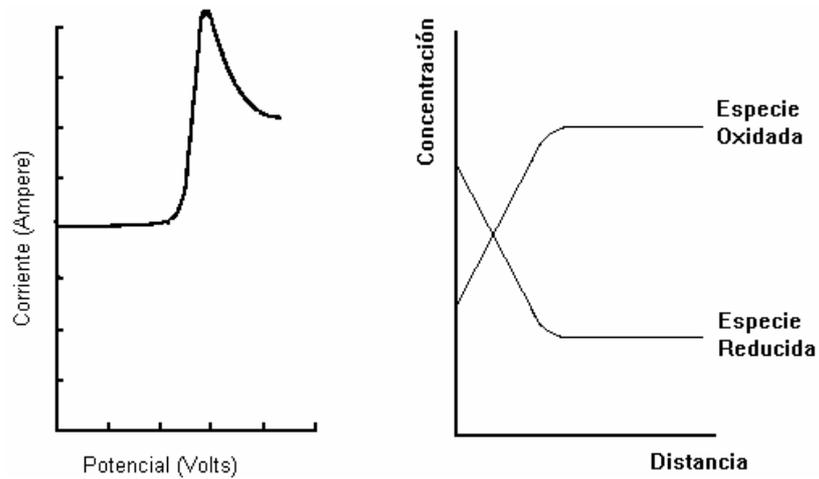
- b.** Al avanzar el barrido, la diferencia de potencial se va haciendo lo suficientemente negativa para reducir a la especie oxidada y la concentración de la misma comienza a disminuir sobre la superficie del electrodo.



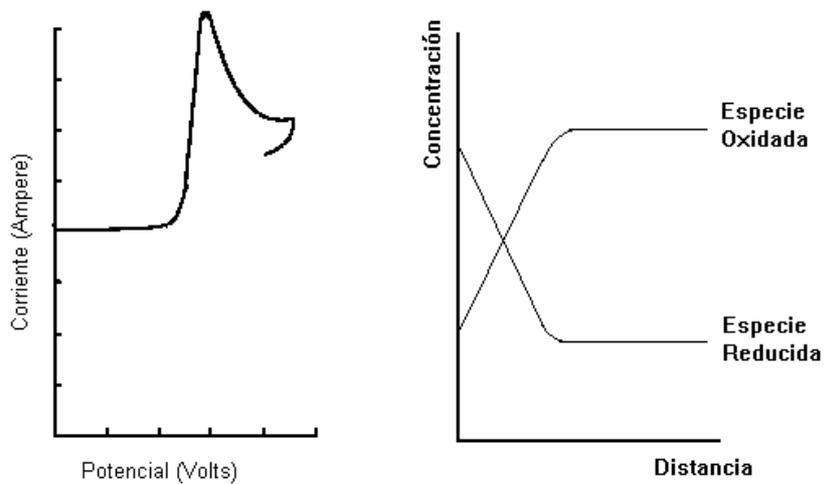
- c.** Como consecuencia de la disminución de la concentración de la especie oxidada sobre la superficie del electrodo tenemos un pico en la corriente de respuesta.



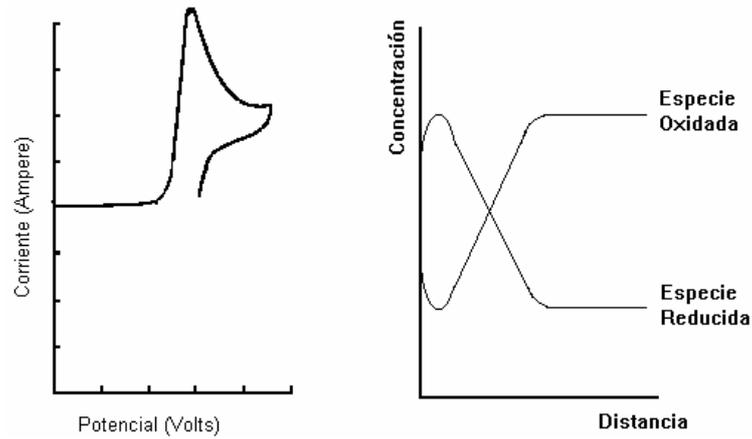
- d. La marcada disminución de la especie oxidada en la superficie del electrodo provoca la caída de la corriente hasta un punto de corriente nula.



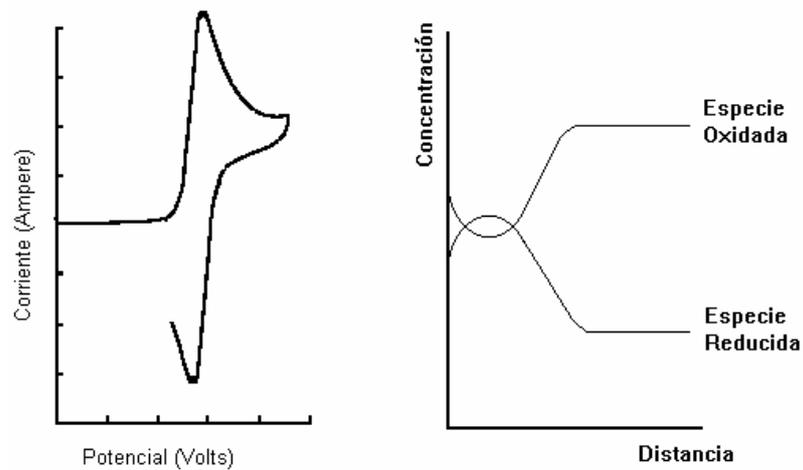
- e. La dirección del barrido de potencial se cambia en este punto de corriente nula y el electrodo de trabajo que previamente actuaba como cátodo, ahora se convierte en ánodo.



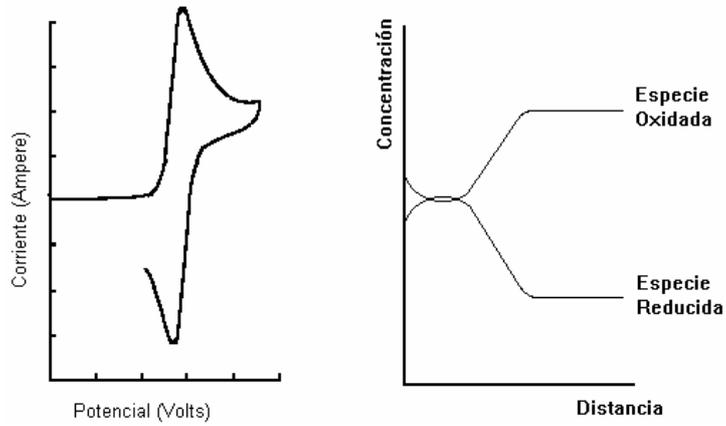
- f. En el momento en el cual la diferencia de potencial se hace lo suficientemente positiva para oxidar a la especie reducida, comienza a disminuir la concentración de esta última sobre la superficie del electrodo.



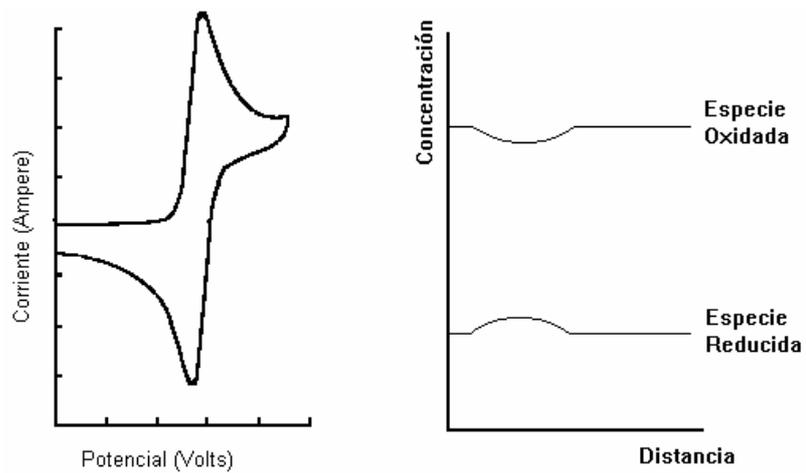
- g. Se llega a un potencial en el cual la concentración de la especie reducida, disminuye a un punto tal que provoca un pico en la corriente anódica de respuesta.



- 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.

1.4.3. Instrumentación en Voltamperometría Cíclica

Para los experimentos de voltamperometría cíclica se utilizan celdas no divididas con un arreglo de tres electrodos (Figura 1.6) 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 (ESC) y Ag^+/Ag^0 .
- c)** Un electrodo auxiliar o contraelectrodo generalmente un alambre de platino.

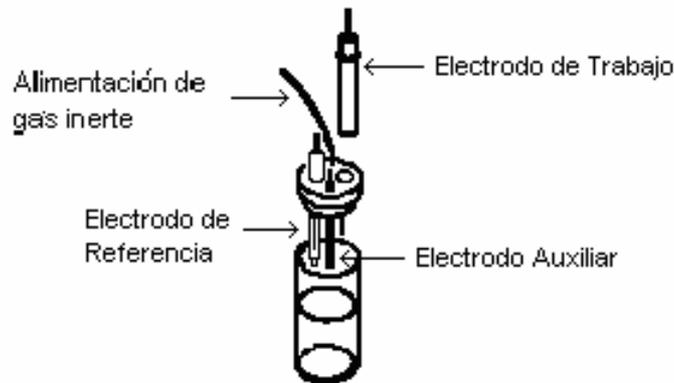


Figura 1.6 Arreglo de un sistema de tres electrodos.

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 a través de sistemas de cómputo que permiten almacenar la información en medios magnéticos y posteriormente procesarla [21].

Los tres primeros elementos por lo general se engloban en un solo sistema electrónico (Figura 1.7).

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 [22].

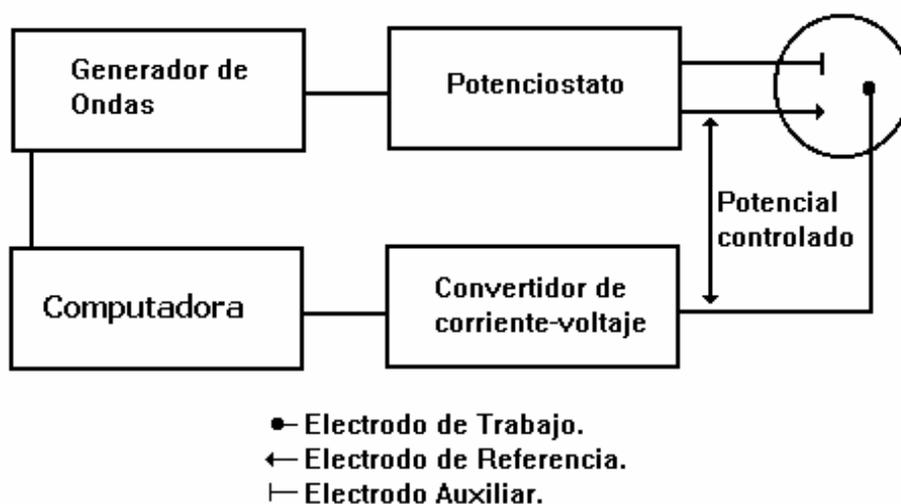


Figura 1.7 Esquema electrónico de un sistemas de tres electrodos utilizado en VC.

1.4.4. 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 o 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.

$$J_{(x,t)} = -D(\delta C_{(x,t)} / \delta x) - (zF/RT)DC_{(x,t)} (\delta \phi_{(x,t)} / \delta x) + C_{(x,t)}V_x(x,t) \quad (1.3)$$

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 (mol cm^{-3}); ϕ 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 1.8 y que este flujo por unidad de área se evalúa a diferentes tiempos y distancias

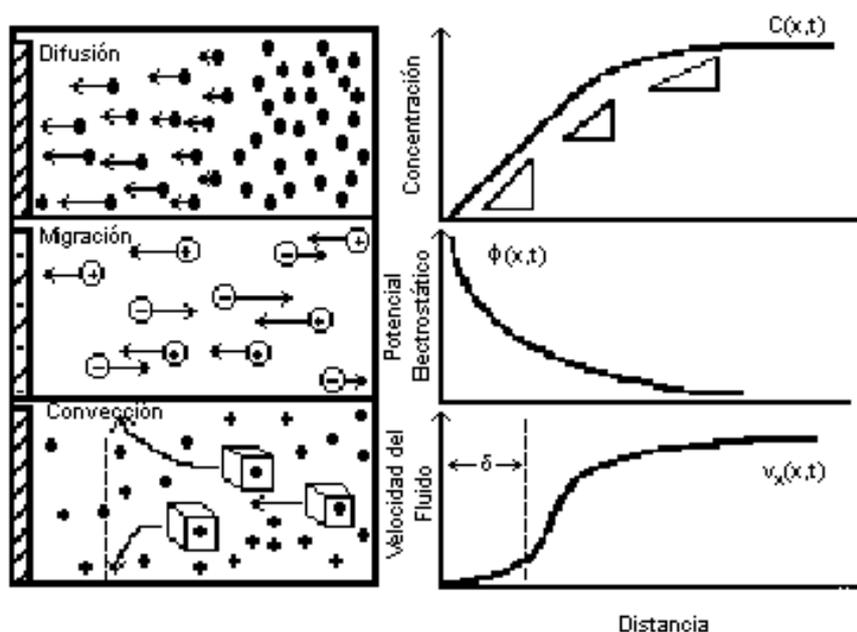


Figura 1.8 Elementos de transferencia de masa y sus perfiles de comportamiento con respecto a la distancia a la superficie del electrodo.

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.

$$i = nFAD (\delta C_{(x,t)} / \delta x) \quad . \quad (1.4)$$

donde n es el número de electrones, F la constante de Faraday (C) , A el área del electrodo (cm²), D el coeficiente de difusión (cm²/seg) y $\delta C/\delta x$ la variación de la concentración con respecto a la distancia a la superficie del electrodo, C es la concentración (moles/cm³) 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.

$$i_p = (2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad . \quad (1.5)$$

donde v que es la velocidad de barrido de potencial y esta expresada en V/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.

1.5. ECUACION 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*^[24]. En este artículo Hammett presentó la siguiente ecuación:

$$\text{Log } K = \log K^{\circ} + \rho\sigma \quad (1.6)$$

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 del benceno.

El símbolo K° denota una cantidad estadística (ordenada al origen) que se aproxima al valor de K para el compuesto padre o compuesto no sustituido.

La constante σ 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 ρ 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 ρ como la unidad para la ionización en agua (25 °C) de ácidos benzoicos sustituidos, Hammett fue capaz de tabular valores de σ (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 σ_x .

1.5.1. 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 (σ) de Hammett por medio de la ecuación de Hammett – Zuman [7],

$$\Delta E_{1/2} = \rho_{\pi} \sigma_x \quad (1.7)$$

donde $\Delta E_{1/2}$ es la diferencia entre los potenciales de media onda de las quinonas sustituidas y el compuesto padre de referencia $\Delta E^{\text{RED}} = (E_{1/2})_X - (E_{1/2})_H$. En el contexto de Hammett – Zuman, la pendiente de la ecuación (1.7), que corresponde a la constante de reacción ρ_{π} 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.

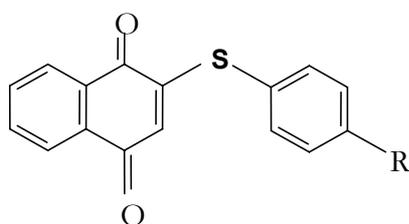
Como se ha mencionado anteriormente, las constantes σ_x representan el efecto electrónico de los sustituyentes tanto en posición *para*- (σ_p) como en posición *meta*- (σ_m) con respecto al grupo electroactivo, y son esencialmente independientes de la reacción electroquímica que se estudia. Se ha enfatizado 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.

CAPÍTULO II

2.1. OBJETIVO

Analizar por voltamperometría cíclica y cálculos teóricos cuan efectivamente el heteroátomo azufre transmite el efecto de los sustituyentes del anillo de fenilo a la quinona en las 2-feniltio-1,4-naftalendionas (SNQs) y su implicación en sus propiedades electroquímicas y en la estructura de las moléculas en el estado neutro y de su correspondiente anión radical.

Las moléculas a estudiar son:



R = H
p-CH₃
p-OCH₃
p-Cl

SNQs

2.2. HIPÓTESIS

Sabiendo que el nitrógeno del grupo amino en la serie 2-fenilamino-1,4-naftalendionas (ANQs) transmite eficientemente el efecto de los sustituyentes del grupo fenilo al anillo de la naftoquinona vía la presencia de un puente de hidrógeno intramolecular, es de suponer que en la reducción de las SNQs en donde no existe éste, la planaridad entre los anillos no se alcance y por lo tanto las propiedades electroquímicas y la estructura de las moléculas neutras y sus especies cargadas difieran de las correspondientes a las ANQs.

CAPÍTULO III

P A R T E E X P E R I M E N T A L

3.1. METODOLOGÍA

El trabajo experimental comenzó con la purificación de los compuestos pertenecientes a la serie 2-feniltio-1,4-naftalendiona que previamente habían sido sintetizadas en el Instituto de Química, UNAM por el Dr. Federico Jiménez Cruz.

Todos los compuestos de esta serie se revisaron para determinar su pureza. El método que se empleó para ello consistió en disolver una pequeña cantidad de cada compuesto en un disolvente apropiado para después poder realizar cromatografía en placas de sílica gel.

El disolvente en general fue acetona y la cámara para revelar las placas contenía una mezcla hexano : acetato de etilo 4:1. Esta mezcla se varió de acuerdo a la polaridad de los compuestos.

✓ Resultados de las pruebas:

COMPUESTO	DISOLVENTE	MEZCLA DE CAMARA	RESULTADO
SNQ	ACETONA	1mL de acetato de etilo + 4 mL de Hexano	Impuro
p-CH ₃ -SNQ	ACETONA	1mL de acetato de etilo + 4 mL de Hexano	Puro
p-OCH ₃ -SNQ	ACETONA	1.5 mL de acetato de etilo + 3.5 mL de Hexano	Puro
p-Cl-SNQ	ACETONA	1.5 mL de acetato de etilo + 3.5 mL de Hexano	Impuro

La técnica que se utilizó para la purificación de los compuestos que así lo requirieron fue recristalización, debido a que es una técnica fácil de realizar en el laboratorio y con la cual se obtuvo un alto nivel de pureza. El disolvente que se utilizó fue acetona.

Teniendo los compuestos puros, se pudo comenzar a realizar el estudio electroquímico. La técnica usada fue voltamperometría cíclica. Ésta es una técnica que permite caracterizar especies electroactivas, esto es, permite caracterizar el mecanismo de transferencia de electrones de una especie a otra por medio de la imposición de un potencial; además es muy fácil de utilizar, es limpia y se trabaja en pequeñas cantidades.

3.2. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO

El equipo utilizado fue un potencióstato galvanostato Epsilon de Bioanalytical System (BAS) con interfase hacia una computadora personal.

Como se había mencionado antes la técnica de Voltamperometría Cíclica (VC) es una técnica muy sensible la cual debe de cumplir con ciertas condiciones de operación específicas como:

- ✓ Reactivos

- ⊕ Secado del medio aprótico (Acetonitrilo):
 - ❖ Pentóxido de fósforo, P_2O_5 (Merck)
 - ❖ Cloruro de calcio

- ⊕ Electrolito soporte:
 - ❖ Tetrafluoroborato de tetraetilamonio (Et_4NBF_4) secado a vacío

- ⊕ Pulido del electrodo:
 - ❖ Alúmina, tamaño de partícula de 0.05μ
 - ❖ Polvo de diamante

- ⊕ Ambiente sin oxígeno:
 - ❖ Nitrógeno de ultra alta pureza

✓ Purificación de Acetonitrilo

Para el estudio electroquímico se utilizó acetonitrilo como medio aprótico. Debido a su alta constante dieléctrica ($\epsilon=38$) su baja viscosidad y su punto de ebullición, es excelente para disolver y llevar a cabo el estudio electroquímico de la mayoría de los compuestos orgánicos, además presenta un amplio intervalo de potencial con varios electrolitos soporte lo que lo hace uno de los mejores disolventes para voltamperometría cíclica.

La purificación del acetonitrilo se llevó a cabo colocando en un matraz de bola de 1 L, 750 mL del disolvente y agregando aproximadamente 20 g de P_2O_5 (el cual absorbe toda la humedad formando un precipitado gelatinoso color naranja); se puso a destilar a reflujo durante 2 hr. aprox., al término de este tiempo se recuperó en un frasco perfectamente sellado para no absorber humedad del medio ambiente.

El acetonitrilo que es purificado de acuerdo a este método tiene una duración de aproximadamente 15 días, después de éste periodo es necesario volver a realizar el secado.

✓ Preparación del medio Electroquímico

Se utilizó como electrolito soporte tetrafluoroborato de tetraetilamonio (TFBTEA) en concentración 0.1 M disuelto en acetonitrilo; usualmente se prepararon aproximadamente 10 mL para cada experimento.

Ejemplo para el estudio de NQSH:

electrolito:

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

analito:

$$0.001 \frac{\text{mol}}{\text{L}} * 266.31 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * 5 \times 10^{-3} \text{L} = 0.00133155 \text{g}$$

El TFBTEA es una sal muy soluble en disolventes orgánicos, tiene una constante de disociación alta, en acetonitrilo permite un amplio intervalo de potencial útil en VC. Ya preparado el medio se burbujeó durante 40 minutos con nitrógeno de alta pureza para eliminar el oxígeno que pudiera quedar disuelto en el medio electrolítico, la ausencia de la banda característica de -OH en el espectro de IR confirma la completa eliminación de las trazas de agua, simultáneamente se preconditionó el electrodo de trabajo (electrodo de carbón vítreo).

✓ Sistema de Electrodo

Como sistema de trabajo se utilizó un electrodo de carbón vítreo. Antes de las mediciones, para el pulido del electrodo de carbón vítreo (7mm^2) se preparó una pasta de alúmina con agua destilada. El electrodo se frotó suavemente con movimientos circulares durante 1 minuto, posteriormente se lavó con suficiente agua destilada y se secó con acetona, resultando una superficie brillante con terminado tipo espejo. Este procedimiento se repitió antes de registrar cada voltamperograma para evitar que éstos fueran modificados por material depositado sobre la superficie del electrodo de trabajo. El contraelectrodo o electrodo auxiliar utilizado fue un alambre helicoidal de platino y el electrodo de referencia fue un electrodo de AgCl/Ag acuoso.

Todos los potenciales fueron determinados bajo las mismas condiciones para obtener datos consistentes. Para establecer un sistema de referencia con las condiciones experimentales de nuestro particular sistema, el potencial redox reportado está referido al sistema ferrocinio/ferroceno (Fc^+/Fc). En este caso, el potencial para este sistema redox, determinado por voltamperometría fue 432 mV *vs* ESC.

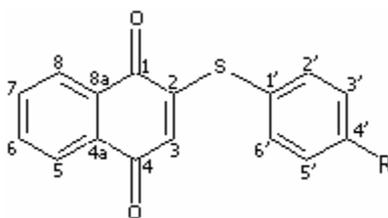
CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO EN MEDIO APRÓTICO

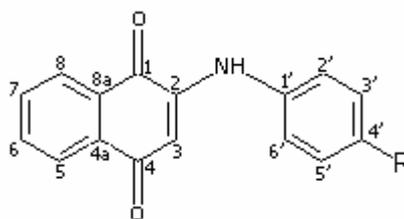
Se estudió la familia de las 2-R-feniltio-1,4-naftalendionas (SNQs), formada por la estructura de la naftoquinona unida por un puente de azufre a un anillo de fenilo sustituido (tabla 4.1) en el cual se estudia el efecto de tres sustituyentes distintos. Su comportamiento electroquímico fue estudiado por voltamperometría cíclica en medio aprótico en acetonitrilo y los resultados obtenidos se comparan con la serie análoga 2-R-fenilamino-1,4-naftalendionas (ANQs) previamente reportada. La tabla 4.2 presenta los datos correspondientes a la serie ANQ con la que se comparan las SNQs.

Tabla 4.1 Estructura, claves, fórmulas moleculares y nombres IUPAC para las 2-R-feniltio-1,4-naftalendionas (SNQs)



CLAVE	R	Fórmula Molecular	PM	Nombre IUPAC
p-MeOSNQ	CH ₃ O	C ₁₇ H ₁₂ SO ₃	296.34	2-[(4-metoxifenil)tio]-1,4-naftaléndiona
p-MeSNQ	CH ₃	C ₁₇ H ₁₂ SO ₂	280.34	2-[(4-metilfenil)tio]-1,4-naftaléndiona
SNQ	H	C ₁₆ H ₁₀ SO ₂	266.31	2- feniltio -1,4-naftaléndiona
p-CISNQ	Cl	C ₁₆ H ₉ Cl SO ₂	300.76	2-[(4-clorofenil)tio]-1,4-naftaléndiona

Tabla 4.2 Estructura, claves, fórmulas moleculares y nombres IUPAC para las 2-R-fenilamino-1,4-naftalendionas (ANQs)



CLAVE	R	Fórmula Molecular	PM	Nombre IUPAC
p-MeOPAN	CH ₃ O	C ₁₇ H ₁₃ NO ₃	279.29	2-[(4-metoxifenil)amino]-1,4-naftaléndiona
p-MePAN	CH ₃	C ₁₇ H ₁₃ NO ₂	263.29	2-[(4-metilfenil)amino]-1,4-naftaléndiona
PAN	H	C ₁₆ H ₁₁ NO ₂	249.26	2- fenilamino -1,4-naftaléndiona
p-COMePAN	COCH ₃	C ₁₈ H ₁₃ NO ₃	291.30	2-[(4-acetilfenil)amino]-1,4-naftaléndiona
p-Cl PAN	Cl	C ₁₆ H ₁₀ Cl NO ₂	283.70	2-[(4-clorofenil)amino]-1,4-naftaléndiona

Los voltamperogramas de todos los compuestos se registraron en el intervalo de potencial de 0 a -1,3 V y fueron realizados con velocidades de barrido entre 100 y 10,000 mV/s. La Figura 4.1 muestra el VC típico de esta familia de compuestos. Este comportamiento se ejemplifica por medio del compuesto padre de la serie de SNQs.

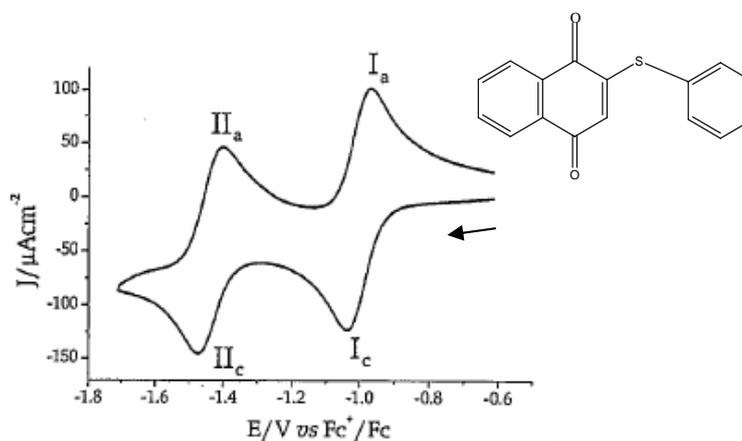
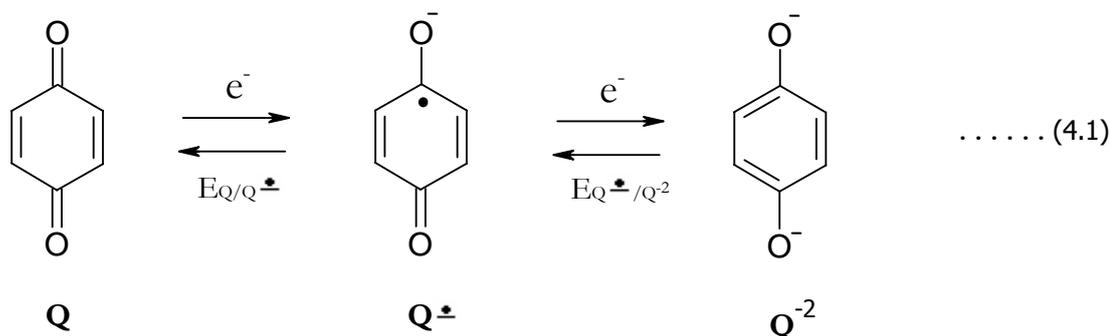


Figura 4.1 Voltamperograma cíclico típico para 1 mM de SNQ en Et₄NBF₄ 0,1 M en MeCN, Electrodo de trabajo carbón vítreo, electrodo de referencia ESC, $\nu = 100\text{mV/s}$

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.

El voltamperograma cíclico muestra dos sucesivos picos anódicos y catódicos. El primer pico catódico corresponde a la reducción de $\text{SNQH}/\text{SNQH}^{\bullet}$ ($E_{1/2} = -1002$ mV) y el pico anódico que es consistente con la oxidación reversible de SNQH^{\bullet} a SNQ . La reducción de SNQ^{\bullet} a SNQ^{-2} ($E_{1/2} = -1436$ mV) al igual que la oxidación de SNQ^{-2} a SNQ^{\bullet} las podemos apreciar gráficamente.

De manera general puede explicarse el mecanismo de electrorreducción de las quinonas (Q) en medio aprótico, de acuerdo a la ec. (4.1) y las ecuaciones de Nernst correspondientes (ec 4.2 y 4.3).



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

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

en donde:

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

T = Temperatura absoluta, K

n = Número de moles

F = Constante de Faraday, 96485.309 C/gmol

$[Q]$ = Concentración del radical neutro semiquinona

$[Q^{\bullet-}]$ = Concentración del anión radical semiquinona

$[Q^{2-}]$ = Concentración del dianión hidroquinona

$[E_{Q/Q^{\bullet-}}]$ = Potencial del par redox quinona-anión radical semiquinona

$[E^{\circ}_{Q/Q^{\bullet-}}]$ = Potencial estándar del par redox quinona-anión radical semiquinona

$[E_{Q^{\bullet-}/Q^{2-}}]$ = Potencial del par redox anión radical semiquinona-dianión semiquinona.

$[E^{\circ}_{Q^{\bullet-}/Q^{2-}}]$ = Potencial estándar del par redox anión radical semiquinona-dianión semiquinona.

4.1.1. Voltamperogramas Familia SNQs

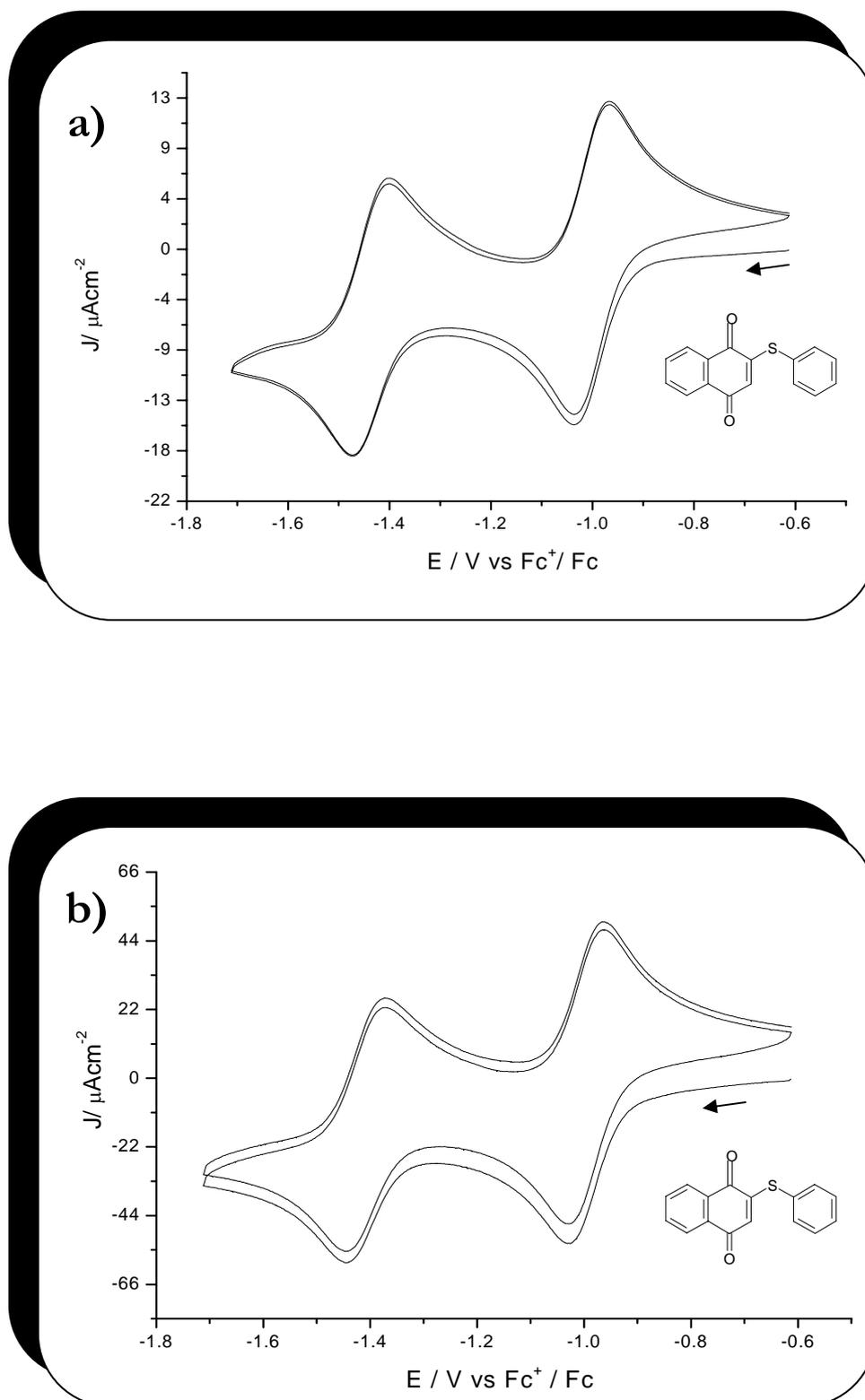


Figura 4.2 Voltamperograma cíclico para 1 mM de SNQ en Et₄NBF₄ 0,1 M en MeCN, Electrodo de trabajo carbón vítreo, electrodo de referencia ESC, a) $v = 100\text{mV/s}$, b) $v = 1000\text{mV/s}$

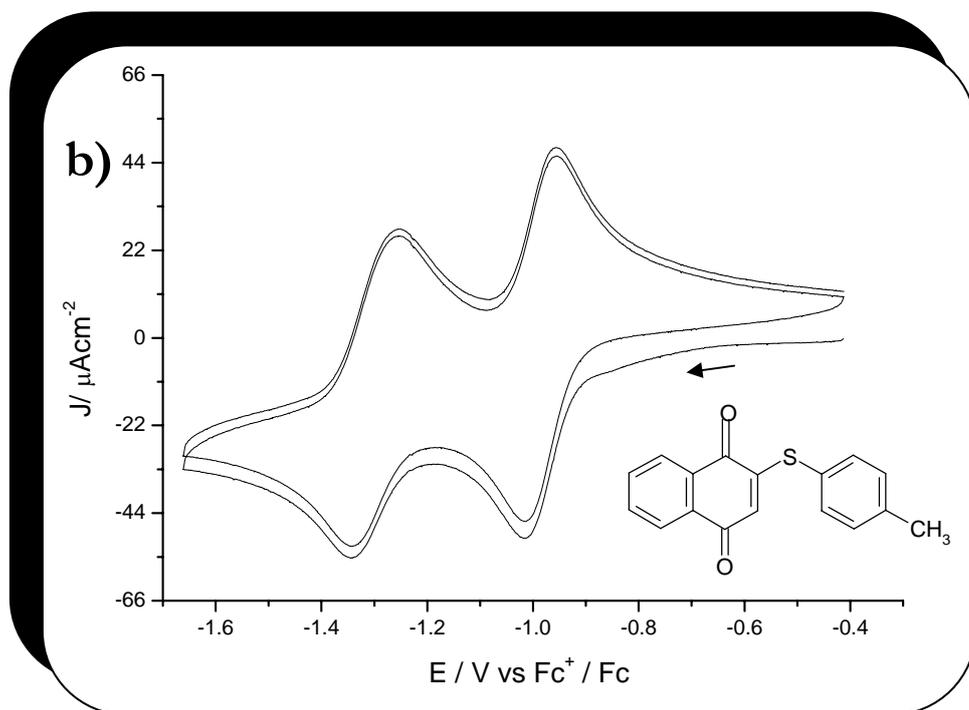
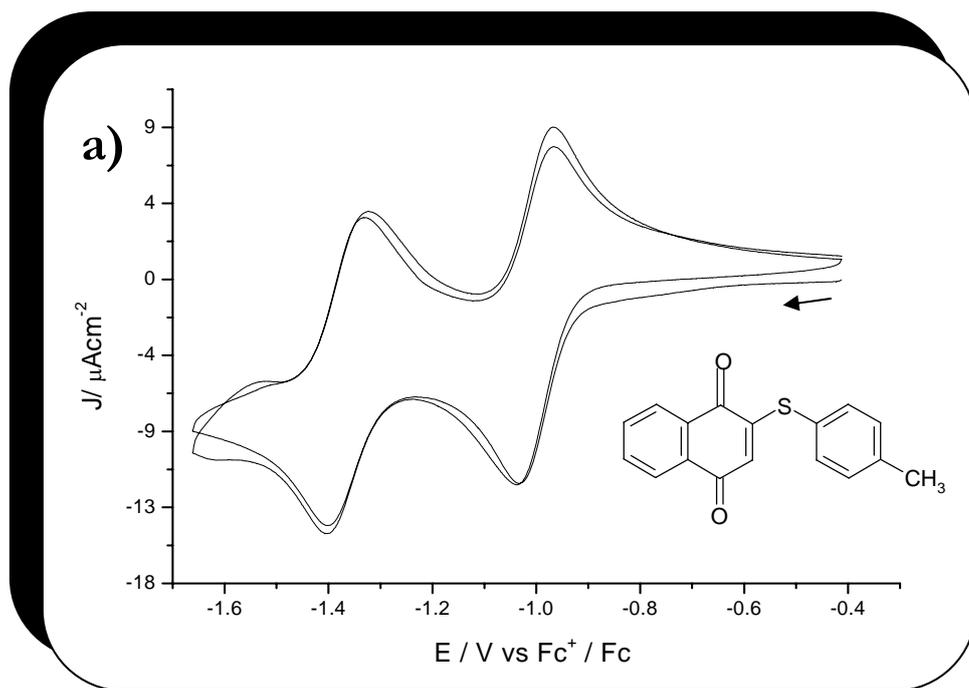


Figura 4.3 Voltamperograma cíclico para 1 mM de p-CH₃ SNQ en Et₄NBF₄ 0,1 M en MeCN, Electrodo de trabajo carbón vítreo, electrodo de referencia ESC, a) v = 100mV/s, b) v = 1000mV/s

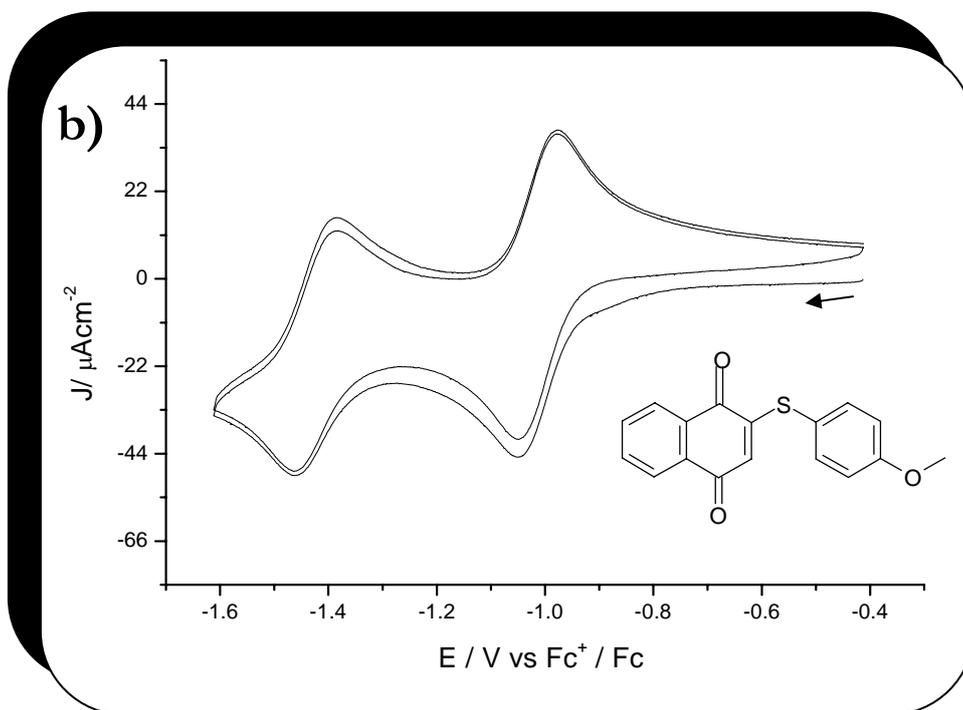
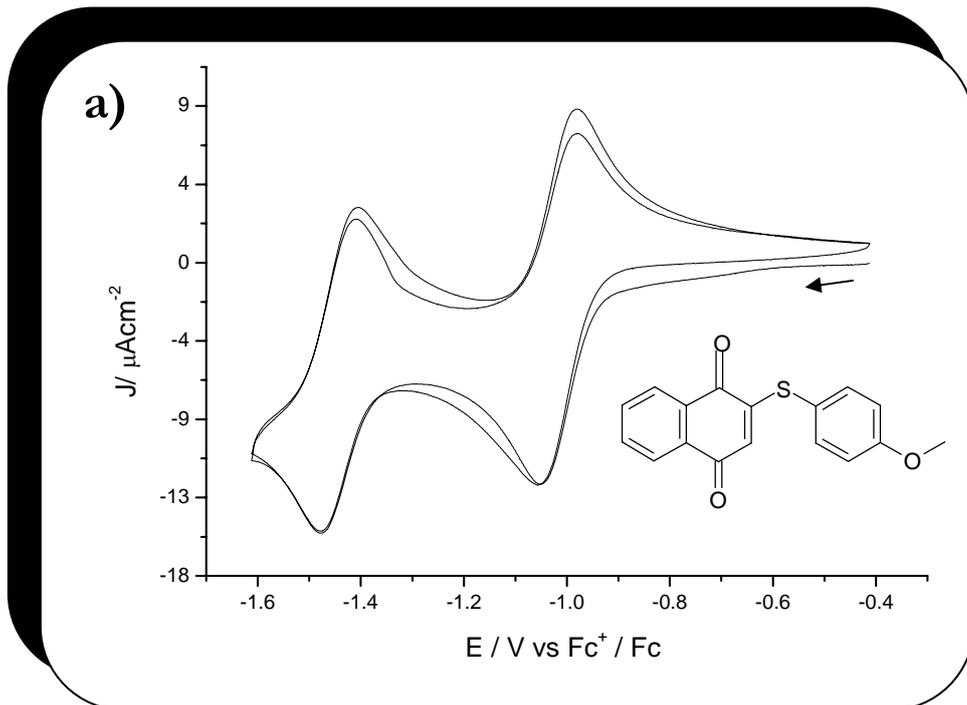


Figura 4.4 Voltamperograma cíclico para 1 mM de p-OCH₃ SNQ en Et₄NBF₄ 0,1 M en MeCN, Electrodo de trabajo carbón vítreo, electrodo de referencia ESC, a) $v = 100\text{mV/s}$, b) $v = 1000\text{mV/s}$

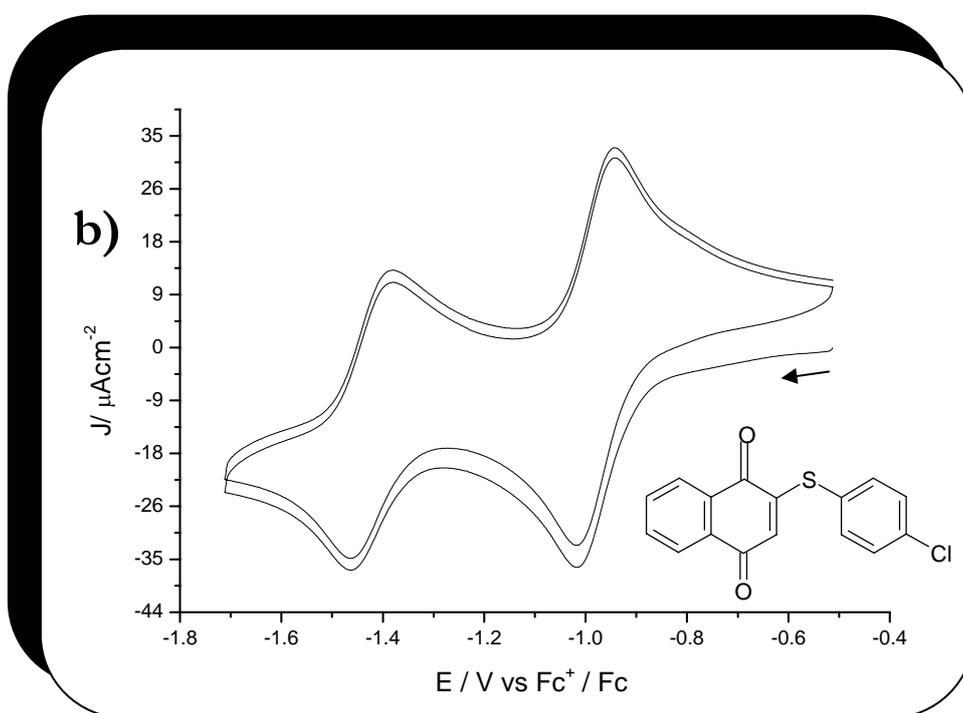
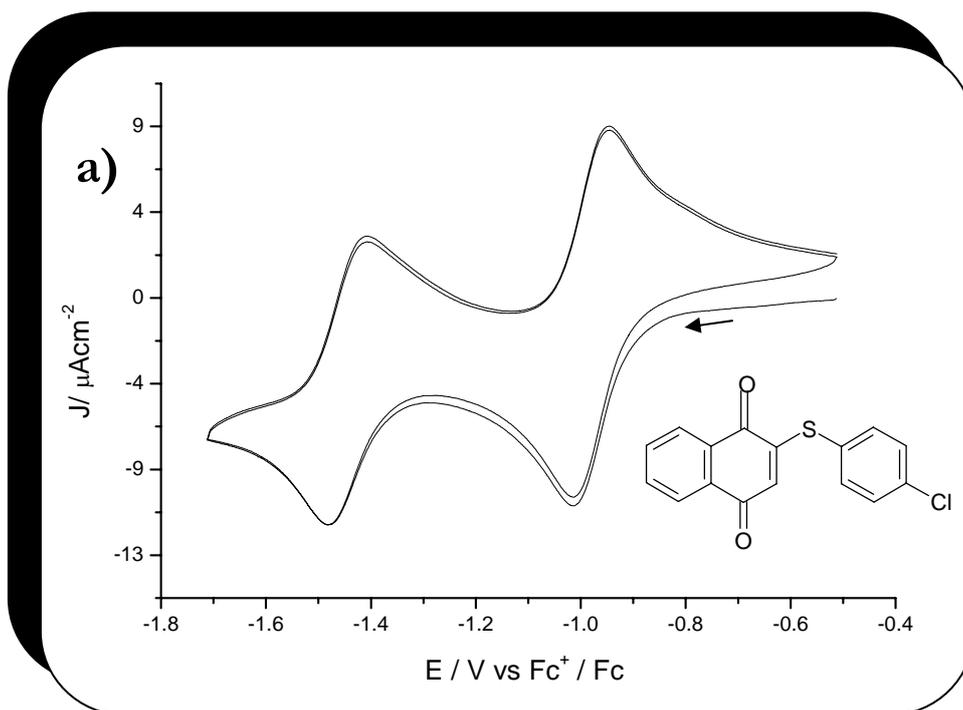


Figura 4.5 Voltamperograma cíclico para 1 mM de p-CISNQ en Et_4NBF_4 0,1 M en MeCN, Electrodo de trabajo carbón vítreo, electrodo de referencia ESC, a) $v = 100\text{mV/s}$, b) $v = 1000\text{mV/s}$

4.2. ANÁLISIS DE VOLTAMPEROGRAMAS

De las curvas voltamperométricas obtenidas se evaluaron los siguientes parámetros; a) los potenciales de media onda $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$, correspondientes a las ondas I y II, en 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 de las ondas I y II respectivamente y c) las constantes de equilibrio ($\ln K$) para la reacción de desproporción de Q^{\bullet} [25, 26, 27] tabla 4.3.

Para propósitos de comparación, en la misma tabla se incluyen los parámetros voltamperométricos para naftoquinona NQ y las naftalendionas ANQs.

Después de revisar los gráficos de los VC se puede observar que los valores de potencial de electrorreducción para la primera onda (I_c) de las SNQs oscilan entre -979 y -1016mV y para la segunda onda (II_c) se encuentran entre --1444 y -1442 mV. La Tabla 4.3 muestra de forma resumida los diferentes parámetros obtenidos de las VC.

Las SNQs, presentan dos ondas reversibles con características de transferencia rápida de electrones ($\Delta E_p \approx 0,060$ V), esto coincide con los valores reportados para sistemas reversibles de un electrón ^[22], la relación de corrientes anódica y catódica (i_{pa}/i_{pc}) se aproxima a la unidad. Así mismo, la corriente de pico catódica (i_{pc}) vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$), dio una relación lineal con intercepto cercano a cero para ambos picos, indicando la carencia de complicaciones cinéticas ^[6]; esto se ejemplifica para las ondas I y II del compuesto padre SNQ (gráficos y tablas 4.4, 4.7).

Las gráficas de potencial de pico catódico E_{pc} vs $\log v$ indican que el proceso es reversible ya que el potencial no cambia conforme varía la velocidad de barrido (tabla y grafico 4.8 y figuras 4.2 – 4.5 a y b).

Primera Onda de Electroreducción

Tabla 4.4 Datos y gráfico de i_{pc} vs $v^{1/2}$ para SNQ en concentración 1mM en TFBTEA 0,1 M en acetonitrilo

$v^{1/2}$ (V/s)	corriente (A) x 10^{-5}
0.316227766	3.09
0.447213595	4.14
0.547722558	5.26
0.632455532	5.82
0.707106781	6.50
0.774596669	6.43
0.836660027	7.52
0.894427191	8.49
0.948683298	8.41
1	9.47
1.414213562	13.76
1.732050808	17.37
2	19.30
2.236067977	22.20
2.449489743	26.00
2.645751311	24.40
2.828427125	29.50
3	27.10
3.16227766	28.50

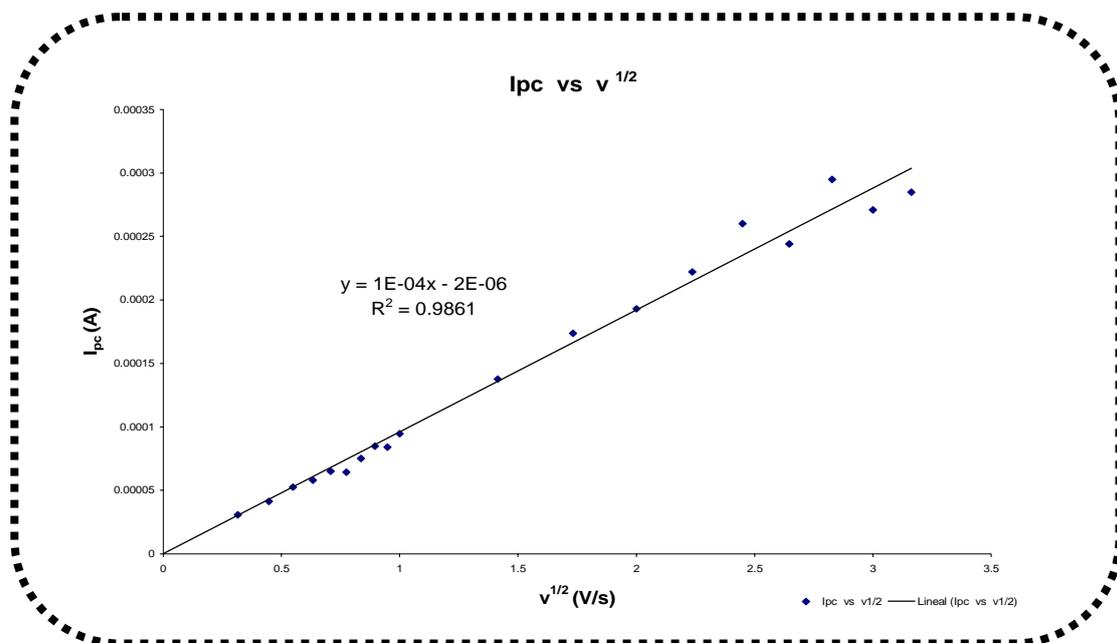


Tabla 4.5 Datos y gráfico de Log v vs E_{pc} para SNQ en concentración 1mM en TFBTEA 0,1 M en acetonitrilo.

Log v	E_{pc} (V)
-1	-0.624
-0.698970004	-0.626
-0.522878745	-0.625
-0.397940009	-0.624
-0.301029996	-0.622
-0.22184875	-0.616
-0.15490196	-0.618
-0.096910013	-0.614
-0.045757491	-0.615
0	-0.623
0.301029996	-0.623
0.477121255	-0.615
0.602059991	-0.614
0.698970004	-0.623
0.77815125	-0.621
0.84509804	-0.624
0.903089987	-0.621
0.954242509	-0.619
1	-0.626

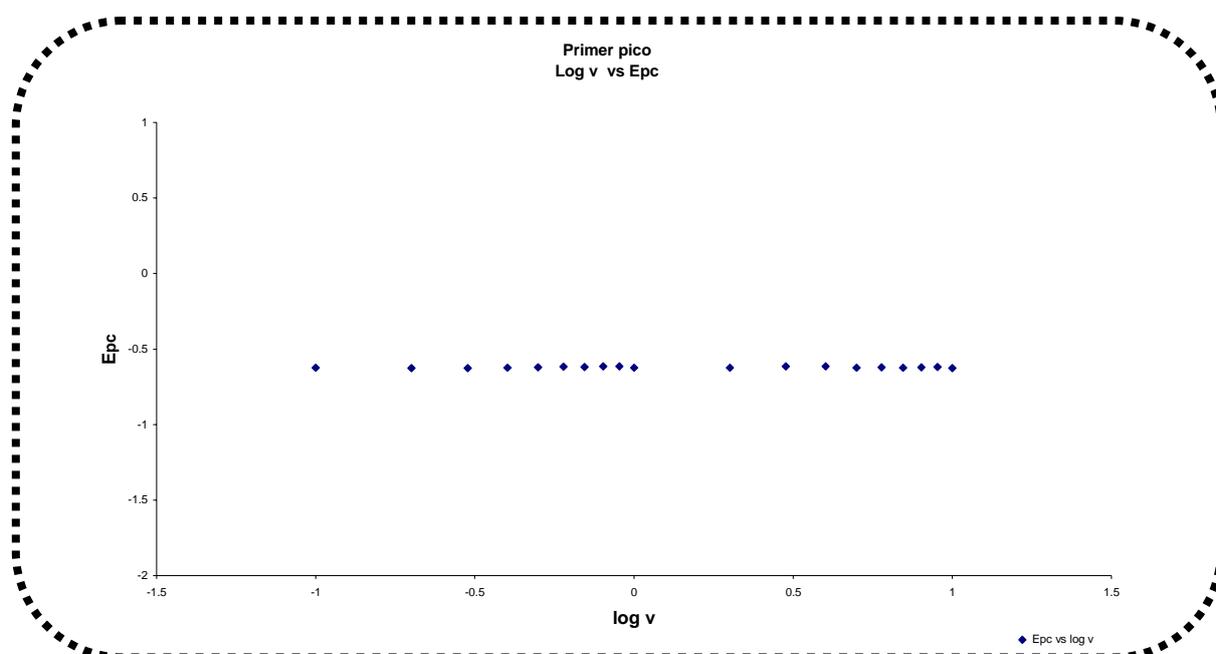
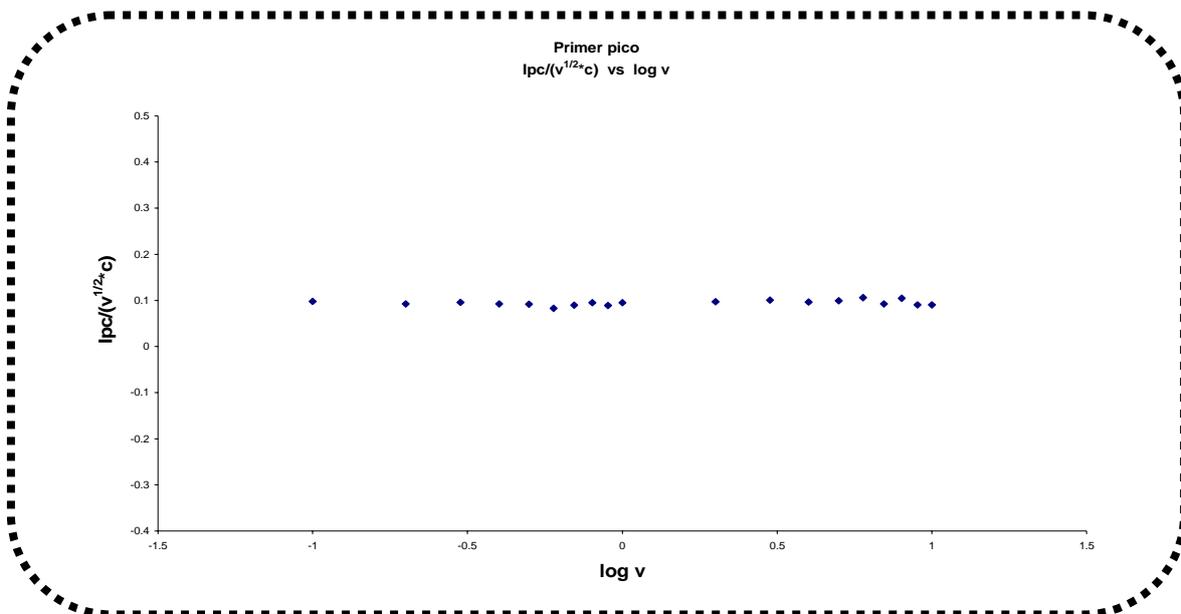


Tabla 4.6 Datos y gráfico de $i_{pc}/(v^{1/2}c)$ vs Log v para SNQ en concentración 1mM en TFBTEA 0,1 M en acetonitrilo.

Log v	$i_{pc}/(v^{1/2}c)$
-1	0.09782835
-0.69897	0.09268119
-0.52287875	0.09614603
-0.39794001	0.09212961
-0.30103	0.0920311
-0.22184875	0.08310776
-0.15490196	0.08998603
-0.09691001	0.0950318
-0.04575749	0.08875258
0	0.09481045
0.30103	0.09741138
0.47712125	0.10040271
0.60205999	0.09661255
0.69897	0.09939722
0.77815125	0.10626836
0.84509804	0.0923309
0.90308999	0.1044199
0.95424251	0.09043869
1	0.09023003



Segunda onda de electroreducción

Tabla 4.7 Datos y gráfico de i_{pc} vs $v^{1/2}$ para SNQ en concentración 1mM en TFBTEA 0,1 M en acetonitrilo.

$v^{1/2}$ (V/s)	corriente (A) x 10^{-5}
0.316227766	2.39
0.447213595	3.07
0.547722558	4.04
0.632455532	4.26
0.707106781	4.64
0.774596669	5.72
0.836660027	6.38
0.894427191	6.54
0.948683298	6.49
1	7.21
1.414213562	9.70
1.732050808	12.5
2	10.8
2.236067977	14.1
2.449489743	17.1
2.645751311	17.00
2.828427125	16.7
3	20.5
3.16227766	19.2

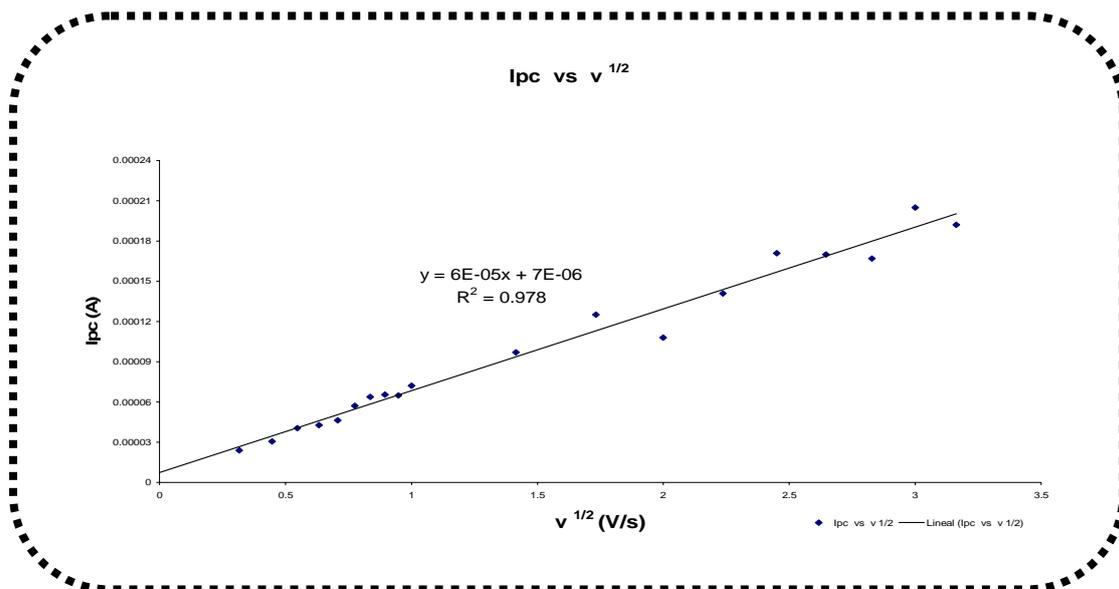


Tabla 4.8 Datos y gráfico de Log v vs E_{pc} para SNQ en concentración 1mM en TFBTEA 0,1 M en acetonitrilo.

Log V	E_{pc} (V)
-1	-1.061
-0.698970004	-1.055
-0.397940009	-1.052
-0.522878745	-1.049
-0.301029996	-1.046
-0.22184875	-1.042
-0.15490196	-1.042
-0.096910013	-1.038
-0.045757491	-1.032
0	-1.033
0.301029996	-1.038
0.477121255	-1.032
0.602059991	-1.034
0.698970004	-1.029
0.77815125	-1.03
0.84509804	-1.036
0.903089987	-1.03
0.954242509	-1.032
1	-1.032

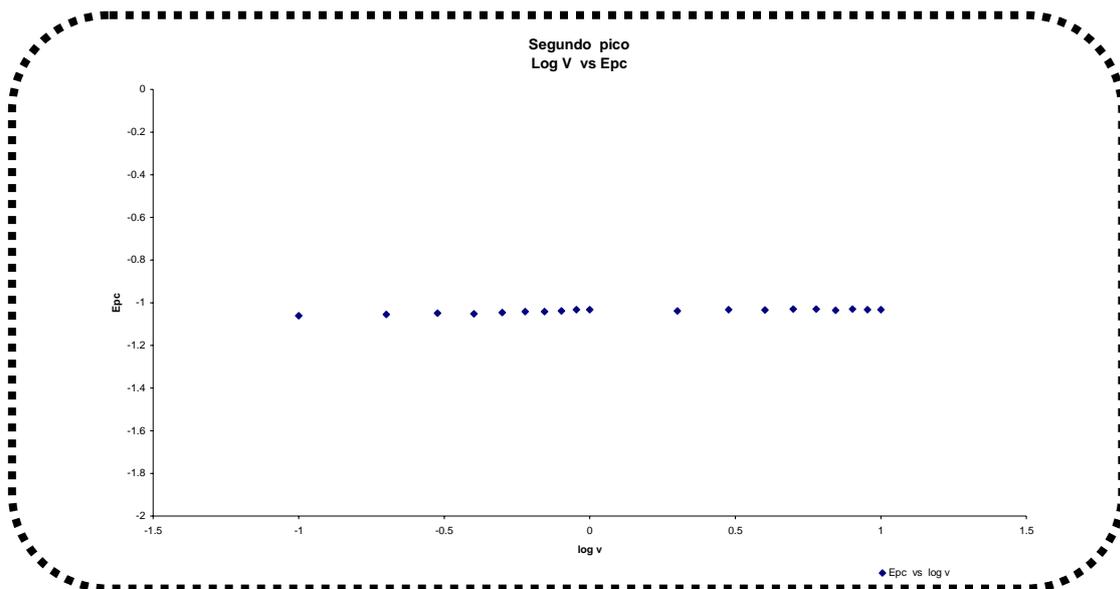
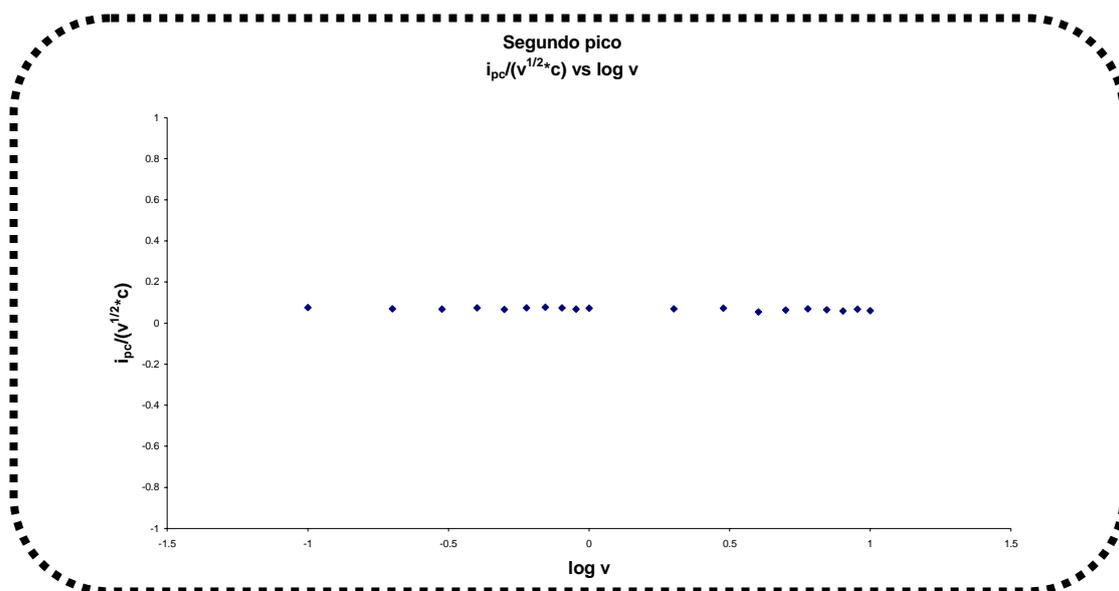


Tabla 4.9 Datos y gráfico de $i_{pc}/(v^{1/2} \cdot c)$ vs Log v para SNQ en concentración 1mM en TFBTEA 0,1 M en acetonitrilo.

Log v	$i_{pc}/(v^{1/2} \cdot c)$
-1	0.07566659
-0.69897	0.06872735
-0.39794001	0.073846
-0.52287875	0.06743508
-0.30103	0.06569605
-0.22184875	0.07393101
-0.15490196	0.07634453
-0.09691001	0.07320471
-0.04575749	0.0684904
0	0.07218409
0.30103	0.06866936
0.47712125	0.07225296
0.60205999	0.05406298
0.69897	0.06313066
0.77815125	0.06989188
0.84509804	0.0643289
0.90308999	0.05911228
0.95424251	0.06841303
1	0.06078655



El comportamiento demuestra que el transporte de masa se lleva a cabo por difusión, 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 (ec. (1.1), pico I_c) y a la formación de la hidroquinona dianión correspondiente, (ec. (1.2), pico II_c).

Tabla 4.10 Datos de función corriente para las ANQs $i_{pc} v^{-1/2} c^{-1}$ ($A V^{-1} s^{1/2} mol^{-1} cm^3$)

Compuesto	$i_{pc} v^{-1/2} c^{-1}$ ($A V^{-1} s^{1/2} mol^{-1} cm^3$)	
	Onda I	Onda II
NQ	0.79	0.69
p-OCH₃-ANQ	0.75	0.72
p-CH₃-ANQ	0.81	0.74
ANQ	0.77	0.67
p-Cl-ANQ	0.66	0.71
p-COCH₃-ANQ	0.77	0.72

El que los compuestos presenten aproximadamente el mismo valor de función corriente, indica que en todos ellos se ha transferido en ambas ondas, el mismo número de electrones. En este caso particular un electrón intercambiado. Además indica que los coeficientes de difusión son aproximadamente igual para los compuestos analizados.

4.3. CORRELACIÓN ESTRUCTURA QUÍMICA-POTENCIALES REDOX

4.3.1 Efecto Electrónico sobre potenciales $E_{1/2}$.

La introducción de los fenoles sustituidos en la posición 2- de la 1,4-naftoquinona (NQ), produce un cambio catódico para los dos pasos de reducción de un electrón. Sin embargo, en las SNQs sustituidas debido a que el azufre es menos electronegativo que el nitrógeno, ejerce un efecto hacia potenciales menos 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 SNQ, -1002 mV y -1436 mV para la primera y segunda ondas respectivamente, están muy cercanos a los valores correspondientes a la NQ, -1036 mV y -1495 mV. Esto indica que el fenol no está ejerciendo el efecto de introducir electrones al sistema quinona como lo hace el nitrógeno de la anilina en la serie ANQ, sino que parece que está atrayendo electrones por efecto inductivo, ya que sus potenciales son menos negativos que los correspondientes a la NQ.

Aun cuando el sustituyente p-OCH₃ no está directamente conjugado con el grupo quinona, su efecto sobre la reducción electroquímica de las naftoquinonas es evidente. El fuerte grupo donador de electrones (p-OCH₃) desplazó los $E_{1/2}$ de la SNQ hacia valores mas negativos, 14 mV y 6 mV respectivamente para $E_{1/2}^I$ y $E_{1/2}^{II}$ con respecto al compuesto padre SNQ. El sustituyente metilo, un moderado donador de electrones, mostró un cambio hacia valores anódicos de 2 mV y 72 mV para $E_{1/2}^I$ y $E_{1/2}^{II}$ respectivamente, en relación a SNQ. El sustituyente p-Cl por efecto inductivo, probó ser un aceptor de electrones llevando los potenciales de media onda del p-Cl SNQ a valores menos negativos que el compuesto padre.

4.3.2. Ecuación DE Hammett-Zuman

Mediante la ecuación de Hammett-Zuman $\Delta E_{\text{red}} = \rho \sigma_x$ [7] se realizó el análisis cuantitativo del efecto electrónico de los sustituyentes sobre la reducción del grupo tiol de los compuestos estudiados. De dicha ecuación obtenemos la susceptibilidad de la reacción al efecto de los sustituyentes, que es la constante de la reacción “ ρ ” y se obtiene como la pendiente de la gráfica ΔE_{red} vs σ_x de Hammett. Los valores de σ_x son constantes obtenidas de la bibliografía [24].

El valor de σ_x depende del tipo y de la posición del sustituyente pero es independiente del grupo electroactivo (en este caso de la naftoquinona), de la reacción involucrada y de las condiciones de reacción. Con respecto a la constante de proporcionalidad (medida en volts), su valor depende del tipo de grupo electroactivo R, de la composición del medio electrolítico y de la temperatura, pero es independiente de la clase y posición de los sustituyentes.

El $\Delta E^{\text{RED}} = (E_{1/2})_X - (E_{1/2})_H$ establece la diferencia de potenciales de media onda entre el compuesto sustituido y el compuesto sin sustituir.

Al graficar ΔE^{RED} vs σ_x de Hammett se obtiene una línea recta cuyo coeficiente de correlación obtenido de la regresión lineal para el primer proceso de transferencia es de 0.139 y para el segundo proceso 0.912.

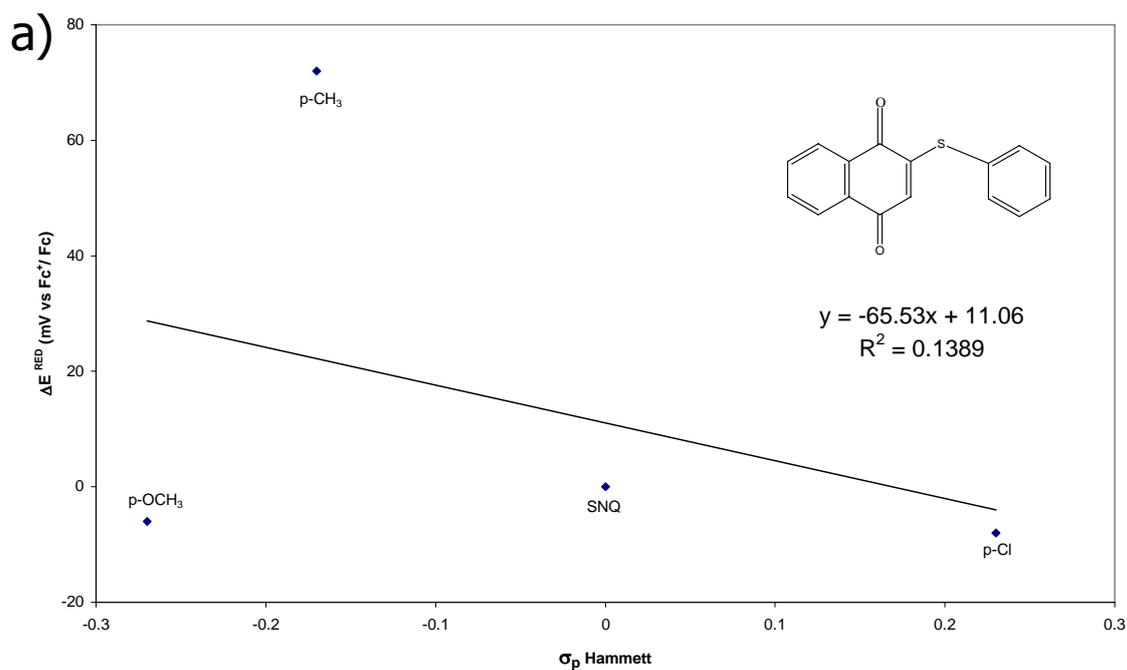
Tabla 4.11 Correlaciones de Hammett-Zuman para las ANQs, y SNQs.

Tipo de molécula	Relaciones Hammett-Zuman			Proceso
	$\Delta E_{1/2} = \rho_{\pi} \sigma_{\text{P}}$			
	ρ_{π} (mV)	ordenada	r	
ANQs*	123	7.5	0.9517	I _{c-a}
	277	32.9	0.9323	II _{c-a}
SNQs	-65.53	11.06	0.139	I _{c-a}
	64.78	6.15	0.912	II _{c-a}

* Valores obtenidos anteriormente de la literatura ^[30].

La figura 4.7 muestra las gráficas de los resultados de la correlación de los potenciales de media onda $E_{1/2}^{\text{I}}$ y $E_{1/2}^{\text{II}}$ de los dos procesos de reducción con las constantes σ de Hammett.

Primer Proceso



Segundo Proceso

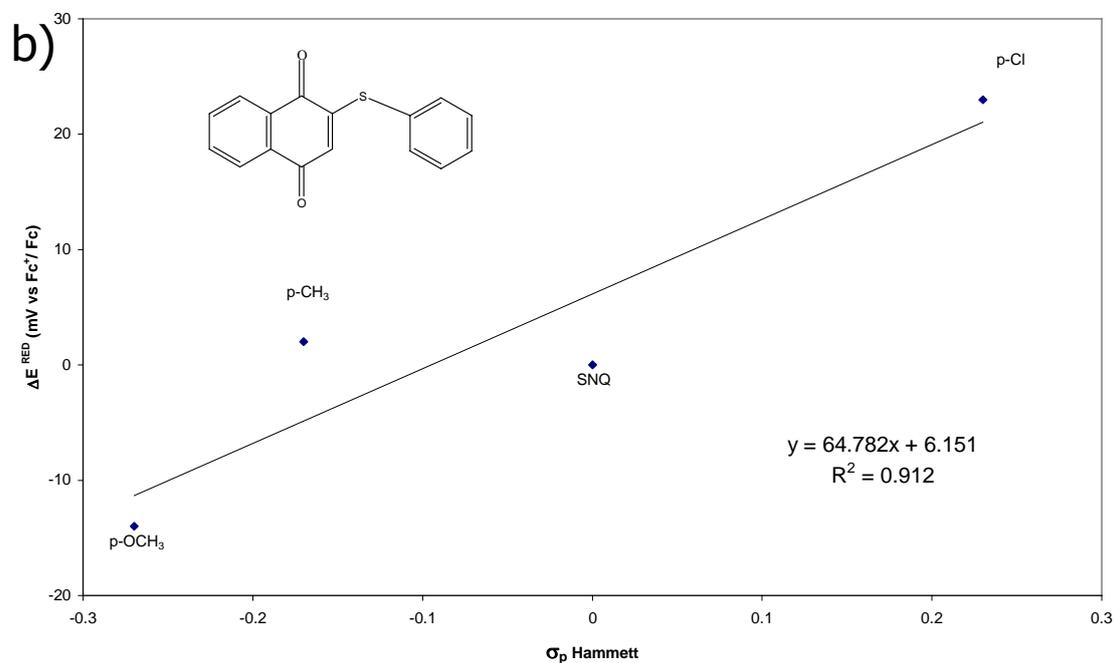


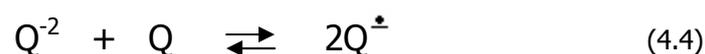
Figura 4.7 Relación ΔE^{RED} de la familia 2-feniltio-1,4-naftalendionas sustituidas determinados por voltamperometría cíclica en Et_4NBF_4 0.1 M en acetonitrilo, con las constantes σ_p de Hammett de los sustituyentes, para a) la primera onda de reducción (Q/Q^{\bullet}) y b) para la segunda onda de reducción (Q^{\bullet}/Q^{2-}).

Como se puede observar de la tabla 4.11, los valores de "r" para la serie de las ANQs son un claro ejemplo de buena correlación, esto nos muestra que la reacción correspondiente es sensible al efecto de los diferentes sustituyentes en ambos procesos de transferencia I_{C-a} , II_{C-a} .

Para el caso de las SNQs ocurre algo distinto, en el primer proceso de transferencia I_{C-a} , el valor de "r" está muy por debajo de un valor que pueda tomarse como correlación ($r=0.139$), dándonos como resultado que no hay susceptibilidad de la reacción al efecto de los sustituyentes para este primer proceso. Para el segundo proceso de transferencia II_{C-a} , sucede lo contrario, el valor de nuestra correlación es aceptable o razonable ($r=0.912$), esto nos indica que para este segundo proceso la reacción si se ve afectada por el efecto de los sustituyentes. Los resultados anteriores indican el hecho que en la quinona neutra, el grupo tiofenil éter sustituido, no está en el mismo plano que el anillo de la naftoquinona, por eso el efecto de los sustituyentes no se manifiesta en la ecuación de Hammett – Zuman para la primera onda de reducción. Sin embargo el que la segunda onda de reducción obedezca la ecuación de Hammett – Zuman, sugiere que en el anión radical $Q^{\bullet-}$, el anillo de tioéter presenta planaridad con el anillo de la naftoquinona y por esto es posible la transmisión del efecto de los sustituyentes. Lo sugerido por los experimentos electroquímicos se comprobó por estudios computacionales (ver pagina 64).

4.4 EFECTO DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA Y EL EFECTO ELECTRÓNICO DE LOS GRUPOS SUSTITUYENTES SOBRE LA ESTABILIDAD DE 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 radicales estables. Para obtener una medida cuantitativa de la estabilidad de los aniones radical, es conveniente referirse a las constantes de equilibrio para la reacción de desproporción (inversa de la ecuación 4.4)



$$\ln K = \frac{F}{RT} (E_{1/2}^I - E_{1/2}^{II}) \quad (4.5)$$

$$K = \frac{[Q^{\bullet}]^2}{[Q][Q^{-2}]} \quad (4.6)$$

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 más frecuentemente la reacción opuesta, la reacción de comproporción, la cual involucra la reacción de Q^{-2} con Q para dar Q^{\bullet} (ecuación 4.4). 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 4.5 y se expresan como se muestra en la ecuación 4.6. 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 de $E_{1/2}$ de todas las SNQs fueron evaluados bajo las mismas condiciones experimentales, los cambios observados en los valores de $\ln K$ pueden estar solamente asociados a las modificaciones estructurales de las moléculas, tales como la unión de los tioéteres sustituidos al anillo de 1,4-naftoquinona (SNQs) así como al efecto electrónico de los sustituyentes.

Como se muestra en la tabla 4.3 las SNQs tienen valores de $\ln K$ más bajos que los correspondientes a la serie de ANQs. Esto indica que en los aniones radical ($Q^{\bullet-}$) formados en las SNQs es más fácil llevar a cabo la reacción de desproporción, es decir son menos estables que los correspondientes a la serie ANQs. Esto puede explicarse considerando las estructuras de los compuestos padre de ambas series (figura 4.8).

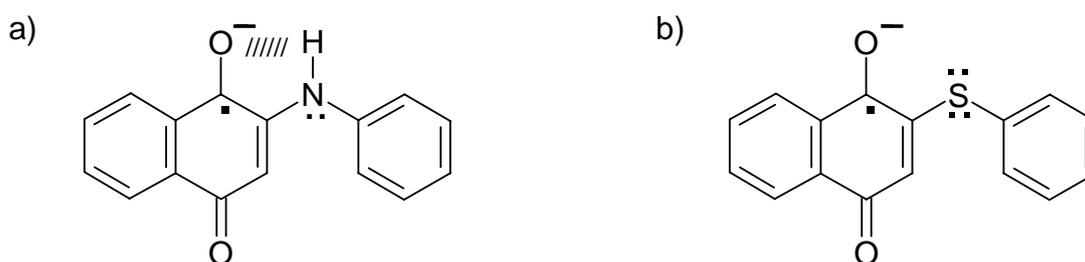


Figura 4.8 Aniones radical de: a) ANQ ; b) SNQ

Como ya ha sido informado en la literatura ^[15] 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 aun más 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 lo tanto el $\ln K$ para $ANQ^{\bullet-}$ tiene un valor de 18.53 en tanto que para el anión radical $SNQ^{\bullet-}$ es 16.92, en donde no hay la posibilidad de formación de puente de hidrógeno.

Dentro de la serie de las SNQs se observa que el grupo electroattractor ($p-Cl$) con una σ_p de Hammett de 0.23 estabiliza perfectamente al anión radical de la molécula de $p-Cl-SNQ$, comprobándose ésto por el valor de $\ln K = 18.13$ que es un valor alto comparado con el $\ln K = 16.92$ correspondiente a SNQ (figura 4.9 a). Así mismo se observa, que el fuerte grupo electrodonador $p-OCH_3$ teniendo una $\sigma_p = -0.27$ desestabiliza al anión radical de la molécula de $p-OCH_3 SNQ$ ratificándose esto con su valor de $\ln K = 16.61$ que corresponde a un valor mas bajo que el del compuesto padre, (figura 4.9 b).

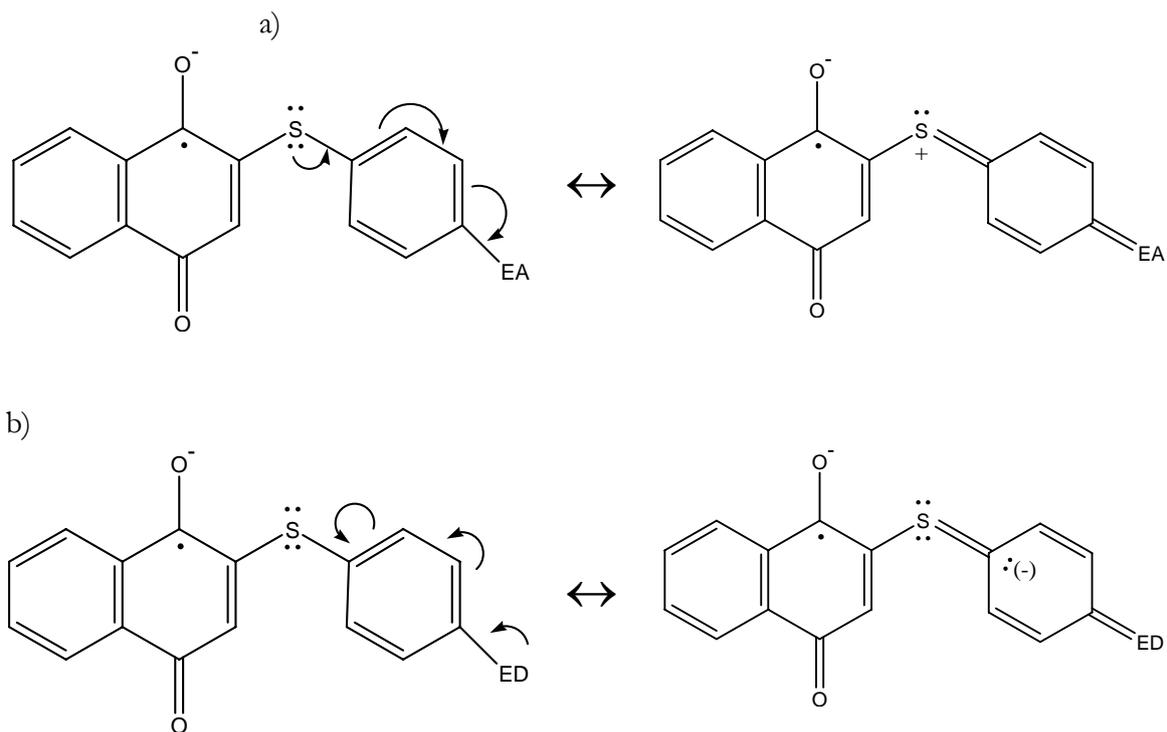


Figura 4.9 Híbridos dominantes de los aniones radicales de las SNQs de acuerdo a las propiedades electrónicas de los sustituyentes. a) Efecto de los grupos aceptores de electrones (EA), estabilizan al anión radical $Q^{\bullet-}$ b) Efecto de los grupos electrodonadores (ED), desestabilizan al anión radical $Q^{\bullet-}$.

4.5. CÁLCULOS TEÓRICOS

Para explicar el porqué en la serie de las SNQs durante la reducción de Q a Q^{•-} no se obedece la ecuación de Hammett-Zuman como ocurre en la serie de las ANQs se decidió realizar cálculos teóricos y optimizaciones de las geometrías de las moléculas [31]. Los cálculos mostraron que en Q, el grupo fenilo no se encuentra en el mismo plano que la naftoquinona, en tanto que en el anión radical Q^{•-} existen interacciones intramoleculares que hacen que este sistema sea básicamente planar.

Tabla 4.12 Parámetros de la optimización geométrica para las SNQs obtenidos por el método PM3 [31].

Sustituyente	Angulo Diedro (°) PM3
R= H	73.832
R= COCH ₃	71.794
R= OCH ₃	72.79
R= CH ₃	96.669
R= Cl	85.196

La optimización de las estructuras de la serie de ANQs ya se ha informado con anterioridad en la literatura [29,15]. En las ANQs, la presencia de un puente de hidrógeno intramolecular entre el protón del grupo -NH y el carbonilo del grupo quinona, induce la planaridad de la molécula, por lo que el efecto de los sustituyentes en el anillo de benceno se puede transmitir al grupo quinona por medio del par libre de electrones del nitrógeno, figura 4.10.

Por otro lado, los parámetros obtenidos de la geometría optimizada para las SNQs indican que estas estructuras no son planas en su estado neutro, como lo indican los valores de ángulo diedro cercanos a 90°. 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 (donde los ángulos diedros llegan a valores iguales o menores a 10°).

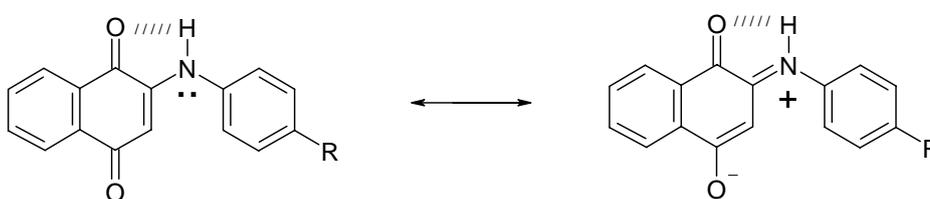
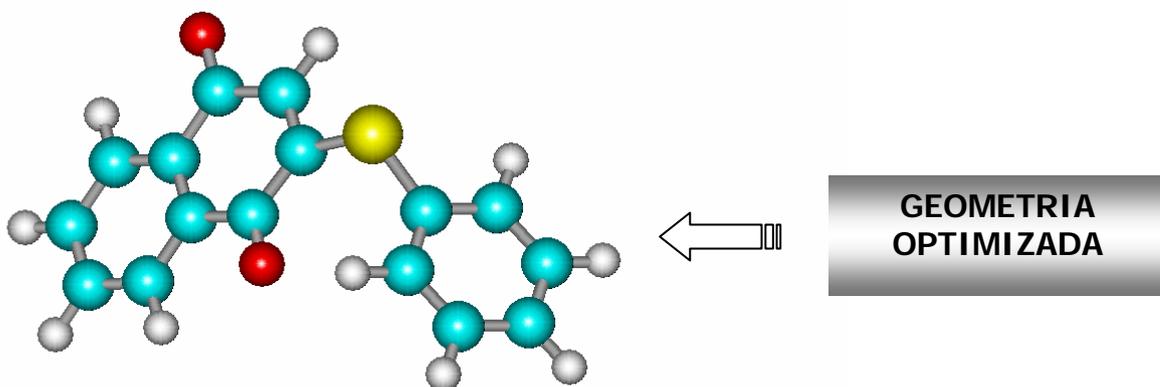
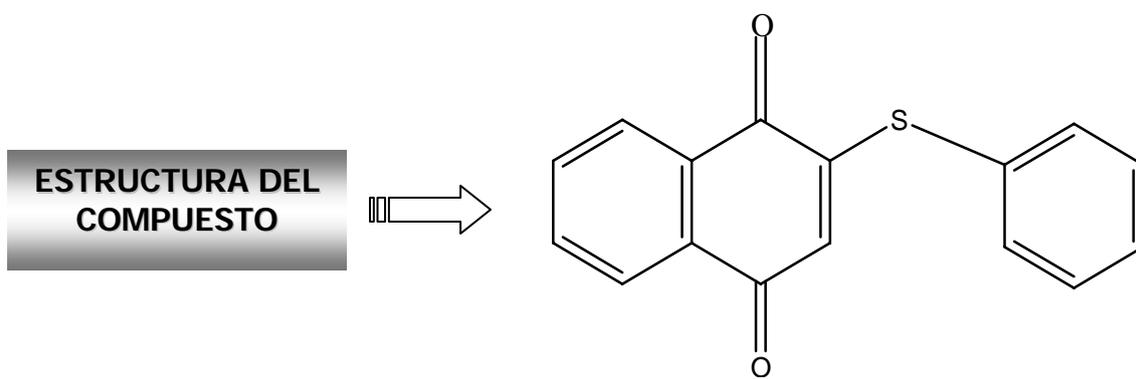


Figura 4.10 Deslocalización electrónica en las ANQs ayudada por el puente de hidrógeno del carbonilo C₁-O₁ y el hidrógeno del grupo amino

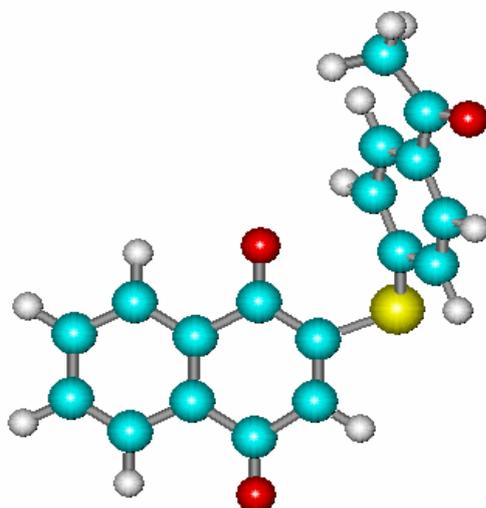
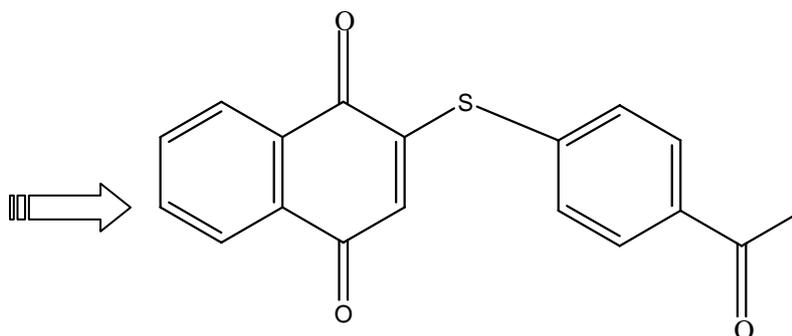
4.5.1. Modelado Molecular SNQs



RESULTADOS

Propiedades	METODO PM3
Energía total (Kcal./mol)	-65055.35
Energía de enlace (Kcal./mol)	-3423.72
Calor de formación (Kcal./mol)	17.05787
Energía electrónica (Kcal./mol)	-413187.1
Energía nuclear (Kcal./mol)	348131.7
Momento Dipolar (D)	1.702
LUMO (eV)	-1.48794
HOMO (eV)	-9.19899
Angulo diedro (°)	73.832

**ESTRUCTURA DEL
COMPUESTO**

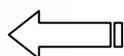
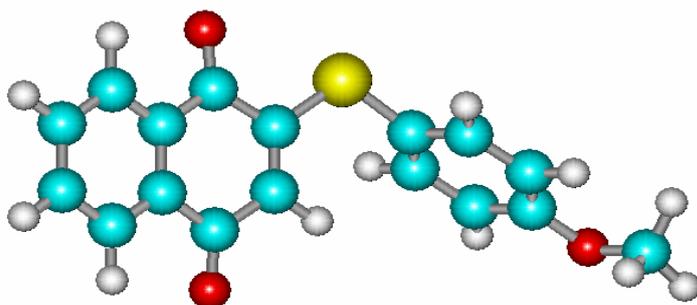
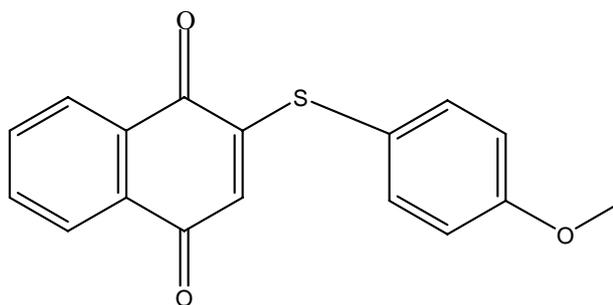
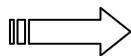


**GEOMETRIA
OPTIMIZADA**

RESULTADOS

Propiedades	METODO PM3
Energía total (Kcal./mol)	-78007.92
Energía de enlace (Kcal./mol)	-3970.677
Calor de formación (Kcal./mol)	-24.3564
Energía electrónica (Kcal./mol)	-522157.6
Energía nuclear (Kcal./mol)	444149.7
Momento Dipolar (D)	4.388
LUMO (eV)	-1.626377
HOMO (eV)	-9.345598
Angulo diedro (°)	71.794

**ESTRUCTURA DEL
COMPUESTO**

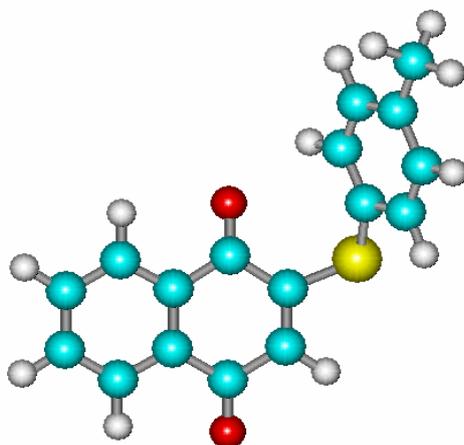
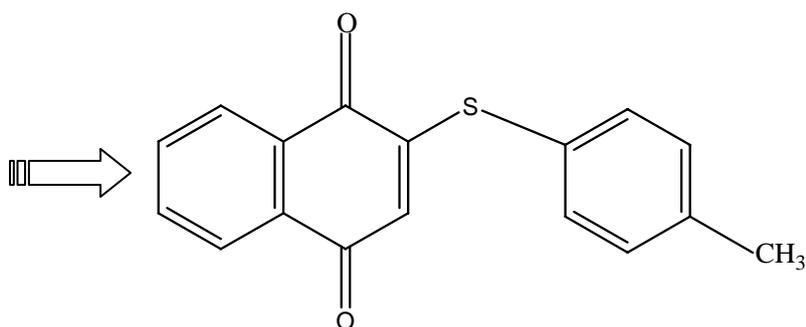


**GEOMETRIA
OPTIMIZADA**

RESULTADOS

Propiedades	METODO PM3
Energía total (Kcal./mol)	-75270.8
Energía de enlace (Kcal./mol)	-3798.625
Calor de formación (Kcal./mol)	-23.1942
Energía electrónica (Kcal./mol)	-493661.1
Energía nuclear (Kcal./mol)	-493661.1
Momento Dipolar (D)	4.259
LUMO (eV)	-1.310409
HOMO (eV)	-9.01898
Angulo diedro (°)	72.79

**ESTRUCTURA DEL
COMPUESTO**

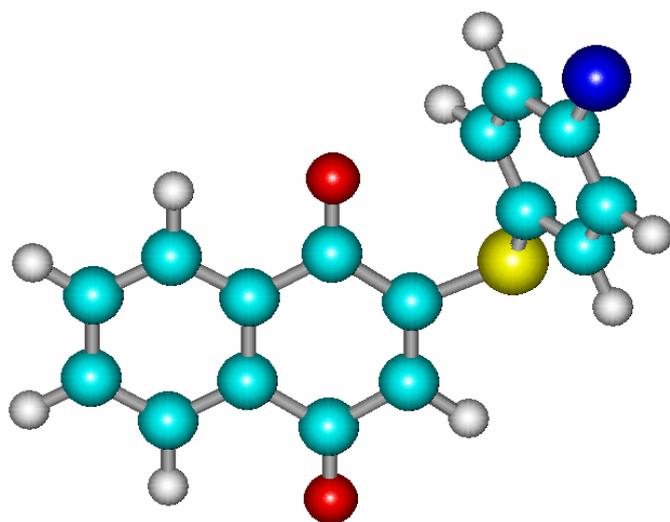
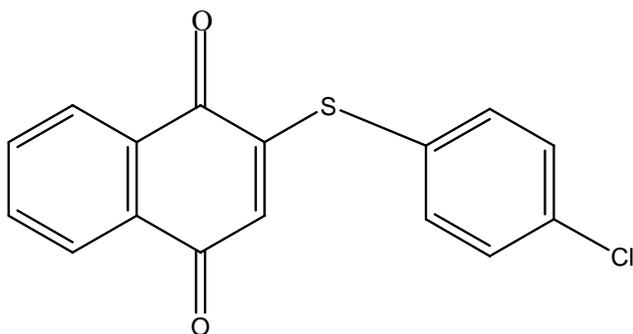
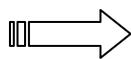


**GEOMETRIA
OPTIMIZADA**

RESULTADOS

Propiedades	METODO PM3
Energía total (Kcal./mol)	-68507.04
Energía de enlace (Kcal./mol)	-3707.38
Calor de formación (Kcal./mol)	8.491863
Energía electrónica (Kcal./mol)	-452125.4
Energía nuclear (Kcal./mol)	383618.3
Momento Dipolar (D)	3.164
LUMO (eV)	-1.6601
HOMO (eV)	-9.212604
Angulo diedro (°)	96.669

ESTRUCTURA DEL
COMPUESTO



GEOMETRIA
OPTIMIZADA

RESULTADOS

Propiedades	METODO PM3
Energía total (Kcal./mol)	-72005.52
Energía de enlace (Kcal./mol)	-3406.653
Calor de formación (Kcal./mol)	11.01319
Energía electrónica (Kcal./mol)	-452554.7
Energía nuclear (Kcal./mol)	380549.2
Momento Dipolar (D)	2.025
LUMO (eV)	-1.664996
HOMO (eV)	-9.364488
Angulo diedro (°)	85.196

CAPÍTULO V

5. CONCLUSIONES

- ❖ Se llevó a cabo el estudio electroquímico en medio aprótico de la familia 2-feniltio-1,4-naftalendiona (SNQs) utilizando voltamperometría cíclica. Los voltamperogramas cíclicos mostraron el comportamiento típico de las quinonas en medio aprótico, es decir, dos ondas de reducción reversibles, correspondientes a la transferencia de un electrón cada una Q / Q^{\bullet} y Q^{\bullet} / Q^{-2} .
- ❖ Se pudo establecer que la adición de un electrón a la estructura de las SNQs altera el arreglo geométrico de estas moléculas, modificando a su vez la transmisión del efecto de los sustituyentes.

Con base en lo anterior, se establece que es posible modificar los procesos de electrorreducción de las quinonas a través de los cambios en la estructura de las mismas. Asimismo, es posible controlar de manera gradual el potencial de electrorreducción de las quinonas por medio de cambios en el efecto electrónico de los sustituyentes, y de esta manera, modificar de forma importante la reactividad electroquímica y la actividad biológica de estas moléculas.

Se informó por estudios teóricos que en estado neutro las SNQs no son planas, por lo que no se observa una dependencia de los potenciales de la primera onda de reducción con respecto al efecto electrónico de los sustituyentes. Sin embargo, se encontró que la estructura del radical anión de estas quinonas es sensiblemente más plana, por lo que la reducción electroquímica de estos derivados es sensible ha dicho efecto.

CAPÍTULO VI

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. a) Monks, T.J.; Hanzlik, R.P.; Cohen, G.M.; Ross, 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.
d) Sebrell, W. H.; Harris, R. S. *The Vitamins, Chemistry, Physiology, Pathology*, Vol. 2, Academic Press Inc., NY, 1954.
e) Hoover, J. R. E.; Dag, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* 1954, *76*, 4148.
f) Rich, S. In Torgeson, D.C. Ed. *Fungicides, An Advanced Treatise*. Academic Press, New York, 1969.
g) Clark, N.G. *Pestic. Sci.* **1985**. *16*, 23.
2. Morton, R.A., Ed., "Biochemistry of Quinones", Academic Press, New York , N.Y., **1965**.
3. a) Swallow, A. J. *In Function of Quinones in Energy Conserving Systems*; Trumpower, B. L., Ed.; Academic Press: New York, 1982; chapter 3, p. 66.
b) Trumpower, B. L. *J. Biol. Chem.* **1990**. *256*, 11409-11412.
4. Lin, A.J.; Cosby, L.P.; Sartorelli, A.C. *Cancer Chemother. Rep. Part 2*. **1974**. *4*, 23-26.
5. Chambers, J.Q. "Electrochemistry of Quinones" in *The Chemistry of Quinonoid Compounds*. Vol II. Ed. Patai, S. and Rappoport, Z. John Wiley and Sons Ltd. New York, **1988**. *Capítulo 12*.

6. Bard, A.J.; Faulkner, L.R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. Ed. John Wiley & Sons Inc. USA, **1980**.
7. Zuman, P. *Substituent Effects in Organic Polarography*, Plenum Press, New York, New York, **1967**. *Capítulos I, II, III, IV*.
8. Gupta, N.; Linschitz, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**. *119*, 6384.
9. Uno, B.; Okumura, N.; Goto, M.; Kano, K. *J. Org. Chem.* **2000**. *65*, 1448.
10. Gómez, M.; González, F. J.; González, I. *Electroanalysis* **2003**. *15*, 635.
11. Gómez, M.; González, F. J.; González, I. *J. Electrochem. Soc.* **2003**. *150*, E527.
12. a) Oeriu, 1.; Benesch, H. *Bull. Soc. Chim. Biol.* **1962**. *44*, 91.
b) Oeriu, 1. *Biokhimiya Bull. Soc. Chim. Biol.* **1963**. *28*, 380.
13. Prescott, B. J. *Med. Chem.* **1969**. *12*, 181.
14. Aguilar-Martínez, M.; Bautista-Martínez, J.A.; Macías-Ruvalcaba, N.; González, L.; Tovar, E.; Marín del Alizal, T.; Collera, O.; Cuevas, G. J. *J. Org. Chem.* **2001**. *66*, 8349.
15. a) Aguilar-Martínez, M.; Cuevas, G.; Jiménez-Estrada, M.; González, 1.; Lotina-Hennsen, B.; Macías-Ruvalcaba, N. *J. Org. Chem.* **1999**. *64*, 3684.
b) Coi, N.; Russell, K.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.
16. Chambers J.Q., "Electrochemistry of Quinones", *In The Chemistry of the Quinonoid Compounds*, (Edited by S. Patai), John-Wiley & Sons, New York, **1974**. Part 2, Capítulo 14, p. 737.
17. Jeftic, L., Manning, G. *J. Electroanal. Chem.* **1970**. 26, 195.
18. Given, P. H., Peover, M. E. *J. Chem. Soc.* **1960**. 385-393.
19. Linschitz, H., Rennert, J., Korn, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**. 76, 5839-5842.
20. Wawzonek S., Berkey R., Blaha E.W. and Runner M.E., *J. Electrochem. Soc.*, **1956**. 103, 456.
21. Kissinger, Peter T., Heineman, William R. Cyclic voltammetry *J. Chem. Educ.* **1983**. 60, 9.
22. Jürgen Heize, *Angew. Che . Int. Ed. Engl.* **1984**. 23, 831.
23. Mabbott, G.A. An introduction to cyclic voltammetry. *J. Chem. Educ.*, **1983**. 60, 697.
24. a) Hammett, L.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**. 59, 96.
b) Hammett, L.P. Physical Organic Chemistry. Mc Graw-Hill. N. York, **1940**.

25. Glezer, V.; Turovska, B.; Stradins, J.; Freimanis, J. *Electrochimica Acta*, **1933**. 190, 35 (11/12),.
26. Jensen, B. S.; Parker, V. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**. 97, 5211
27. Leventis, N.; Elder, I. A.; Gao, X.; Bohannon, E. W.; Sotiriov-Leventis, C.; Rawashdeh, A. M. M.; Overschmidt, T.J.; Gaston, K. R. *J. Phys. Chem. B.* **2001**. 105, 3663.
28. Hansch, C; Leo, A.; Taft. R. W. *Chem. Rev.* **1991**. 91, 165-195.
29. Coopinger and Bauer, R.H. *J Phys. Chem.* **1963**. 67, 2846
30. N. Macías-Ruvalcaba, G. Cuevas, I. González and M. Aguilar-Martínez. *J. Org. Chem.* **2004**. 67, 3673-3681.
31. HyperChem.What´s New in Release 6.Hypercube. U.S.A, 1999

Tabla 4.3 Parámetros electroquímicos ^a incluyendo su ΔE^{RED} ^b, la σ_{π} de Hammett ^c y las constantes de desproporción ^d.

Compuesto	σ_{π} Hammett	$E_{1/2}$ (mV)		i_{pa} / i_{pc}		ΔE_p (mV)		ΔE^{RED} (mV)		$\Delta E_{1/2}$ (mV)	$\ln K^d$
		Onda I	Onda II	Onda I	Onda II	Onda I	Onda II	Onda I	Onda II		
NQ		-1036	-1495	1.01	1.11	73	73			459	17.90
p-OCH ₃ -ANQ	-0.27	-1236	-1809	1.00	0.89	69	74	-27	-124	573	22.31
p-CH ₃ -ANQ	-0.17	-1216	-1773	0.99	0.76	67	72	-7	-88	557	21.69
ANQ	0	-1209	-1685	0.99	0.90	70	69	0	0	476	18.53
p-Cl-ANQ	0.23	-1173	-1608	1.08	0.75	65	65	36	77	435	16.94
p-COCH ₃ -ANQ	0.50	-1126	-1554	0.98	0.62	68	66	83	131	428	16.67
p-OCH ₃ -SNQ	-0.27	-1016	-1442	0.90	0.93	76	68	-6	-14	426	16.61
p-CH ₃ -SNQ	-0.17	-1000	-1364	0.91	1.00	80	64	72	2	364	14.20
SNQ	0	-1002	-1436	0.88	0.96	73	69	0	0	434	16.92
p-Cl-SNQ	0.23	-979	-1444	0.89	0.88	75	70	-8	23	465	18.13

^a Medidos por voltamperometría cíclica (mV vs. Fc⁺/Fc) Et₄NBF₄ 0.1 M en acetonitrilo con electrodo de carbón vítreo (7mm²) a 100 mV/s. ^b De la ecuación de Hammett-Zuman: $\Delta E^{\text{RED}} = (E_{1/2})_X - (E_{1/2})_H$ ^[7]. ^d Logaritmo de la constante de equilibrio para la reacción de desproporción de Q[•] $\ln K = \frac{F}{RT}(\Delta E_{1/2})$ ^[28].